

Библиографический список

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году» / глав. ред. Е. А. Киселев. – Москва, 2020. – 185 с.

УДК 669.2

ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ПРОМПРОДУКТОВ ПО СХЕМЕ «ОБЖИГ – ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ»

Елфимова Л. Г., Лобанов В. Г.

Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Аннотация. В работе представлены результаты исследований по обжигу и выщелачиванию сульфидных концентратов. Обжиг проводили в присутствии кальций содержащих добавок, что позволило связать серу отходящих газов в гипс. Выбранные параметры двухэтапного обжига позволяют перевести железо в магнетит, который можно выделить магнитной сепарацией. Полученный огарок подвергали выщелачиванию в растворе серной кислоты. Извлечение цинка в раствор при выщелачивании обожженного цинкового концентрата составил 95–98 %; переход железа в кек 85 %. При выщелачивании обожженного медно-цинкового продукта извлечение цинка в раствор составило 82 %, меди 18 %.

Ключевые слова: сульфидные концентраты, обжиг, кальцийсодержащие добавки, выщелачивание, извлечение.

Традиционная технология переработки сульфидных концентратов, в частности медных, включает плавку на штейн, конвертирование, анодную плавку и электролиз. В схеме переработки сульфидных цинковых концентратов первым этапом является окислительный обжиг. Обе схемы сопровождаются получением отходящих серосодержащих газов, которые требуют утилизации. Производство серной кислоты из газов – вынужденная мера, сбыт серной кислоты затруднен. В последние годы на предприятиях реализуют схему, включающую производство серной кислоты из отходящих газов, нейтрализацию ее известняком и складирование получаемого гипса. В реализации этих схем, несмотря на кажущуюся простоту, много спорных моментов и трудностей в реализации [1].

Гидрометаллургические схемы переработки данных видов сырья предполагают на начальном этапе перевод ценных компонентов в соединения, которые хорошо выщелачиваются [2]. Второй вариант – использование автоклавных технологий переработки сульфидного сырья, не требующий

предварительного окислительного или сульфатизирующего обжига. У каждой технологии есть свои достоинства и недостатки [3].

Обжиг сульфидного сырья в присутствии кальцийсодержащих добавок

В данной работе рассматривается схема предварительного обжига сульфидных концентратов и промпродуктов в присутствии кальцийсодержащих добавок: CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂, в различных соотношениях. Сера, образующаяся при обжиге, ассоциируется с кальцием с образованием гипса. Предложенный вариант обжига позволяет минимизировать образование ферритов цветных металлов и получить огарок, который достаточно легко выщелачивается в растворах серной кислоты.

Данный подход можно реализовать в двух вариантах:

1. Смешивание сульфидного материала и кальцийсодержащих добавок с последующим обжигом смеси.
2. Обжиг сульфидного сырья и пропускание отходящих серосодержащих газов через отдельный слой кальцийсодержащего материала.

Материалы и методы исследований

Цинковый концентрат состава, %: 39,93 Zn, 1,66 Cu, 10,68 Fe, 1,42 SiO₂, 1,2 CaO, 0,6 MgO, 30,63 S.

Флюсы: CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ (50, 75, 100 и 120 % от стехиометрического расхода по реакции связывания серы в гипс).

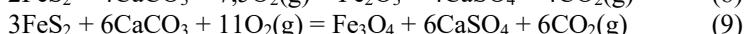
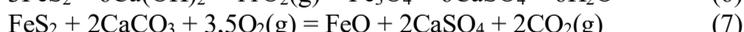
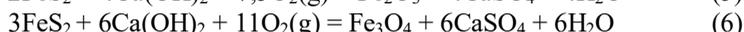
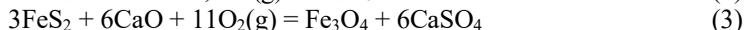
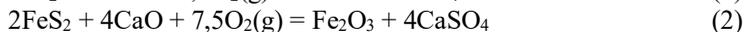
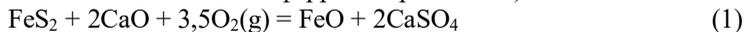
Параметры обжига: $t = 600\text{--}1000$ °С, продолжительность 1 час.

Опыты по обжигу проводили в муфельной печи сопротивления в алундовых лодочках, фарфоровых чашках и противнях из нержавеющей стали.

Параметры выщелачивания: $t = 85\text{--}90$ °С, продолжительность 2 часа, Ж:Т = 5, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{исх.}} = 100$ г/дм³.

Опыты по выщелачиванию проводили на водяной бане.

Для оценки вероятности процесса провели термодинамический анализ реакций обжига концентрата и кальцийсодержащих добавок, используя программу для металлургических расчетов HSC 6 (на примере пирита, с целью выяснения возможности ферритообразования).



На рис. 1 представлена термодинамическая оценка вероятности протекания реакций (1) – (9).

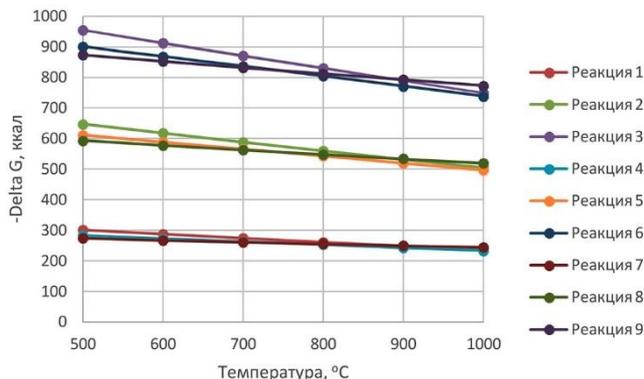
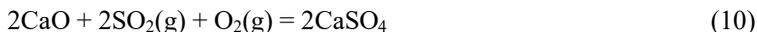


Рис. 1. Термодинамическая оценка возможных реакций

Анализируя полученные данные, делаем вывод:

- теоретически все из вышеперечисленных реакций вероятны;
- наиболее вероятны реакции с получением Fe_3O_4 – магнетита (реакции 3, 6, 9);

Также провели термодинамическую оценку вероятности процесса с раздельным обжигом концентрата и взаимодействием отходящих газов с кальцийсодержащими добавками.



На рис. 2 представлены данные термодинамического анализа реакций взаимодействия диоксида серы с кальцийсодержащими добавками.

Анализ данных по обеим стадиям предлагаемой технологии позволяет сделать предварительные выводы:

- реакции термодинамически вероятны во всем диапазоне исследуемых температур;
- чем ниже температура, тем более вероятны реакции;
- при 1000 °C наиболее вероятна реакция с $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

В ходе исследования провели несколько серий опытов. В работе представлена часть полученных результатов.

В табл. 1 приведены результаты выщелачивания огарка, обожженного при температуре 1000 °C с добавлением флюса (100 % от стехиометрии).

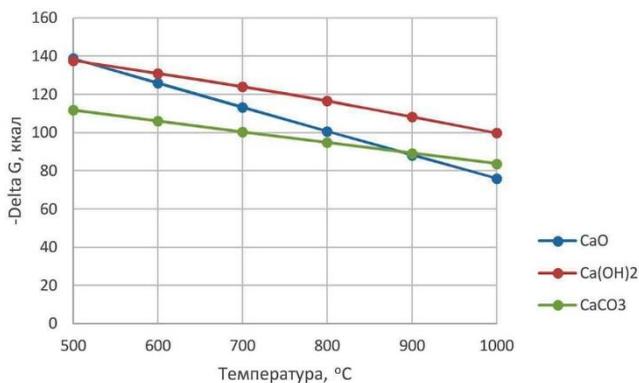


Рис. 2. Термодинамическая оценка вероятности процесса с раздельным обжигом концентрата и кальцийсодержащих добавок

Т а б л и ц а 1

Условия и результаты опытов по схеме «обжиг – выщелачивание» (продолжительность обжига 1 ч, $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)

№ опыта	Содержание добавки по стехиометрии, %	Огарки			Извлечение в раствор, %		Кеки			Извлечение в кск, %	
		Содержание, %					Содержание, %				
		Zn	Cu	Fe	Zn	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn	Fe
1*	100 % CaO + 30 % Na ₂ O ₂	27,93	0,59	4,38	97,15	34,63	0,89	0,18	6,37	2,85	65,37
2	100 % CaO	31,05	0,62	4,3	98,74	12,55	1,08	0,4	5,83	1,26	87,45
3	100 % Ca(OH) ₂	29,38	0,51	3,95	98,32	24,43	0,73	0,03	4,39	1,68	75,57
4	100 % CaCO ₃	26,59	0,53	3,29	98,67	14,39	1,06	0,18	3,73	1,33	85,61

П р и м е ч а н и е: * В опыте 1 проведен предварительный поэтапный обжиг при температурах 300, 500 и 600 °C по 30 минут. После этого огарок измельчен и подвергнут обжигу при 1000 °C.

На рис. 3 приведены данные по извлечениям цинка и железа в раствор.

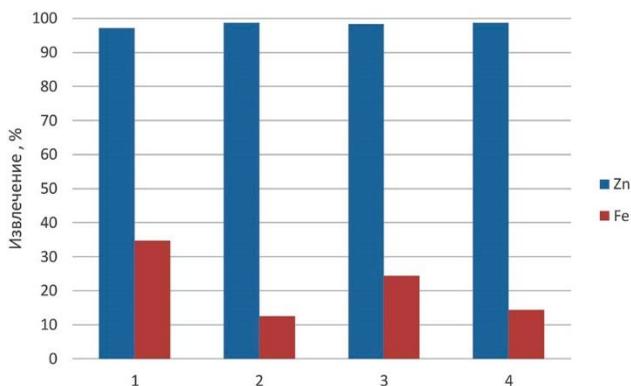


Рис. 3. Извлечения цинка и железа в раствор при выщелачивании после обжига с различными кальцийсодержащими добавками (номера опытов приведены в табл. 1)

При использовании CaCO_3 в количестве 75 % от стехиометрического расхода извлечение цинка в раствор не превысило 88 %.

Выводы

- Оптимальными параметрами обжига можно считать:
 - температура 900 и 1000 °С;
 - продолжительность 60 минут;
 - флюсы CaO и CaCO_3 в количестве 75 и 100 % по стехиометрии на связывание серы из отходящих газов.
- При выщелачивании полученных огарков извлечение цинка в раствор составило 97–98,5 %, что выше, чем в традиционной схеме переработки цинковых концентратов. Содержание цинка в кеках в разных сериях опытов не превысило 5 %.

Обжиг и выщелачивание медно-цинкового промпродукта, полученного из руды Сафьяновского месторождения

Медно-цинковые руды, добываемые в России, относятся к наиболее сложным с точки зрения коллективной флотации и считаются труднообогатимыми, что объясняется, прежде всего сложностью их вещественного состава, характером вкрапленности ценных минералов, близостью флотационных свойств. На уральских обогатительных фабриках, перерабатывающих медно-цинковые руды, получают промпродукты, требующие отдельных подходов в выборе схемы переработки. Выход таких промпродуктов на обогатительных фабриках значителен, а общепринятой технологии их переработки нет. Такое сырье либо подшихтовывают к кондиционным концентратам в пирометаллургических схемах, либо выщелачивают, используя различные растворители [4–6] или автоклавные технологии.

Основными минералами в таких промпродуктах являются сфалерит, халькопирит, халькозин, ковеллин, пирит, также присутствуют вторичные сульфиды меди, галенит. Пустая порода представлена кварцитом, глиноземом, известняком и гематитом.

Материалы и оборудование

В работе использовали промпродукт следующего состава, %: 21,84 Zn, 5,47 Cu, 16,25 Fe, 2,77 Pb.

В опытах по обжигу использовали добавки CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ (20–120 % по стехиометрии для связывания серы в навеске промпродукта).

Параметры обжига: $t = 550\text{--}850$ °С, продолжительность 1 час.

Опыты по обжигу проводили в муфельной печи сопротивления в алундовых лодочках, фарфоровых чашках и противнях из нержавеющей стали.

Параметры выщелачивания: $t = 90$ °С, продолжительность 2 часа, Ж:Т = 5, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{исх.}} = 20\text{--}100$ г/дм³. Промежуточную пробу брали через 1 час.

Анализ промежуточных проб показал, что цинк максимально переходит в раствор в течение 1 часа.

В табл. 2 приведены условия опытов по обжигу и выщелачиванию промпродукта при разных температурах, без добавки и с добавкой Ca(OH)₂.

Т а б л и ц а 2

Условия проведения опытов
(продолжительность выщелачивания 2 ч, Ж:Т = 5:1, $m = 40$ г, $t_{\text{выщ.}} = 90$ °С)

№ опыта	$t_{\text{обжига}}$, °С	Продолжительность предварительного обжига, ч	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{исх.}}$, г/дм ³	Примечание
9	550	0,83	70	исх. промпродукт
10	850	0,83	70	исх. промпродукт
11	850	0,83	70	10 г промпродукта + 8,9 г Ca(OH) ₂

На рис. 4 приведены сравнительные данные по извлечению металлов в раствор при выщелачивании огарков, полученных при различных условиях обжига (опыты 9, 10, 11).

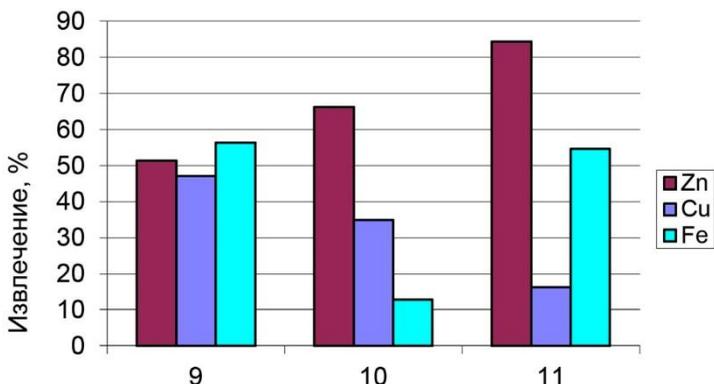


Рис. 4. Извлечение металлов в раствор из огарков, полученных при различных условиях обжига

При сравнении результатов можно сделать следующие выводы:

- добавка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при обжиге способствует более полному выщелачиванию цинка;

- железо при обжиге с добавкой $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при выщелачивании переходит в раствор значительно лучше, что возможно объясняется меньшим содержанием ферритов в огарке;

- обжиг в присутствии кальцийсодержащих добавок позволяет подобрать условия, при которых можно обеспечить селективное выщелачивание цинка относительно меди.

Данный способ позволяет минимизировать образование отходящих газов, которые требуют утилизации, и тем самым сократить объем производимой серной кислоты при переработке сульфидного сырья [7].

Библиографический список

1. *Попов А.* Это все – исключительно для экологии / А. Попов. – https://kislород.life/keysy/eto_vse_isklyuchitelno_dlya_ekologii/ (дата обращения: 01.02.2022).

2. *Кляйн С. Э.* Извлечение цинка из рудного сырья / С. Э. Кляйн, П. А. Козлов, С. С. Набойченко. – Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2009. – 492 с. – ISBN 978-5-321-01571-1.

3. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов : в 3 т. / С. С. Набойченко, Я. М. Шнейерсон, М. И. Калашникова, Л. В. Чугаев ; под ред. С. С. Набойченко. – Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2009. – Т. 2. – 612 с. – ISBN 5-321-00065-4.

4. Исследование азотнокислого выщелачивания низкосортного сульфидного промпродукта / О. А. Дизер, Д. А. Рогожников, А. А. Шопперт, К. А. Каримов, П. С. Потапов // *Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований «ТЕХНОГЕН-2019»* : сб.

докл. Конгресса с междунар. участием, 18–21 июня 2019 г. – Екатеринбург, 2019. – С. 437–440.

5. Исследование комплексной переработки медно-цинкового сульфидного промпродукта / А. А. Дизер, Д. А. Рогожников, С. В. Мамяченков, О. С. Анисимова // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья : сб. докл. XXII Междунар. науч.-техн. конф., 19–20 апр. 2017 г. – Екатеринбург : Изд. «Форт Диалог-Исеть». – С. 379–382.

6. Исследование закономерностей процесса выщелачивания сульфатизированных огарков обжига медно-цинковых промпродуктов / А. М. Панышин, С. В. Мамяченков, Д. Л. Тропников [и др.] // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2017. – №3. – С. 23–30.

7. Пат. 2337162 Рос. Федерация, МПК С1. Способ переработки сульфидных концентратов : № 2007112561/02 : заявл. 04.04.2007 : опубл. 27.10.2008 / В. Г. Лобанов [и др.] : патентообладатель ГОУ-ВПО «УГТУ-УПИ».

УДК 669

РОЛЬ МАТЕМАТИКИ В РЕШЕНИИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ МЕТАЛЛУРГИИ

Мальшев В. П., Макашева А. М.

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда, Казахстан

Аннотация. В статье приведены примеры применения математических решений в металлургических проблемах. Показано, как путем преобразования математическое планирование многофакторного эксперимента можно применять для определения энергии активации и при расчете степени превращения вещества в шахтных обжиговых печах по вертикальному распределению температуры.

Разработана новая физическая константа, которая относится к верхнему пределу существования термодинамической системы, где она вырождается в информационную.

Приведены основные положения концепции хаотизированных частиц, на основе которой разработана температурная зависимость вязкости. Эта формула согласуется с квазиполикристаллической моделью в части содержания кластерной и хаотизированной составляющих в жидком состоянии.

Разработана формула для расчета полезных энергетических затрат, примененная для оптимизации технологии непрерывного литья и прокатки для производства медной катанки в условиях Жезказганского завода медной катанки.

На основе подобия молекулярным соударениям была решена задача измельчению руды в шаровой барабанной мельнице, с учетом концентрационного, стерического, активационного и частотного факторов и с прямым расчетом выхода любой фракции в любой момент времени.

Ключевые слова: Распределение Больцмана, хаотизированные частицы, энтропия, измельчение, вязкость, кластер, пластичность.