

На правах рукописи

Савинова Юлия Александровна



**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ
РУДНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ
ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА В ПЕЧАХ
КИПЯЩЕГО СЛОЯ**

*Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных
и редких металлов*

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2018

Работа выполнена в обществе с ограниченной ответственностью «Институт Гипроникель»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Цемехман Лев Шлемович

Официальные оппоненты:

Селиванов Евгений Николаевич,
доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией пирометаллургии цветных металлов

Лукашева Мария Валерьевна
кандидат физико-математических наук, ООО «ТЕСКАН», начальник отдела исследований

Ведущая организация – общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский центр «Гидрометаллургия»

Защита диссертации состоится 13 декабря 2018 г. в 16 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.224.03 при Санкт-Петербургском горном университете по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21 линия, дом. 2, ауд. 1171 а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 12 октября 2018 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



Бричкин
Вячеслав Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Выбор оптимального метода переработки сырья зависит от многих факторов (экономического, экологического и производственного характера), в том числе – от состава конкретного сырья. При переработке рудных сульфидных концентратов цветных металлов наибольшее распространение на данный момент получили пирометаллургические автогенные процессы. Вместе с тем, на ряде предприятий (Thompson, Sudbery) применяется технология обжига сырья в печах кипящего слоя (КС) перед подачей материала на электроплавку. Кроме того, обжиг рудного сульфидного сырья находит широкое применения в рамках технологических схем, предполагающих последующую гидрометаллургическую переработку огарка. Так, около 90% мирового производства первичного цинка реализуется по схеме «обжиг концентрата в печах кипящего слоя – сернокислотное выщелачивание огарка». На ряде предприятий, перерабатывающих рудное сульфидное сырье, рассматриваются варианты реконструкции существующих технологических схем, предусматривающие внедрение предварительного обжига материала в печах КС. Так, на АО «Кольская ГМК» в качестве альтернативы действующей технологии (концентрат после брикетирования направляются на рудно-термическую плавку с последующим конвертированием штейна) возможен вариант реконструкции плавильного цеха, предусматривающий переход на обжиг шихты в печах КС.

ТОО «Казгидромедь» (Корпорация «Казахмыс») осуществляет добычу и переработку полиметаллической сульфидной руды Артемьевского месторождения. По существующей технологии руда разделяется на сорта и далее отдельно перерабатывается гидрометаллургическими методами с получением кондиционных медного, свинцового и цинкового концентратов. В качестве одного из возможных вариантов переработки черного концентрата (без предварительного разделения на сорта) возможно направлять его на предварительный обжиг в печах КС с последующим выщелачиванием огарка.

Медные концентраты Удоканского месторождения (ООО «Байкальская Горная Компания») возможно в целях увеличения эффективности последующей гидрометаллургической переработки направлять на предварительный обжиг в печи КС.

Таким образом, исследования в области окислительного обжига сульфидных концентратов в печах КС в настоящее время видятся актуальными и востребованными в производстве.

Цель работы: разработка технологии переработки рудных сульфидных концентратов цветных металлов с применением окислительного обжига в печах КС на основе данных о составе, строении продуктов обжига и зависимости вещественного состава огарков от условий реализации процесса.

Методы исследования.

Экспериментальные исследования процесса обжига сульфидных концентратов реализованы на лабораторных и крупнотоннажно-лабораторных установках ООО «Институт Гипроникель». Исследования состава и строения материалов проводились методами химического анализа, рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РЭМ и РСМА). Термодинамический анализ процесса обжига выполнен с использованием комплекса программ и баз данных FactSage.

Научная новизна:

1. В результате исследования вещественного состава огарков рудных сульфидных концентратов, полученных в широком диапазоне параметров обжига, установлено, что:

- вне зависимости от конкретных условий реализации процесса все продукты обжига представлены одними и теми же структурными составляющими;

- в исследованном диапазоне условий вещественный состав огарков определяется, главным образом, температурой обжига.

2. Термодинамический анализ процесса обжига сульфидного полиметаллического концентрата показал, что полное удаление из огарков шпинелей за счет их сульфатизации не достигается вследствие преимущественного расходования SO_3 на взаимодействие с оксидными составляющими.

3. На основе полученных экспериментальных данных, проведенного термодинамического анализа высказано предположение о протекании процессов окисления сульфидных концентратов в печах КС в условиях, приближающихся к равновесным.

Практическая значимость работы:

Полученные данные легли в основу проведенных технико-экономических расчетов ряда технологических схем переработки медных, медно-никелевых и полиметаллических сульфидных рудных концентратов.

Данные о составе и строении продуктов обжига и зависимости их вещественного состава от условий проведения обжига могут быть использованы в качестве справочного материала при разработке технологических схем переработки широкого круга сульфидных материалов, включающих в себя передел обжига в печах КС.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и результатов подтверждается проведением обжига концентратов на установках, моделирующих работу промышленных печей, использованием современных приборов и методов, соответствием полученных результатов законам физической химии и теории металлургических процессов.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались на заседаниях НТС ПАО «ГМК Норильский никель», НТС КГМК, научных семинарах Лаборатории Пирометаллургии ООО «Институт Гипроникель».

Публикации. Основные результаты диссертации приведены в 5 научных работах, опубликованных в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ.

Личный вклад автора состоит в определении целей и задач исследования; критическом анализе имеющихся литературных источников по вопросам исследования процесса обжига сульфидных концентратов и данных по вещественному составу продуктов обжига; проведении исследований образцов продуктов обжига и кеков от их последующей гидрометаллургической переработки методами растровой микроскопии и рентгеноспектрального

микроанализа (РЭМ и РСМА); подготовке публикаций по теме диссертации.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения, списка литературы из 106 наименований. Общий объем диссертации составляет 154 страницы машинописного текста, содержит 25 таблиц, 42 рисунка.

Автор выражает искреннюю благодарность за помощь на различных этапах выполнения диссертационной работы д.т.н. Ерцевой Л.Н., а также к.т.н. Старых Р.В и к.т.н. Попову В.А. за всестороннюю поддержку и участие в обсуждении результатов работы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, изложена цель, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, и научная новизна работы.

В первой главе диссертации приведен обзор рудной базы медных, медно-никелевых и полиметаллических сульфидных концентратов, а также методов их переработки. Проанализирована мировая промышленная практика переработки сульфидного сырья с применением печей кипящего слоя (КС). Обсуждаются современные взгляды на теорию окисления сульфидов. Проанализированы имеющиеся в литературе данные по составу и строению твердых продуктов окислительного обжига сульфидных концентратов.

Вторая глава диссертации посвящена методике проведения исследований. Приведено описание лабораторной и укрупненно-лабораторной установок, а также методики постановки экспериментов. Обсуждаются методы исследования состава и строения полученных в результате проведения исследований материалов. Отдельно рассмотрены локальные методы исследования – растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Приведены основные метрологические характеристики методов, а также характеристики использованного в рамках настоящей работы оборудования.

В третьей главе представлены результаты исследования процесса окислительного обжига медно-никелевого концентрата в

лабораторном и укрупненно-лабораторном масштабе. Приведены результаты исследования вещественного состава исходного сульфидного концентрата и продуктов его обжига в условиях кипящего слоя (огарков и пылей). Установлено, что вне зависимости от условий реализации процесса, получаемые продукты обжига образованы одними и теми же структурными составляющими: реликтовыми сульфидами, оксидными, сульфатными, окисульфидными и шпинельными составляющими. Кроме того, диагностированы единичные плавные частицы со следами первичного шлако- и штейнообразования. Вместе с тем показано, что соотношение указанных составляющих существенно варьируется в зависимости от условий реализации обжига. Выявлена воспроизводящая зависимость вещественного состава огарков от конкретных параметров обжига. Установлено, что состав и строение огарков в первую очередь определяет температура обжига. Продолжительность процесса в исследованном диапазоне условий не оказывает существенного влияния на вещественный состав огарков.

В четвертой главе изложены результаты исследования процесса обжига медного концентрата в укрупненно-лабораторной печи КС, а также процесса последующего сернокислотного выщелачивания полученных огарков. Приведены результаты исследования вещественного состава исходного медного концентрата, продуктов его обжига в печи КС, а также кеков от их последующей гидрометаллургической переработки. Установлено, что продукты обжига представлены теми же группами составляющих, что и продукты обжига медно-никелевого концентрата. Показано, что основными не растворившимися при выщелачивании медьсодержащими составляющими является шпинели. Исследована зависимость вещественного состава продуктов обжига, а также показателей их последующего выщелачивания от параметров обжига. Подтверждено, что состав и строение огарков (и, как следствие, - показатели их последующей гидрометаллургической переработки) в первую очередь определяет температура обжига.

В пятой главе приведены результаты исследования процесса обжига полиметаллического концентрата в лабораторной печи КС, а также процесса последующего сернокислотного выщелачивания

огарков. Определены основные составляющие продуктов обжига. Подтверждено, что основными не растворившимися при выщелачивании составляющими являются шпинели широкого диапазона составов и реликтовые сульфиды. Исследована зависимость вещественного состава продуктов обжига, а также показателей их выщелачивания от условий проведения обжига. Обоснован выбор двухстадийного обжига полиметаллического концентрата.

В шестой главе проведено обобщение результатов исследования вещественного состава огарков окислительного обжига сульфидных материалов в условиях кипящего слоя. Полученные данные сопоставлены с результатами исследования продуктов частичного окислительного обжига. Изложены результаты термодинамического моделирования процесса обжига полиметаллического концентрата. На основе полученных данных обсуждается возможный химизм окисления сульфидов в условиях кипящего слоя. Высказано обоснованное предположение о протекании процесса окисления сульфидов в печах КС в условиях, приближающихся к равновесным.

В заключении приводится обобщение полученных данных и выводы по результатам выполненных исследований.

ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. В исследованном диапазоне условий вещественный состав огарков окислительного обжига в печах КС сульфидных рудных концентратов определяется, главным образом, температурой обжига.

Первым этапом исследований стало подробное изучение состава и строения исходных рудных сульфидных концентратов.

По данным химического анализа медно-никелевый концентрат имеет следующий состав, %масс.: 2,95 Cu, 7,11 Ni, 32,6 Fe, 21,4 S, 0,67 CaO, 8,89 MgO, 1,32 Al₂O₃, 14,5 SiO₂. По данным исследований материала РЭМ-РСМА рудная часть концентрата образована сульфидными минералами (суммарная объемная доля около 45%об.) и магнетитом (до 2-3%об.), содержащим примесь никеля до 0,3 %масс. Сульфидная часть представлена следующими минералами:

пирротином (16-17%об.), пентландитом (около 14-16%об.), халькопиритом (9-10%об.) и пиритом (не более 4-6%об.).

Медный концентрат Удоканского месторождения (относящегося к месторождениям смешанного типа) выделяет тот факт, что медь в материале представлена помимо сульфидных минералов также в составе сульфатных (окисленных) минералов. Самыми распространенными окисленными минералами являются антлерит и брошантит (суммарная объемная доля 40-45%об.). Также диагностированы: малахит, азурит (1,5-2%об. суммарно), куприт – менее 0,5%об. Основными сульфидными минералами меди являются: халькозин (3-4%об.), борнит (1-2%об.), ковеллин (0,5-1%об.), халькопирит (менее 0,1%об.).

Полиметаллический концентрат по данным химического анализа имеет следующий состав, %масс.: 6,3 Cu, 21,6 Zn, 8,0 Pb, 13,1 Fe, 28,8 S, 0,3 As, 0,2 Sb, 0,4 CaO, 0,9 MgO, 2,1 Al₂O₃, 6,2 SiO₂, 0,6 K₂O, 0,3 BaO. По данным РЭМ и РСМА, суммарная объемная доля сульфидных минералов в концентрате составляет не менее 90%об. Основу сульфидной части концентрата образуют: сфалерит (ZnS) – около 40% об.; пирит (FeS₂) – 18-20% об.; халькопирит (CuFeS₂) – 14-15% об.; галенит (PbS) – 9-10% об.

Процесс обжига обсуждаемых концентратов в условиях кипящего слоя исследован в лабораторном и укрупненно-лабораторном масштабе. Эксперименты проведены в широком диапазоне условий:

- температурный диапазон – от 500⁰С до 950⁰С;
- состав дутья – от воздуха до КВС с содержанием O₂ 25-35%об.);
- продолжительность обжига – от 30 минут до 2 часов.

В лабораторной установке печи КС (рисунок 1) с внутренним объемом реактора 0,72 литра устойчивое кипение обжигаемого материала достигнуто при массе навески концентрата, не превышающей 160 грамм. Необходимая скорость подачи газа для достижения устойчивого состояния псевдооживления составляла порядка 0,6 м/с (что соответствовало расходу дутья 200 нл/час).

Исследование процесса обжига концентратов в укрупненно-лабораторном масштабе проведено на установке производительностью порядка 50 кг/час (рисунок 2). Устойчивое

кипение обжигаемого материала достигнуто при единовременной загрузке концентрата порциями не более 16-20 кг и расходе дутья на уровне 13,5 м³/час.

Вещественный состав всех полученных в результате проведения лабораторных и укрупненно лабораторных испытаний продуктов обжига исследован с применением наиболее информативных локальных методов исследования – растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

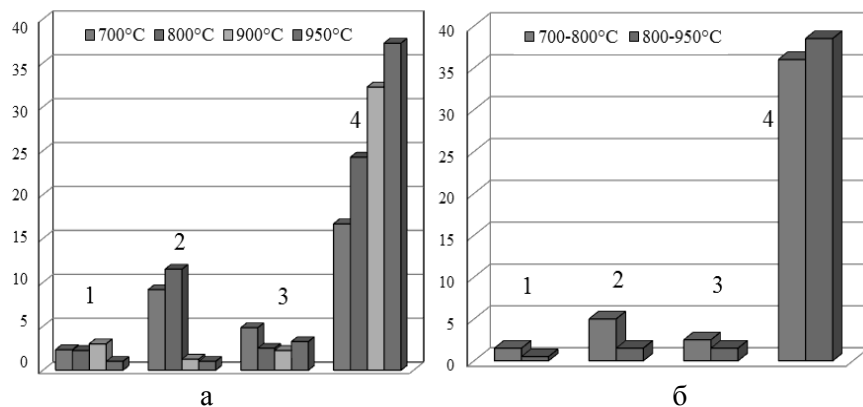
В результате проведенных исследований вещественного состава огарков и пылей было установлено, что вне зависимости от параметров обжига все обсуждаемые материалы представлены: сульфидными, окисульфидными, сульфатными и шпинельными составляющими. Кроме того, в сугубо подчиненном объеме в образцах огарков были обнаружены плавленные не окисленные частицы со следами начала шлако- и штейнообразования. Основные группы составляющих проиллюстрированы на рисунке 3.

Вместе с тем наблюдается устойчивая воспроизводящаяся зависимость соотношения объемных долей основных составляющих от условий проведения обжига. В качестве примера в таблицах 1-2 приведены составы и ориентировочные объемные доли основных составляющих продуктов обжига Cu-Ni концентрата (по результатам лабораторных испытаний).

Таблица 2. – Ориентировочные объемные доли основных составляющих продуктов обжига Cu-Ni концентрата (лабораторные испытания)

№ опыта	Условия		Составляющие, % _{об.}			
	T, °C	t, ч	Сульфиды	Окисульфиды	Сульфаты	Шпинели
1	700	0,5	3-5	6-8	5-7	14-16
2	700	1,0	2-4	8-10	5-6	15-17
3	700	2,0	1-3	10-13	2-4	18-20
4	800	0,5	2-3	10-15	2-4	20-25
5	800	1,0	1-3	8-13	1-3	25-27
6	900	0,5	3-4	1-3	2-4	28-33
7	900	1,0	2-3	до 1	1-2	33-35
8	950	0,5	1-2	1-2	4-5	35-37
9	950	1,0	до 1	до 1	1-3	37-40

Анализируя приведенные в таблицах 1-2 данные, можно отметить следующее. Составы основных составляющих огарков, полученных в рамках одной серии (т.е. в достаточно узком диапазоне температур и широком диапазоне продолжительности обжига) сходны. В тоже время, в зависимости от продолжительности обжига незначительно варьируются объемные доли составляющих. Однако на соотношение объемных долей составляющих заметно большее влияние оказывает изменение температуры процесса. Изменение вещественного состава огарков в зависимости от температуры обжига иллюстрируют диаграммы, представленные ниже (рисунок 4):



1 – сульфиды, 2 – оксисульфиды, 3 – сульфаты, 4 – шпинели

Рисунок 4 – Ориентировочные объемные доли основных составляющих огарков от обжига Cu-Ni концентрата по результатам лабораторных (а) и укрупненно-лабораторных (б) испытаний

При переходе от лабораторных экспериментов к укрупненно-лабораторным испытаниям определяющее влияние температуры обжига на вещественный состав огарков подтверждено (см. таблицу 3). Продолжительность процесса в укрупненно-лабораторном масштабе не варьировалась (70 минут).

Таблица 3. – Ориентировочные объемные доли основных составляющих продуктов обжига Cu-Ni концентрата (укрупненно-лабораторные испытания).

Т, °С	Составляющие, %об.			
	Сульфиды	Окисульфиды	Сульфаты	Шпинели
700-800	1-2	4-6	2-3	35-37
800-950	<1	1-2	1-2	37-40
800-950	5-8	10-13	<1	28-30

При исследовании в крупномасштабном масштабе медного концентрата определяющее влияние температуры на вещественный состав огарков также было отмечено. Высказанное утверждение наглядно иллюстрируют результаты исследования вещественного состава продуктов обжига (см. ниже таблицу 4).

Таблица 4. – Ориентировочные объемные доли основных составляющих продуктов обжига Cu концентрата (укрупненно-лабораторные испытания)

Материал	Условия обжига	Основные составляющие, %об.			
		сульфаты	сульфиды	ферриты	оксиды
Огарок	I, 500°С,	18-20	3-4	1-2	5-6
Пыль	воздух	18-20	4-6	<1	4-5
Огарок	I, 600°С,	14-16	1-2	4-5	10-12
Пыль	воздух	16-18	2-3	2-3	8-10
Огарок	I, 650°С,	14-16	<1	4-6	10-12
Пыль	воздух	16-18	2-3	1-2	8-10
Огарок	II, 900°С, 25% КВС	<1	<1	8-10	7-9
Огарок	II, 900°С, 35% КВС	<1	<1	10-12	5-7

I – сульфатизирующий обжиг, II – «мертвый» обжиг

Исследования зависимости вещественного состава продуктов обжига от параметров процесса также проводилось на примере

полиметаллического концентрата. Условия проведения лабораторных испытаний приведены в таблице 5.

Результаты исследования продуктов обжига полиметаллического концентрата приведены на рисунке 5. Диаграмма наглядно иллюстрирует те же закономерности изменения вещественного состава огарков, что и установленные при исследовании медного и медно никелевого концентрата:

с увеличением температуры проведения обжига, равно как и с увеличением содержания кислорода в дутье, наблюдается рост содержания в продуктах глубоко окисленных составляющих (оксидов и ферритов) на фоне снижения объемной доли сульфидных и сульфатных составляющих. Единственным параметром, не оказавшим в исследованном диапазоне условий существенного влияния на состав и строение получаемых продуктов, оказалась продолжительность обжига.

Основываясь на вышеперечисленных фактах (воспроизводимости групп составляющих и общих закономерностях изменения вещественного состава в зависимости от параметров обжига), можно предположить следующее:

процессы, протекающие в ходе окислительного обжига в кипящем слое, протекают в условиях, приближающихся к равновесным.

По всей видимости, указанная картина обуславливается следующими особенностями обжига материала в кипящем слое:

- на передел поступает сырье низкой крупности;
- обжиг материала в условиях кипящего слоя обеспечивает интенсивное перемешивание материала и подаваемого дутья, что позволяет создать в печном пространстве однородные температурные и атмосферные условия.

Тем не менее, очевидно, что говорить о полной равновесности обсуждаемых процессов не корректно. В частности, в продуктах обжига диагностированы расплавленные составляющие, присутствие которых однозначно указывает на существование в пространстве печи локальных зон перегрева (что позволяет констатировать некоторую неоднородность температурного поля).

Для дальнейшей проверки предположения о том, что в кипящем слое окисление сульфидов протекает в условиях, приближающихся к равновесным, необходимо сравнить диагностированный вещественный состав с таковым по данным термодинамического расчета (т.е. с вещественным составом, прогнозируемом в случае протекания процесса в равновесных условиях без кинетических ограничений). Термодинамический расчет с использованием комплекса программ и баз данных FactSage, произведен применительно к сульфидной части наиболее сложного по вещественному составу полиметаллического концентрата. Нерудная часть концентратов в процессе обжига практически не претерпевает изменений (за исключением единичных случаев шлако- и штейнообразования в плавленных структурах).

Были проанализированы процессы окисления основных сульфидных минералов (пирита, пирротина, халькопирита, галенита и сфалерита) и процесс обжига концентрата в целом (с учетом возможности взаимодействия промежуточных продуктов между собой). Указанные расчеты проведены как в режиме закрытой системы, так и в режиме открытой системы. В качестве примера на рисунке 6 приведены результаты расчета в режиме открытой системы взаимодействия первичных продуктов обжига с серным ангидридом (на примере продуктов окисления халькопирита).

Результаты расчета прогнозируют присутствие в системе тех же компонентов, что и были обнаружены в реальных продуктах обжига посредством исследования огарков методами РЭМ-РСМА. Так, термодинамический анализ в условиях открытой системы (т.е. в условиях, наиболее приближенных к реальному процессу) подтверждает возможность присутствия в конечной системе оксидов цветных металлов и железа, сульфатных и шпинельных составляющих. Учитывая, что термодинамический расчет априори не учитывает возможность кинетических ограничений и считает процесс равновесным, совпадение вещественного состава по данным термодинамического моделирования с таковым в продуктах реального обжига подтверждает корректность высказанного ранее

предположения о том, что обжиг в кипящем слое протекает в условиях приближающихся к равновесным

Кроме того, по результатам термодинамического анализа можно сделать следующие интересные выводы касательно возможного химизма процесса обжига:

- содержащийся в дутье кислород преимущественно расходуется на окисление сульфидных минералов с образованием диоксида серы и низших сульфидов. При росте расхода кислорода низшие сульфиды окисляются с образованием оксидов и шпинелей. Показано, что первичное сульфатообразование (т.е. в результате прямого окисления сульфидов) в рассматриваемом диапазоне условий обжига не реализуется;

- образование шпинельных составляющих обуславливается прямым окислением сульфидов и вторичным взаимодействием оксидных продуктов обжига между собой;

- появление в газовой фазе SO_3 возможно только при практически полном окислении сульфидов.

- разложение шпинельных составляющих реализуется за счет взаимодействия последних с SO_3 с образованием сульфатных составляющих. Однако полное удаление из продуктов обжига шпинелей за счет их сульфатизации невозможно, вследствие преимущественного расходования серного ангидрида на взаимодействие с оксидными составляющими (вторичное сульфатообразование).

2. Показатели гидрометаллургической переработки продуктов обжига рудных сульфидных концентратов, в первую очередь, определяются их вещественным составом.

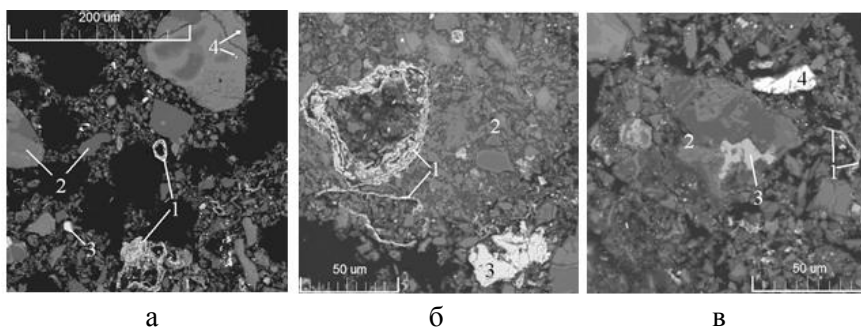
Основной задачей предварительного обжига рудных сульфидных концентратов перед подачей на гидрометаллургическую переработку, является перевод цветных металлов из нерастворимой сульфидной формы в растворимые оксидные и сульфатные формы. Показатели гидрометаллургической переработки напрямую зависят от вещественного состава продуктов обжига (соотношения в них растворимых и не растворимых форм металлов).

В рамках настоящей работы были исследованы показатели выщелачивания продуктов обжига медного и полиметаллического

концентратов и связь указанных показателей от вещественного состава огарков.

Эксперименты по атмосферному выщелачиванию проводились на лабораторной установке, которая представляла собой стеклянный реактор емкостью 0,8 дм³, оборудованный перемешивающим устройством диаметром 50 мм, электроплиткой для нагрева и термометром, с помощью которого температура поддерживалась на заданном уровне (с точностью $\pm 2^{\circ}\text{C}$). Были выбраны следующие параметры эксперимента: продолжительность – 2 часа; температура – 70°C ; концентрация кислоты в исходном растворе – 60 г/л. Объем исходного раствора серной кислоты составлял 0,5 литра, масса навески огарка – 60 грамм.

Состав и строение кеков от выщелачивания был подробно исследован методами РЭМ-РСМА. Установлено, что основными не растворяющимися при выщелачивании составляющими, содержащими цветные металлы, являются шпинельные (ферритные) составляющие и реликтовые сульфиды. Кроме того, в составе кеков обнаружены единичные оксиды и плавленные частицы. Строение кека приведено на рисунке 7 (на примере образца от выщелачивания огарков низкотемпературного обжига).



1 – ферриты меди, 2 - реликтовые силикатные/алюмосиликатные минералы, 3 – шпинели, 4 – реликтовые сульфидные минералы

Рисунок 7. – Строение образца кека от выщелачивания огарков низкотемпературного обжига медного концентрата

Показано, что показатели выщелачивания огарков существенно варьируются в зависимости от условий реализации обжига. Так, при выщелачивании огарков от высокотемпературного обжига достигнутая степень извлечения меди варьировалась в диапазоне от 82 до 86%отн. При выщелачивании огарков от низкотемпературного обжига достигнуты показатели от 94%отн до 98%отн. Таким образом, установлено, что показатели извлечение меди из огарков низкотемпературного обжига значительно превышают таковые при переработке огарков от «мертвого» обжига. Данный факт обуславливается преобладанием в первых огарках легко растворимых оксидных и сульфатных составляющих (в составе которых сконцентрировано не менее 90-95%отн. всей содержащейся в огарке меди). Ориентировочное распределение меди между фазами кека от выщелачивания огарков низкотемпературного обжига приведено на рисунке 8.

Полученные в рамках серии экспериментов по обжигу полиметаллического концентрата образцы огарков также были направлены на атмосферное сернокислотное выщелачивание с целью определения перспективности их дальнейшей гидрометаллургической переработки. Методика проведения выщелачивания совпадает с таковой при исследовании выщелачивания огарков медного концентрата.

Степень извлечения цветных металлов при гидрометаллургической переработке продуктов первой серии экспериментов не превышала 70-72%отн., продуктов второй серии - колебалась в диапазоне 82-86%отн. В свою очередь, в результате выщелачивания огарков третьей серии достигнутая степень извлечения цветных металлов достигает 94-96%отн. Существенно разные показатели извлечения обусловлены особенностями вещественного состава огарков (в первую очередь, – соотношением растворимых и нерастворимых составляющих – см. диаграмму на рисунке 5). Таким образом, зависимость показателей гидрометаллургической переработки продуктов обжига от их вещественного состава подтверждена.

В заключение отдельно хотелось бы отметить, что все полученные в рамках настоящей работы данные были использованы

в последующем при разработке технологического регламента для оценки целесообразности внедрения в технологию переработки концентратов этапа обжига сырья в печах КС. Применительно к плавильному цеху площадки Печенганикель (АО «Кольская ГМК») результаты ТЭР однозначно указывают на большую эффективность предложенной технологической схемы по сравнению с существующей на данный момент с экономической точки зрения. Кроме того, переход на предварительный обжиг перерабатываемого сырья в печах кипящего слоя видится более привлекательным с экологической точки зрения. Отказ от реализации обсуждаемой технологии обусловлен высокими капитальными затратами на реконструкцию цеха.

Что касается исследований обжига в печах КС медного и полиметаллического сырья, то все полученные данные были переданы Заказчикам работ (ООО «Байкальская горная компания» и ТОО «Казгидромедь» соответственно). В последующем на основе указанных данных были проведены независимые технико-экономические расчеты предложенных технологических схем производства. По имеющимся у автора данным, были получены положительные результаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных в рамках настоящей работы исследований можно сделать следующие основные выводы:

1. Вне зависимости от параметров обжига все полученные в рамках лабораторных и укрупненно-лабораторных испытаний продукты представлены схожими группами составляющих. Основные составляющие: реликтовые сульфиды, оксидные, сульфатные и шпинельные (ферритные) составляющие. В сугубо подчиненном объеме обнаружены плавленные не окисленные частицы со следами начала шлако- и штейнообразования.

2. Наблюдается устойчивая воспроизводящаяся зависимость соотношения объемных долей основных составляющих от условий проведения обжига. Выявлена четкая воспроизводящаяся зависимость вещественного состава продуктов обжига от условий реализации процесса. С увеличением температуры проведения обжига, равно как и с увеличением содержания кислорода в дутье,

наблюдается рост содержания в продуктах глубоко окисленных составляющих (оксидов и ферритов) на фоне снижения объемной доли сульфидных и сульфатных составляющих. Единственным параметром, не оказавшим в исследованном диапазоне условий, существенного влияния на состав и строение получаемых продуктов, оказалась продолжительность обжига.

3. При исследовании вещественного состава продуктов гидрометаллургической переработки огарков установлено, что основными не растворяющимися при выщелачивании составляющими, содержащими цветные металлы, являются шпинельные составляющие и реликтовые сульфиды. Кроме того, в составе кеков обнаружены единичные оксиды и плавленые частицы.

4. На основании данных о невскрывающихся при выщелачивании составляющих огарков, а также установленных закономерностях изменения вещественного состава последних в зависимости от условий реализации обжига, определены приемлемые с точки зрения показателей последующей гидрометаллургической переработки параметры обжига сырья в КС.

5. Проведен термодинамический анализ процесса обжига в кипящем слое рудного сульфидного полиметаллического концентрата. Анализ показал наличие в продуктах тех же групп составляющих, что и были диагностированы в реальных продуктах методами РЭМ-РСМА. Кроме того, проведенные термодинамические расчеты позволяют предположить, что в рамках исследованного в ходе настоящей работы диапазона параметров обжига первичное сульфатообразование не реализуется. Образование шпинельных и оксидных составляющих обуславливается прямым окислением сульфидов и вторичным взаимодействием продуктов обжига между собой. При этом полное удаление образовавшихся шпинелей за счет их сульфатизации не представляется возможным, вследствие преимущественного расходования серного ангидрида на взаимодействие с оксидными составляющими

6. Основываясь на результатах исследования вещественного состава полученных продуктов обжига, а также проведенных термодинамических расчетах, можно предположить,

что процессы, протекающие в ходе обжига сульфидного рудного сырья в кипящем слое, протекают в условиях, приближающихся к равновесным. Указанный подход позволяет использовать полученные в рамках настоящей работы данные о вещественном составе продуктов обжига и его зависимости от условий реализации процесса для прогнозирования состава и строения продуктов широкого круга окислительных переделов, не характеризующихся существенными диффузионными ограничениями.

По теме диссертации опубликованы следующие работы в рекомендованных ВАК изданиях:

1. **Савинова Ю.А.** Исследование процесса обжига сульфидного полиметаллического концентрата в печи КС. / Ю.А. Савинова, А.Б. Портов, В.А. Попов и др. // *Металлы*, 2014. №3-10.

2. **Савинова Ю.А.** Влияние параметров обжига сульфидного полиметаллического концентрата на качество получаемого огарка / Ю.А. Савинова, Л.Ш. Цемехман, А.Б. Портов // *Цветные металлы*, 2013. № 7. С. 40-45.

3. **Савинова Ю.А.** Исследование процесса обжига смешанного медного концентрата Удоканского месторождения в печах кипящего слоя / Ю.А. Савинова, Л.Ш. Цемехман, А.Б. Портов и др. // *Цветные металлы*, 2014. № 9. С. 37-42.

4. **Савинова Ю.А.** Влияние параметров обжига сульфидного медно-никелевого концентрата на вещественный состав получаемого огарка / Ю.А. Савинова, Л.Ш. Цемехман, А.Б. Портов // *Цветные металлы*, 2014. № 6. С.23-27.

5. Портов А.Б. Отработка технологии обжига рудного медно-никелевого концентрата на укрупненно-лабораторной установке кипящего слоя/ А.Б. Портов, С.С. Озеров, **Ю.А. Савинова**, Л.Ш. Цемехман // *Цветные металлы*, 2014. № 9. С. 44-51.

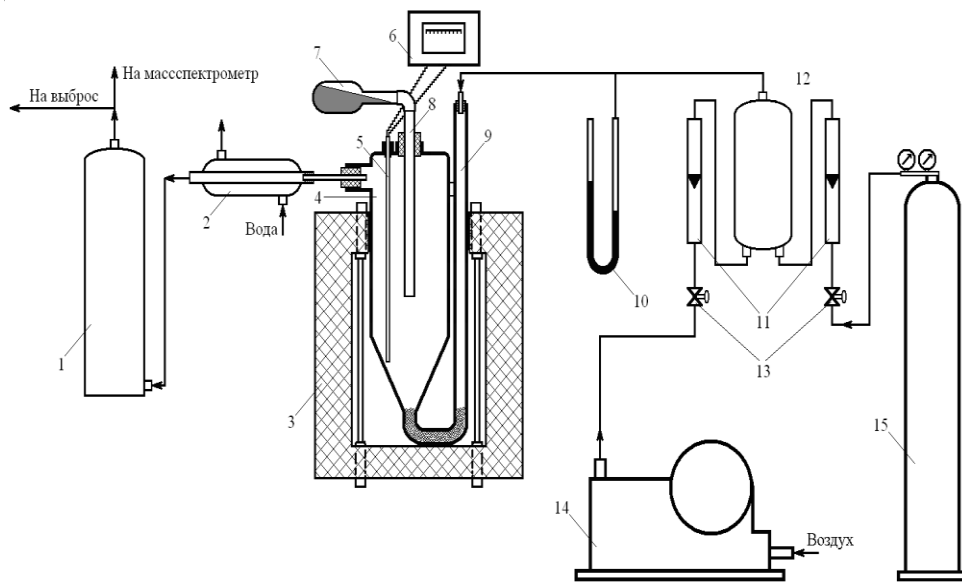


Рисунок 1. – Схема лабораторной установки для обжига в кипящем слое

- 1 – пылевая камера, 2 – холодильник отходящего газа, 3 – силицивая печь,
 4 – кварцевый реактор, 5 – термопара, 6 – регулятор-измеритель температуры, 7 – кварцевая колба с обжигаемым материалом,
 8 – трубка для подачи материала в реактор,
 9 – газоподводящая трубка, 10 – манометр, 11 – ротаметры,
 12 – ресивер-смеситель, 13 – игольчатые вентили,
 14 – воздушный компрессор, 15 – баллон с кислородом

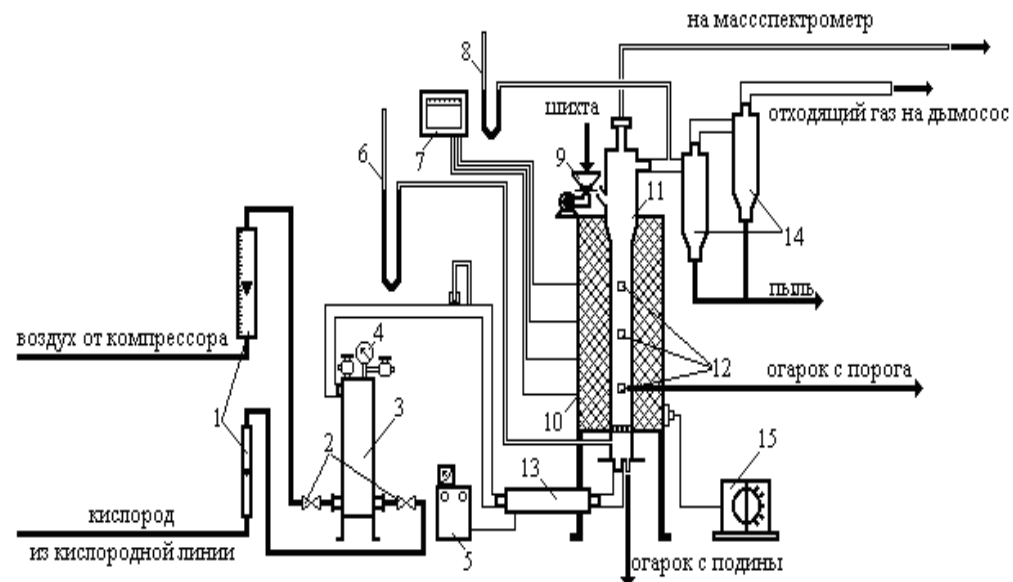
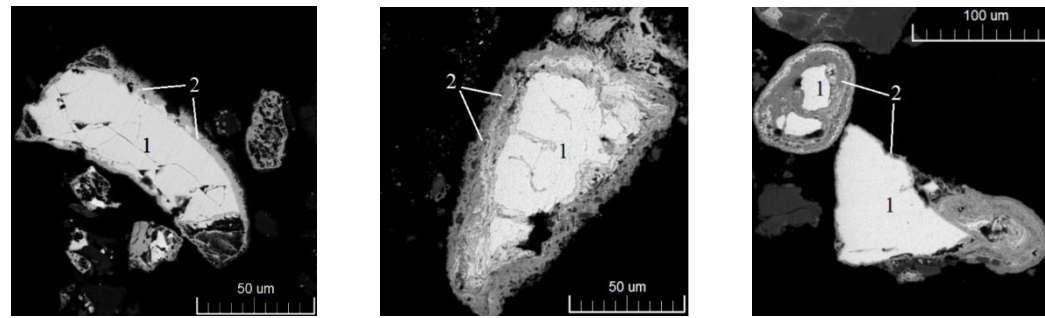
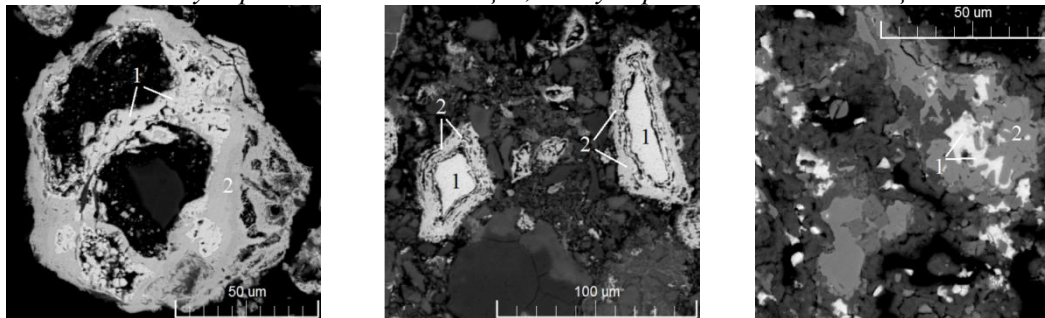


Рисунок 2. – Схема укрупнено-лабораторной установки печи КС

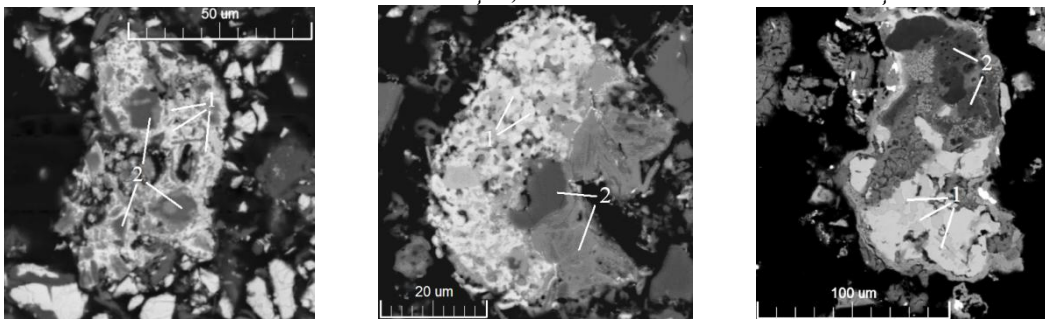
- 1 – ротаметры, 2 – вентилятор, 3 – ресивер, 4 – манометр, 5 – регулятор газоподогревателя, 6 – манометр печи, 7 - измеритель-регулятор температуры,
 8 – манометр газохода, 9 – дисковый питатель, 10 – печь, 11 – реактор,
 12 – разгрузочные отверстия, 13 – подогреватель реакционного газа,
 14 – циклоны, 15 – силовой трансформатор печи



I II III
 1 – сульфидные составляющие, 2 – сульфатные составляющие



I II III
 1 – оксидные составляющие, 2 – шпинельные составляющие



I II III
 1 – первичный штейн, 2 – первичный шлак

I – медно-никелевый концентрат, II – медный концентрат, III – полиметаллический концентрат

Рисунок 3. – Основные группы составляющих огарков от обжига рудных сульфидных концентратов в кипящем слое

Таблица 1 – Состав основных составляющих продуктов обжига сульфидного Cu-Ni концентрата (лабораторные испытания)

Тип материала	Серия экспериментов	Составляющие	Состав ¹ , %масс.					
			S	Fe	Co	Ni	Cu	O
Огарок	Низкотемпературный обжиг (700-800) °С 1 серия	сульфаты	17,0-25,5	16,5-37,0	0,1-0,5	0,3-2,5	0,3-3,0	45-50
		шпинели «бедные» ²	-	65,0-71,5	<0,1-0,5	0,3-2,5	<0,1-0,8	27-30
		шпинели «богатые» ³	-	57,0-64,5	0,1-1,0	2,5-10,0	0,3-2,5	25-30
		оксисульфиды	0,8-5,6	55,0-68,5	<0,1-0,5	0,3-12,5	0,3-5,0	25-30
		оксиды никеля ⁴	-	0,5-6,5	0,1-1,2	68,0-72,5	<0,1-2,0	17-21
		оксиды меди ⁴	-	0,5-3,5	<0,1-0,5	<0,1-0,5	78,0-82,0	16-18
	Высокотемпературный обжиг (900-950) °С 2 серия	сульфаты	22,5-26,5	12,5-22,0	0,1-0,5	0,9-3,5	0,3-4,0	48-55
		шпинели «бедные» ²	-	65,0-72,5	<0,1-0,8	0,3-3,0	<0,1-1,0	27-30
		шпинели «богатые» ³	-	48,5-65,5	0,5-2,0	3,0-20,5	0,1-1,5	25-30
		оксисульфиды	0,5-2,5	48,0-68,5	<0,1-0,5	2,5-16,5	0,3-6,0	27-30
		ферриты никеля	-	32,0-42,0	0,4-1,2	19,5-37,5	0,5-4,5	30-35
		ферриты меди	-	48,5-53,0	<0,1-0,5	0,3-1,0	18,0-22,0	26-29
Пыль	Низкотемпературный обжиг (950 °С) 2 серия	сульфаты	20,7	25,6	0,3	2,3	1,1	48
		шпинели «бедные» ²	-	71,3	0,4	0,8	0,4	27
		шпинели «богатые» ³	-	57,0-64,5	0,1-1,0	2,5-10,0	0,3-2,5	25-30
		оксисульфиды	1,6	64,3	0,4	5,3	1,4	31
<p>1 – для составляющих огарков приведен диапазон составов в указанных условиях, для пыли – средний состав; 2 – в составе составляющих присутствуют примеси Mg и Al в количестве до 2,5% масс суммарно; 3 – в составе составляющих также диагностированы примеси Mg и Al в количестве до 1% масс суммарно; 4 – оксиды указанных диапазонов составов присутствуют во всех образцах.</p>								

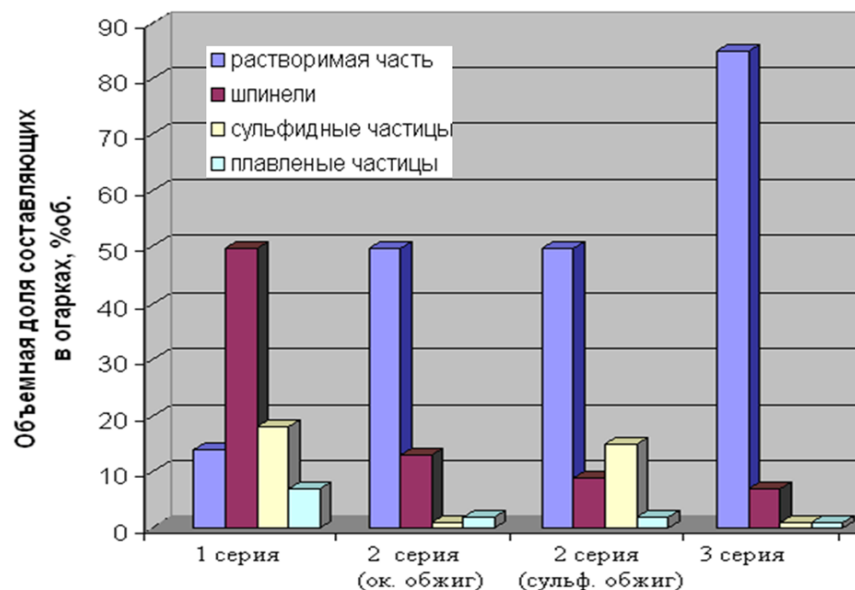


Рисунок 5 – Зависимость вещественного состава огарков полиметаллического сульфидного концентрата от условий обжига

Таблица 5 – Условия проведения лабораторных испытаний по обжигу полиметаллического концентрата

Серия	Условия проведения экспериментов			
	T, °C	Тип обжига	t, часы	Способ загрузки
1	500-700	Одностадийный; Окислительный/ сульфатизирующий	0,5-4	единовременная
2	600-800	Одностадийный; Окислительный/ сульфатизирующий	4-8	распределенная
3	600-700	Двухстадийный; окислительный и сульфатизирующий	4-6	распределенная

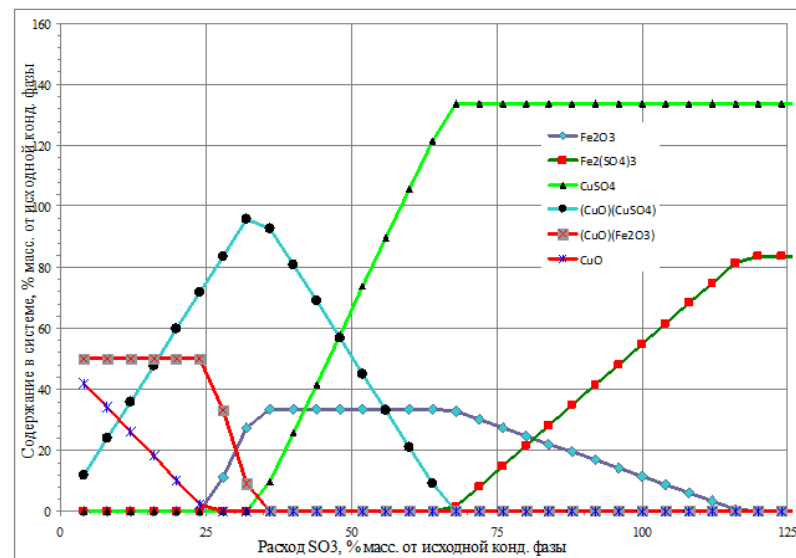


Рисунок 6. – Результаты термодинамического расчета взаимодействия первичных продуктов обжига с серным ангидридом (на примере продуктов окисления халькопирита)

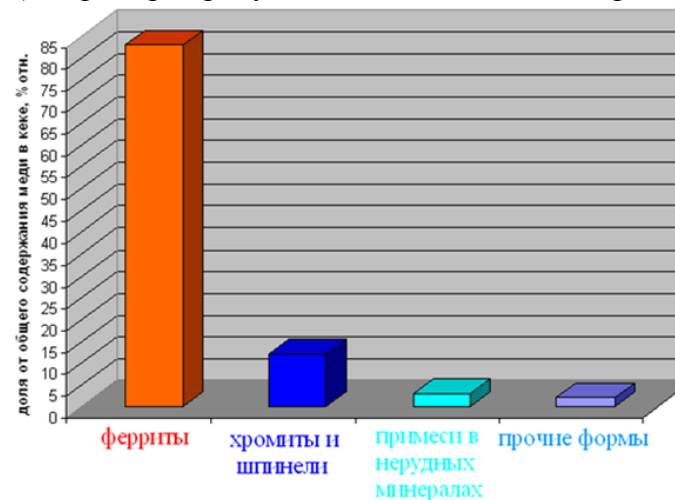


Рисунок 8. – Ориентировочное распределение меди между фазами кека от выщелачивания огарков низкотемпературного обжига медного концентрата