

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



**Шахалов Александр Александрович**

**АВТОКЛАВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ  
НЕКОНДИЦИОННЫХ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ**

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

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Екатеринбург - 2021**

Работа выполнена на кафедре металлургии цветных металлов ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель - доктор технических наук, член-корреспондент РАН, профессор, **НАБОЙЧЕНКО Станислав Степанович**

Официальные оппоненты: **МАЛЬЦЕВ Геннадий Иванович**, доктор технических наук, старший научный сотрудник, АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская обл., главный специалист Исследовательского центра;

**ОЛЕЙНИКОВА Наталья Васильевна**, доктор технических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, профессор кафедры металлургии цветных металлов;

**БОДУЭН Анна Ярославовна**, кандидат технических наук, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», г. Санкт-Петербург, доцент кафедры металлургии.

Защита диссертации состоится 19 февраля 2021 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 05.08.19 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=1810>.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» января 2021 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета



Сулицин Андрей Владимирович

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы исследования**

В настоящее время вследствие интенсивной разработки месторождений цветных металлов в значительной степени отработаны запасы богатых и легкообогатимых руд, наблюдается общая тенденция снижения содержания металлов в добываемых рудах. Все чаще имеет место вовлечение в переработку труднообогатимого, тонковкрапленного, низкокачественного, полиметаллического и техногенного сырья. Сложный минералогический состав таких материалов неизбежно приводит к необходимости применения комплексных технологий, позволяющих выделить основные ценные компоненты сырья и обеспечивать рентабельность переработки. Снижение качества шихты вызывает проблемы технологического характера; в частности, повышается выход отходов производства, возрастает циклическая нагрузка, снижается извлечение меди и производительность, что, в свою очередь, приводит к повышению операционных затрат и себестоимости продукции.

Исследовательскими институтами и предприятиями ведутся работы, направленные на поиск новых или модернизированных технологических решений. При выборе технологии учитывается минеральный состав сырья, географическое расположение месторождения, удалённость от основных промышленных районов, наличие существующих производственных мощностей, доступность квалифицированной рабочей силы, стоимость кислорода, электроэнергии, реагентов.

Таким образом, несмотря на достаточно прочные позиции пиропроцессов в металлургии меди, практика переработки сульфидных медных концентратов на медеплавильных заводах вызывает необходимость поиска альтернативных вариантов переработки сырья, в том числе на основе гидрометаллургических процессов.

### **Степень разработанности темы**

Общеизвестным способом улучшения медных концентратов являлась их перефлотация с неизбежными потерями меди и благородных металлов с хвостами и промпродуктами. Впервые предлагается улучшить качество медных концентратов путем их гидротермальной обработки подкисленным раствором сульфата меди, получаемого на первой стадии автоклавного окислительного выщелачивания исходного концентрата, что позволит селективно отделить цинк, железо и исключить потери благородных металлов.

### **Цель работы**

Целью данного исследования является разработка технологии переработки некондиционных медных концентратов ТОО «Корпорация Казахмыс» с использованием существующего оборудования Цинкового завода ТОО «Kazakhmys Smelting (Казахмыс Смэлтинг)», позволяющей снизить общую стоимость производства меди. Данная технология должна обеспечивать возможность экономически эффективной переработки двух типов некондиционных медных сульфидных концентратов с содержанием меди на уровне 11 % и 18 %, в которых в качестве ценных компонентов также присутствуют цинк, свинец, золото и серебро.

### **Задачи исследования**

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

– определение свойств рассматриваемых концентратов и возможности их автоклавного окислительного выщелачивания с переводом меди и цинка в раствор;

- определение возможности рационального использования и анализ пригодности действующего автоклавного оборудования Цинкового завода ТОО «Корпорация Казахмыс» для проведения операций автоклавного окисления и гидротермального осаждения;
- определение рабочих параметров процессов автоклавного окисления и гидротермального осаждения;
- определение методов выделения основных продуктов в рассматриваемой схеме;
- снижение общей себестоимости продукции (производства меди) за счет снижения выхода отходов производства, снижения циклической нагрузки и увеличения производительности предприятия;
- оптимальная компоновка технологической схемы в условиях существующего производства.

### **Методы исследования**

Использован стандартный набор инструментов интегрированного пакета ОС Windows и других стандартных компьютерных программ, финансово–математическое моделирование, физико–химические методы исследования и анализа сырья, рабочих растворов и пульп, промышленных продуктов и готовых товарных продуктов:

- рентгенофазовый анализ (оптический микроскоп Zeiss);
- микрорентгеноспектральный анализ (растровый электронный микроскоп Tescan Vega LMN II LMN с ЭД спектрометром и системой микроанализа INCA Oxford Instruments).

### **Научная новизна**

1. Установлено, что селективное окисление сфалерита и халькопирита достигается с понижением давления кислорода;
2. Уменьшение выхода элементной серы достигается за счет процесса обмена с сульфатом меди, который стимулируется пониженным давлением кислорода и повышенной концентрацией меди в растворе АОВ;
3. Определено влияние кислорода на показатели извлечения цинка из медно-цинкового концентрата в процессе гидротермальной обработки;
4. Получены кинетические характеристики процесса автоклавного окислительного выщелачивания полиметаллических концентратов;
5. Определены обратные зависимости ключевых показателей процесса гидротермального обогащения из растворов автоклавного выщелачивания (степени извлечения меди и цинка) от величины параметров процесса ГТО.

### **Практическая значимость работы**

1. Впервые принято решение использовать низкосортные полиметаллические концентраты по разным направлениям технологической схемы, с целью получения кондиционного селективных концентратов, а также дополнительного извлечения других ценных компонентов в селективные продукты, в частности, в цинковый и свинцовый концентраты, золотосеребряный цементат, а также снижения выбросов вредных веществ основного пирометаллургического производства компании.
2. Определены кинетические характеристики процесса гидротермальной обработки в режиме частичного окисления в первой секции автоклава, позволяющие моделировать промышленный процесс.
3. Предлагаемая технологическая схема может быть реализована на Балхашской промышленной площадке металлургического производства ТОО «Kazakhmys Smelting

(Казахмыс Смэлтинг)» в качестве экономически выгодной и позволяющей перерабатывать некондиционные полиметаллические концентраты с селективным извлечением попутных ценных компонентов. Определен положительный экономический эффект от внедрения.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Автоклавное окислительное выщелачивание концентрата БОФ при температуре 170 °С и парциальном давлении кислорода 0,6 МПа позволяет перевести медь в раствор на 89 % и цинка на 63 % при ограниченном окислении пирита.

2. Гидротермальное осаждение меди после частичного автоклавного выщелачивания концентрата ЖГОК при температуре 170 °С и парциальном давлении кислорода 0,6 МПа позволяет переводить в твердую фазу более 99 % меди.

3. Технологическая схема гидрометаллургической переработки полиметаллического сырья, состоящая из параллельных веток, первая из которых включает в себя автоклавное окисление концентрата БОФ, флотационное обогащение кека АОВ, а вторая – гидротермальное осаждение меди, обогащение кека ГТО, позволяет получить объединенный медно–сульфидный концентрат с содержанием меди более 28 %.

#### **Личный вклад автора**

Формирование цели и направления исследований; планирование и решение задач исследования основных закономерностей технологии автоклавного окислительного выщелачивания и гидротермальной обработки; участие в экспериментальной части работы; обобщение полученных данных и подготовка научных статей, докладов и выступлений на различных конгрессах и конференциях.

#### **Достоверность результатов**

Степень достоверности результатов проведенного исследования обусловлена отсутствием противоречий известным положениям наук: металлургической; неорганической и физической химии. Экспериментальные результаты согласуются с известным опытом создания новых и совершенствования существующих технологий, процессов и агрегатов в металлургической и смежных отраслях промышленности. Результаты получены при использовании сертифицированных общепризнанных методик исследования и анализа, что гарантирует воспроизводимость экспериментальных данных с точностью до 90 % на стадиях лабораторных и полупромышленных испытаний.

#### **Апробация результатов**

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на:

- Конгрессе «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (Екатеринбург, 2017);
- Международной научно–практической конференции «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование» (Санкт–Петербург, 2018);
- XXIV Международной научно–технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2019).

#### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 8 научных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ, 5 тезисов докладов в сборниках материалов научно–практических конференций.

## Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (первая глава) и четырех глав исследовательской части, выводов, списка литературы из 52 отечественных и зарубежных источников. Материалы диссертации изложены на 140 страницах машинописного текста, в том числе рисунков – 52, таблиц – 49.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** (литературном обзоре) в общем виде изложены современные способы гидрометаллургической переработки медьсодержащего сырья. Подробно рассмотрены автоклавные технологии в гидрометаллургии меди, приведены примеры применения автоклавно–гидрометаллургических процессов, в частности, процесса автоклавного окислительного выщелачивания, для переработки медных концентратов. Изложены современные представления о механизме автоклавного окисления основных минералов, а именно, халькопирита, пирита, сфалерита. Основное внимание было уделено схемам действующих гидрометаллургических производств, кроме того, рассмотрен ряд гидрометаллургических технологий, не имевших промышленной реализации. Отдельное внимание уделено способам выделения меди из растворов выщелачивания, получившим широкую коммерческую реализацию на сегодняшний день.

Применение автоклавных процессов для переработки сульфидного медьсодержащего сырья обеспечивает высокую интенсивность выщелачивания, селективность и полноту извлечения ценных компонентов в раствор; важное значение имеет форма и количество выделяющейся элементной серы. Выход и модификация серы зависят от кислотности, температуры автоклавного процесса, а также от минералогического состава сырья.

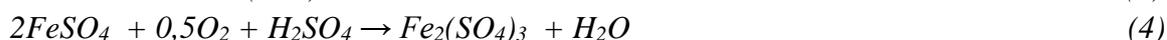
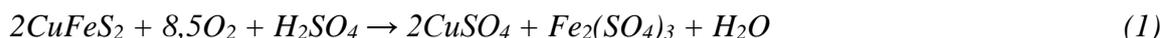
Автоклавные процессы классифицируют на:

– низкотемпературный – при температуре ниже точки плавления элементной серы (112 °С), в данных условиях сульфиды большинства металлов окисляются с образованием S°, однако, халькопирит и пирит в данных условиях остаются практически незатронутыми;

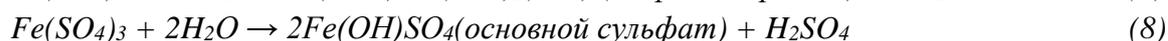
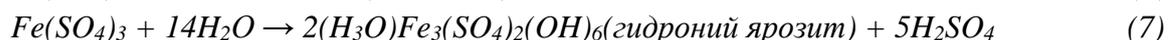
– среднетемпературный – при температуре от 130 до 180 °С, образование элементной серы происходит в меньшем количестве, окисление халькопирита, пирита происходит только частично;

– высокотемпературное – при температурах более 190 °С, в данной области температур сульфидная сера окисляется до сульфат–иона. Данному процессу свойственно полное окисление сульфидов при повышенном расходе кислорода, а получаемые растворы отличаются высоким содержанием кислоты.

Химизм окисления халькопирита и пирита при ВТВ описывается следующими реакциями:



При этом образующийся и накапливающийся сульфат железа (III) в зависимости от его концентрации склонен к гидролизу:

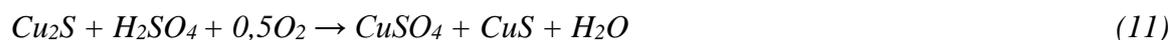


Основные взаимодействия, происходящие при разложении сфалерита, описываются следующими реакциями:



которые конкурируют между собой и их скорость зависит от температуры и кислотности среды.

Сопутствующие сульфиды окисляются согласно реакциям:



При окислении сульфидов в режимах средних температур, большинство из них окисляются с образованием элементарной серы. В связи с этим, значительную роль играет процесс тонкого измельчения и использования ПАВ в целях снижения ингибирующего влияния элементарной серы.

Процесс ГТО основан на реакциях взаимодействия раствора сульфата меди с сульфидными металлами в составе материала, подаваемого в автоклав:



где  $Me - Fe, Zn, In, Cd, Pb$

Кроме того, протекают реакции дальнейшего обогащения медного концентрата за счет превращения ковеллина в дигенит и халькозин:



**Во второй главе** работы представлены результаты исследования химического, гранулометрического и минералогического составов концентратов. В качестве сырья для автоклавно–гидрометаллургической переработки были выбраны, как наиболее низкокачественные и при этом имеющие продолжительный срок поступления в переработку, полиметаллические концентраты Жезкентского горно–обогатительного комбината (ЖГОК) и Балхашской обогатительной фабрики (БОФ).

Представлены основные результаты и закономерности, выявленные при проведении исследований операции среднетемпературного автоклавного окислительного выщелачивания. Выбор температурного режима обусловлен тем, что площадка перспективного внедрения разрабатываемой технологии (Цинковый Завод, г. Балхаш, Казахстан) уже оборудована тремя автоклавами, рассчитанными на температуру не выше 170 °С и избыточное давление не выше 1,6 МПа.

Концентрат БОФ содержит большое количество сульфидов, из которых основную ценность представляют халькопирит и сфалерит. Содержание золота и серебра в концентрате составляет 4,5 г/т и 104 г/т, соответственно. Вклад металлов в общую стоимость ценных

компонентов сырья следующий: медь – 63 %, золото и серебро – 23 %, цинк – 12 %, свинец – 2 %.

Таблица 1 — Химический состав медно–цинкового концентрата БОФ, %.

<i>Содержание основных и ценных компонентов</i>												
<i>Компонент</i>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Fe</b>	<b>Pb</b>	<b>S</b>	<b>S(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</b>	<b>Au (г/т)</b>	<b>Ag (г/т)</b>				
<i>Содержание</i>	14,7	5,5	30,1	1,09	26,5	0,15	4,5	104				
<i>Содержание примесных компонентов</i>												
<i>Компонент</i>	<b>C(общ.)</b>	<b>C(орг.)</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>As</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Ni</b>	<b>Sn</b>	<b>W</b>
<i>Содержание</i>	0,40	0,28	0,10	0,25	0,4	0,30	0,89	4,3	0,81	0,01	<0,01	<0,001

Таблица 2 – Химический состав медно–цинкового концентрата ЖГОК, %.

<i>Содержание основных и ценных компонентов</i>												
<i>Компонент</i>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Fe</b>	<b>Pb</b>	<b>S</b>	<b>S(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</b>	<b>Au (г/т)</b>	<b>Ag (г/т)</b>				
<i>Содержание</i>	20,3	5,4	29,4	4,2	37,1	0,56	1,48	183				
<i>Содержание примесных компонентов</i>												
<i>Компонент</i>	<b>C(общ.)</b>	<b>C(орг.)</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>As</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Ni</b>	<b>Sn</b>	<b>W</b>
<i>Содержание</i>	0,08	0,08	<0,05	0,03	0,06	0,14	0,03	0,61	0,17	<0,01	<0,01	<0,001

Исследования фазового состава концентрата показали, что основными минеральными фазами являются – халькопирит (31,4 % об.) и пирит (29,4 % об.). Количество нерудной фазы – 11,8 % об; она представлена кварцем, калиевыми полевыми шпатами, силикатами и алюмосиликатами железа и магния. Содержание сфалерита составляет 5,9 % об., халькозин–дигенитовой фазы – 3,6 % об., борнит–идаитовой фазы – 2,7 % об., пирротина – 0,7 % об., галенита – 0,3 % об. Оксидная фаза железа (9,2 % об.) часто образует сростки, а также обнаруживает заметные количества цинка, около 13 % отн. которого находится в форме цинк–фаялита расчетного состава  $(Fe_{1.77}Zn_{0.21}Mg_{0.08})_{2.06}Si_{0.91}O_4$ .

Присутствие в исходном сырье значительных количеств нерудных фаз связано с вовлечением в переработку отходов действующего пирометаллургического производства – Балхашского медеплавильного завода (БМЗ).

#### *Методика эксперимента*

Основное внимание в ходе исследований уделено влиянию параметров процесса окисления (концентрации меди, цинка, кислоты, давления кислорода и др.) на извлечение основных ценных компонентов и скорость протекания процесса выщелачивания. Большинство экспериментов было проведено на концентрате БОФ, так как его использование на последующих стадиях технологии в виду его минералогического состава не является целесообразным.

Автоклавное окисление проводили в титановом автоклаве Büchi ёмкостью 1,1 дм<sup>3</sup>. Автоклав снабжён контроллером, позволяющим задавать и автоматически поддерживать температуру процесса (с точностью ± 0,5 °С) и скорость вращения перемешивающего устройства. В качестве последнего использовали открытую турбинную мешалку с диаметром лопастей 60 мм, вращающуюся со скоростью 800 об/мин. Кислород подавали из баллона, используя систему автоматического поддержания давления и непрерывного измерения расхода подаваемого газа Bronkhorst.

Кислород, подаваемый в автоклав, расходовался на окисление сульфидов, а расходом газа на побочные реакции (не на сульфиды) в общем случае можно пренебречь, что, подтверждается высокой степенью совпадения расчётного стехиометрического и фактического расходов окислителя. Таким образом, зависимость количества поглощённого

кислорода от времени достаточно точно отражает скорость и полноту окисления сульфидной серы (т. е. кинетику процесса).

В большинстве опытов твёрдый материал доизмельчали с целью увеличения реакционной способности и обновления поверхности минералов. Измельчение концентратов проводили с использованием планетарной мельницы Pulverisette 6 (Fritsch). Были выбраны два режима доизмельчения:

– режим 3 – мокрое измельчение с шарами диаметром 20 мм в количестве 30 шт. в течение 5 минут; это стандартный режим измельчения, применяемый к материалам флотационной крупности перед автоклавным окислением;

– режим 8 – мокрое измельчение с шарами диаметром 10 мм в количестве 180 шт. в течение 20 минут; данный режим позволяет добиться тонкого измельчения исходного материала.

По окончании процесса окисления автоклав охлаждали и после сброса избыточного давления выгружали окисленную пульпу. В ряде опытов автоклавную пульпу подвергали кондиционированию. Пульпу выдерживали при постоянном перемешивании при температуре 95–99 °С в течение двух часов без добавки реагентов с целью проверки возможного растворения, образовавшихся на стадии автоклавного окисления, основных сульфатов железа и меди.

Далее пульпу фильтровали под вакуумом на воронке Бюхнера. Полученный кек промывали на фильтре дистиллированной водой. В фильтрате, охлаждённом до комнатной температуры, определяли величину рН и ОБП. Пробу фильтрата передавали на химический анализ для определения содержания Cu, Zn, Fe, S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Fe<sup>2+</sup>, As, Pb. Автоклавный остаток полностью высушивали при 60 °С и определяли массу сухого остатка. Далее окисленный материал сдавали на анализ: Cu, Zn, Fe, S, S(SO<sub>4</sub>), S<sup>0</sup>, As, Pb. На основании полученных данных рассчитывали степень извлечения ценных компонентов в раствор.

#### *Особенности кинетики среднетемпературного автоклавного окисления*

Эксперименты были проведены на материале измельчённом до крупности 85 % частиц менее 45 мкм, при температуре 170 °С, избыточном давлении кислорода равном 0,7 МПа (общее давление 1,39 МПа) и соотношении Ж:Т равном 12. Полученный интегральный расход кислорода в данном эксперименте показан на рисунке 1.

На полученных данных по поглощению кислорода обращает на себя внимание два периода, в которых происходит интенсивное окисление сульфидов, и два периода медленного окисления. Согласно рис.2, в течение первых 25 минут процесса происходит интенсивное окисление сфалерита и халькопирита с переходом 78,4 % меди и 82,8 % цинка в раствор выщелачивания. Далее процесс окисления существенно замедляется. Это связано с выделением элементной серы и пассивацией сульфидов расплавленной серой.

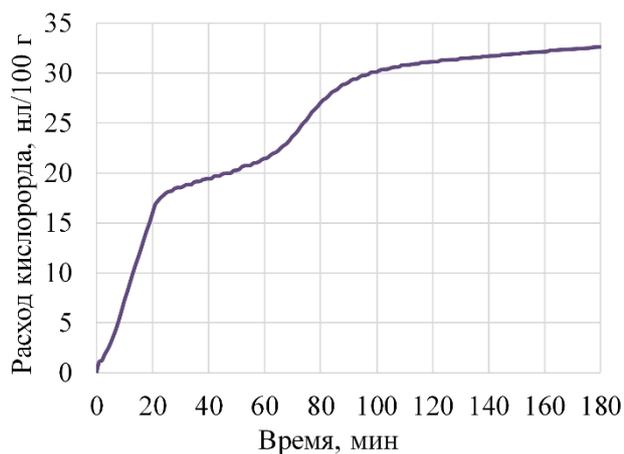


Рисунок 1 – Интегральное потребление кислорода ( $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,39\text{ МПа}$ )

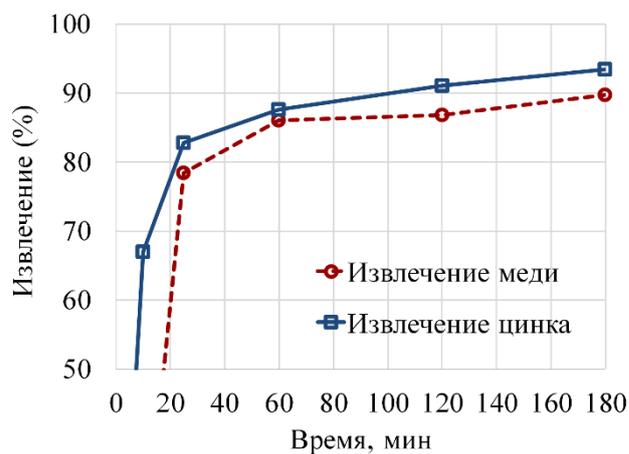


Рисунок 2 – Динамика извлечения меди и цинка в раствор ( $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,39\text{ МПа}$ )

В период с 25 по 60 минуты происходит медленное окисление элементарной серы, после чего процесс вновь ускоряется. С 60 по 100 минуты происходит частичное окисление пирита, при этом оставшееся количество пирита повторно пассивируется.

Исходя из полученных закономерностей и расчета производительности автоклавов Цинкового завода, было решено не стремиться к полному окислению материала и ограничиться наиболее интенсивным периодом окисления сульфидов: продолжительность не более 1 часа, Ж:Т пульпы снизили до 6.

#### *Влияние параметров процесса окисления*

Влияние парциального давления кислорода на продолжительность окисления показано на рисунке 3. Снижение парциального давления кислорода привело к замедлению процесса. Однако, суммарный расход кислорода за 60 минут оказался заметно выше, а количество элементарной серы в автоклавном остатке снизилось. Извлечение меди повысилось на 5 % (с 80 % до 85 %) за счёт более высокой конечной степени окисления сульфидов (с 51 до 61 %), а извлечение цинка осталось неизменным  $\approx 87\%$ . Таким образом, снижение парциального давления кислорода позволяет снизить количество образующейся элементарной серы и повысить степень вскрытия халькопирита.

На рисунке 4, представлена кинетика экспериментов, проведённых при избыточном давлении кислорода  $0,7\text{ МПа}$  ( $P(\text{O}_2) = 0,7\text{ МПа}$ ) и температурах  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Снижение температуры ожидаемо привело к замедлению процесса окисления, а также к снижению суммарного расхода кислорода, что связано со снижением общей степени окисления сульфидов. Извлечение меди и цинка также снизилось – меди 71 %, цинка 81 %.

На полученных данных по поглощению кислорода обращает на себя внимание два периода, в которых происходит интенсивное окисление сульфидов, и два периода медленного окисления. Согласно рис.2, в течение первых 25 минут процесса происходит интенсивное окисление сфалерита и халькопирита с переходом 78,4 % меди и 82,8 % цинка в раствор выщелачивания. Далее процесс окисления существенно замедляется. Это связано с выделением элементарной серы и пассивацией сульфидов расплавленной серой.

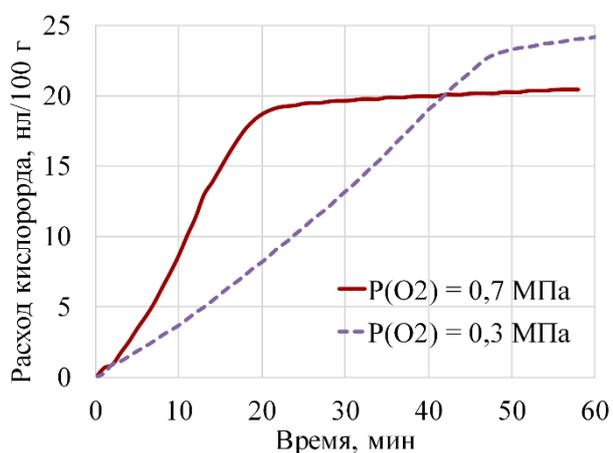


Рисунок 3 – Влияние парциального давления кислорода (T = 170 °C)

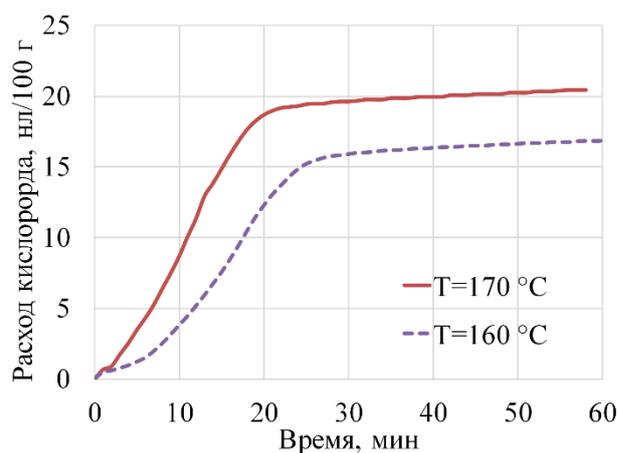


Рисунок 4 – Влияние температуры на скорость автоклавного окисления (при P(O<sub>2</sub>) = 0,7 МПа)

#### Влияние состава автоклавного раствора

На рисунке 5 представлена кинетика экспериментов, проведённых с добавкой различного количества меди в раствор перед автоклавным выщелачиванием. Медь была добавлена в виде раствора, содержащего 5–водный сульфат меди (II) (XЧ). При повышении концентрации меди в автоклавном растворе до 20 г/дм<sup>3</sup> скорость процесса заметно увеличилась, возросло извлечение меди (с 80 до 86 %) и цинка (с 87 до 90 %). Дальнейшее увеличение концентрации меди (с 20 до 40 г/дм<sup>3</sup>) не сказалось на росте извлечения металлов. Изменение концентрации цинка вплоть до 20 г/дм<sup>3</sup> не повлияло ни на кинетику, ни на показатели автоклавного окисления.

Увеличение кислотности раствора (до 40 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) приводит к увеличению выхода элементной серы в остатке выщелачивания с 2,2 % до 7,1 %, при этом уменьшилось извлечение меди с 80 до 60 %.

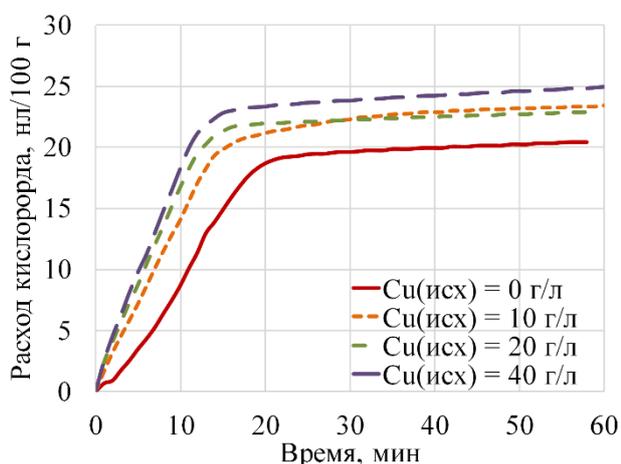


Рисунок 5 – Влияние исходной концентрации меди на кинетику окисления (при T = 170 °C и P(O<sub>2</sub>) = 0,7 МПа)

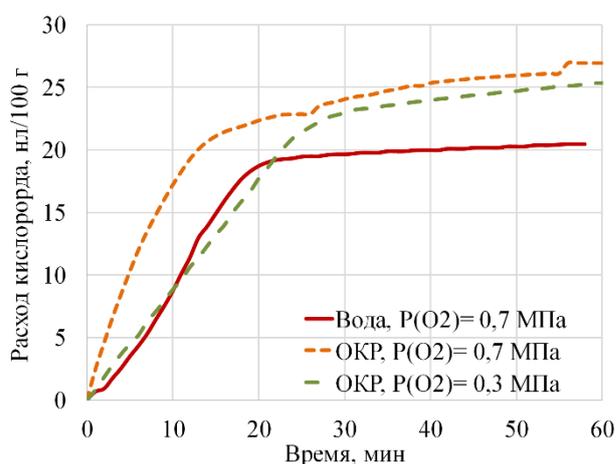


Рисунок 6 – Использование обратного кислого раствора (ОКР) для АОВ (при T = 170 °C)

На рисунке 6 представлен ход экспериментов, проведённых с использованием обратного кислого раствора (ОКР) для репульсации исходного концентрата в автоклаве. Подача в автоклав ОКР (состав ОКР, г/дм<sup>3</sup>: 42 Cu, 19 Zn, 2 Fe, 33 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) вместо воды позволяет повысить концентрацию меди и цинка в растворе, выводимом на дальнейшую

переработку, а также способствует выведению примесей с окисленным кеком автоклавного выщелачивания.

Скорость окисления материала в присутствии ОКР заметно повысилась (рис. 6), таким образом, негативное влияние серной кислоты было полностью нивелировано высокой концентрацией меди в оборотном растворе. Количество элементарной серы в окисленном остатке в опытах с добавкой ОКР не отличалось от базового опыта.

Важнейшей особенностью протекания процесса окисления полиминерального сырья БОФ в данных условиях является возможность проведения процесса с селективным окислением медь- и цинксодержащих минералов при минимальном протекании «паразитного» процесса – окисления пирита.

В ходе исследования процесса окисления концентрата БОФ было показано влияние температуры, давления кислорода, крупности материала, а также состава исходного раствора на показатели автоклавной переработки. В результате была определена возможность повышения скорости и полноты протекания процесса выщелачивания за счёт организации возврата части кислых автоклавных растворов в автоклав. Извлечение меди при этом достигает 85–87 %, цинка – до 90 %.

Выбран режим автоклавного окисления концентрата БОФ, который с одной стороны обеспечивает высокую скорость процесса, а с другой – сохраняет селективность выщелачивания меди и цинка, следующий:

- температура 170 °С;
- парциальное давление кислорода 0,7 МПа при общем давлении 1,4 МПа;
- измельчение концентрата до крупности 88 % частиц класса минус 71 мкм;
- подача оборотного кислого раствора (Cu 20 – 40 г/дм<sup>3</sup>, Zn до 20 г/дм<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до 40 г/дм<sup>3</sup>);
- продолжительность автоклавного окисления 30–60 минут.

**Третья глава** посвящена исследованию процесса гидротермальной обработки, представлены основные результаты и закономерности, выявленные при проведении исследования процесса гидротермальной обработки медно-цинкового концентрата ЖГОК при температурах до 170 °С. Большое внимание уделено методам повышения извлечения цинка. На основе результатов исследования кинетики процесса, рассмотрены пути повышения извлечения цинка, определены рабочие параметры процесса.

Концентрат ЖГОК содержит большое количество сульфидов, из которых основную ценность представляют халькопирит и сфалерит. Содержание золота и серебра в концентрате составляет 1,5 г/т и 183 г/т, соответственно. Вклад металлов в общую стоимость ценных компонентов сырья следующий: медь – 77 %, золото и серебро – 9 %, цинк – 9 %, свинец – 5 %.

#### *Фазовый состав концентрата*

Исследования фазового состава концентрата показали, что основными минеральными фазами являются – халькопирит (59,1 % об.) и пирит (23,3 % об.). Содержание сфалерита в концентрате составляет 8,8 % об., галенита – 4,8 % об. В продукте присутствуют вторичные медные сульфидные минералы халькозин-дигенитового состава (порядка 1 % об.). Вокруг зерен галенита часто присутствует сульфат свинца – англезит (1 % об.). Редко встречаются зерна барита.

Количество нерудных минералов не превышает 2 % об. Нерудные минералы представлены кварцем, калиевыми полевыми шпатами, силикатами.

#### Методика лабораторного эксперимента

Исходный материал доизмельчали до крупности 85 % менее 45 мкм. Пульпу загружали в автоклав и разбавляли до требуемой плотности кислым медьсодержащим раствором (синтетическим или реальным), обеспечивая Ж:Т = 4. Серную кислоту и сульфат цинка подавали в автоклав до нагрева. Концентрированный медный раствор (70 г/дм<sup>3</sup> Cu) подавали в автоклав непосредственно перед началом эксперимента. Это было сделано для того, чтобы устранить протекание процесса ГТО во время нагрева автоклава до рабочей температуры, так как время нагрева составляет от 40 до 60 минут, что сравнимо со временем всего эксперимента.

Процесс ГТО проводили в титановом автоклаве *Premex* ёмкостью 1,2 дм<sup>3</sup>. Автоклав снабжён контроллером, позволяющим задавать и автоматически поддерживать температуру процесса (с точностью  $\pm 0,5$  °С) и скорость вращения перемешивающего устройства. Кислород подавали из баллона, используя систему автоматического поддержания давления и непрерывного измерения расхода подаваемого газа *Bronkhorst*.

По окончании процесса выщелачивания пульпу фильтровали. Полученный остаток выщелачивания и раствор анализировали, рассчитывали степень извлечения ценных компонентов в раствор.

#### Влияние удельного расхода меди

Варьировали концентрацию меди в диапазоне от 10 до 73 г/дм<sup>3</sup>, концентрацию цинка задавали равной половине концентрации меди. Концентрацию серной кислоты задавали равной  $\approx 37$  г/дм<sup>3</sup>. Остальные параметры процесса сохраняли постоянными. Результаты опытов приведены в таблице 3 и на рисунках 7 и 8.

Таблица 3 – Результаты гидротермальной обработки (Ж:Т = 4,  $\tau = 1$  час, T = 170 °С)

№ опыта	Исходный р-р (г/дм <sup>3</sup> )			Отношение (Cu)/(CuFeS <sub>2</sub> ), (моль/моль)	Р-р после ГТО (г/дм <sup>3</sup> )				Кек ГТО (%)			Выход кека (%)	Извлечение (%)	
	Cu	Zn	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Cu	Fe <sup>+2</sup>	Zn	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu	Zn	Pb		Cu	Zn
2	10,1	4,2	36,8	0,20	<0,01	7,4	5,4	30,8	24,5	4,7	4,0	95,6	>99,9	15,9
3	19,5	9,9	36,4	0,38	<0,01	11,7	9,0	38,5	28,4	5,1	3,8	95,5	>99,9	8,9
4	31,0	13,2	38,9	0,61	<0,01	18,2	15,4	52,2	31,3	4,4	3,8	100,5	>99,9	18,2
17	46,8	19,7	37,0	0,92	0,21	25,6	21,0	63,1	38,7	3,6	4,1	104,0	99,6	30,6
25	73,2	34,0	37,0	1,44	1,5	28,8	33,3	83,7	45,3	2,5	3,7	109,4	98,0	48,6

Важным параметром процесса ГТО можно считать отношение количества меди в растворе (моль) к исходному количеству халькопирита (моль) как основного медь-осаждающего сульфида. Данный показатель (Cu)/(CuFeS<sub>2</sub>) также представлен таблице 3.

Осаждение меди протекает достаточно полно при низких ее удельных расходах (Cu)/(CuFeS<sub>2</sub>) до 0,92 моль/моль. Так извлечение меди в первых трех опытах превышало 99,9 %, при остаточной концентрации меди менее 10 мг/дм<sup>3</sup>.

Дальнейшее повышение удельного расхода меди сопровождалось повышением остаточной концентрации меди в растворе и снижением извлечения меди, попутно с этим произошло заметное увеличение извлечения цинка в раствор.

Прослеживалась практически линейная зависимость роста конечной кислотности растворов от повышения начальной концентрации меди в растворе (рисунок 8). Повышение

кислотности раствора обусловлено протеканием реакций 16 и 17, в ходе которых происходит образование дигенита и халькозина.

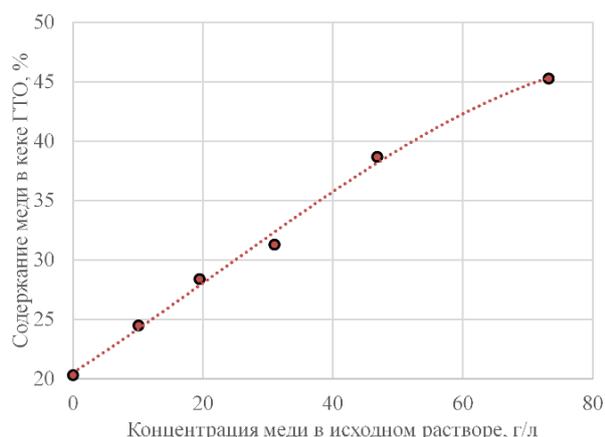


Рисунок 7 – Влияние концентрации меди в исходном растворе на содержание меди в продукте ГТО

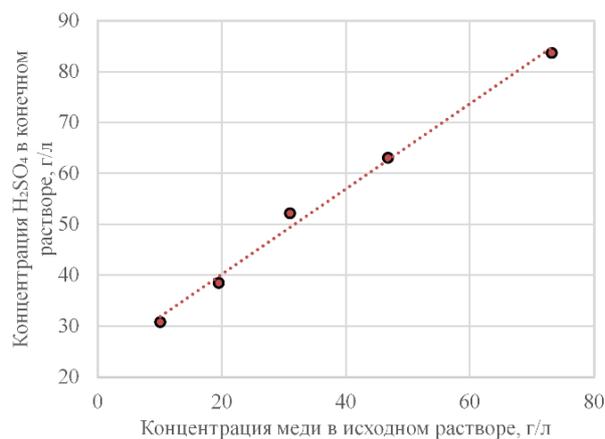


Рисунок 8 – Влияние концентрации меди в исходном растворе на концентрацию кислоты в растворе ГТО

### Влияние температуры

Варьировали температуру процесса в диапазоне от 98 до 170 °С. Остальные параметры процесса сохраняли постоянными: Ж:Т = 4,  $\tau = 1$  ч (кроме опыта при 98 °С, где продолжительность увеличили до 4 ч), состав исходного раствора –  $\text{Cu} \approx 20$  г/дм<sup>3</sup>,  $\text{Zn} \approx 12$  г/дм<sup>3</sup>,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \approx 33$  г/дм<sup>3</sup>.

При температурах 150 и 170 °С за 1 час происходит практически полное осаждение меди из раствора (более 99 %). При снижении температуры ниже 150 °С степень осаждения меди из раствора резко снижается, извлечение меди при 98 и 130 °С составило 33 и 66 %, соответственно.

Таблица 4 – Результаты гидротермальной обработки (Ж:Т = 4,  $\tau = 1$  час)

№ опыта	Т (°С)	Исходный р-р (г/дм <sup>3</sup> )			Р-р после ГТО (г/дм <sup>3</sup> )				Кек ГТО (%)			Выход кека (%)	Извлечение (%)	
		Cu	Zn	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu	Fe <sup>+2</sup>	Zn	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu	Zn	Pb		Cu	Zn
15	98	19,9	10,0	36,4	13,3	4,2	12,4	35,9	22,4	4,6	4,2	98,5	33,2	15,5
14	130	20,7	12,5	33,1	7,0	7,8	13,1	35,9	25,7	4,0	4,3	97,5	66,1	27,2
13	150	21,2	12,5	32,9	0,20	12,7	14,5	33,2	27,0	3,8	4,0	99,7	99,3	29,0
3	170	19,5	9,9	36,4	<0,01	11,7	9,0	38,5	28,4	5,1	3,8	95,5	>99,9	8,9

### Влияние предварительного окисления

Для определения влияния предварительного окисления концентрата на протекание процесса ГТО были проведены эксперименты, в которых в начале процесса проводили окисление материала путём подачи кислорода. Подачу кислорода прекращали после достижения его заданного удельного потребления, проводили сдвукку газовой фазы до давления паров воды и далее продолжали процесс до 1 часа суммарного времени пребывания.

Варьировали удельный расход кислорода в диапазоне от 0 до 129 нл/кг. Остальные параметры процесса сохраняли постоянными: температура 170 °С, Ж:Т = 4, состав исходного раствора:  $\text{Cu} \approx 20$  г/дм<sup>3</sup>,  $\text{Zn} \approx 10$  г/дм<sup>3</sup>,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \approx 35$  г/дм<sup>3</sup>.

Стехиометрический расход кислорода на окисление содержащихся в 1 кг концентрата ЖГОК сульфидов составляет 512 нл кислорода. В данной серии опытов подавали до 129 нл/кг,

что составляет до 25 % от стехиометрического расхода. Время, необходимое на автоклавное окисление ( $\tau(\text{АО})$  в таблице), составляло от 7 до 18 минут.

Результаты опытов при различных температурах приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Влияние удельного расхода кислорода на показатели процесса АО+ГТО

№ опыта	Исходный р-р (г/дм <sup>3</sup> )			G O <sub>2</sub> (нл/кг)	$\tau(\text{АО})^1$ (мин)	Р-р после ГТО (г/дм <sup>3</sup> )				Кек ГТО (%)			Выход кека (%)	Извлечение (%)	
	Cu	Zn	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			Cu	Fe <sup>+2</sup>	Zn	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu	Zn	Pb		Cu	Zn
3	19,5	9,9	36,4	0	0	<0,01	11,7	9,0	38,5	28,4	5,1	3,8	95,5	>99,9	8,9
7	19,6	9,5	35,5	42	7	0,06	20,4	13,0	39,2	29,8	3,2	4,7	91,0	99,7	46,0
9	20,6	10,3	35,5	75	10	0,13	11,2	16,1	39,6	32,9	2,4	4,9	84,3	99,4	62,7
27	20,7	10,3	38,1	129	18	4,7	29,0	16,5	58,8	34,2	1,7	5,6	68,5	77,5	78,9

Примечания: <sup>1</sup> - время проведения стадии автоклавного окисления.

Проведение предварительного окисления материала существенно сказывается на показателях процесса; с повышением удельного расхода кислорода происходит повышение остаточной концентрации меди в растворе и, соответственно, снижается степень извлечения меди в остаток ГТО; повышается извлечение цинка в раствор. При расходе кислорода 42 нл/кг извлечение цинка увеличивается с 9 до 46 %. При более высоких расходах кислорода извлечение цинка достигает 79 %. Происходит снижение выхода кека, что благоприятно сказывается на содержании меди в получаемом остатке.

Оптимальным удельным расходом при проведении процесса АО+ГТО можно считать расход кислорода около 75 нл/кг при его парциальном давлении 0,3 МПа. При данных параметрах достигали извлечения цинка в раствор до 62,7 %, извлечения меди в автоклавный остаток 99,7 %, остаточной концентрации меди в растворе 0,13 г/дм<sup>3</sup>, содержания меди в остатке выщелачивания до 32,9 %.

#### *Особенности кинетики процесса ГТО*

Эксперименты были проведены при температуре 170 °С, при Ж:Т = 4, в двух различных режимах ГТО. Первый режим: гидротермальная обработка без предварительного окисления (ГТО), второй режим: гидротермальная обработка с предварительным окислением, удельный расход кислорода 80 нл/кг (АО+ГТО), давление кислорода 0,3 МПа (общее давление 9,9 МПа).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс ГТО протекает очень быстро. Уже за первые 5 минут концентрация меди в растворе снизилась до 0,8 г/дм<sup>3</sup>, а после двадцатой минуты остаточная концентрация меди составляла менее 0,2 г/дм<sup>3</sup>, что при начальной концентрации меди 20 г/дм<sup>3</sup> соответствует извлечению меди в кек более 99 % (рисунок 9).

Осаждение меди в варианте АО+ГТО протекает медленнее, чем в варианте без предварительного окисления. Остаточная концентрация меди снижается ниже 1 г/дм<sup>3</sup> только на 30-й минуте процесса. Стабилизация концентрации меди на уровне 0,3 г/дм<sup>3</sup> происходит после 45 минут процесса, что при начальной концентрации меди 20 г/дм<sup>3</sup> соответствует извлечению меди в кек 98,7 % (рисунок 10).

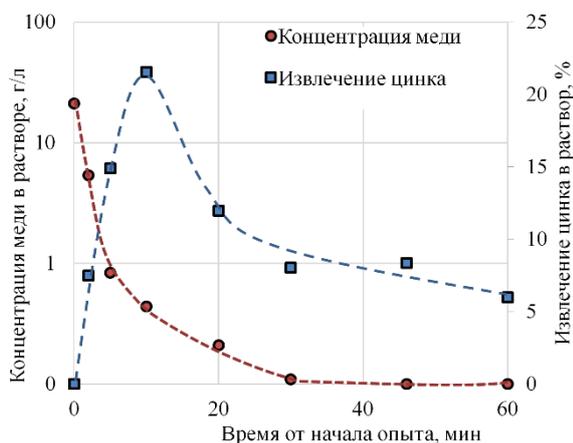


Рисунок 9 – Динамика осаждения меди в процессе ГТО

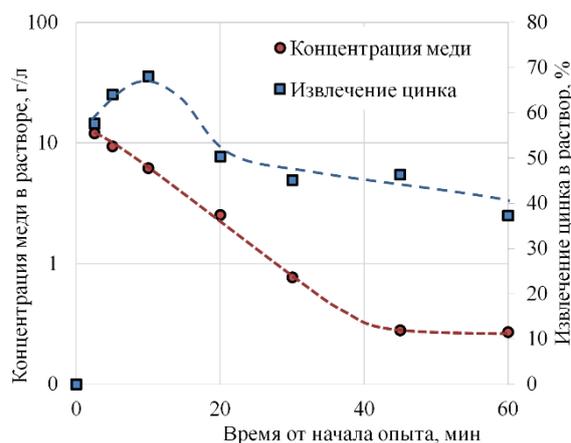


Рисунок 10 – Динамика осаждения меди в процессе АО+ГТО

В процессе активного осаждения меди (от начала опыта и до 10 минуты) извлечение цинка в раствор возрастает. Концентрация железа в растворе возрастает на протяжении всего процесса. Однако, после завершения осаждения меди концентрация цинка в растворе начинает снижаться, что говорит о протекании процесса обратного осаждения цинка, вероятно, с образованием вторичного сфалерита, возможно по реакции:



Поведение цинка в процессе АО+ГТО отличается от его поведения в процессе ГТО тем, что окислительная часть процесса стимулирует переход цинка в раствор. В начале стадии ГТО извлечение цинка в раствор составляет более 50 % и продолжает возрастать вплоть до 10 минуты. Однако, далее происходит существенное снижение извлечения цинка.

Также внимание было уделено возможности наиболее полного выщелачивания ценных компонентов из относительно бедного концентрата БОФ. В итоге была показана возможность извлечения меди и цинка примерно на одинаковом уровне до 92–93 % в раствор автоклавного выщелачивания. Исследования кинетики и динамики процесса автоклавного окисления проводили с учетом технологических показателей оборудования Цинкового завода. Определены влияние температуры, давления кислорода, крупности материала, а также состава исходного и оборотного раствора на показатели и кинетику автоклавных процессов, в частности, установлено, что предварительная подготовка исходного концентрата (кислотное разложение карбонатов) не требуется в связи с их низким содержанием. Показана возможность повышения скорости и полноты протекания процесса выщелачивания за счёт организации оборота кислых медьсодержащих растворов на каждую операцию.

Осаждение меди в процессе гидротермальной обработки происходит достаточно быстро. Остаточная концентрация меди 0,2 – 0,3 г/дм<sup>3</sup> достигали за ≈ 20 минут в варианте ГТО и около 50 минут в варианте АО+ГТО.

Вариант автоклавное окисление (10 минут) и последующая гидротермальная обработка (50 минут) (АО+ГТО) представляется более перспективным, так как он позволяет сократить выход твердого на данной операции, а также обеспечивает более высокую степень разложения сфалерита и, соответственно, более высокое извлечение цинка.

Предложен удельный расход при проведении процесса АО+ГТО около 75 нл/кг при парциальном давлении кислорода 0,3 МПа. При этих условиях извлечение цинка в раствор составило 62,7 %, а извлечение меди в автоклавный остаток – 99,7 %, при остаточной ее

концентрации в растворе менее 0,2 г/дм<sup>3</sup>. Содержание меди в остатке выщелачивания составляет 32,9 %.

Доизмельчение материала не сильно сказывается на показателях процесса ГТО: выросла остаточная концентрация меди в растворе при одинаковой степени обогащения концентрата.

Температура процесса оказывает существенное влияние на показатели ГТО. При температуре ниже 150 °С скорости реакции недостаточно для осаждения меди за 1 час, однако процесс осаждения меди частично протекает как при 130 °С (степень осаждения меди около 70 %), так и при 100 °С (степень осаждения меди 33 %).

Экспериментально было показано, что содержание меди в остатке ГТО при продолжительности процесса 1 час может быть доведено до 43 %, при этом остаточная концентрация меди в растворе повышается до 1,5 г/дм<sup>3</sup>.

Предложен режим гидротермального обогащения концентрата ЖГОК, который с одной стороны обеспечивает высокую глубину осаждения меди, а с другой – позволяет извлечь более половины содержащегося в материале цинка в раствор, следующий:

- измельчение концентрата РЗ (Р45 85 % и минус 71 мкм 98 %);
- температура 170 °С;
- окисление в течении 10 – 15 минут, парциальное давление кислорода 0,3 МПа; общее давление в автоклаве 1,0 МПа, удельный расход кислорода 70 – 90 нл/кг;
- подача кислого раствора в автоклав (Cu до 20 – 40 г/дм<sup>3</sup>, Zn до 20 г/дм<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до 40 г/дм<sup>3</sup>) вместо острой воды;
- продолжительность «бескислородной» стадии процесса: 45–50 минут.

При данных параметрах может быть получен кек, содержащий более 30 % меди, 6 – 7 % свинца и 2 – 3 % цинка, и раствор, содержащий: меди менее 0,5 г/дм<sup>3</sup> (извлечение меди в кек более 98,5 %), цинка 20 – 30 г/дм<sup>3</sup> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> более 50 г/дм<sup>3</sup>.

Вариант высокотемпературной ГТО (180 – 200 °С) с точки зрения доизвлечения цинка малоэффективна и интереса не представляет.

**В четвертой главе** представлены результаты полупромышленных испытаний технологии, проведенных на автоклавной пилотной установке опытного цеха по обогащению руд ОАО «Покровский рудник» (г. Благовещенск, ул. Промышленная, д. 3) в период с 16 октября 2017 по 1 марта 2018 г. Установка предназначена для проведения полупромышленных испытаний автоклавной обработки различного минерального сырья (руд и концентратов) в непрерывном режиме при температуре до 250 °С и общем давлении до 4,5 МПа; оснащена современным оборудованием, позволяющим проводить в укрупнённом масштабе ряд гидрометаллургических операций.

Проведенные испытания процесса автоклавного окислительного выщелачивания (АОВ) в непрерывном режиме показали, что приемлемы следующие параметры окисления концентратов БОФ с использованием оборотного раствора АОВ:

- измельчение концентрата до 85 % класса минус 45 мкм;
- температура 170 °С;
- парциальное давление кислорода 0,6 МПа при общем давлении в автоклаве 1,4 МПа;
- удельная производительность АОВ: 68 кг сульфидной серы в 1 час на 1 м<sup>3</sup> пульпы в автоклаве (68 кг S/(ч·м<sup>3</sup>));

– удельный расход кислорода: 1090 нл кислорода на 1 кг сульфидной серы (1090 нл/кг S).

После АОВ пульпа поступает на кондиционирование при температуре 95 °С в течение двух часов. Кондиционирование пульпы АОВ решено проводить в отсутствие кислорода, что приводит к частичному обратному осаждению меди и дополнительному переходу железа в раствор АОВ. Автоклавное окисление в комплексе с 2–х часовым кондиционированием обеспечило извлечение меди 60 % и цинка на уровне 87 %.

Проведенные испытания процесса гидротермальной обработки (ГТО) в непрерывном режиме показали, что приемлемы следующие параметры процесса:

- измельчение концентрата до 88 % класса минус 45 мкм;
- температура 170 °С;
- проведение окисления в первой секции автоклава: при парциальном давлении кислорода 0,6 МПа (давлении в автоклаве 1,4 МПа) и удельном расходе кислорода: 45 – 90 нл кислорода на 1 кг концентрата (45 – 90 нл/кг);
- удельная производительность АОВ: до 280 кг концентрата в 1 час на 1 м<sup>3</sup> пульпы в автоклаве (283 кг/(ч·м<sup>3</sup>));
- остаточная концентрация меди в растворе ГТО от 0,5 до 1 г/дм<sup>3</sup>.

Содержание меди в кеках ГТО составляло 35 – 38 % при извлечении меди из раствора в кек на уровне 98 – 99 %. Извлечение цинка зависит от расхода кислорода и достигало 63 %.

**В пятой главе** представлены контуры разработанной технологии. Предлагаемая технологическая схема гидрометаллургического обогащения медных концентратов представлена на рисунке 11. Автоклавные остатки с обеих операций содержат окисленную и сульфидную фракции, разделение которых производится путём комбинирования процессов классификации и флотации. В результате обогащения остаток ГТО разделяется на медный и свинцовый концентраты, а остаток АОВ – на сульфидный концентрат и окисленный кек АОВ. Выделенные медный и сульфидный концентраты объединяются, среднее содержание меди в объединенном медно–сульфидном концентрате составляет не менее 25 % масс. Полученный медно–сульфидный концентрат направляется на переработку по действующей технологии плавки в печи Ванюкова, а свинцовый концентрат (содержание свинца не менее 35 % масс.) сушат и реализуют потребителю.

Цинк выделяется из раствора ГТО в виде смешанного карбонат–гидрата, который очищают методом флотации и преобразуют в оксид–гидрат цинка путём термической обработки при 250 °С. Содержание цинка в данном продукте составляет не менее 50 %.

Железо и сера, которые переходят в раствор на автоклавных операциях, выводятся из технологии в виде хвостов нейтрализации, содержащих не более 0,1 % масс. меди и не более 1 % масс. цинка. Водный баланс является замкнутым, не требуется отдельной переработки сточных вод.

Хвосты обогащения кека АОВ направляются на цианирование для извлечения серебра, золота и остатков меди, где их выделяют из раствора путем цементации цинковой пылью. Полученный цементат направляется на дальнейшую переработку в драгметалльный цех БМЗ.

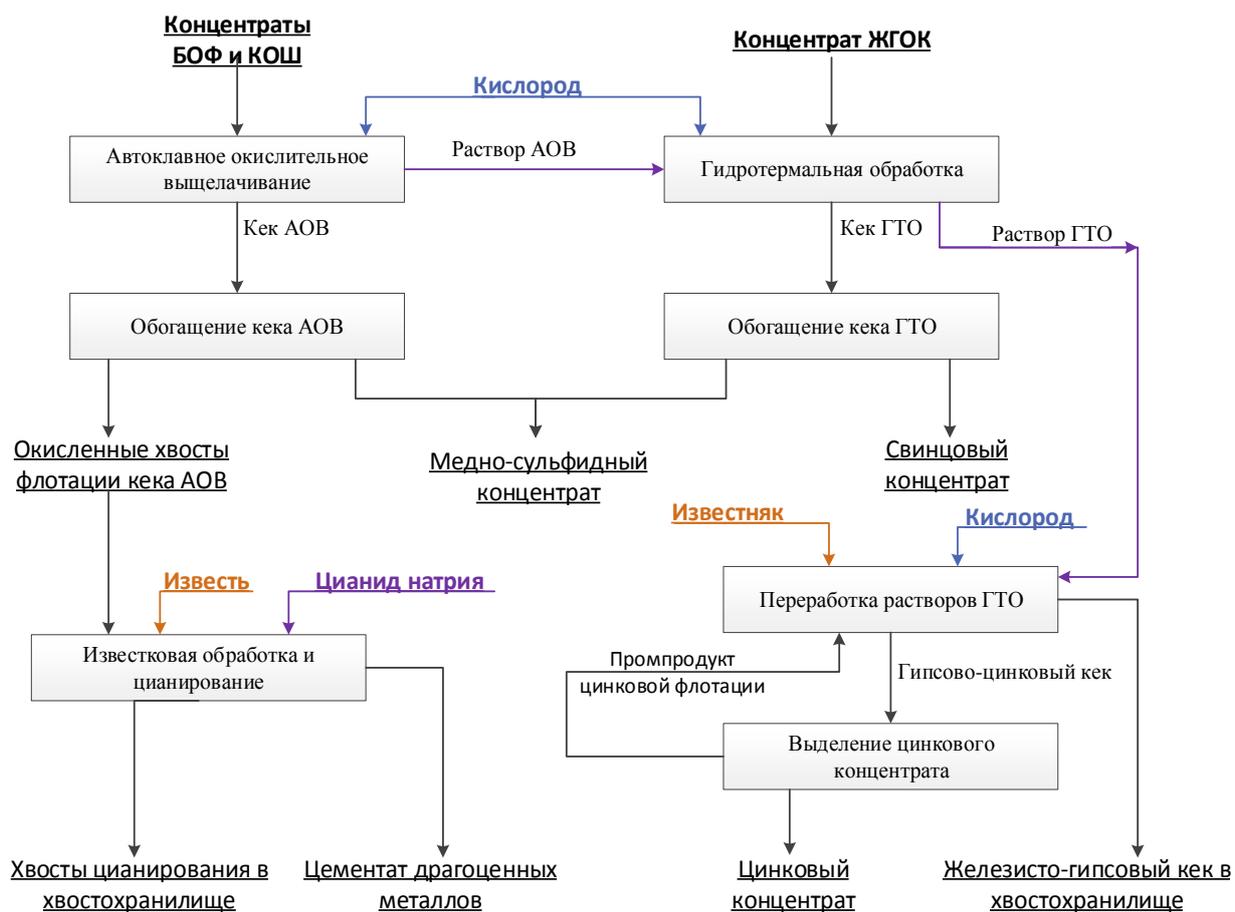


Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема гидрометаллургического обогащения медных концентратов

Технологическая схема переработки некондиционных медных концентратов обеспечивает следующие сквозные извлечения ценных компонентов:

– 99,4 % медь, в том числе: 98,2 % – медно-сульфидный концентрат (направляется в переработку на БМЗ); 0,91 % – свинцовый концентрат; 0,10 % – цинковый концентрат; 0,14 % – цементат драгоценных металлов.

– 87,9 % цинк, в том числе: 68,3 % – цинковый концентрат; 19,4 % – медно-сульфидный концентрат; 0,2 % – свинцовый концентрат. В товарную цинковую продукцию извлечение цинка составит 68,3 %.

– 85,4 % свинец, в том числе: 70,4 % – свинцовый концентрат; 15,0 % – медно-сульфидный концентрат. В товарную свинцовую продукцию извлечение свинца составит 70,4 %.

– 97,1 % золото, в том числе: 86,0 % – медно-сульфидный концентрат; 11,1 % – цементат драгоценных металлов. Таким образом, в переработку на БМЗ поступит 97,1 % золота из исходного сырья.

– 97,2 % серебро, в том числе: 73,2 % – медно-сульфидный концентрат; 24,0 % – цементат драгоценных металлов. В переработку на БМЗ поступит 97,2 % серебра из исходного сырья.

Медно-сульфидный концентрат представляет собой материал чёрного цвета с влажностью 23 %. Качество медно-сульфидного концентрата соответствует требованиям к концентратам марки КМЗ по ГОСТ Р 52998–2008 [3]: меди не менее 25,0 %, цинка не более

5,0 %, свинца не более 4,5 %. Технологической схемой также предусмотрена возможность затаривания данного концентрата в мягкие контейнеры. Производительность по медно-сульфидному концентрату составляет 217 764 т/год.

Цинковый концентрат представляет собой материал белого или серого цвета с влажностью 30 %. Твердая фаза состоит из карбоната и гидроксида цинка, в качестве примеси содержит двуводный сульфат кальция. Предварительные требования к качеству цинкового концентрата марки КЦ-5, согласно ОСТ 48-31-81, следующие: цинка не менее 40 %, железа не более 13 %, кремнезёма не более 6 %, меди не более 3 %, мышьяка не более 0,5 %. Производительность по цинковому концентрату составляет 16 732 т/год.

Свинцовый концентрат представляет собой материал серого цвета с влажностью 35 %. Основным компонентом этого концентрата является англезит (сульфат свинца), в качестве примесей содержит сульфиды меди и железа, а также пустую породу концентрата ЖГОК. Предварительные требования к качеству промпродукта свинца (ППС) согласно ОСТ 48-92-75 следующие: свинца не менее 30 %, цинк и медь не нормируются. Производительность по свинцовому концентрату составляет 20 399 т/год.

Цементат драгоценных металлов представляет собой материал темного цвета с влажностью 15 %. Цементат является промежуточным продуктом, дальнейшая переработка которого производится на мощностях БМЗ. Производительность по цементату драгоценных металлов составит 125,1 т/год. Дополнительное сернокислотное выщелачивание сокращает массу цементата до 8 т/год.

Результаты исследований использованы при подготовке исходных данных для разработки проектно-сметной документации «Реконструкция Балхашского цинкового завода для переработки некондиционных медных концентратов» силами Головного проектного института ТОО «Корпорация Казахмыс» (г. Астана, Казахстан) и Филиала РГП «НИЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет» (г. Усть-Каменогорск, Казахстан) при техническом сопровождении проектных работ стороной ООО «НИЦ Гидрометаллургия» (г. Санкт-Петербург, Российская Федерация).

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. В начале 2000-х годов внимание технологов возросло к использованию автоклавных процессов для обработки медных концентратов в связи с нарастающей проблемой утилизации серосодержащих газов и производимой серной кислоты в пирометаллургическом производстве.

2. На крупнейших горных предприятиях Казахстана в связи с истощением богатых руд обострилась проблема получения качественных концентратов при обогащении (снизилось содержание меди, возросло содержание цинка и свинца), что ухудшило показатели их переработки по классической пирометаллургической технологии.

3. Одним из эффективных вариантов улучшения качества низкосортных концентратов является их гидротермальное рафинирование по сернокислотной автоклавной технологии.

4. В структуре Балхашского комбината компании ТОО «Kazakhmys Holding» имеется законсервированный Цинковый завод, включающий автоклавное отделение, пригодное для реакций сернокислотного выщелачивания.

5. Руководством Компании совместно со специалистами ООО «НИЦ «Гидрометаллургия» (г. Санкт-Петербург) предложено использовать мощности

существующего автоклавного отделения для кондиционирования низкосортных медных концентратов, однако это предполагало проведение целевых исследований по оптимизации технологии, в том числе по использованию повышенных температур (150 – 170 °С).

6. Представлены результаты разработки технологии комплексной переработки медных концентратов компании ТОО «Kazakhmys Holding». В ходе лабораторных, укрупненных лабораторных и полупромышленных испытаний выделены следующие ключевые моменты технологии:

– Автоклавное окислительное выщелачивание концентрата БОФ в лабораторных условиях и с использованием реальных оборотных растворов, с наработкой растворов и твёрдой фазы для последующих операций.

– Гидротермальная обработка концентрата ЖГОК с использованием растворов, полученных в процессе АОВ, с наработкой достаточного количества раствора и кека ГТО для исследования последующих операций.

– Проведение флотационного разделения твёрдых продуктов — кондиционированных кеков АОВ, автоклавных остатков ГТО и гипсово–цинкового кека. Уточнение параметров и показателей флотационного разделения продуктов.

7. На основании результатов испытаний процесса автоклавного окислительного выщелачивания (АОВ) в непрерывном режиме рекомендованы следующие режимные параметры окисления концентратов БОФ с использованием оборотного раствора АОВ:

- измельчение концентрата до 85 % класса минус 45 мкм;
- температура 170 °С;
- давление кислорода 0,6 МПа при общем давлении в автоклаве 1,4 МПа;
- удельная производительность АОВ: 68 кг сульфидной серы в 1 час на 1 м<sup>3</sup> пульпы в автоклаве (68 кг S/(ч·м<sup>3</sup>));
- удельный расход кислорода: 1090 нл кислорода на 1 кг сульфидной серы (1090 нл/кг S).

8. Проведенные испытания процесса гидротермальной обработки (ГТО) в непрерывном режиме определили следующие параметры процесса:

- измельчение концентрата до 88 % класса минус 45 мкм;
- температура 170 °С;
- проведение окисления в первой секции автоклава: при давлении кислорода 0,6 МПа; при общем давлении в автоклаве 1,4 МПа; и удельном расходе кислорода: 45– 90 нл кислорода на 1 кг концентрата (45 – 90 нл/кг);
- удельная производительность АОВ: до 280 кг концентрата в 1 час на 1 м<sup>3</sup> пульпы в автоклаве (283 кг/(ч·м<sup>3</sup>));
- остаточная концентрация меди в растворе ГТО (в разгрузке автоклава) от 0,5 до 1 г/дм<sup>3</sup>.

Содержание меди в кеках ГТО составляло 35 – 38 % при извлечении меди из раствора в кек на уровне 98 – 99 %. Извлечение цинка стимулировалось увеличением расхода кислорода и достигало 63 %.

9. При нейтрализации растворов ГТО достигается степень очистки раствора от железа более 99,5 %, при его остаточном содержании менее 0,2 г/дм<sup>3</sup>; степень очистки от кремния 85 – 88 %, при его остаточном содержании 0,25 г/дм<sup>3</sup>. При этом потери цинка с кеком нейтрализации составляют от 6 до 11 %.

10. Испытания операций обогащения остатков после кондиционирования кеков АОВ подтвердили возможность извлечения 98 – 99 % меди в сульфидный продукт. Увеличение содержания меди в остатке кондиционирования позволило выделить концентраты с содержанием меди 23 – 24 %. Извлечение меди в концентрат составило свыше 98 %, а содержание меди в окисленных хвостах флотации – 0,2 – 0,4 %. По сравнению с исходным концентратом БОФ, данный продукт содержит значительно меньше вредных примесей: свинца не более 0,1 – 0,2 %, цинка 0,3 – 0,4 %.

11. Проведенные исследования позволили подтвердить принципиальную осуществимость процессов автоклавного обогащения некондиционных медных концентратов с извлечением попутных металлов в виде селективной продукции, а также подтвердить возможность использования имеющегося оборудования Цинкового завода.

12. Аппаратурное оформление гидрометаллургического производства предполагает использование в максимально возможной степени существующего здания и оборудования законсервированного Цинкового завода. На его модернизацию в вариантах ~ 63 млн. USD при строительстве участка цианирования. Строительство кислородной станции производительность 13 000 нм<sup>3</sup>/ч по кислороду чистотой не менее 96 % O<sub>2</sub> стоимостью 18,6 млн. USD (≈ 34 % от всего объема инвестиций).

Эксплуатационные затраты составляют около 22,3 млн. USD/год. Почти 50 % в структуре операционных затрат занимают расходы на реагенты, материалы и электроэнергию, ~15 % расходы на оплату труда, ~20 % расходы на ремонты.

13. Снижение издержек и себестоимости производства по компании при использовании гидрометаллургического обогащения достигается за счет следующих факторов:

- снижение массы цинка (на 24,5 %) и свинца (на 34,5 %) в шихте, поступающей на плавку;
- повышения извлечения меди в катодную (с 92,9 до 93,7 %);
- увеличения объема переработки концентратов (на 153 тыс. т/год или 12,7 %) и выпуска катодной меди (на 35,2 – 35,7 тыс. т/год);
- снижению массы шлака, получаемого при плавке.

14. Положительный экономический эффект складывается из четырех основных составляющих:

- 1 – реализация товарных цинковых концентратов (~15,3 млн. USD/год);
- 2 – реализация товарных свинцовых концентратов (~6,4 млн. USD/год);
- 3 – снижение издержек и себестоимости производства катодной меди на БМЗ и по компании в целом (для компании ~20,7 млн. USD/год или 56,3 USD/т меди);
- 4 – выручка от реализации дополнительного объема катодной меди (35,2 – 35,7 тыс. т/год или 201 – 203 млн. USD/год).

15. Прирост производительности действующего пирометаллургического и медерафинировочного производств становится возможен за счёт того, что после обогащения 201 тыс. т/год концентрата БОФ и 181,4 тыс. т/год концентрата ЖГОК на рафинирование будет поступать лишь 210 – 220 тыс. т/год медно–сульфидных продуктов.

16. На основании результатов проведенных испытаний ведутся проектные работы по модернизации существующего оборудования Балхашского цинкового завода под технологию гидротермального рафинирования низкосортных медных концентратов.

**Основные положения диссертации опубликованы в следующих печатных работах:**

*статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:*

1. Шахалов А.А., Оспанов Е.А., Набойченко С.С., Фоменко И.В. Особенности автоклавного выщелачивания некондиционных сульфидных медно–цинковых концентратов / А.А. Шахалов, Е.А. Оспанов, С.С. Набойченко, И.В. Фоменко // Цветные металлы. — 2019. — № 1. — С. 13 – 19 (0,81 п.л./0,6 п.л.).

*Shakhalov A. A. Features of pressure oxidative leaching of substandard copper-zinc sulfide concentrates / Shakhalov, A.A., Ospanov, E.A., Naboychenko, S.S., Fomenko, I.V. // Tsvetniye Metally. – 2019. Issue 1. PP. 13 – 19. (Scopus) (0,81 п.л./0,6 п.л.).*

2. Шахалов А.А., Оспанов Е.А., Набойченко С.С., Фоменко И.В. Особенности процесса гидротермальной обработки сульфидных медно–цинковых концентратов / А.А. Шахалов, Е.А. Оспанов, С.С. Набойченко, И.В. Фоменко // Цветные металлы. — 2019. — № 2. — С. 25 – 32 (0,92 п.л./0,5 п.л.).

*Shakhalov A. A. Features of hydrothermal alteration of copper-zinc sulfide concentrates / Shakhalov, A.A., Ospanov, E.A., Naboychenko, S.S., Fomenko, I.V. // Tsvetniye Metally. – 2019. Issue 2. PP. 25 – 32. (Scopus) (0,92 п.л./0,5 п.л.).*

3. Болобов В.И., Фоменко И.В., Шахалов А.А., Оспанов Е.А. Коррозионная стойкость металлических конструкционных материалов в продуктах автоклавного выщелачивания сульфидных медных концентратов / В.И. Болобов, И.В. Фоменко, А.А. Шахалов, Е.А. Оспанов // Цветные металлы. — 2019. — № 4. — С. 60 – 66 (0,92 п.л./0,6 п.л.).

*Shakhalov A. A. Corrosion resistance of metallic construction materials in the products of pressure leaching of sulfide copper concentrates / Bolobov, V.I., Fomenko, I.V., Shakhalov, A.A., Ospanov, E.A. // Tsvetniye Metally. – 2019. Issue 4. PP. 60 – 66. (Scopus) (0,92 п.л./0,6 п.л.).*

*тезисы докладов на конференциях:*

4. Шахалов А.А., Оспанов Е.А., Шнеерсон Я.М., Фоменко И.В. Разработка технологии переработки некондиционных медных концентратов с применением процесса гидротермального осаждения меди // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований (Техноген–2017): Материалы конгресса. Екатеринбург, 5 – 8 июня 2017 г. Екатеринбург, УрО РАН, 2017. С. 250 – 253 (0,19 п.л. / 0,1 п.л.).

5. Шахалов А.А., Оспанов Е.А., Шнеерсон Я.М., Фоменко И.В. Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование: Материалы международной научно–практической конференции. Санкт–Петербург, 28 мая – 1 июня 2018 г. Санкт–Петербург, С. 135 – 138 (0,25 п.л. / 0,2 п.л.).

6. Оспанов Е.А., Шахалов А.А., Шнеерсон Я.М., Набойченко С.С. Автоклавная технология переработки полиметаллических концентратов в окислительно–восстановительных условиях. // Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов: Материалы международной научно–практической конференции. Алматы, 27 – 29 сентября 2018 г. Алматы, С. 117 – 125 (0,56 п.л. / 0,35 п.л.).

7. Оспанов Е.А., Шахалов А.А., Шнеерсон Я.М., Фоменко И.В. Разработка автоклавной технологии переработки некондиционных медных концентратов с применением процесса гидротермального осаждения меди. // Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана: Материалы международной

научно–практической конференции. Алматы, 04 – 05 апреля 2019г. Алматы, С. 404 – 410 (0,43 п.л. / 0,28 п.л.).

8. Оспанов Е.А., Шахалов А.А., Шнеерсон Я.М., Фоменко И.В. Разработка автоклавной технологии переработки некондиционных медных концентратов с применением процесса гидротермального осаждения меди. // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XXIV Международной научно–технической конференции. Екатеринбург, 09 – 12 апреля 2019г. г. Екатеринбург, С. 106 – 112 (0,43 п.л. / 0,25 п.л.).