

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

Тойлыбеков Султан

Исследование комбинированной технологии переработки смешанной медной
руды

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

специальность 7М07204 – Металлургия и обогащение полезных ископаемых

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

УДК 669.334(043)

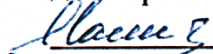
На правах рукописи

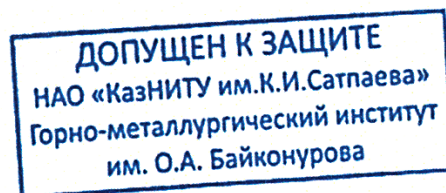
Тойлыбеков Султан

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Название диссертации	«Исследование комбинированной технологии переработки смешанной медной руды»
Направление подготовки	7M07204 – Metallurgy and enrichment of useful minerals

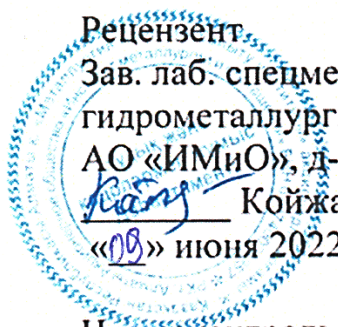
Научный руководитель
Ассоц. профессор,
доктор Ph.D

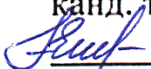
 Мамырбаева К.К.
«08» июня 2022 г.

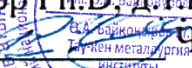


Рецензент
Зав. лаб. спецметодов
гидрометаллургии
АО «ИМиО», д-р.техн.наук.

 Койжанова А.К.
«08» июня 2022 г.



Нормоконтроль
канд. техн. наук
 Коныратбекова С.С.
«08» июня 2022 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующая кафедрой «МПТиТСМ»
доктор Ph.D, д.т.н., ассоц. профессор
 Чепуштанова Т.А.
«08» июня 2022 г.



Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

7М07204 – Metallurgy and enrichment of useful minerals

**УТВЕРЖДАЮ**
Заведующая кафедрой
МПТиТСМ доктор Ph.D, д.т.н.,
ассоц. профессор
Чепуштанова Т.А.
«26» января 2021 г.

ЗАДАНИЕ на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Тойлыбекову Султану

Тема: Исследование комбинированной технологии переработки смешанной медной руды

Утверждена приказом ректора университета № 2026 от «03» ноября 2020 г.

Срок сдачи законченной диссертации: «05» июня 2022 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: Термодинамический анализ и физико-химические исследования переработки медьсодержащих отходов, литература по теме исследования – исследование комбинированной технологии переработки смешанной медной руды, лабораторное оборудование.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) современное состояние рассматриваемой проблемы переработки смешанных медных руд;

б) экспериментальная часть: микроволновая обработка смешанной медной руды и ее влияние на степень извлечения.

Перечень графического материала, (темы презентационных слайдов): демонстрационный материал с результатами исследований представлен на 14 слайдах.

Рекомендуемая основная литература:

1 Набойченко Б.Б., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. - М.:
Металлургия, 1974.

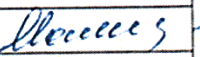
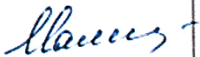
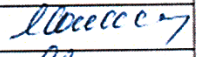
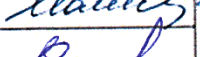
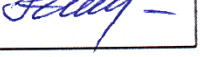
ГРАФИК

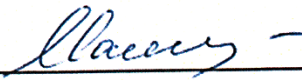
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю и консультантам	Примечание
Введение	01.06.2021	
Критический анализ литературы по физико– химическим исследованиям переработки смешанной медной руды	20.09.2021	
Экспериментальная часть	20.04.2022	
Заключение	20.05.2022	

Подписи

консультанта 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	Ассоциированный профессор, доктор Ph.D К.К. Мамырбаева.	01.06.2021	
Аналитический обзор литературы		20.09.2021	
Экспериментальная часть		20.04.2022	
Заключение		20.05.2022	
Нормоконтролер	канд. техн. наук. С.С.Коныратбекова.	08.05.2022	

Научный руководитель  Мамырбаева К.К.

Задание принял к исполнению
обучающийся  Тойлыбеков С.

Дата

«26» января 2021 г.

АННОТАЦИЯ

Настоящая магистерская диссертационная работа состоит из задания, введения, 2 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 61 страницах машинописного текста, включает 17 рисунка, 6 таблиц.

Цель магистерской работы – детальное исследование влияния предварительной обработки микроволновым обжигом на выщелачиваемость минералов, эффективную поверхность выщелачивания и пассивирующий слой на поверхности халькопирита, чтобы выявить механизм модификации с помощью микроволн.

В первой главе диссертации приведен литературный обзор и патентный поиск по современным технологиям по переработке смешанных медных руд и микроволновой обработке.

Во второй главе приведены результаты физико-химических исследований проб отвальной руды Казахстанского месторождения, термодинамического анализа растворения меди и экспериментов по выщелачиванию меди. Изучено влияние микроволн на выщелачивание смешанной медной руды.

ANNOTATION

This master's thesis consists of a task, an introduction, 2 chapters, a conclusion and a list of references. The work is presented on 61 pages of typewritten text, includes 17 figures, 6 tables.

The purpose of the master's thesis is a detailed study of the effect of pretreatment by microwave firing on the leachability of minerals, the effective leaching surface and the passivating layer on the surface of chalcopyrite in order to identify the mechanism of modification using microwaves.

The first chapter of the dissertation contains a literature review and patent search on modern technologies for processing mixed copper ores and microwave processing.

The second chapter presents the results of physico-chemical studies of samples of dump ore from the Kazakhstan deposit, thermodynamic analysis of copper dissolution and experiments on copper leaching. The effect of microwaves on the leaching of mixed copper ore has been studied.

СОДЕРЖАНИЕ

	Нормативные ссылки	8
	Обозначения и сокращения	8
	Введение	9
1	Аналитический обзор литературы	13
1.1	Гидрометаллургическая переработка медьсодержащего сырья	13
1.2	Обзор гидрометаллургических технологий	16
1.3	Комбинированные схемы переработки минерального сырья	16
1.3.1	Обжиг – выщелачивание медной руды	23
2	Экспериментальная часть	23
2.1	Объекты и методы исследований	24
2.1.1	Характеристика исходных образцов	26
2.1.2	Обжиг в микроволновой печи	26
2.2	Методика выполнения выщелачивания медьсодержащего сырья.	27
2.3	Термодинамический анализ обжига смешанной медной руды	28
2.4	Выщелачивание	28
2.4.1	Безокислительное выщелачивание	36
2.4.2	Обжиг и выщелачивание	41
2.4.3	Микроволновая обработка и выщелачивание	42
	Заключение	51
	Список использованной литературы	52
	Приложение А	55

Введение

В связи с истощением окисленных медных руд горнодобывающий сектор развивает гидрометаллургию сульфида меди. Хотя медно-сульфидные руды обычно обрабатываются флотационным и пирометаллургией, существует несколько вариантов, особенно с использованием кислотно-хлоридных сред. Крупнейшие в мире запасы меди (70 %) обнаружены в медно-сульфидных минералах, в частности в виде халькопирита (CuFeS_2). Выщелачивание халькопирита на промышленном уровне является сложной задачей из-за низких скоростей растворения при температуре и давлении окружающей среды главным образом потому, что пассивационный слой образуется вокруг частиц халькопирита, когда они начинают растворяться. Это препятствует переносу массы из минерала в раствор, что останавливает процесс выщелачивания. Кисотно-хлоридно-окислители оказались полезными для растворения сульфидов меди. Исследователи определили, что хлоридная среда полезна для формирования пористого слоя элементарной серы или полисульфидов вокруг частицы. Хлоридная среда восстановительные свойства также усиливаются, поскольку медные и медные ионы стабилизируются в виде хлоркомплексов, в которых окислительно-восстановительная пара Cu(I)/Cu(II) способствует сульфидному окислению. В этом исследовании рассматривается ускорение растворения халькопирита путем предварительной обработки руды перед выщелачиванием, используя более длительное время покоя и более короткое время выщелачивания. Это было сделано ранее с медно-окисными рудами и вторичными медно-сульфидными рудами [1].

Отрасль цветной металлургии играет значительную роль в мировой экономике, оказывая влияние на ведущие отрасли промышленности. Практически все государства нацелены на развитие производства данной отрасли как одного из перспективных секторов экономики [2].

В мире широко используется более 70 цветных металлов. Их производят 14 отраслей. В результате научно-технической революции цветные металлы получили широкое применение. Для создания реактивных самолетов, космических кораблей, атомных реакторов требовались новые конструкционные материалы с уникальными свойствами.

Повышение степени извлечения компонентов из рудного и техногенного сырья в готовую продукцию является одной из основных задач металлургии. Рудное сырье состоит из различных металлов. Повышение эффективности использования сырья ставит задачу выделения всех содержащихся в нем металлов. Доля основного компонента в рудах цветных металлов в редких случаях превышает 1 %, а в большинстве месторождений даже сильно ниже [3].

Большая часть цветных металлов добывается из богатых руд пирометаллургическими методами, но в связи с ежегодным сокращением богатых руд в их переработке применяются гидрометаллургические

технологии [4].

Важнейшей проблемой современной металлургии является превращение производства цветных металлов в безотходное. Проблема отходов напрямую связана с наиболее полным использованием всех компонентов минерального сырья. Неиспользуемые компоненты сырья требуют больших затрат на их обезвреживание и сбор или захоронение. Даже в виде обезвреженных продуктов отходы металлургического производства наносят вред окружающей среде, так как под воздействием внешних условий требуют значительных территорий для размещения и систематического контроля за их поведением. Таким образом, современные технологии должны отвечать требованиям охраны окружающей среды, не являться источником вредных выделений и не оказывать негативного влияния на экосистему. Эти условия особенно актуальны в настоящее время, когда уровень загрязнения окружающей среды приближается к критическому состоянию в районах размещения металлургических предприятий [5].

Медь давно и успешно применяется в различных отраслях техники. Сегодня это очень широкий спектр: радиотехника, энергетика, химическая технология, металлургия. Казахстан находится в первых 10-ти по добыче меди, но наши медные руды являются полиметаллическими, трудноизвлекаемыми и имеют низкую долю меди. Пирометаллургические схемы переработки смешанных медных руд и концентратов, реализуемые в настоящее время в металлургической практике, характеризуются многоступенчатостью схем переработки, большими затратами реагентов, низкой эффективностью получения ценного сырья. В результате способы флотационного обогащения затрудняют получение качественных концентратов для пирометаллургической обработки [6].

Актуальность.

Для бедного некондиционного медьсодержащего сырья повсеместное распространение в мировой практике получили геотехнологические способы с кислотным выщелачиванием меди из отвалов или куч и переработкой продуктивных растворов жидкостной экстракцией и электролизом.

В связи с этим, создание гидрометаллургической технологии комплексной переработки медьсодержащего рудного сырья с невысоким содержанием в нем меди, сложностью минералогического состава является актуальной.

Необходима технологическая готовность производителей меди к эффективному освоению нетрадиционных видов медьсодержащего сырья и внедрению новых инновационных процессов, комбинированных схем получения меди из такого сырья.

Цель магистерской работы – исследование комбинированной технологии переработки смешанной медной руды с предварительным обжигом и обработкой микроволнами.

Задачи

– с литературный обзор по переработке смешанных медных руд;

- термодинамический анализ медьсодержащих систем;
- физико-химические исследования медьсодержащих образцов отходов медного казахстанского месторождения;
- исследования по изучению влияния процессов окислительного обжига и воздействия микроволн на выщелачивание меди из казахстанских смешанных медных месторождения Актогай.

Новизна. Впервые изучена обработка смешанных медных руд месторождения Актогай с микроволнами. Установлено, что предварительная обработка микроволнами способствует увеличению степени извлечения меди при выщелачивании на 4 % по сравнению с окислительным обжигом.

Практическая значимость – результаты исследований могут быть применены при гидрометаллургической переработке смешанных медных руд, хвостов флотации в медной промышленности и в научных исследованиях по проблеме переработки смешанных медных руд.

Практическая база выполнения исследований. Диссертационная работа выполнена автором в Сәтбаев Университеті, на кафедре «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Горно-металлургического института, ТОО Казферросталь.

Публикация: Основные положения работы докладывались на Сатпаевской конференции, которая состоялась в 2021.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Гидрометаллургическая переработка медьсодержащего сырья

В течение долгого времени пирометаллургические способы являлись основными и традиционными для переработки сульфидного медьсодержащего сырья. Началом разработки нового направления переработки сульфидного медьсодержащего сырья можно назвать семидесятые годы XX века, когда стали предприниматься попытки разработать и внедрить в промышленных масштабах технологии гидрометаллургических процессов. Работы наиболее полно освещают историю становления и развития автоклавно-гидрометаллургического направления, а также актуальные в наше время способы переработки медьсодержащего сырья, и являются фундаментальными в данной области [8].

На сегодняшний день гидрометаллургические процессы производства цветных металлов, в частности меди, имеют широкую перспективу развития. Среди основных причин возросшего интереса к гидрометаллургическим способам получения металлов в качестве основного можно выделить значительное снижение содержания целевых компонентов в добываемой руде, и эта тенденция имеет общемировой характер. Обоеднение руды ведет к снижению эффективности пирометаллургических процессов, либо нерентабельности и невозможности их применения. Помимо этого, использование гидрометаллургических процессов позволяет решить ряд проблем экологического и экономического характера. Так, например, при гидрометаллургическом процессе производства меди, удастся избежать выбросов вредного сернистого газа в атмосферу, что является немаловажной проблемой пирометаллургического производства. Наряду с экологической выдержанностью производства, применение гидрометаллургических процессов позволяет вовлекать в переработку накопленные техногенные минеральные отходы. В пользу экономического аспекта применения гидрометаллургических процессов свидетельствует возможность вовлечения в переработку бедных и труднообогатимых руд, как правило, с минимальными затратами реагентов и относительно простым аппаратным оформлением. Сюда же следует отнести рост экономической эффективности в связи с разработкой и обширным применением экстракционных и сорбционных методов очистки растворов [9].

Также следует отметить возможность комплексной переработки сырья с высокой степенью извлечения целевых компонентов при применении гидрометаллургических технологий [10].

Важным моментом для промышленной реализации гидрометаллургических процессов является сравнительная легкость их интеграции в существующие схемы производства цветных металлов.

Определяющими факторами для выбора гидрометаллургических

приемов служат минеральный состав и характеристика перерабатываемого сырья, географическое местоположение месторождения, удалённость от основных промышленных районов, наличие существующих производственных мощностей, доступность квалифицированной рабочей силы, стоимость кислорода, электроэнергии, реагентов [11].

Одним из наиболее распространенных и рациональных по применению методов переработки некондиционного сырья является кучное выщелачивание. Процесс кучного выщелачивания остается эффективным даже при значительном содержании сульфидных минералов, в частности халькопирита, в исходном сырье. Содержание халькопирита имеет большое значение, так как его растворение протекает весьма затруднительно. Именно это свойство халькопирита послужило причиной разработки большого числа различных технологий выщелачивания. Тем не менее, эффективность данных технологий в значительной мере зависит от состава сырья. Нашли свое применение и такие методы, как подземное выщелачивание и агитационное выщелачивание.

Однако в последние десятилетия приобрел значительную актуальность и нашел широкое применение метод автоклавного выщелачивания. Данный метод эффективен для переработки руды и концентратов достаточно высокого качества, и обычно требует предварительной подготовки исходного сырья [12].

Основными направлениями подготовки сырья к автоклавному выщелачиванию являются создание однородного фазового состава и равномерное измельчение.

В случае сульфидного сырья в качестве подготовки чаще всего используют:

- доизмельчение;
- термическую подготовку (прокалку, обжиг, плавку);
- гидротермальную активацию;
- введение нейтрализатора кислотности.

Самыми распространенными методами подготовки медьсодержащего сырья для гидрометаллургической переработки являются сульфатизирующий и низкотемпературный хлорирующий обжиг [13].

1.2 Обзор гидрометаллургических технологий

В начале 90-х годов было проведено немало исследований в направлении разработки технологий гидрометаллургической переработки медьсодержащего сырья, особое внимание уделялось переработки полиметаллического сырья, с возможностью извлечения нескольких ценных компонентов. Работы освещают наиболее значимые достижения в этом направлении. Ниже приведены основные детали технологий, которые представляют интерес при выборе наиболее подходящих и перспективных

технологий, а также для использования отдельных технологических решений [14].

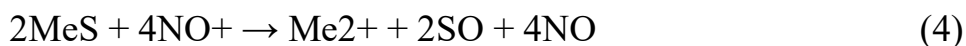
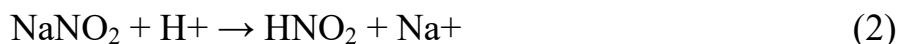
Гидрометаллургические технологии переработки сульфидных медных руд можно условно разделить на две большие группы: хлоридные и сульфатные, причем последние делятся на автоклавные и атмосферные (в т. ч. бактериальные) технологии. При этом автоклавные процессы являются значительно более интенсивными и производительными (с точки зрения использования рабочего объема оборудования), особенно при переработке сульфидного сырья [15].

Халькопирит и халькозин являются наиболее распространенными минералами меди. Халькопирит, в отличие от халькозина, который сравнительно легко выщелачивается в растворе сульфата железа (III), является трудноокисляемым сульфидом. Это свойство халькопирита является определяющим при разработке технологий переработки медьсодержащих концентратов. Для его окисления применяют повышенное давление кислорода, высокую температуру, катализаторы процесса окисления (к примеру, азотистые соединения, такие как нитрат или нитрит), тонкое измельчение, предварительную обработку бактериями-термофилами, добавки галогенидов, изменение окислительно-восстановительного потенциала [16].

Рассмотрим реализованные на практике технологии окисления сульфидов в хронологическом порядке.

В 1984 году в США (штат Айдахо) в промышленном масштабе был реализован проект Sunshine Mining Project. Технология получила название NSC (Nitrogen Species Catalyzed) и была разработана для переработки полиметаллических сульфидных концентратов с содержанием драгоценных металлов. Процесс основан на использовании азотистых соединений в качестве катализаторов окисления сульфидов. Проводится в сернокислой среде при температуре 125-155 °С, крупность материала 10 мкм. Основным минералом, входящим в состав перерабатываемого концентрата, является халькозин. Состав медного концентрата, %: 24 Cu, 4.3 Ag, 2-20 Pb, 18 Fe, 35 S. Для перевода в пульпу использовали оборотный электролит, давление кислорода в автоклаве 0,4 МПа.

Химизм процесса описывается следующими реакциями:



В качестве катализатора процесса использовали нитрит натрия (2 г/дм³ NaNO₂). В результате реакции окисления серебро и медь переходили

в раствор, после чего серебро осаждали с помощью добавления хлорида натрия. Раствор перерабатывали по схеме: нейтрализация – осаждение железа – жидкостная экстракция – электроэкстракция.

К достоинствам использования азотистого катализатора относятся:

- значительное ускорение процесса при низкой температуре (125-155 °С) и низком давлении кислорода в автоклаве;
- малый расход катализатора с возможностью его регенерации;
- сравнительно простое аппаратное оформление.

Завод был закрыт в 1995 году по причине истощения запасов серебра. В 1994 году компания Mount Isa Mines разработала технологию Albion Process, которая была запатентована по всему миру. Позднее компания вошла в состав Xstrata Plc. Технология основана на применении ультратонкого помола (класс измельчения 98 %) концентратов с последующим окислительным выщелачиванием при атмосферном давлении. Измельчение производится в горизонтальных мельницах Isa Mill, главным преимуществом которых является высокая энергетическая эффективность (энергоемкость 300 кВт/м³) [17].

Выщелачивание проводят при 85–90 °С в растворах оборотного анолита, содержащим серную кислоту и ионы Fe (III) в присутствии кислорода в течение 24 часов.

Реакторы для выщелачивания оснащены двухъярусными мешалками, кислород подают в пульпу со сверхзвуковой скоростью (450–550 м/с) через сопла питающих трубок (высокая скорость массопереноса, не забиваются сопла). Процесс протекает в автотермическом режиме, температура контролируется расходом кислорода, плотностью пульпы и объемом удалённой парогазовой смеси. Извлечение меди 97-99 %.

По мнению разработчиков, процесс Albion нетребователен к составу исходного материала, что позволяет рентабельно перерабатывать низкосортные медные концентраты. Капитальные затраты процесса значительно меньше, чем при автоклавном варианте. На сегодняшний день известно о применении технологии Albion на двух цинковых заводах в Испания и Германия, а также на золотоизвлекательных заводах в Доминиканской Республике, Армении, Румынии, Киргизии (предприятие КУМТОР) и Казахстане (Васильковский ГОК) [18].

На рисунке 1 приведена технологическая схема процесса Albion.

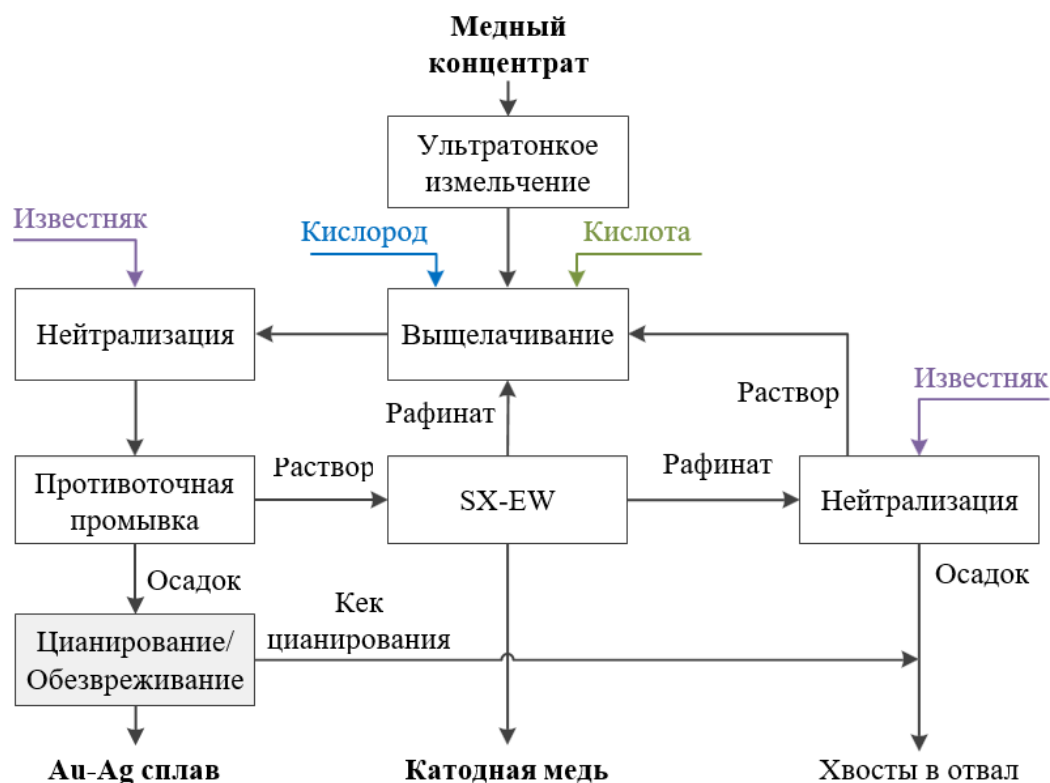


Рисунок 1 – Технологическая схема процесса Albion

В 1998 году в Австралии (штат Квинсленд) компанией Western Metals Resources Ltd был реализован проект MT Gordon с использованием технологии низкотемпературного автоклавного окисления [18].

Выщелачивание руды, измельчённой до 75 мкм, проводили при температуре 90 °С и общем давлении 0,8 МПа, в течение 60 минут. Халькозин окислялся практически полностью, окисление же пирита было ограничено 2–3 %. Было показано, что для окисления халькопирита требуется сверхтонкое измельчение. Пульпа после автоклавного окисления поступала в реакторы атмосферного выщелачивания для дополнительного растворения меди. Насыщенный раствор перерабатывался по стандартной схеме SX/EW.

Автоклавный завод выпускал 50 000 тонн меди и был закрыт в 2004 году в связи со сменой сырья и собственника.

В 1998 году компания Western Minerals Technolodgy (WMT) приобрела право интеллектуальной собственности у компании Dominion Ming (DM), адаптировав технологию Jakabinide для переработки упорных золотых концентратов, и переименовала её в Activoх [19].

Процесс Activoх представляет собой комбинацию ультратонкого измельчения (UFG – ultra-fine grinding) и автоклавного выщелачивания. Измельчение до 100 % класса 5–15 мкм. Автоклавное выщелачивание при $T < 127\text{ °C}$, $P(O_2) \leq 1,0\text{ МПа}$, 10 % твёрдого, $\tau = 1\text{--}2\text{ часа}$, расход кислоты 44 кг/т, 4 г/дм³ Cl⁻. Через 3 часа извлекали более 90 % Cu.

Наблюдали образование основных солей меди (атакамит, антлерит)

в зависимости от солевого состава раствора.

На рисунке 2 приведена технологическая схема завода MT Gordon.

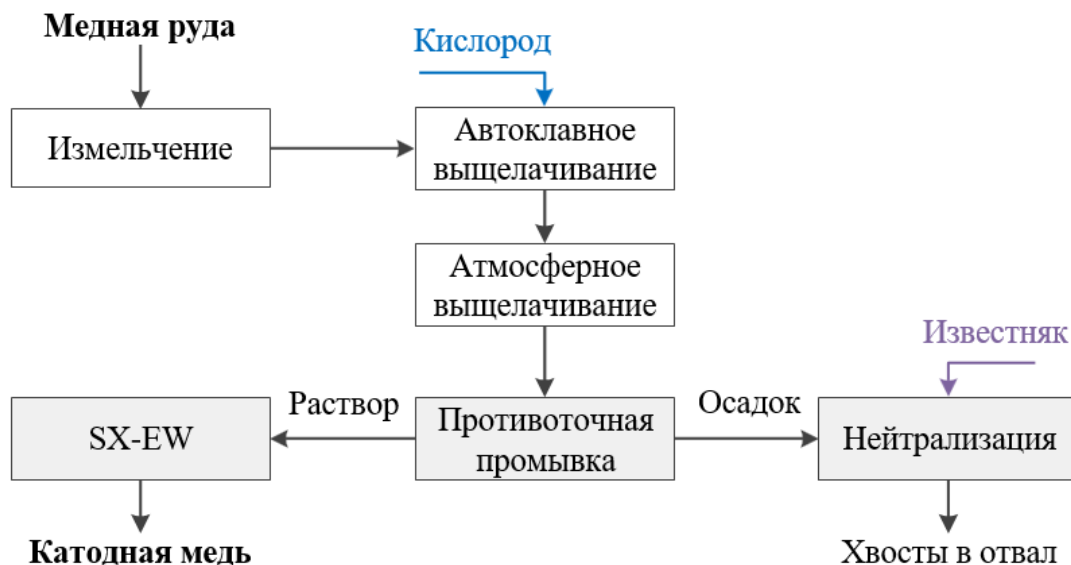


Рисунок 2 – Технологическая схема завода MT Gordon

В 2003 году фирма «Phelps Dodge» в США в штате Аризона внедрила технологию переработки халькопиритных концентратов на предприятии Bagdad [20].

Выщелачивание медного халькопиритного концентрата производится в автоклаве при 225 °С и давлении кислорода 0,7 МПа. Автоклавная пульпа после охлаждения поступает на противоточную промывку и далее на нейтрализацию известью; нейтрализованный кек поступает на цианирование для извлечения благородных металлов. Медный раствор объединяется с раствором, поступающим с кучного выщелачивания, и далее перерабатывается по стандартной схеме жидкостная экстракция – электроэкстракция (SX/EW). Производство катодной меди составляет 15 700 тонн в год.

Образовавшаяся в ходе автоклавного окисления серная кислота (в количестве 130 тонн в день) используется на кучном выщелачивании меди.

На рисунке 3 приведена технологическая схема завода Bagdad.

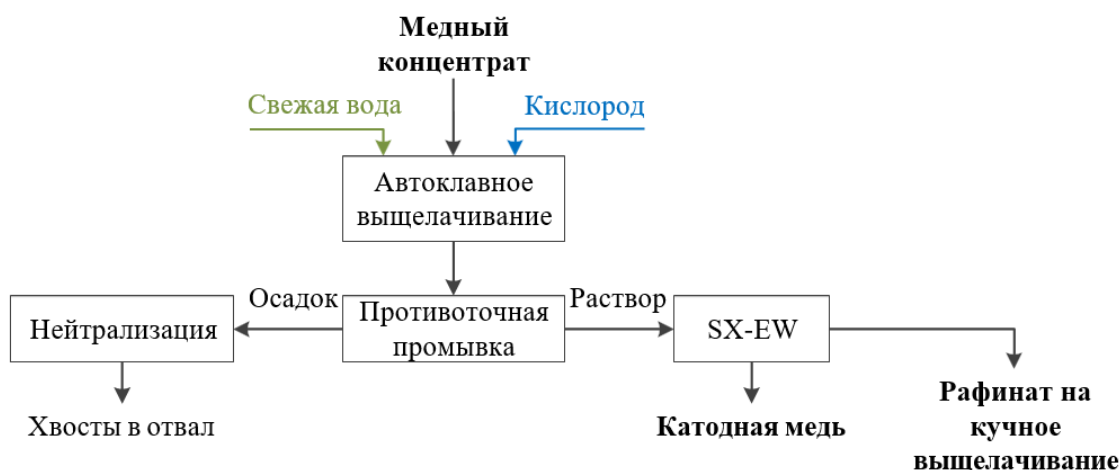


Рисунок 3 – Технологическая схема завода Bagdad

В 2005 году в Лаосе (провинция Саваннахкет) компанией MMG Ltd на базе месторождения Seron был реализован проект с применением технологии высокотемпературного автоклавного окисления (НТ РОХ). Технология предусматривает атмосферное выщелачивание меди из измельчённой руды, содержащей в основном халькозин и пирит, кислым раствором сульфата железа (III) при 80 °С в течение 8 часов. При этом извлечение меди составляет до 90 %. Производительность завода составляет 60 000 тонн катодной меди в год [21].

На рисунке 4 представлена технологическая схема завода Seron.



Рисунок 4 – Технологическая схема завода Seron

Раствор (г/дм³: 13–17 Cu, 30–35 Fe, 12–16 H₂SO₄) перерабатывают по

схеме SX/EW. Кек после атмосферного выщелачивания отмывается в сгустителях сначала рафинатом, затем водой. Нижний слив поступает на флотационное выделение оставшихся сульфидов и образовавшейся элементарной серы. Полученный концентрат окисляется в автоклаве при 220–230 °С и давлении кислорода 0,8 МПа. Преимущественное образование основного сульфата (по сравнению с альтернативным продуктом гидролиза – гематитом) достигается за счёт поддержания кислотности автоклавного раствора на уровне более 65 г/дм³ за счёт подачи кислого рафината в автоклав для охлаждения пульпы. Основной сульфат железа, после выгрузки пульпы из автоклава и её охлаждения до температуры менее 100 °С, обратно растворяется с образованием сульфата железа (III) и направляется на атмосферное выщелачивание меди [22].

В 2005 году была запатентована технология HydroCopper, рисунок 5. Процесс основан на атмосферном (85–95 °С) двухстадийном хлоридном выщелачивании халькопиритного концентрата при pH = 1,5–2,5.

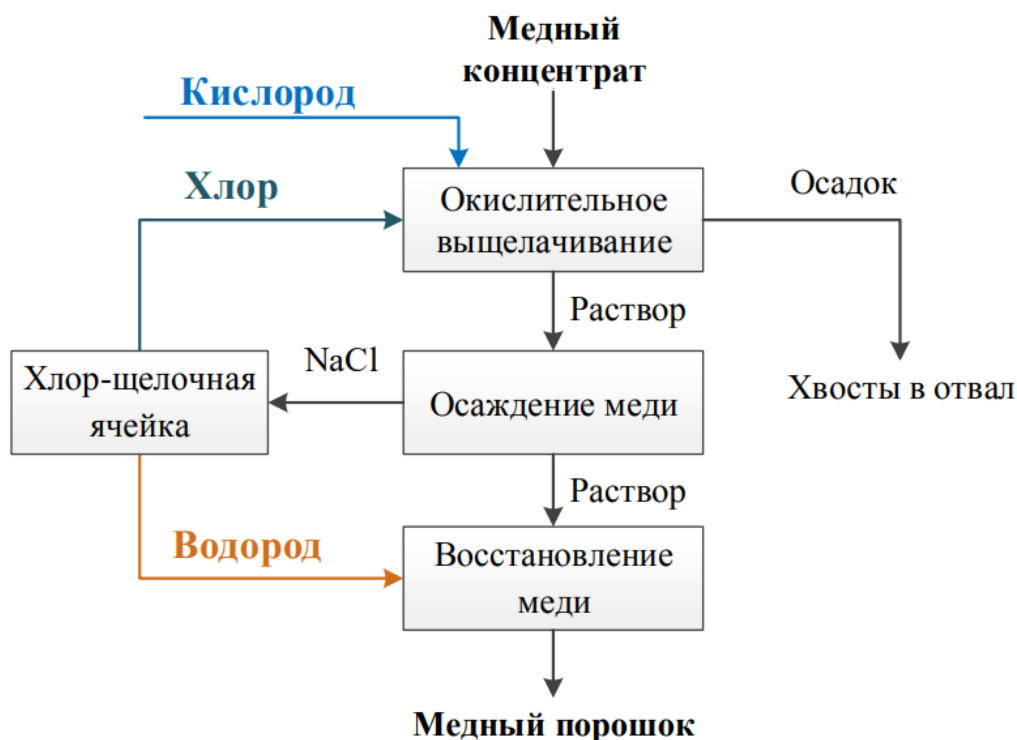


Рисунок 5 – Технологическая схема процесса HydroCopper

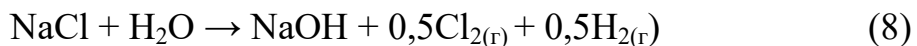
Технология включает в себя последующее осаждение меди по реакции:



Восстановление меди водородом до металла:



Регенерация водорода и хлора происходит в электролитической ячейке по реакции:



Достоинствами этого процесса являются высокое извлечение ценных компонентов, удаление элементной серы вместе с гётитом, регенерация хлора и водорода внутри схемы. Существует ряд проблем, связанных с этой технологией. Прежде всего, нестабильность поведения примесей, невысокая чистота конечного продукта (необходима дополнительная очистка), необходимость постоянной добавки свежей воды в процесс и поддержания высокой чистоты электролита в хлор–щелочной ячейке [23].

В 2007 году в США (штат Аризона), компанией Freeport-McMoRan Inc. Была внедрена технология, аналогичная применённой на заводе Bagdad. Автоклавное окисление проводили при температуре 160 °С, ультратонком измельчении халькопиритного концентрата ($P_{80}=7$ мкм), что обеспечивало перевод значительной части сульфидной серы в элементную (вместо сульфатной). В связи с увеличением количества окисленных и вторичных сульфидных руд, температура автоклавного окисления была увеличена до 210 °С, чтобы привести выход кислоты в соответствие с её увеличившимся потреблением на кучном выщелачивании [24].

На рисунке 6 приведена технологическая схема завода Morenci:

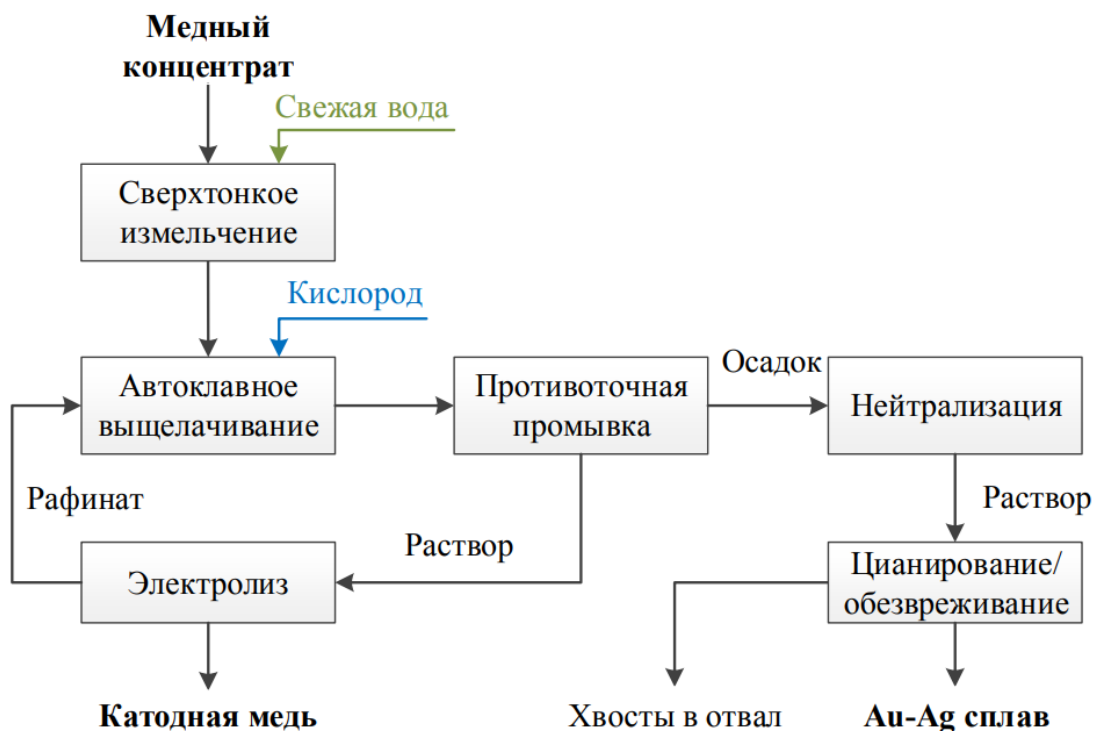


Рисунок 6 – Технологическая схема завода Morenci

Особенностью технологии Morenci являлась «прямая» электроэкстракция большей части автоклавного раствора, минуя стадию жидкостной экстракции. Производительность завода по медным катодам составляла 75 000 тонн в год. Завод был закрыт на реконструкцию в 2009 году.

Также в 2007 году компания First Quantum реализовала технологию высокотемпературного автоклавного окисления в Замбии, на заводе Kansanshi [25].

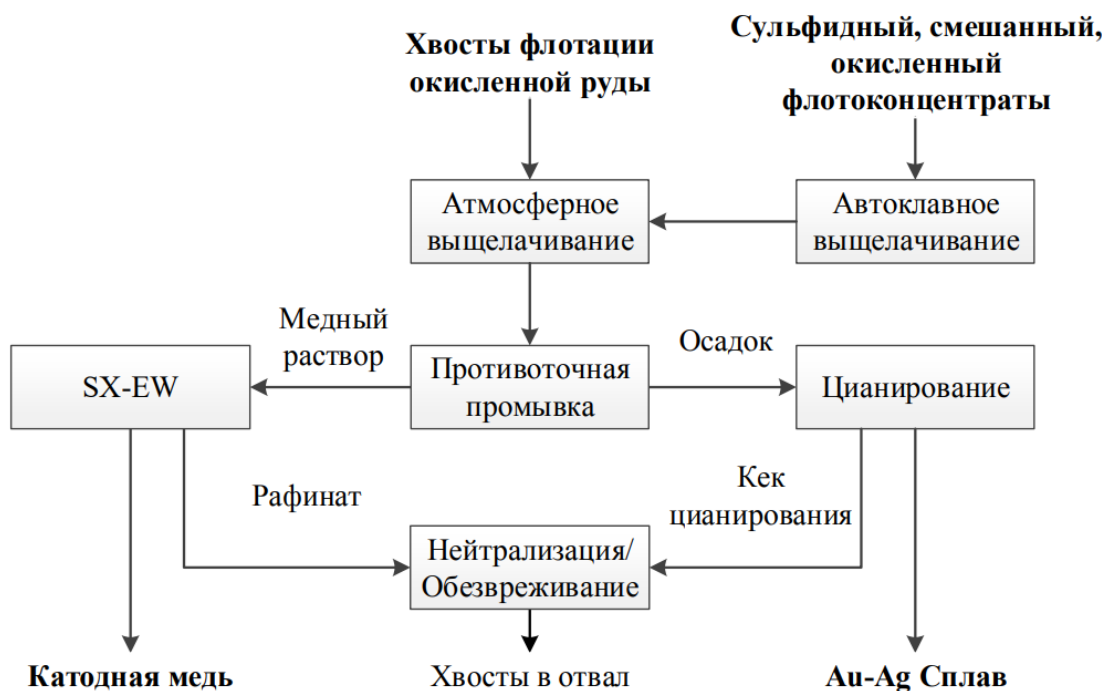


Рисунок 7 – Технологическая схема завода Kansanshi

Сульфидная и смешанная руды поступают каждая на передел флотационного обогащения. Полученные концентраты, содержащие халькопирит, частично отправляются на плавильный завод, частично – на автоклавное окисление. Окисление проводят при температуре 220 °С и избыточном давлении кислорода до 0,9 МПа. Кислотность автоклавной пульпы контролируется по аналогии с заводом Seron для преимущественного получения необходимого количества растворимого сульфата железа (III). Пульпу после окисления охлаждают и направляют на атмосферное выщелачивание окисленной руды. Автоклавный кек поступает на цианирование для извлечения золота. Медный раствор после атмосферного выщелачивания перерабатывается по схеме SX/EW. Производят около 70 000 тонн товарной меди в год.

Технология CESL (Comico Engineering Services Limited) была реализована компанией Vale (Бразилия) в 2008 году на демонстрационной установке Usina Hidro Carajas. Технология основана на автоклавном окислении концентратов, измельчённых до крупности $D_{95}=45$ мкм, при

температуре около 150 °С и давлении кислорода 0,9–1,0 МПа, 1 час. Производительность установки составила 10 000 тонн катодной меди в год. Процесс отличается низкой капиталоемкостью и малочувствителен к составу сырья [26].

На рисунке 8 представлена технологическая схема процесса CESL.

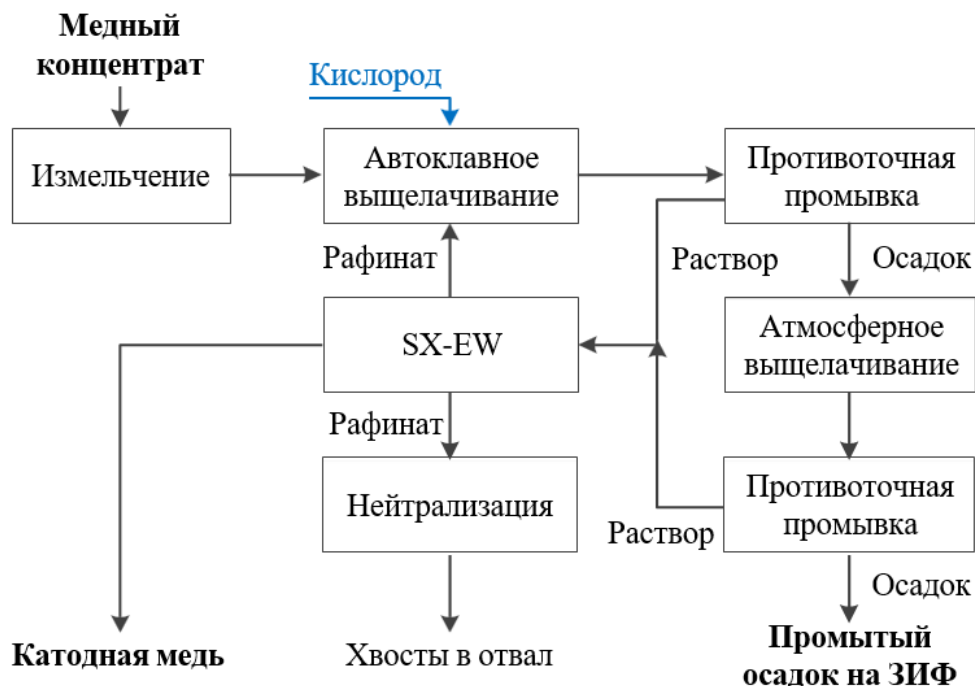


Рисунок 8 – Технологическая схема процесса CESL

Хлорид-ион катализирует реакции окисления сульфидов, препятствуя смачиванию их расплавленной элементной серой и образованию серо – сульфидных конгломератов. Концентрация хлорида в автоклавном растворе поддерживается на уровне 10-12 г/дм³. Медь в ходе окисления переходит в форму основного сульфата, железо – гематита, сера окисляется до элементного состояния.

Автоклавная пульпа фильтруется, а полученный кек отправляется на вторую стадию выщелачивания – атмосферную. Медные растворы после автоклавного и атмосферного выщелачивания направляются на получение меди способом SX/EW.

В 2005-2006 годах в США (штат Миннесота) проводили пилотные испытания процесса Platsol. Проект получил название North Met, пилотные испытания проводились компанией PolyMet Mining [27].

Процесс Platsol, аналогично процессу CESL, использует автоклавное окисление сульфидного сырья (%: 15,5 Cu, 3,7 Ni, 0,15 Co, а также Au, Ag и МПГ) в присутствии хлорид-иона (5-10 г/дм³) на рисунке 9.

Технологическая схема процесса Platsol приведена на рисунке 9.

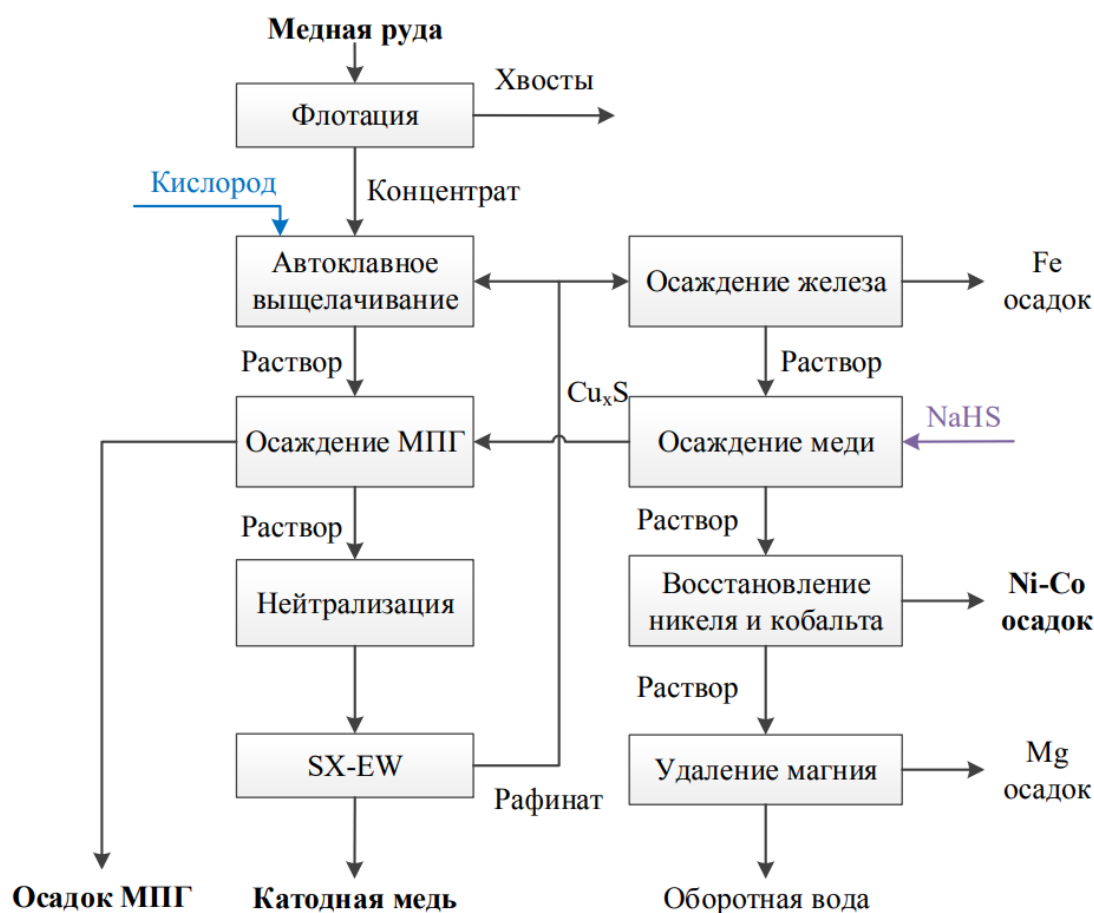


Рисунок 9 – Технологическая схема процесса Platsol

Автоклавное окисление проводят при температуре 220–230 °С и давлении кислорода 0,7 МПа в течение 2 часов, 25 г/дм³ H₂SO₄. В таких условиях происходит не только окисление сульфидов, но и растворение МПГ и золота с образованием хлоридных комплексов. Основные реакции процесса:



Извлекали до 99 % Cu в раствор. Сгущённая пульпа автоклавного окисления делится на две части: четверть фильтруется, кек промывается и отправляется в хвостохранилище; оставшаяся часть объединяется с питанием автоклава.

Автоклавный раствор поступает на выделение золота и МПГ путём восстановления и соосаждения с сульфидом меди (II). Осадок отделяется на фильтре и промывается.

Раствор после выделения золота и МПГ нейтрализуется известняком и направляется на SX/EW для получения меди. Рафинат очищается от железа и меди и направляется на выделение никеля и кобальта: либо в виде смешанного

гидроксида путём добавки MgO , либо путём жидкостной экстракции кобальта и последующего осаждения гидроксида никеля [28].

Процесс Platsol обеспечивает извлечение в раствор широкого спектра металлов (цветных, МПГ, золота и серебра). Производительность по меди составляет 33 000 тонн в год [29].

В 2008 году была разработана технология Intec Copper Process (ICP), которая предполагает противоточное выщелачивание измельчённого концентрата ($P_{80}=25$ мкм) с добавкой галогенидов ($CaCl_2$ и $CaBr_2$) при 80–85 °С с дальнейшим электролитическим осаждением меди в ваннах с диафрагмой на рисунке 10 [31].

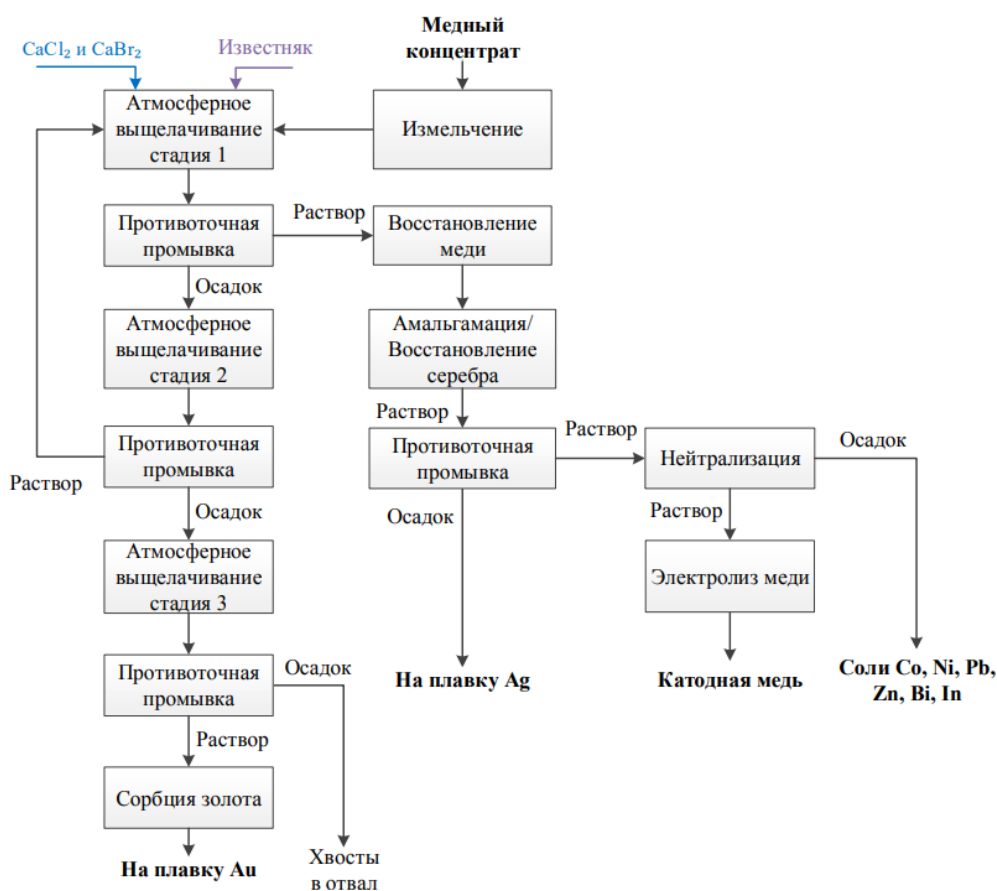
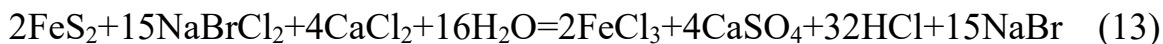
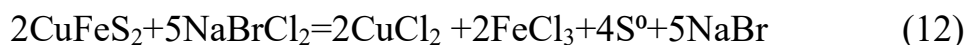
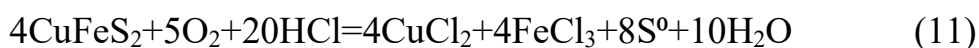


Рисунок 10 – Технологическая схема процесса Intec Copper Process

Основные реакции процесса Intec:



Образование вторичных осадков железа:



К достоинствам можно отнести невысокие капиталовложения, по сравнению с пиро- и автоклавной гидрометаллургией, нетребовательность к составу концентрата, отсутствие экстракции из раствора (SX), низкая цена электролиза (медь Cu^+ вместо Cu^{2+}).

При реализации хлоридных схем необходимы токсичные газообразные реагенты, развитые схемы аспирации и утилизации хлорсодержащих стоков, оборудование с повышенной коррозионной устойчивостью (уже при концентрации более $150 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}^-$). Катодный медный осадок имеет дендритную структуру и требует дополнительной обработки перед продажей.

Технология Intec Copper Process не имеет промышленной реализации.

С 2012 года в Доминиканской Республике на заводе Pueblo Viejo перерабатывается руда, ценными компонентами которой являются золото, медь и серебро. Всего завод производит 14 700 т/год меди и 19,2 т/год золота. Медь на данном предприятии является попутным продуктом, поскольку основную ценность представляет содержащееся в концентрате золото [32].

Предварительно материал измельчается до крупности 80 % класса частиц менее 80 мкм. Автоклавное окислительное выщелачивание реализуется при температуре 230°C и парциальном давлении кислорода 0,65 МПа. При АОВ происходит глубокое вскрытие халькопирита и пирита. Разложение пирита необходимо для извлечения золота, ассоциированного с ним [33].

Далее проводится отделение осадка от раствора. Раствор проходит стадию гидролитического осаждения железа после чего из раствора производят осаждение сульфидов меди с помощью биогенного H_2S . Для получения сероводорода используется биотехнология Raques THIOTEQ, заключающаяся в биовосстановлении элементной серы до H_2S . Осаждённые сульфиды меди являются готовым продуктом, который реализуется на пирометаллургические предприятия [34].

Твёрдый автоклавный осадок направляется на известковую обработку (Lime boiling) с целью разложения образовавшегося аргентоярозита, а затем направляется на выделение драгоценных металлов цианированием. На рисунке 11 приведена технологическая схема завода Pueblo Viejo [35].

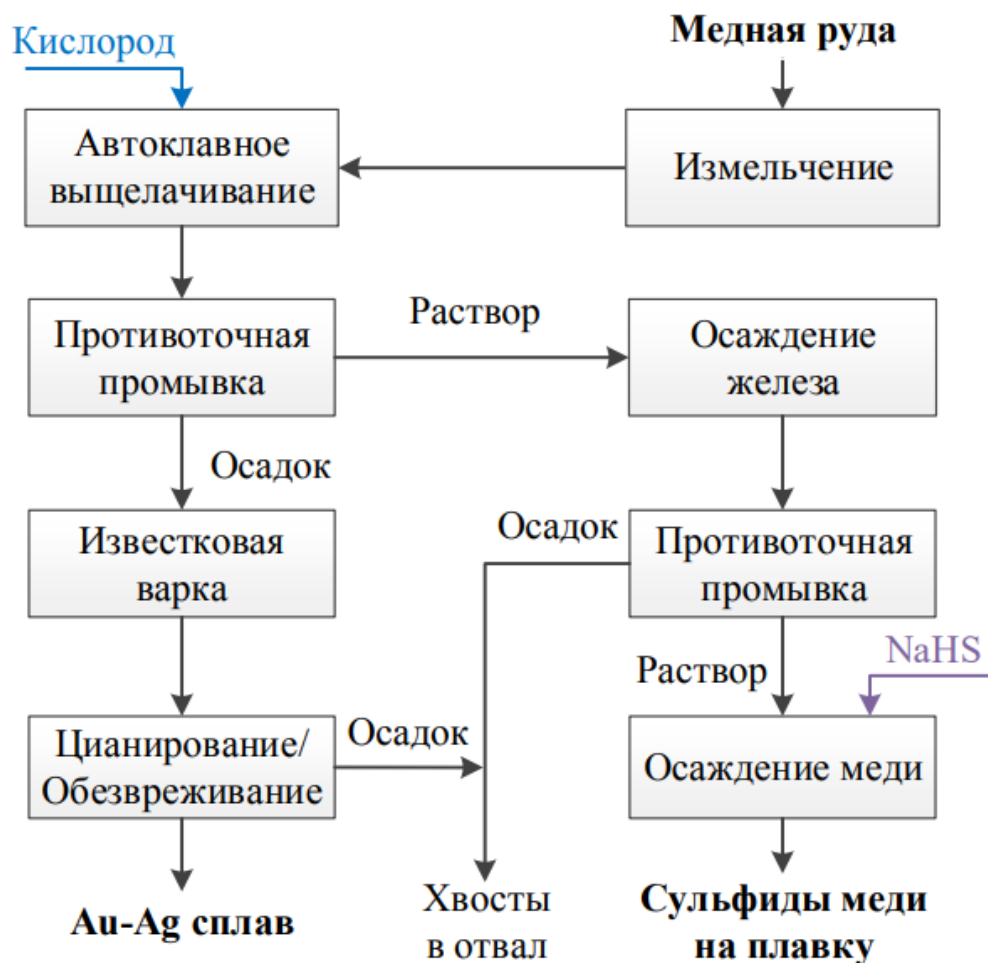


Рисунок 11 – Технологическая схема завода Pueblo Viejo

1.3 Комбинированные схемы переработки минерального сырья

1.3.1 Обжиг – выщелачивание медной руды

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.

Кальцинирующий обжиг производится при использовании карбонатных или сульфатных руд и преследует цель разложения карбонатов или сульфатов до оксидов и удаления конституционной и гигроскопической влаги [36].

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 [37].

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 [38].

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 [39].

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.

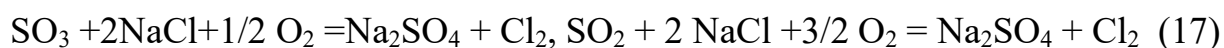
Сульфатизирующий обжиг применяют в гидрометаллургии цветных металлов для перевода извлекаемых металлов в формы растворимых в воде сернокислых соединений, а железа – в форму нерастворимого моно-оксида железа. Сульфатизирующему обжигу подвергаются оксидные материалы или

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 [40].

Процессы сульфатизации концентратов серной кислотой детально изучено, процесс хотя и проходит при повышенных температурах (до 300 °С), 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. 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 [41].

Соединения меди, свинца, серебра хлорируются в первую очередь. Под действием кислорода менее устойчивые хлориды (FeCl₂, NiCl₂, CoCl₂) 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. Процесс получил применение на некоторых никелевых заводах для отделения небольших количеств меди от никеля в полупродуктах никелевого производства [42].

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. 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 [43].

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

Агломерирующий обжиг окисленных 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 окисдных 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

перегреванием 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 [44].

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. 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. 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 [45].

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.

Наилучшими обжиговыми 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

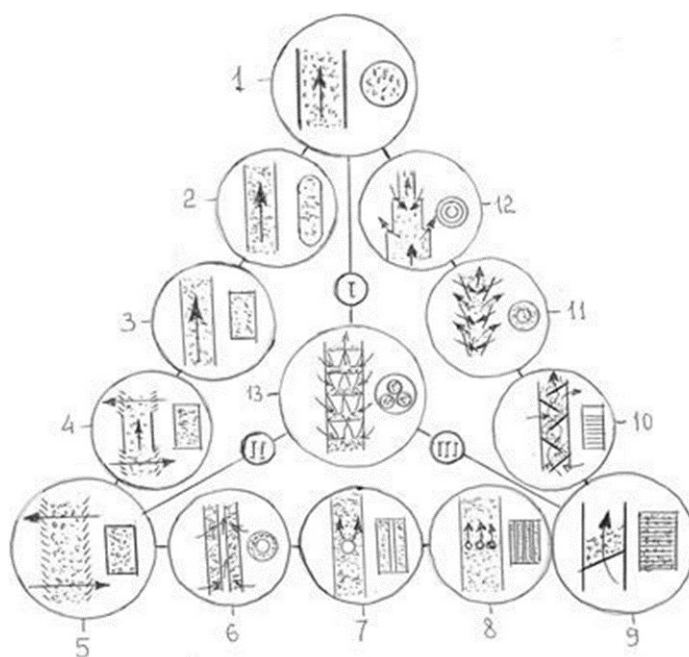
тяжести за счет работы узла разгрузки под шахтой в виде тарельчатого или лоткового питателя.

При освоении шахтных обжиговых 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 преимуществом конструкций и взаимосвязь их с процессами, осуществляемыми в шахтной печи на рисунке 12. Наиболее различающимися разновидностями обжиговых шахтных печей являются следующие три: цилиндрическая с противотоком газ и материала; жалюзийная сперекрестным 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) сплошными жалюзийными стенками [46].



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 12 – 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 °С), 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. 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 [47].

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 [48].

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.). Наиболее удобно разделение упомянутых процессов проводить в шахтных печах с расположенным друг под другом каскадом наклонных решеток под углом, на 1–2 ° 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 [49].

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 важнеего 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. 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.

1.3.2 Микроволновая обработка – выщелачивание медной руды

Обжиг в микроволновой печи как эффективный метод извлечения меди из халькопирита привлекает все большее внимание. В этой работе обожженный в микроволновой печи халькопирит подвергали выщелачиванию под давлением в растворе серной кислоты 1,0 моль/л в диапазоне температур 110–150 °С, и причины, по которым обжиг в микроволновой печи улучшил кинетику выщелачивания, были дополнительно изучены с помощью электрохимических характеристик. Результаты показывают, что обжиг в микроволновой печи оказал положительное влияние на лучшую выщелачиваемость минералов. При оптимальных условиях конечное извлечение меди составило 90,1 %, а извлечение железа - 87,5 %. Процесс выщелачивания предварительно обожженного в микроволновой печи халькопирита контролировался с помощью химической реакции, и расчетная энергия активации составляла 41,7 кДж/моль. Результаты электрохимического исследования показали, что обжиг в микроволновой печи оказал значительное влияние как на кинетику анодного растворения, так и на кинетику катодных реакций, а сопротивление переносу заряда при окислении халькопирита и сопротивление пассивной пленки были ниже, чем у не обожженного образца. Результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) и растрового электронного микроскопа (РЭМ) показали, что обжиг в микроволновой печи эффективно

активирует халькопирит за счет изменения структуры поверхности. Помимо увеличения эффективной поверхности реакции, результаты дифференциальной сканирующей калориметрии-термогравиметрического анализа (ДТГА) показали, что увеличение активных центров и/или внутреннего напряжения может увеличить энергию деформации и нестабильность халькопирита, что играет важную роль в улучшении кинетики выщелачивания халькопирита. Основным продуктом выщелачивания под давлением была элементарная сера, которая смешивалась с сульфидом, богатым медью, вызывая пассивацию халькопирита [50].

Халькопирит (CuFeS_2) - один из самых тугоплавких и распространенных минералов в природе, на долю которого приходится 70 % известных медьсодержащих запасов. Хотя в течение длительного времени все еще существуют некоторые споры о степени окисления атомов меди и железа, химическую формулу халькопирита часто записывали как $\text{Cu}^{1+}\text{Fe}^{3+}(\text{S})_2$. В настоящее время ценная медь в основном извлекается традиционными пирометаллургическими методами [47].

Однако при окислительном обжиге может выделяться большое количество SO_2 , что может вызвать серьезные экологические проблемы. Напротив, особое внимание было уделено гидрометаллургическим методам из-за низкого загрязнения воздуха и широкой адаптивности [51].

Однако при окислительном обжиге может выделяться большое количество SO_2 , что может вызвать серьезные экологические проблемы. Напротив, особое внимание было уделено гидрометаллургическим методам из-за низкого загрязнения воздуха и широкой адаптивности [52].

На сегодняшний день проведены обширные исследования по выщелачиванию халькопирита в различных средах, таких как раствор серной кислоты, соляной кислоты и раствор солей гипохлорита. Среди упомянутых сред наибольшее внимание привлекло выщелачивание халькопирита в сернокислых средах с окислителями (кислородом и/или трехвалентным железом). Однако медленная кинетика растворения, вызванная образованием слоя продукта, ограничивает коммерческое применение гидрометаллургических технологий. Петрович и др. сообщалось о кажущейся энергии активации 19,6 кДж/моль при выщелачивании халькопирита перекисью водорода в растворе соляной кислоты, что дополнительно указывает на то, что поверхностный слой контролировал процесс выщелачивания. Результаты предыдущих исследований показали, что продукты выщелачивания, такие как элементарная сера, полисульфид, ярозит и вторичные минералы (Cu_{1-x}S и $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_2$), были основными компонентами поверхностного слоя. Для улучшения кинетики выщелачивания для выщелачивания халькопирита широко использовались окисление окислителем, окисление давлением и биоокисление. Несмотря на предварительный успех, достигнутый с помощью вышеуказанных методов, извлечение металла все еще было неудовлетворительным из-за быстрого разложения окислителя или ингибирования поверхностного слоя [53].

В качестве вспомогательного метода термообработки для корректировки структуры материала широко использовался микроволновый нагрев. В последние годы предпринимались попытки извлечения меди из халькопирита путем выщелачивания с помощью микроволнового нагрева. Согласно исследованию Онола и Саридеда, при выщелачивании халькопирита с помощью микроволнового нагрева скорость извлечения меди выше, чем при обычном выщелачивании. Однако энергия активации 76,5 кДж/моль для микроволнового выщелачивания была близка к энергии обычного выщелачивания (79,5 кДж/моль), что указывает на то, что микроволновая печь мало влияла на стимулирование кинетики выщелачивания халькопирита. В настоящее время исследования по изучению влияния микроволн на растворение халькопирита проводились только с использованием методов, таких как обычная химия растворов, спектроскопические и другие методы, мало что было опубликовано о механизме выщелачивания при предварительной обработке микроволновой печью с точки зрения электрохимии.

2 Экспериментальная часть

2.1 Объекты и методы исследований

2.1.1 Характеристика исходных образцов

Объектом исследований явились пробы смешанных медных руд месторождения Актогай. Физико-химическим анализом было установлено следующий состав руды (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты химического анализа руды

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
Медь	0,84	Железо	3,13
Свинец	0,004	Серебро, г/т	10,2
Молибден, г/т	13	Сера	7,49
Кадмий	<0,002	Алюминий	1,77
SiO ₂	45,9	Стронций	0,055
Кальций	15,1	Марганец	0,402
Титан	0,192	Мышьяк	0,008
Хром	0,006	Кобальт	0,19
Барий	0,08	Цинк	0,013

Для проведения отдельных исследований нами были выбраны пробы халькопирита, которые были измельчены с помощью щековой дробилки и сушили (45 °С) в течение 12 ч. Согласно результатам экспериментов по просеиванию, размерная фракция сырья составляла не более 75 мм. Элементный состав халькопирита был определен методом химического титрования и показал 0,23 % меди. Результаты рентгеновской дифракции показывают, что использованная руда состояла из хорошо кристаллизованного халькопирита и небольшого количества SiO₂.

2.1.2 Обжиг в микроволновой печи

Эксперименты по обжигу с помощью микроволновой печи проводились с использованием высокотемпературного микроволнового реактора (SAMSUNG MG23T5018AE/BW). Для каждого опыта микроволновой обжига 10 г халькопирита обжигали при 100 °С в микроволновом реакторе (время нарастания 20 мин, время выдержки 25 мин, максимальная мощность 2300 Вт). Полученный обожженный халькопирит использовали для эксперимента по выщелачиванию.

2.1.3 Методика выполнения выщелачивания медьсодержащего сырья.

Предварительная подготовка рудного материала к выщелачиванию включала в себя дробление и классификацию руды. Для выщелачивания отбиралась усредненная образец массой 50 г, которая впоследствии выщелачивалась раствором серной кислоты с концентрацией от 10 г/л до 110 г/л и при соотношении фаз 1:2. Состав разогревался до требуемой температуры при непрерывном перемешивании в течение установленного времени. Температура контролировалась при помощи термометра.

При проведении процесса выщелачивания через каждые 15 минут проводился контроль проб в количестве 10 мл для контроля содержания меди в растворе. Рассмотрение полученных проб осуществлялся титрованием раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с концентрацией 0,1 г-экв/л в присутствии раствора крахмала (2 мл 1 % раствора) в качестве индикатора.

2.2 Термодинамический анализ обжига смешанной медной руды

Для прогнозирования процессов растворения ключевых минералов меди нами проведен термодинамический исследование медьсодержащих систем в разнообразных условиях.

Термодинамические расчеты выполнены с помощью компьютерной программы фирмы Оутокумпу Oy Chemistry 5.

Термодинамический анализ системы Cu-Fe-O-S

Результаты термодинамического анализа систем Fe-O-S в рисунках 13 и 14 показываются возможности наличия сульфидов железа различного состава в конденсированной фазе в широком диапазоне температур и состава газовой фазы.

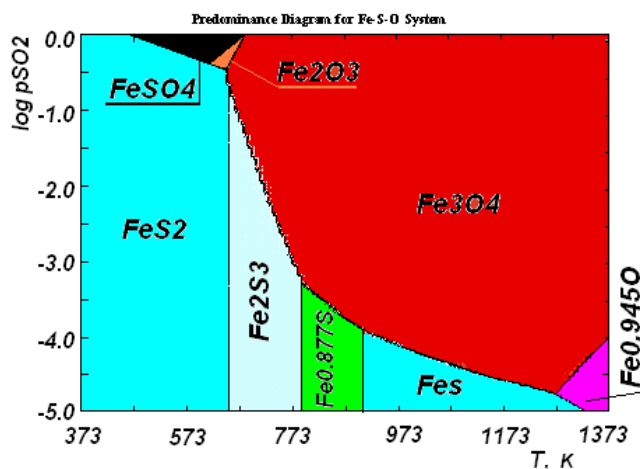


Рисунок 13 – диаграмма парциальных давлений системы Fe-S-O при $P_{\text{S}_2}=10^{-2}$

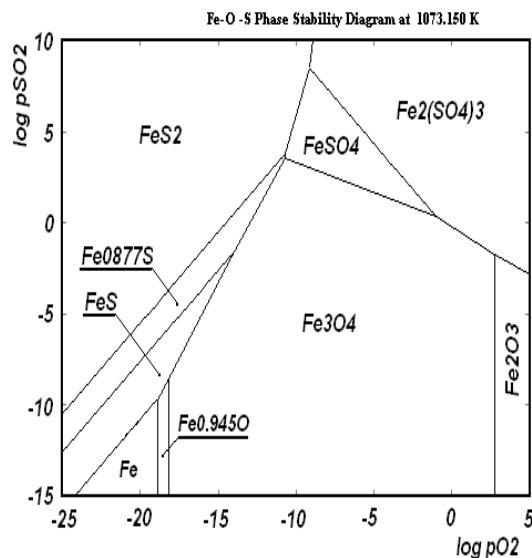


Рисунок 14 – диаграмма парциальных давлений системы Fe-S-O при T=1073 K

При низких парциальных давлениях оксида серы (II) и кислорода в системе Fe-S-O (рисунок 14.), образуются сульфиды железа. Повышение температуры FeS претерпевает следующие изменения:



По мере увеличения парциальных давлений оксида серы (II) и кислорода – в рисунке 14 кислородные соединения стабильного железа-Fe_{0,945}O, Fe₃O₄, Оксиды Fe₂O₃ и FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃ могут образовываться сульфаты.

В системе Cu-S-O в рисунке 14 сульфиды меди являются стабильными в широкой области содержания газовой фазы. Хотя, В системе Cu-S-O P_{SO2} по мере увеличения в системе образуется сульфат меди по мере повышения температуры он разлагается медным купоросом и образуется оксид меди Cu₂O, после этого CuO приводит к образованию.

По диаграмме, построенной при температуре 1073,15 K, приведенной на рисунке 15 Cu₂O образование сульфидов S, CuS P_{O2} низкое парциальное давление кислорода (10⁻⁷ ниже) можно увидеть, что это возможно только при. P_{SO2} при увеличении Cu₂ Происходит циркуляция S→CuS. В системе P_{SO2} 10⁻³ до и P_{O2} 10⁻⁷ высшее больше Cu₂S→Cu₂O → CuO → CuO·CuSO₄ видно, что обороты идут. P_{SO2} 10⁻³ после и P_{O2} 10⁻⁷ в высшей области Cu₂O → Cu₂SO₄ и CuS→CuSO₄ видны ходовые возможности поворотов.

Анализ системы Cu-Fe-S показал, что продуктами распада халькопирита могут быть халькоцит, троилит и элементная сера в рисунке 16. О том, что при снижении давления серы в газовой фазе халькопирит

разлагается на борнит и троилит, можно проследить на рисунке 15, таблицах 2 и 3.

При термической обработке халькопирита без участия кислорода реакцию его разложения можно записать следующим образом:

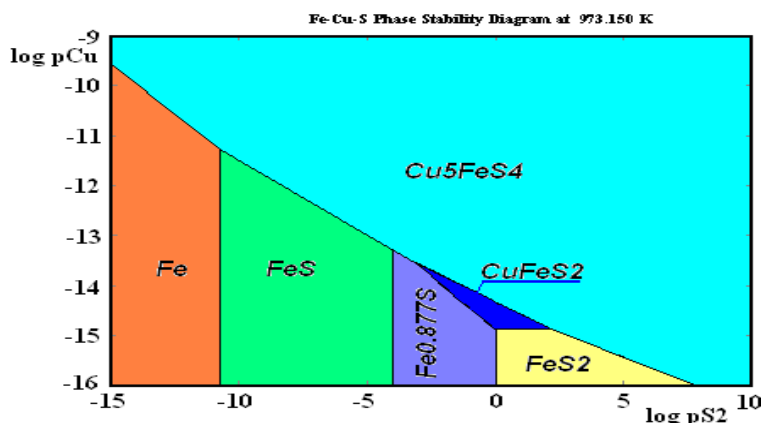
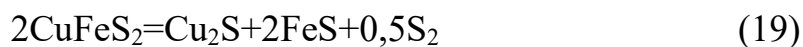


Рисунок 15 – диаграмма парциального давления системы Cu-Fe-S

Из этой реакции становится ясно, что при распаде хальпирита образуются соединения меди и железа с низким содержанием серы.

Сжигание смешанных руд целесообразно проводить в основном в пределах 500–950 К. Для проведения термодинамического анализа рассчитывались термодинамические показатели реакции обжига халькопирита с дефицитом кислорода в пределах 673,15–1273,15 К. результаты приведены в таблице 1.

Приведенные значения в таблице показывают, что реакция является эндотермической в интервале 673,15–1273,15 К и что по мере повышения температуры разложение халькопирита происходит легче, т. е. значение ΔG уменьшилось с 499,542 Дж до 265,572 Дж.

Таблица 3 – термодинамические показатели распада халькопирита при дефиците кислорода

Т, К	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К	ΔG , кДж/моль	К	lg К
673,15	980,17	713,994	499,542	$1,713 \cdot 10^{-39}$	-38,77
773,15	964,22	692,204	429,040	$1,026 \cdot 10^{-29}$	-28,99
873,15	790,73	483,110	368,906	$8,493 \cdot 10^{-23}$	-22,07
973,15	658,83	339,589	328,359	$2,364 \cdot 10^{-18}$	-17,63
1073,15	565,96	248,753	299,016	$2,783 \cdot 10^{-15}$	-14,56
1173,15	473,17	166,085	278,336	$4,037 \cdot 10^{-13}$	-12,39
1273,15	380,46	90,242	265,572	$1,268 \cdot 10^{-11}$	-10,89

Реакция процесса разложения при термообработке халькопирита в атмосфере, где кислорода в газовой фазе не хватает, записывается следующим образом: $2\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + \text{SO}_2$. Диссоциация халькопирита по реакции происходит с образованием пирротина и ковеллина, а расчетные значения энергий Гиббса в широком интервале температур по программе приведены в таблице 2.

Таблица 3 – термодинамические показатели распада халькопирита в присутствии кислорода

Т, К	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К	ΔG° , кДж/моль	К	lg К
673,15	–181,29	76,505	–232,79	$1.163 \cdot 10^{18}$	18,066
773,15	–182,45	74,95	–240,4	$1.749 \cdot 10^{16}$	16,243
873,15	–206,26	46,262	–246,66	$5.715 \cdot 10^{14}$	14,757
973,15	–224,11	26,837	–250,23	$2.706 \cdot 10^{13}$	13,432
1073,15	–236,17	15,036	–252,31	$1.914 \cdot 10^{12}$	12,282
1173,15	–247,83	4,649	–253,28	$1.898 \cdot 10^{11}$	11,278
1273,15	–258,89	–4,402	–253,28	$2.469 \cdot 10^{10}$	10,393

Расчетные значения показывают, что в присутствии кислорода в пределах 673,15–1273,15 К реакция распада халькопирита протекает спонтанно, и по мере увеличения температуры с 673,15 К до 1273,15 К значения ΔG° увеличивались с –232,79 кДж/моль до –253,28 кДж/моль, т. е. увеличивалась проходимость реакции.

Таким образом, на основе термодинамического анализа можно сделать следующий вывод:

- при повышении температуры и P_{SO_2} снижении Cu–S–O, Fe–S–O и Cu–Fe–S сульфиды железа и меди стабильны;
- при повышении и P_{SO_2} понижении температуры. При дефиците кислорода при термическом разложении халькопирита образуются борнит и пирротин;
- при термической обработке в присутствии кислорода халькопирит распадается с образованием пирротина и ковеллина.

2.4 Выщелачивание

2.4.1 Безокислительное выщелачивание

Сравнительные эксперименты по выщелачиванию меди проводились с растворами серной кислотой и сульфатом аммония.

Процессы выщелачивания халькопирита с растворами серной кислоты проводились в следующих условиях – масса пробы – 50 г, концентрация серной кислоты – 10, 30, 50, 70, 90, 110 г/дм³, продолжительность - 4 часа, температура – 20 °С, соотношение Т:Ж=1:2.

Полученные результаты по выщелачиванию меди из проб с растворами и серной кислоты приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты выщелачивания смешанной медной руды раствором серной кислоты

C _{H2SO4} , г/л	m, Cu	E _{Cu} , %	m, Fe	E _{Fe} , %
10	0,06468	15,4	0,1848	11,2
20	0,09408	22,4	0,2442	14,8
30	0,12894	30,7	0,3036	18,4
40	0,1533	36,5	0,3168	19,2
50	0,1743	41,5	0,3729	22,6
70	0,1743	41,5	0,3729	22,6
90	0,1743	41,5	0,3729	22,6
110	0,1743	41,5	0,3729	22,6

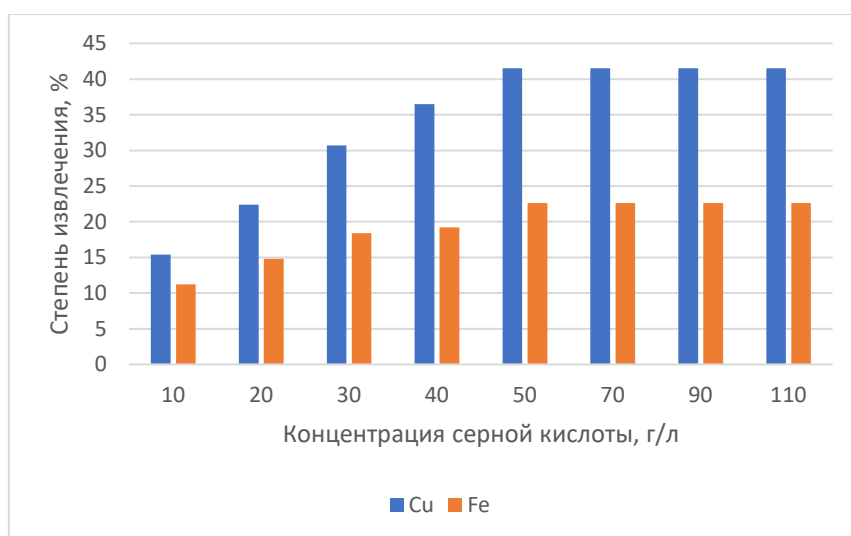


Рисунок 16 – Зависимость извлечения меди от концентрации серной кислоты

Как показали проведенные опыты по выщелачиванию меди из исследуемых проб с раствором серной кислоты концентрации с 10 г/л до 110 г/л, с увеличением концентрации привели к увеличению извлечения меди от 15,4 до 44,6 %.

К сожалению, степень извлечения меди при таких условиях невысокое и достигает всего 50 % и для повышения степени извлечения меди из руд было решено провести выщелачивание при предварительном обжиге.

2.4.2 Обжиг и выщелачивание

Выщелачивание необожжённых руд серной кислотой концентрацией 50 г/л не дали желаемого результата, так как значительная часть меди, содержащиеся в сульфидных минералах не растворились. Для повышения степени извлечения меди из смешанных медных руд применяются различные способы активации, одним из которых является предварительный обжиг в окислительных условиях.

Нами для проведения процесса обжига были проведены эксперименты по термической обработке проб руд в трубчатых печах в интервале температур 600–800 С.

Далее были проведены опыты по выщелачиванию обожженных руд в условиях

Результаты выщелачивания смешанной медной руды после обжига раствором серной кислоты приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты выщелачивания смешанной медной руды после обжига раствором серной кислоты

CH ₂ SO ₄ , г/л	m, Cu	ECu, %	m, Fe	E Fe, %
600	0,266952	63,56	0,30459	18,46
650	0,29589	70,45	0,35937	21,78
700	0,306768	73,04	0,46728	28,32
750	0,323904	77,12	0,482625	29,25
800	0,323946	77,13	0,48279	29,26

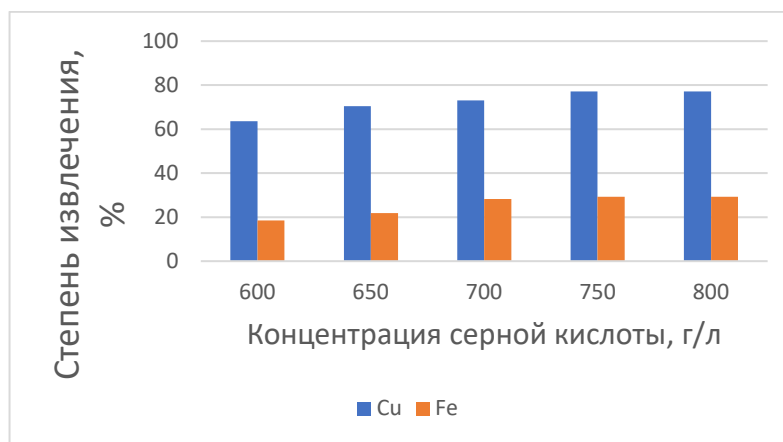


Рисунок 17 – Зависимость извлечения меди и железа из обожжённых руд после обжига от температуры обжига

Пробы медной руды после обжига показали значительный прирост степени извлечения, при увеличении температуры обжига от 600 С до 750 С извлечение меди повысилось от 63,56 % до 77,13 % дальнейшее увеличение температуры от 750 С и выше не дали положительного результата, степень извлечения меди не изменилось и было равно 77,13 %.

К сожалению, процесс обжига является достаточно энергозатратным, поэтому было решено искать менее требовательный и в то же время дешевый способ предварительного обжига.

Дальнейшие эксперименты были проведены с использованием обработки микроволновыми частотами.

2.4.3. Микроволновая обработка и выщелачивание

Обжиг в микроволновой печи различных золото-, медьсодержащих руд с целью повышения извлечения металлов из труднообогатимых смешанных руд в настоящее время привлекает внимание множества исследователей.

Как показали наши физико-химические исследования проб смешанных руд содержание сульфидных минералов меди составляет 49 %. Поэтому нами было изучено поведение смешанной руды при микроволновой обработке.

Обработка смешанной руды проводилась в микроволновой печи в течение 1 часа при температуре 100 С по методике приведенной в разделе 2.1.2. Далее были проведены эксперименты по выщелачиванию в условиях: масса пробы – 50 г, концентрация серной кислоты – 50 г/дм³, продолжительность - 4 часа, температура – 20 °С, соотношение Т:Ж=1:2.

Результаты выщелачивания обработанных проб халькопирита приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты выщелачивания смешанной медной руды после микроволновой обработки раствором серной кислоты

CH ₂ SO ₄ , г/л	m, Cu	ECu,%	m, Fe	E Fe,%
10	0,0814968	19,404	0,232848	14,112
20	0,1185408	28,224	0,307692	18,648
30	0,1624644	38,682	0,382536	23,184
40	0,193158	45,99	0,399168	24,192
50	0,219618	52,29	0,469854	28,476
70	0,219618	52,29	0,469854	28,476
90	0,219618	52,29	0,469854	28,476
110	0,219618	52,29	0,469854	28,476

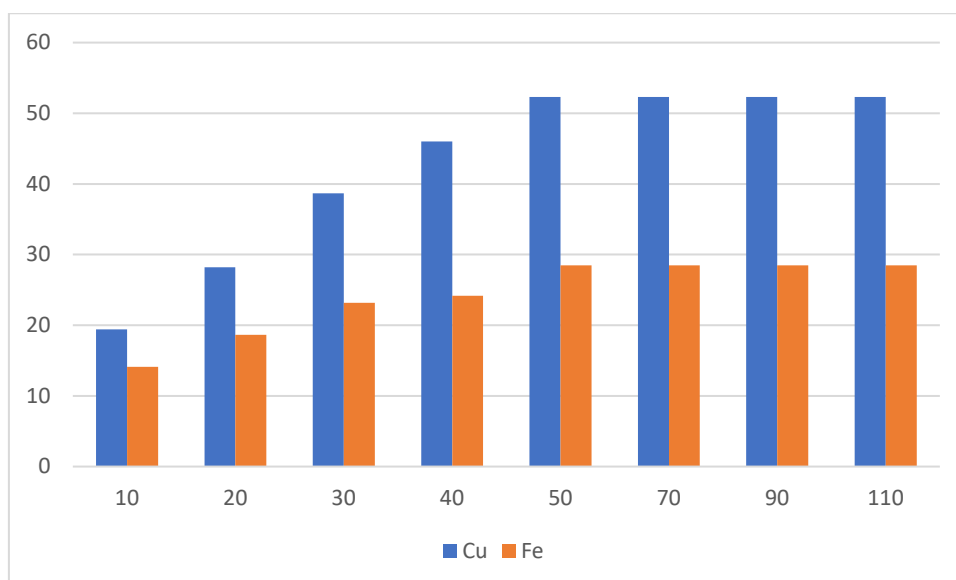


Рисунок 18 – Зависимость извлечения меди и железа от концентрации серной кислоты из проб после микроволновой обработки

Как показывают результаты экспериментов по выщелачиванию проб медной руды после обработки в микроволновой печи показали значительный прирост степени извлечение меди при всех концентрациях серной кислоты и составляют 26 % по сравнению с результатами выщелачивания проб без предварительного обжига. Максимальное извлечение меди наблюдается из проб, обработанных микроволнами, достигает 52,29 % при концентрации серной кислоты 50 г/л.

Лучшие результаты были получены при выщелачивании проб с предварительным окислительным обжигом. Максимальное извлечение меди из такой руды составляет 77,13 % при концентрации серной кислоты 50 г/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения исследований решены все поставленные задачи в магистерской диссертации:

- выполнен анализ патентный поиск и анализ литературных данных о технологиях переработки медьсодержащего сырья;
- методами физико-химического анализа установлен состав рудного сырья, в качестве которого выбрана смешанная медьсодержащая руда Актогайского месторождения;
- исходя из состава выбранного в качестве объекта медьсодержащего сырья, выполнено термодинамическое обоснование процесса выщелачивания меди из с использованием в качестве растворителя серной кислоты;
- изучено влияние окислительного обжига и обработки микроволнами на выщелачивание смешанной медной руды;

Таким образом, достигнута цель магистерской работы – детальное исследование влияния предварительной обработки микроволновым обжигом на выщелачиваемость минералов, эффективную поверхность выщелачивания и пассивирующий слой на поверхности халькопирита, чтобы выявить механизм модификации с помощью микроволн.

В соответствии с выполненным анализом литературных данных и полученными в ходе выполнения магистерской работы результатами сделаны следующие выводы:

- гидрометаллургическая технология переработки медных руд и концентратов включает следующие основные стадии: подготовку сырья к выщелачиванию, процесс выщелачивание, экстракция основного металла – меди, примесей;
- выполнен физико-химический анализ руды месторождения Актогай, установлено, что медь в руде представлена сульфидными (халькопирит – CuFeS_2 , халькозин Cu_2S) и окисленными минералами (малахит – $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, куприт Cu_2O , азурит – $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$);
- основные компоненты пустой породы – минералы железа, алюминия и кремния, марганца;
- термодинамическим анализом установлено, что выщелачивание соединений меди следует проводить в кислой области pH и в присутствии окислителя.

В ходе технологических экспериментов установлено:

- в качестве реагента для выщелачивания может быть использован раствор серной кислоты с концентрацией не менее 20 г/л; крупность зерен руды – около 1 мм; температура выщелачивания – не менее 60 °С; соотношение твердой и жидкой фаз не менее 2:1;
- при выщелачивании в оптимальных условиях благородные металлы не выщелачиваются;
- обжиг смешанной медной руды микроволнами не дал положительных результатов по сравнению с традиционным окислительным обжигом, но

сократилось время и температура обжига.

Полученные результаты могут быть использованы при гидрометаллургической переработке смешанных руд цветных металлов и могут дать более положительные результаты.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Watling, H. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 2. Review of acidic chloride process options. *Hydrometallurgy* 2014, 146, 96–110.
- 2 Torres, C.; Taboada, M.; Graber, T.; Herreros, O.; Ghorbani, Y.; Watling, H. The effect of seawater-based media on copper dissolution from low-grade copper ore. *Miner. Eng.* 2015, 71, 139–145.
- 3 Watling, H. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate–chloride and sulfate–nitrate process options. *Hydrometallurgy* 2013, 140, 163–180.
- 4 Li, Y.; Kawashima, N.; Li, J.; Chandra, A.; Gerson, A. A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2013, 197, 1–32.
- 5 Yoo, K.; Kim, S.-K.; Lee, J.-C.; Ito, M.; Tsunekawa, M.; Hiroyoshi, N. Effect of chloride ions on leaching rate of chalcopyrite. *Miner. Eng.* 2010, 23, 471–477.
- 6 Winand, R. Chloride hydrometallurgy. *Hydrometallurgy* 1991, 27, 285–316.
- 7 Dhawan, N.; Safarzadeh, M.S.; Miller, J.D.; Moats, M.S.; Rajamani, R.K. Crushed ore agglomeration and its control for heap leach operations. *Miner. Eng.* 2013, 41, 53–70.
- 8 Aroca, F.B.; Jacob, A.J. CuproChlor®, a Hydrometallurgical Technology for Mineral Sulphides Leaching. In *Proceedings of the 4th International Seminar on Process Hydrometallurgy*, Santiago, Chile, 11–13 July 2012; Casas, S.J.C., Ciminelli, V., Montes-Atenas, G., Stubina, N., Eds.; Gecamin Ltd.: Santiago, Chile, 2012; pp. 96–180.
- 9 Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. *Металлургия редких металлов*. М.:Металлургия, 1991, 432 с.
- 10 Ванюков А.В., Уткин Н.И. *Комплексная переработка медного и никелевого сырья*. - М.: Металлургия, 1988.- 432 с
- 11 Медведев А.С., Богатырева Е.В. *Теория гидрометаллургических процессов. Теория и практика гидрометаллургических процессов, лежащих в основе производства цветных и редких металлов Учебное пособие*. М.:Изд. Дом МИСиС, 2007.
- 12 Москвитин В.И., Николаев И.В., Фомин Б.А. *Металлургия легких металлов*. – М.:Интермет Инжиниринг, 2005, 416 с.
- 13 Уткин, Н. И. *Производство цветных металлов / Н.И.Уткин*. - 2-е изд. - М.:Интермет Инжиниринг, 2004. - 442 с.
- 14 Джоунс Д.Л. Способ извлечения меди из сернистой медной руды или концентрата. Патент РФ №2137856, С22В 15/00, 20.12.1994.
- 15 Керфут Д.Д. Способ выделения, экстракции и извлечения никеля, кобальта и меди из сульфидного концентрата, стимулируемого хлором, путем окислительного выщелачивания серной кислотой под давлением. Патент РФ №2221881, С22В 3/08, по заявке №2002113102 от 26.02.2001.

16 Шо Раймонд Уолтер. Извлечение меди из халькопирита. Заявка №2004116335, С22В 3/04, 29.10.2002.

17 Генералов В.А. Разработка и обоснование технологии комплексной переработки труднообогатимых руд, содержащих оксиды меди и никеля. Автр. докт. дис. М., 1996 г.

18 Киселев К.В. Теоретические и технологические основы гидрометаллургической переработки медных руд Удоканского месторождения. Автр. канд дис. Новокузнецк, 2005 г.

19 Подчайнова В.Н. Медь. – Свердловск: Металургиздат, 1991. – 24 с.
12Муканов Д. Metallургия Казахстана: состояние, инновационный потенциал, тренд развития. - Алматы, 2005. – Т. 5. - 290 с.

20 Техногенное минеральное сырье рудных месторождений Казахстана // Справочник. – Алматы, 1995. – 231 с.

21 Кириченко Г.Г., Васильева М.В. Переработка бедных окисленных и забалансовых медных руд за рубежом // Цветная металлургия. – 1998. – №10. – С. 42-45.

22 Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние, проблемы, решения / под.ред. А.А. Жарменова. – Алматы: ТОО Полиграфсервис, 2008. – Т.5. - 426 с.

23 Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. Теория и практика использования методов геотехнологии для переработки забалансовых и неконденционных медных руд // Комплексное использование минерального сырья. - 1999. - №4. - С. 93-98.

24 Халезов Б.Д., Неживых В.А., Тверяков А.Ю. Кучное выщелачивание отвалов горных пород медных рудников как способ обезвреживания экологически опасных объектов // Известия вузов. Горный журнал. – 1997. – №11–12. – С.198-206.

25 Крейн Ф. Экстракция в гидрометаллургии меди: Развитие и современное состояние // Комплексное использование минерального сырья. - 2004. - № 2. - С. 36-55.

26 Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Физико-химические свойства выщелачивания халькопирита // Комплексное использование минерального сырья. – 1993. – № 5. – С. 10-13.

27 Синявер Б.В., Цейдлер А.А. Гидрометаллургия меди (зарубежный опыт).- М.: Цветметинформация, 1971. –112 с.

28 Медведев Б.А., Хамхаш А. // Исследования по гидрометаллургической технологии переработки сульфидных медных концентратов // Технология металлов. - 2007. - №3. - С. 2-7.

29 Халезов Б.Д., Неживых В.А. Кучное выщелачивание меди на Кальмакырском руднике АГМК // Горный информационно-аналитический бюллетень. – М.: МГГУ, 2004. - № 9. – С. 245-250.

30 Каплунов Д.Р., Юков В.А. // Горнотехнические системы комбинированной геотехнологии с нетрадиционными способами добычи //

31 Горный журнал. – 2008. - № 4. – С. 66-72.

- 32 Томина В.Н. и др. Кучное выщелачивание меди из руды месторождения «Волковское» // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2010. – № 4. – С. 3 - 6.
- 33 Каравайко Г. И. И др. Биогетехнология металлов. Практическое руководство. – М.: Центр международных проектов ГКНТ. – 1989. – 375 с.
- 34 Гиганов Г.П., Яринова. Т.И. Использование экстракции в гидрометаллургии меди за рубежом // Цветная металлургия. – 1998. – №6. – С. 45-47.
- 35 Набойченко Б.Б., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. - М.: Металлургия, 1974.- 272 с.
- 36 Набойченко С.С. и др. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. - Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2002. - 940 с.
- 37 Масленицкий И.Н., Соболев С.И. Автоклавные процессы в цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1969. - 349 с.
- 38 Абрамов А.А. Технология обогащения окисленных и смешанных руд цветных металлов. – М.: Недра, 1986.- С. 256 с.
- 39 Набойченко С.С., Доржпурэв М. Автоклавное сернокислотное выщелачивание халькозинового концентрата месторождения Эрденет // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1982. - № 6. - С. 29-31.
- 40 Набойченко С.С., Цогтхангай Д. Гидротермальная переработка халькозинового концентрата с использованием автоклавного окислительного выщелачивания // Изв. вузов. Цветная металлургия. -1983. -№ 1. - С. 55-58.
- 41 Пат. 2384633 (13) С1 РФ. Способ переработки упорного медного сырья, содержащего благородные металлы / Птицын А.М. и др.; опубл.3620.03.10.
- 42 Масленицкий И.Н., Доливо-Добровольский В.В., Доброхотов Г.Н. др. // Автоклавные процессы в цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1969. - № 5 . - С. 325.
- 43 Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Наука, 2003. - 463 с.
- 44 Головкин Э.А., Розенталь А.К. и др. Химическое и бактериальное выщелачивание медно-никелевых руд. - Ленинград: Наука, 1978. - 199 с.
- 45 Zhong S, Li YB. An improved understanding of chalcopryite leaching kinetics and mechanisms in the presence of NaCl. J Mater Res Technol 2019.
- 46 Mikhlin YL, Tomashevich YV, Asanov IP, Okotrub AV, Varnek VA, Vyalikh DV. Spectroscopic and electrochemical characterization of the surface layers of chalcopryite(CuFeS_2) reacted in acidic solutions. Appl Surf Sci 2004;225(1e4):395e409.
- 47 Toro N, Perez K, Saldaa M, Jeldres RI, Canovas M. Dissolution of pure chalcopryite with manganese nodules and waste water. J Mater Res Technol 2020;9:798e805. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.020>.
- 48 Huang BQ, Tang YJ, Zeng ZX, Xu ZL. Microwave heating assistant preparation of high permselectivity polypiperazine-amide nanofiltration membrane

during the interfacial polymerization process with low monomer concentration e ScienceDirect. J Membr Sci 2020.

49 Crisostomo G, Jesu' s CDP, Cifuentes L. Speciation of the Fe(II)-Fe(III)-H₂SO₄-H₂O system at 25 and 50 degrees C. Hydrometallurgy 2005.

50 Xian YJ, Wen SM, Deng JS, Liu J, Nie Q. Leaching chalcopyrite with sodium chlorate in hydrochloric acid solution. Canadian Metal Quart 2013.

51 Dreisinger D, Abed N. A fundamental study of the reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron part I: kinetic analysis. Hydrometallurgy 2002.

52 Ikiz D, Gu' lfen M, Aydın AO. Dissolution kinetics of primary chalcopyrite ore in hypochlorite solution. Miner Eng 2006.

53 Ghahremaninezhad A, Dixon DG, Asselin E. Electrochemical and XPS analysis of chalcopyrite (CuFeS₂) dissolution in sulfuric acid solution. Electrochim Acta 2013.

Приложение А

УДК 669.334(043)

С. Тойлыбеков, К.К. Мамырбаева

Научный руководитель – К.К. Мамырбаева, ассистент-профессор, Ph.D Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева,

Казахстан, г. Алматы
agybaysultan@gmail.com

МЫСТЫҢ НЕГІЗГІ СУЛЬФИДТІ МИНЕРАЛЫ – ХАЛЬКОПИРИТТІ ТЕРМИЯЛЫҚ ӨНДЕУГЕ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ТАЛДАУ

***Андатпа.** Кәзіргі кезде мыстың кедей кендері негізінен гидрометаллургиялық технологиясымен өңделеді. Дегенмен, гидрометаллургиялық өңдеуге түсетін қазақстандық кедей кендер құрамының күрделі, аралас минералды болуымен ерекшеленеді. Аралас мыс кендерін өңдеу әр елде кен құрамына, климаттық жағдайларға, технологиялық мүмкіншіліктерге байланысты әр түрлі әдіспен жүргізіледі. Сондықтан әр жағдайда аралас кеннің құрамы мен орналасуына байланысты тиімді технологияны әзірлеу, сол бағытта теориялық зерттеулер жүргізу өзекті мәселе болып табылады.*

Зерттеу жұмысында аралас мыс кендерінің негізгі құрам бөлігі болып табылатын маңызды минерал - халькопириттің оттегінің тапшылығында және оттегінің қатысында халькопириттің термиялық ыдырауына термодинамикалық талдау жүргізілген.

Халькопириттің термиялық ыдырау реакцияларына термодинамикалық талдау 673,15-1273,15 К температуралық аралығында жүргізілген.

Оттегінің қатысында халькопириттің ыдырауы пирротин мен ковеллиннің түзілуімен жүреді және термодинамикалық жағынан тиімді болып табылады.

Түйінді сөздер: аралас кен, халькопирит, гидрометаллургия, термиялық өңдеу, термодинамикалық талдау

Мақала мәтіні:

Қазақстан Республикасындағы мыс кендерінің басым көпшілігі құрамы жағынан кедей аралас мыс кендеріне жатады. Мұндай кедей аралас кендерді өңдеу үшін пирометаллургиялық технология тиімді болмағандықтан оларды гидрометаллургиялық технологиямен (негізінен SE-EW технологиясымен) өңдейді. Мыс өндірісіндегі SE-EW технологиясы «үймелі шаймалау-сұйықтық экстракция және электролиз» сатыларынан тұрады[1].

Дегенмен әр кен орнының ерекшеліктеріне сәйкес гидрометаллургиялық өндеудің тиімді технологиясын әзірлеу өзекті мәселе болып табылады.

Шет елдегі зерттеулер көрсеткендей, кедей аралас кендерді өңдеу үшін бактериялық үймелі шаймалау тиімді. Бұл технология бойынша еріткіш ретінде күкірт қышқылы мен арнайы бактериялар қолданылады. Бірақ мұндай технология еліміздің климаттық жағдайына байланысты кең қолданыс тапқан жоқ.

Әлемдік практика бойынша қиын байытылатын кендерді гидрометаллургиялық өңдеу үшін агитациялық шаймалау жүргізген тиімді, себебі басқа шаймалау түрлеріне қосымша құрал – жабдықтар қажет болып, экономикалық жағынан тиімсіз табылады[2].

Мысқұрамды кедей кендерді шаймалау үшін негізінен күкірт қышқылы тиімді. Кенді шаймалауды тотықтырусыз, күкірт қышқылымен жүргізген кезде аралас кен

құрамындағы тотыққан минералдар оңай ериді, ал мыстың сульфидті минералдары халькопирит, ковеллин және халькозин тек тотықтырғыштың қатысында ғана еріп, мысты бөледі[3]. Осы себептен көптеген зерттеушілер дәстүрлі селективті еріткіштерден - қышқылар мен тұзды ерітінділерден басқа, мысты аралас кендерден бөліп алу кезінде арнайы «активтендіру» әдістерін, соның ішінде механикалық (планеталық диірмендер, ультрадыбыстық енгізу және т.с.с. сияқты энергиямен жабдықталған құрылғыларда ұнтақтау) және химиялық өңдеу (термиялық өңдеу, агломерация) қолданды. Осы зерттеулердің нәтижелері көрсеткендей құрамы күрделі кендерді өңдеу үшін пиро- және гидрометаллургиялық процестердің үйлесімін қолдану басқа әдістерге қарағанда тиімдірек болып табылады.

Зерттеу мақсаты болып қазақстандық аралас мысқұрамды кедей кенінің негізгі сульфидті минералдарын оттегінің қатысында және оттегінің тапшылығымен күйдіру процестеріне термодинамикалық талдау жүргізу болып табылды.

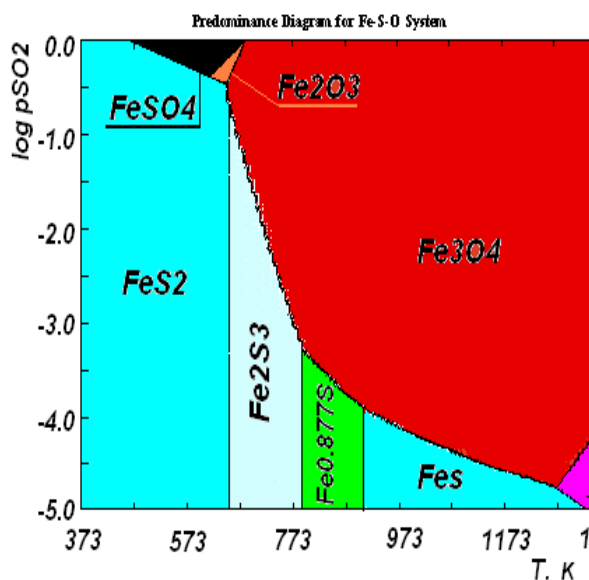
Бастапқы зерттеу объектілері болып Ақтоғай, Бозшакөл кендері алынды. Рентгенографиялық, петрографиялық талдаулар көрсеткендей, олардың құрамындағы негізгі мыстың сульфидтері болып халькопирит, ковеллин, темірдіңкі – пирит және т.б. минералдар табылды.

Осыған байланысты құрамында халькопирит және пирит бар кенді өңдеу технологиясын негіздеу үшін біз алдымен термиялық өңдеу кезінде халькопириттің өзгеру сипаттамасын әр түрлі жағдайда зерттедік. Мыс қосылыстарының ыдырауының термодинамикасы Cu-S-O, Fe-O-S, Cu-Fe-S және Cu-O-Cl жүйелерінің парциалдық қысымдарының сызбаларын тұрғызу арқылы зерттелді.

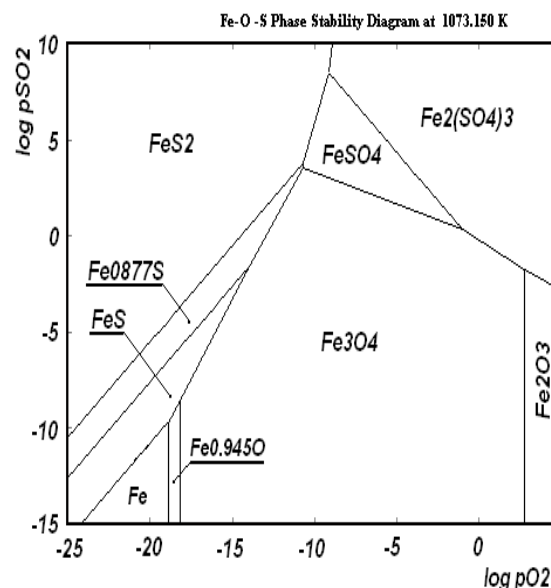
Жүйелердің термодинамикалық талдауы Outokumpu Оу компаниясының термодинамикалық есептеу бағдарламасын қолдану арқылы жүргізілді.

Cu-Fe-O-S жүйесінің термодинамикалық талдауы

Fe-O-S жүйелерін термодинамикалық талдаудың нәтижелері (1, 2-суреттер) температура мен газ фазасының құрамының кең диапазонында конденсацияланған фазада әр түрлі құрамдағы темір сульфидтерінің болуы мүмкіндіктерін көрсетеді.



1 Сурет - Fe-S-O жүйесінің парциалды қысымдарының диаграммасы



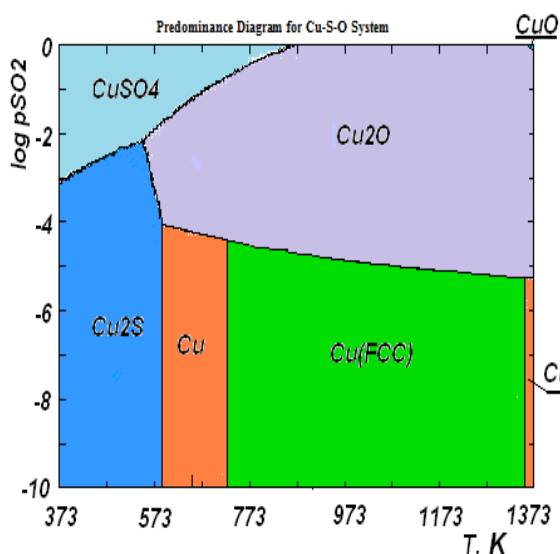
2 Сурет –Fe–S–O жүйесінің парциалды қысымдарының диаграммасы, T - 1073 K

Fe–S–O жүйесінде күкірт (II) оксидінің және оттегінің парциалды қысымдары төмен болған кезде (1 – сур.), темір сульфидтері түзіледі. FeS температурасының жоғарылауы келесі өзгерістерге ұшырайды: $\text{FeS} \rightarrow \text{Fe}_{0,87} \rightarrow \text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 = \text{S} = \text{FeS}$.

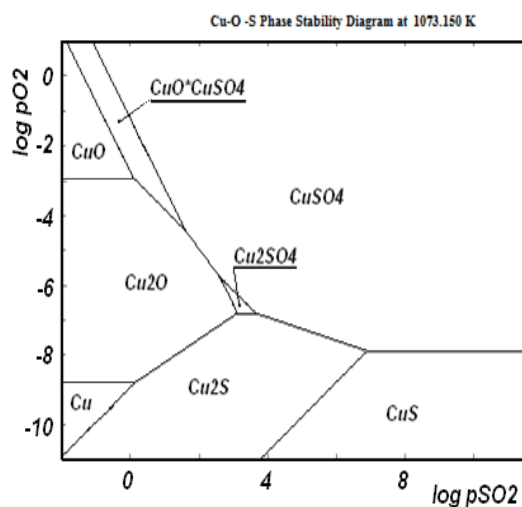
Күкірт (II) оксидінің және оттегінің парциалды қысымдары жоғарылаған сайын (2-сурет) тұрақты темірдің оттекті қосылыстары – $\text{Fe}_{0.945}\text{O}$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 оксидтері мен FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ сульфаттары пайда болуы мүмкін.

Cu-S-O жүйесінде (3 – сурет) газ фазасы құрамының кең аймағында мыс сульфидтері тұрақты болып табылады. Дегенмен, Cu-S-O жүйесінде P_{SO_2} артқан сайын жүйеде мыс сульфаты пайда болып температура артқан сайын ол мыс сульфаты ыдырап мыс оксидінің Cu_2O , одан кейін CuO түзілуіне әкеледі.

4-суретте келтірілген 1073,15 K температурасында тұрғызылған диаграмма бойынша Cu_2S , CuS сульфидтерінің пайда болуы P_{O_2} оттегінің төмен парциалды қысымы (10^{-7} төмен) кезінде ғана мүмкін болатындығын көруге болады. P_{SO_2} ұлғайған кезде $\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS}$ айналымы жүреді. Жүйеде $P_{\text{SO}_2} 10^{-3}$ дейін және $P_{\text{O}_2} 10^{-7}$ жоғары артқан сайын $\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ айналымдарының жүргенін көруге болады. $P_{\text{SO}_2} 10^{-3}$ кейін және $P_{\text{O}_2} 10^{-7}$ жоғары облыста $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{SO}_4$ және $\text{CuS} \rightarrow \text{CuSO}_4$ айналымдарының жүру мүмкіндіктері көрініп тұр.



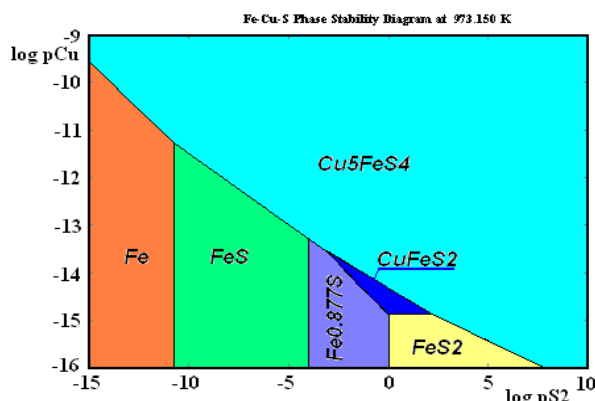
3 Сурет – парциалды қысым $P_{\text{S}_2} = 10^{-2}$ кезіндегі Cu-S-O жүйесінің күй диаграммасы



4 Сурет – Cu-S-O жүйесінің 1073 K температурасындағы парциал қысымдар диаграммасы

Cu-Fe-S жүйесін талдау халькопириттің ыдырау өнімдері халькоцит, троилит және элементтік күкірт болуы мүмкін екендігін (5 – сур.) көрсетеді. Газ фазасындағы күкірт қысымының төмендеуімен халькопирит борнит пен троилитке ыдырайтындығы 5 – суретте, 1 және 2 – кестелерден байқауға болады.

Оттегінің қатысуынсыз халькопиритті термиялық өңдеу кезінде оның ыдырау реакциясын келесідей жазуға болады: $2\text{CuFeS}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + 0,5\text{S}_2$.



5 Сурет – Cu–Fe–S жүйесінің парциал қысым диаграммасы

Осы реакциядан хальпирит ыдыраған кезде күкірті аз мыс және темір қосылыстары түзілетіндігі түсінікті болып тұр.

Аралас кендерді күйдіру негізінен 500-950 К аралығында жүргізген тиімді. Термодинамикалық талдау жүргізу үшін оттегінің тапшылығымен халькопиритті күйдіру реакциясының термодинамикалық көрсеткіштері 673,15-1273,15 К аралығында есептелді, нәтижелер 1-кестеде келтірілген.

Кестедегі есептелген мәндер 1-реакцияның 673,15-1273,15 К аралығында эндотермиялы екендігін және температура жоғарылаған сайын халькопириттің ыдырауы оңайырақ жүретіндігін көрсетеді, яғни ΔG мәні 499,542 Дж бастап 265,572 Дж төмендеді.

1 Кесте – Оттегі тапшылығындағы халькопириттің ыдырауының термодинамикалық көрсеткіштері

T, K	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К	ΔG , кДж/моль	K	lg K
673,15	980,17	713,994	499,542	$1,713 \cdot 10^{-39}$	-38,77
773,15	964,22	692,204	429,040	$1,026 \cdot 10^{-29}$	-28,99
873,15	790,73	483,110	368,906	$8,493 \cdot 10^{-23}$	-22,07
973,15	658,83	339,589	328,359	$2,364 \cdot 10^{-18}$	-17,63
1073,15	565,96	248,753	299,016	$2,783 \cdot 10^{-15}$	-14,56
1173,15	473,17	166,085	278,336	$4,037 \cdot 10^{-13}$	-12,39
1273,15	380,46	90,242	265,572	$1,268 \cdot 10^{-11}$	-10,89

Газ фазасындағы оттегі тапшы болмайтын атмосферада халькопиритті термоөңдеу кезіндегі ыдырау процесінің реакциясы келесідей жазылады: $2\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + \text{SO}_2$. Реакция бойынша халькопириттің диссоциациясы пирротин мен ковеллиннің түзілуімен жүреді және бағдарлама бойынша температуралардың кең аралағындағы есептелген Гиббс энергияларының мәндері 2-кестеде келтірілген.

2 Кесте – Оттегінің қатысуымен халькопириттің ыдырауының термодинамикалық көрсеткіштері

T, K	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К	ΔG° , кДж/моль	K	lg K
673,15	-181,29	76,505	-232,79	$1.163 \cdot 10^{18}$	18,066
773,15	-182,45	74,95	-240,4	$1.749 \cdot 10^{16}$	16,243
873,15	-206,26	46,262	-246,66	$5.715 \cdot 10^{14}$	14,757
973,15	-224,11	26,837	-250,23	$2.706 \cdot 10^{13}$	13,432
1073,15	-236,17	15,036	-252,31	$1.914 \cdot 10^{12}$	12,282
1173,15	-247,83	4,649	-253,28	$1.898 \cdot 10^{11}$	11,278
1273,15	-258,89	-4,402	-253,28	$2.469 \cdot 10^{10}$	10,393

Есептелген мәндер оттегінің қатысында 673,15-1273,15 К аралығында халькопириттің ыдырау реакциясы өздігінен жүреді және температура 673,15 К бастап 1273,15 К жоғарылаған сайын ΔG° мәндері $-232,79$ кДж/моль дан бастап $-253,28$ кДж/моль дейін артты, яғни реакцияның жүру мүмкіндігі артады.

Осылайша, термодинамикалық талдау негізінде келесідей қорытындыны жасауға болады:

- температураның жоғарылауы мен p_{SO_2} -ның төмендеуінде Cu–S–O, Fe–S–O және Cu–Fe–S жүйелерінде темір мен мыс сульфидтері тұрақты болады;
- температураның жоғарылағанда және p_{SO_2} азайғанда оттегінің тапшылығында халькопириттің термиялық ыдырауы кезінде борнит пен пирротин түзіледі;
- оттегінің қатысында термиялық өңдеу кезінде халькопирит пирротин мен ковеллиннің түзілуімен ыдырайды.

Тойлыбеков Султан, Мамырбаева Кульзира Қалдыбековна
Термодинамический анализ термической обработки основного сульфидного минерала меди – халькопирита

Резюме: В настоящее время бедные руды меди в основном обрабатываются по гидрометаллургической технологии. Тем не менее, бедные казахстанские руды, поступающие в гидрометаллургическую переработку, отличаются сложным, смешанным минеральным составом. Переработка смешанных медных руд производится в каждой стране по-разному, в зависимости от состава руды, климатических условий, технологических возможностей. Поэтому в каждом случае актуальным является разработка эффективной технологии, проведение теоретических исследований в том же направлении, в зависимости от состава и расположения смешанных руд.

В статье проведены результаты термодинамического анализа термического разложения в присутствии кислорода и без доступа кислорода важнейшего минерала меди - халькопирита, основного сульфидного минерала, входящий в состав смешанных медных руд.

Термодинамический анализ реакций термического разложения халькопирита проведен в температурном интервале 673,15-1273,15 К.

В присутствии кислорода диссоциация халькопирита происходит с образованием пирротина, ковеллина и является термодинамически более возможным.

Ключевые слова: смешанная руда, халькопирит, гидрометаллургия, термическая обработка, термодинамический анализ.

Toilybekov Sultan, Mamyrbayeva Kulzira Kaldybekovna Thermodynamic analysis of main sulfide mineral of copper – chalcopyrite

Summary: Currently, poor copper ores are mainly processed by hydrometallurgical technology. However, Kazakhstan's poor ores entering hydrometallurgical processing are characterized by a complex, mixed mineral content. Processing of mixed copper ores in different countries is carried out in different ways, depending on the ore composition, climatic conditions, and technological capabilities. Therefore, in each case, it is urgent to develop an effective technology related to the composition and location of mixed ore, and conduct theoretical research in this direction.

The article presents the results of thermodynamic analysis of thermal decomposition of the most important mineral of copper - chalcopyrite, the main sulfide mineral, which is part of mixed copper ores, in the presence of oxygen and in the absence of oxygen. Thermodynamic analysis of

thermal decomposition reactions of chalcopryrite is carried out in the temperature range of 673.15-1273.15 K.

In the presence of oxygen, the dissociation of chalcopryrite occurs with the formation of pyrrhotite, covellite and is thermodynamically more possible.

Keywords: mixed ore, chalcopryrite, hydrometallurgy, heat treatment, thermodynamic analysis.

УДК: 669:001.12/.18