

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА СУЛЬФАТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ЧЕРНОВОГО МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА ЗАБАЛАНСОВОЙ РУДЫ АННЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

*К.Ж. Жумашев, Л.М. Каримова, А.Б. Юн,
Т.Е. Токбулатов, Е.Т. Кайралапов, Д.М. Жиёмбаева*

INVESTIGATIONS OF SULFATIZING ROASTING PROCESS OF ROUGH COPPER CONCENTRATE FROM PURE ORE OF THE ANNENSK DEPOSIT

*K.Zh. Zhumashev, L.M. Karimova, A.B. Yun,
T.E. Tokbulatov, Y.T. Kairalapov, D.M. Zhiembaeva*

Исследовано влияние различных факторов на процесс обжига малосернистого чернового медного флотоконцентрата в шахтной печи. Установлено, что достаточно высокую степень извлечения меди в условиях автогенного обжига можно достичь при гранулировании на смеси из раствора лигносульфонатов (сульфит-спиртовая барда) и 10 %-ной серной кислоты. В зависимости от действующих факторов получены частные и обобщенные функции извлечения меди в раствор, которые скорректировали с учетом ограничения по степени реагирования не более 100 % путем введения в экспоненту.

Ключевые слова: черновой флотоконцентрат, извлечение меди, автогенный обжиг, факторы, обобщенные функции.

The influence of different factors on the process of roasting of low-sulfur rough copper flotation concentrate in shaft furnace was investigated. A sufficiently high degree of copper extraction under autogenous roasting conditions can be reached by granulation in a mixture of lignosulfonates' solution and 10 % sulfuric acid. Partial and generalized functions of copper extraction in solution depending on acting factors are received and corrected for restrictions on degree of the extraction that cannot exceed 100% by introduction to exponential function.

Keywords: rough flotation concentrate, copper extraction, autogenous roasting, factors, generalized functions.

С целью обеспечения наиболее благоприятных условий для эффективного выщелачивания меди из сульфидного концентрата применяют сульфатизирующий обжиг, который происходит при более низких температурах [1–4]. Кроме того, при низкотемпературном обжиге есть возможность предотвратить образование труднорастворимых ферритов и силикатов, а также спекание зерен. При этом в качестве дополнительного оксиданта может быть использован трехвалентный сульфат железа, получаемый в процессе обжига путем окисления пирита.

Ранее [5–7] проведена оптимизация процесса обжига бедных медно-сульфидных концентратов в условиях автогенного режима окисления. Изучена

зависимость максимальной температуры автогенного обжига от содержания серы в концентрате при различных скоростях подачи воздуха. Поэтому в качестве исследуемого материала использовали черновой флотоконцентрат с содержанием серы не более 6 %. Гранулометрический состав с содержанием класса $-0,074$ мм 60,30 %, насыпная масса концентрата составляла $1,33$ г/см³, химический состав приведен в табл. 1.

При изучении сырьевой базы и вещественного состава чернового флотоконцентрата использованы данные химического и рентгенофазового анализов. Определение состава и размерности составляющих фаз описаны с помощью микроскопа «Neophot-21».

Таблица 1

Содержание основных компонентов в концентрате, %

Cu	S _{сульф}	Fe	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Zn
6,05	5,50	4,70	3,05	2,79	1,38	56,13	8,17	2,10

Образец представлен рудными и нерудными зернами, угловатыми, угловато-окатанными, окатанными кристалликами, иногда неправильной формы (рис. 1).

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

Халькопирит CuFeS_2 представлен зернами неправильной формы, часто зерна корродированны. Цвет желтый, желтоватый. Довольно часто зерна халькопирита наблюдаются в виде тесных сростков с нерудными минералами, иногда полностью заключены в них. Размеры зерен от 0,0125 до 0,25 мм.

Пирит FeS_2 представлен в основном правильными зернами, в сечении, близком к квадрату. Цвет светлый. Размеры зерен от 0,01 до 0,1 мм.

Кварц SiO_2 представлен окатанными, угловато-окатанными зернами. Размеры зерен от 0,06 до 0,2 мм.

Полевые шпаты $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ представлены таблитчатыми и неправильными угловатыми зернами. Зерна пелитизированы, т. е. каолинизированы. Размеры зерен от 0,02 до 0,3 мм.

Анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ представлен прямоугольными формами с ясно выраженной спайностью. Незначительные изменения наблюдаются в виде каолизации и серицитизации, карбонатизации.

Серицит – тонкочешуйчатая слюда образуется при выветривании плагиоклазов. Размеры зерен от 0,1 до 0,45 мм.

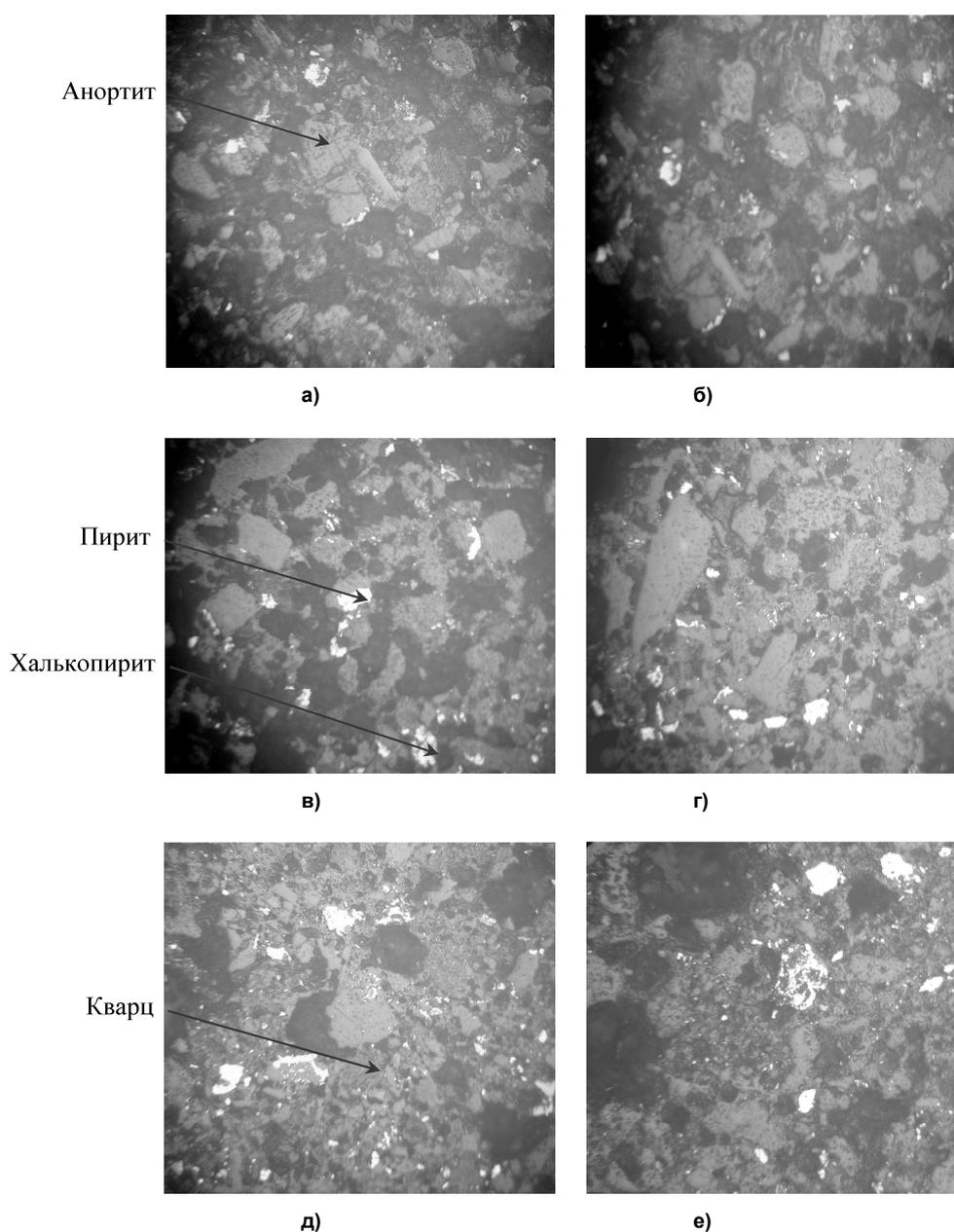


Рис. 1. Характер распределения и форма рудных и нерудных зерен в концентрате, $\times 100$

Содержание в пробе рудных минералов: халькопирита – 9,50 %; пирита – 3,25 %.

В центральных частях кварца наблюдаются сростки халькопирита (рис. 1, е).

Концентрат подвергался окатыванию на укрупненно-лабораторном грануляторе с диаметром чаши 1,2 м, высотой борта 15 см при скорости вращения 20 об/мин и подаче связующего разбрызгиванием. Для этой цели и для обеспечения прочностных характеристик гранул концентрата окатывание вели на комбинированном 10 %-ном водном растворе серной кислоты в присутствии связующего – лигносульфоната. Концентрация лигносульфоната в 2 раза меньше, чем используется на практике медеплавильных заводов, поскольку серная кислота тоже играет связующую роль, образуя гипс с карбонатом кальция. Раствор готовили смешением отдельно приготовленных водных растворов 20 %-ной серной кислоты и раствора связующего плотностью 1,12 г/см³ при объемном соотношении 1 : 1.

Влажность гранул составляла в среднем 10 %, средняя насыпная масса 0,93 г/см³. Фракции гранул необходимого размера отсеивали на ситах, класс –10+7 мм ($d_{cp} = 8,5$ мм). Сушку гранул проводили при 80–100 °С на решетке, под которую пода-

вался нагретый до заданной температуры воздух.

Обжиг вели в вертикально установленной трубчатой электропечи, имеющей реактор из кварцевой трубки диаметром 40 мм, высотой 400 мм. Вначале печь нагревалась до определенной температуры, которая поддерживалась с помощью реле, соединенным с термопарой, вторичным прибором и регулятором напряжения в цепи нагревательных элементов печи. Затем навеску гранул в корзине, изготовленной из нихромовой проволоки, помещали вовнутрь печи, предварительно нагретой до заданной температуры. Снизу в печь вдували воздух, расход которого контролировали с помощью ротаметра.

При последовательном изучении влияния различных факторов методом Зейделя – Гаусса – Малышева исследовано влияние температуры обжига (t) от 400 до 750 °С, продолжительности (τ) от 0 до 120 мин, расхода воздуха, вдуваемого в зону реагирования (V) от 10 до 100 см³/с, диаметра гранул (d) от 2 до 12 мм. Были построены точечные графики частных зависимостей извлечения меди в раствор из огарка, данные по которым приведены на рис. 2 и в табл. 2.

Выщелачивание огарка проводили при условиях Ж:Т=4:1, температуре 80 °С и продолжи-

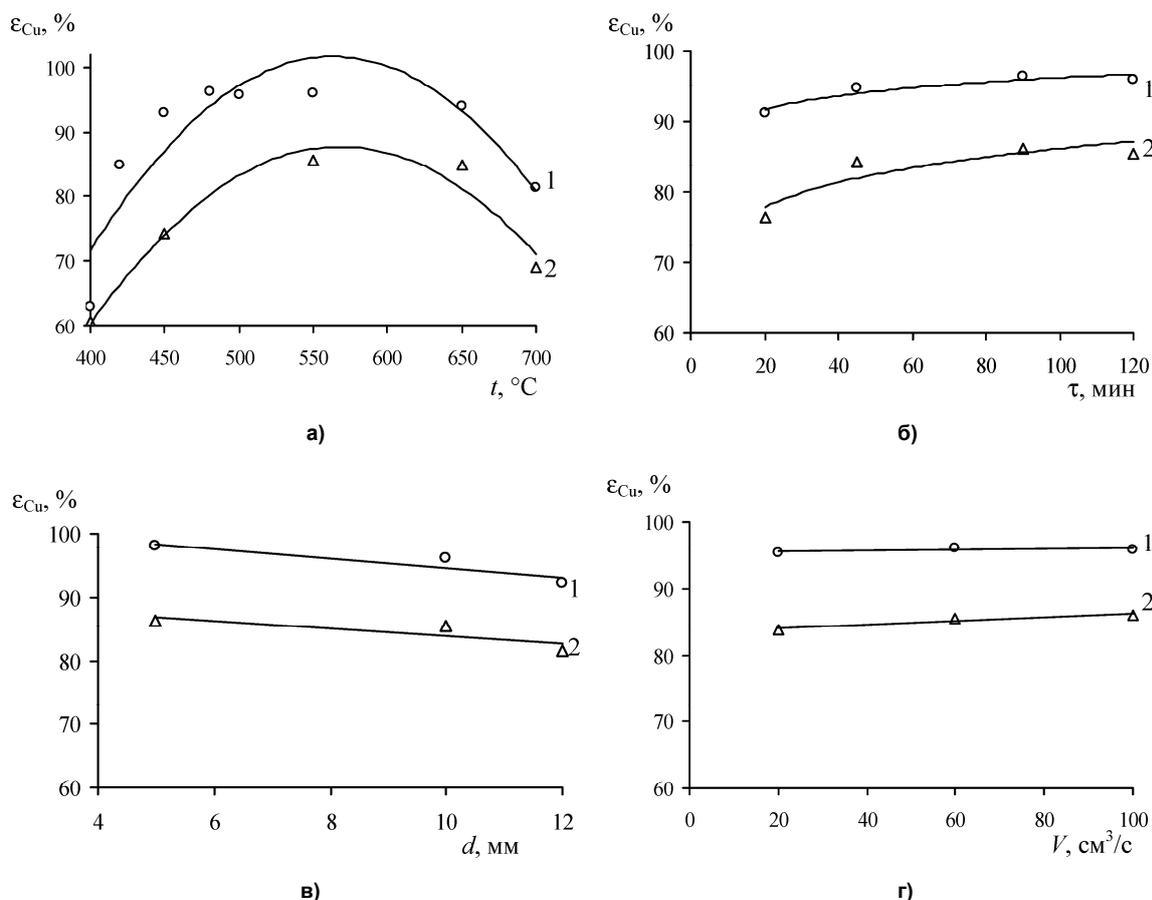


Рис. 2. Зависимость извлечения меди в раствор из огарка от заданных факторов: а – влияние температуры обжига t , °С; б – продолжительности τ , мин; в – крупности гранул d , мм; г – расхода вдуваемого воздуха V , см³/с; 1 – смесь из раствора лигносульфонатов (сульфит-спиртовая барда $\rho = 1,05$ г/см³) и 10 %-ной серной кислоты; 2 – раствора лигносульфонатов $\rho = 1,05$ г/см³. Точки – экспериментальные данные; линии – по уравнениям (табл. 3)

Таблица 2

Зависимость извлечения меди в раствор ϵ_{Cu} от температуры обжига t , продолжительности обжига τ , крупности гранул d и расхода вдуваемого воздуха V

Исследуемый фактор		Извлечение меди в раствор ϵ_{Cu} , %			
		Из раствора лигносульфонатов ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) и 10 %-ной серной кислоты	Из раствора лигносульфонатов ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$)	Расчётное по уравнению (1)	Расчётное по уравнению (4)
$t, ^\circ\text{C}$ ($\tau = 60 \text{ мин}$, $V = 60 \text{ см}^3/\text{с}$, $d = 8 \text{ мм}$)	400	63,08	60,68	69,44	67,41
	420	84,82	68,41	76,13	80,16
	450	93,04	74,23	84,66	89,27
	480	96,10	77,12	91,36	93,21
	500	95,59	84,57	94,82	94,58
	550	95,95	85,54	99,89	96,07
	650	94,05	84,78	94,84	94,59
$\tau, \text{мин}$ ($t = 550 ^\circ\text{C}$, $V = 60 \text{ см}^3/\text{с}$, $d = 8 \text{ мм}$)	20	81,46	69,17	84,71	89,31
	45	91,21	76,51	94,72	94,55
	90	94,84	84,33	97,03	95,29
	120	96,42	86,28	99,05	95,85
$d, \text{мм}$ ($t = 550 ^\circ\text{C}$, $V = 60 \text{ см}^3/\text{с}$, $\tau = 60 \text{ мин}$)	5	95,95	85,54	99,89	96,07
	10	98,07	86,38	103,95	96,92
	12	92,13	81,62	98,27	95,65
$V, \text{см}^3/\text{с}$ ($t = 550 ^\circ\text{C}$, $\tau = 60 \text{ мин}$, $d = 8 \text{ мм}$)	20	95,40	83,80	95,55	94,83
	60	96,11	85,54	95,82	94,92
	100	95,95	86,03	96,10	95,01

тельности опыта 120 мин. Изучение проводили при перемешивании магнитной мешалкой в термостатированной ячейке раствором серной кислоты с концентрацией 120 г/л.

Как видно из рис. 2, а, максимальное извлечение меди в раствор после обжига гранул концентрата, полученных с применением раствора лигносульфонатов, составило 86 %, а повышение до 96 % достигается применением смеси из раствора лигносульфонатов (сульфит-спиртовая барда $\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) и 10 %-ной серной кислоты, что можно объяснить нехваткой серы для сульфатизации в первом случае и полнотой сульфатизации – во втором.

Зависимость извлечения меди в раствор имеет экстремум при температуре 550 °С. До этой температуры извлечение меди в раствор возрастает, а выше названной температуры – уменьшается. Известно, что сульфатирующий обжиг проводится при температурах ниже температур окислительного обжига с тем, чтобы предупредить термическую диссоциацию сульфатов извлекаемых металлов. Сульфаты железа и меди начинают разлагаться выше указанной температуры. Поэтому полученная температура 550 °С вполне сопоставима с литературными данными [8]. Также было показано в [3], что при сульфатирующем обжиге происходит окисление сульфида железа с образованием FeSO_4 и переходом его в трехвалентную сульфатную форму. Образование сульфатов происходит

через стадию образования оксидов. Выше 700 °С диссоциация сульфатов идет интенсивно, что приводит к повышению перехода серы в газ и образованию труднорастворимых соединений – ферритов, оксидов и т. д.

Извлечение меди с увеличением продолжительности опыта (рис. 2, б) возрастает в интервале 20–90 мин и далее замедляется. Результаты изучения влияния размера гранул дают информацию о тенденции снижения выхода газовой серы по мере увеличения диаметра окатышей, что объяснимо в связи с затруднениями удаления серы из более крупных гранул. Это положительный эффект с точки зрения сульфатирующего обжига, однако чрезмерное увеличение диаметра гранул приводит к замедлению процесса обжига.

Адекватность полученных зависимостей рис. 2 определяли по коэффициенту корреляции R и его значимости t_R (табл. 3).

Полученные уравнения для извлечения меди в раствор (см. табл. 3) с учетом значимых функций для описания совокупности действующих факторов обобщаются согласно [9] в виде их произведения с нормировкой по центральному экспериментальному значению в степени $(n - 1)$, где n – число частных функций. По центральному (ц) для всех функций условию: $t = 550 ^\circ\text{C}$, $\tau = 120 \text{ мин}$, $d = 8,5 \text{ мм}$, $V = 60 \text{ см}^3/\text{с}$ значение $\epsilon_{Cu, ц} = 99,89$. Обобщенное уравнение для смеси из раствора лигносульфона-

Таблица 3

Коэффициент корреляции R и его значимость t_R для частных функций извлечения меди в раствор (смесь из раствора лигносульфонатов (сульфит-спиртовая барда $\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) и 10 %-ной серной кислоты)

Функция извлечения меди в раствор, %	R	Условие $t_R > 2$	Значимость
$\epsilon_{\text{Cu}} = -0,0011t^2 + 1,2652t - 254,79$	0,58	$1,96 \leq 2$	Малозначима
$\epsilon_{\text{Cu}} = 83,9290\tau^{0,0297}$	0,92	$7,47 > 2$	Значима
$\epsilon_{\text{Cu}} = -0,7669d + 102,29$	0,83	$2,66 > 2$	Значима
$\epsilon_{\text{Cu}} = 0,0069V + 95,4080$	0,30	$0,33 < 2$	Незначима

Таблица 4

Номограмма извлечения меди в раствор, % (выделены значения $\geq 95,00 \%$)

τ , мин	d , мм	t , °C									
		400	420	450	480	500	550	580	600	650	700
20	6	61,80	76,35	87,07	91,78	93,43	95,23	95,40	95,23	93,44	87,12
	7	60,33	75,33	86,47	91,39	93,12	94,99	95,17	94,99	93,12	86,51
	8	58,78	74,24	85,83	90,96	92,78	94,74	94,94	94,74	92,79	85,88
	10	55,57	71,93	84,45	90,05	92,04	94,20	94,41	94,20	92,05	84,50
	12	52,14	69,43	82,92	89,04	91,21	93,59	93,83	93,59	91,23	82,97
40	6	65,52	78,89	88,55	92,74	94,21	95,79	95,95	95,79	94,21	88,58
	7	64,12	77,96	88,00	92,39	93,92	95,59	95,75	95,59	93,93	88,04
	8	62,70	76,98	87,43	92,01	93,62	95,37	95,53	95,37	93,63	87,47
	10	59,66	74,85	86,19	91,20	92,97	94,89	95,07	94,89	92,98	86,24
	12	56,42	72,54	84,82	90,30	92,24	94,35	94,55	94,35	92,25	84,86
60	6	67,56	80,27	89,33	93,25	94,62	96,09	96,24	96,09	94,63	89,37
	7	66,24	79,40	88,83	92,92	94,35	95,90	96,05	95,90	94,36	88,87
	8	64,88	78,46	88,29	92,58	94,08	95,70	95,85	95,70	94,08	88,34
	10	61,96	76,46	87,13	91,82	93,47	95,25	95,42	95,25	93,48	87,17
	12	58,84	74,28	85,85	90,98	92,79	94,75	94,94	94,75	92,80	85,89
90	6	69,54	81,57	90,07	93,73	95,00	96,37	96,50	96,37	95,01	90,11
	7	68,27	80,73	89,61	93,42	94,75	96,19	96,33	96,19	94,76	89,63
	8	66,96	79,86	89,10	93,10	94,49	96,01	96,14	96,01	94,50	89,14
	10	64,15	77,98	88,02	92,39	93,93	95,59	95,75	95,59	93,94	88,05
	12	61,15	75,91	86,81	91,61	93,29	95,13	95,30	95,13	93,30	86,85
120	6	70,86	82,44	90,57	94,04	95,25	96,56	96,69	96,56	95,26	90,60
	7	69,65	81,65	90,11	93,76	95,02	96,39	96,52	96,39	95,03	90,15
	8	68,37	80,80	89,63	93,44	94,77	96,21	96,35	96,21	94,78	89,67
	10	65,67	79,00	88,60	92,78	94,24	95,82	95,97	95,82	94,24	88,64
	12	62,73	77,01	87,45	92,02	93,63	95,37	95,54	95,37	93,64	87,49
180	6	72,67	83,60	91,22	94,47	95,59	96,80	96,92	96,80	95,60	91,25
	7	71,51	82,86	90,80	94,20	95,37	96,65	96,76	96,65	95,38	90,83
	8	70,28	82,06	90,35	93,91	95,14	96,48	96,60	96,48	95,15	90,38
	10	67,71	80,36	89,39	93,28	94,64	96,12	96,26	96,12	94,65	89,42
	12	64,90	78,48	88,31	92,59	94,08	95,70	95,86	95,70	94,09	88,34

тов (сульфит-спиртовая барда $\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) и 10 %-ной серной кислоты выразится как

$$\epsilon_{\text{Cu,p}} = 1 \cdot 10^{-4} (1,2652t - 0,0011t^2 - 254,79) \times 83,929\tau^{0,0297} (102,29 - 0,7669d). \quad (1)$$

При сопоставлении результатов эксперимента и расчета нашли значения коэффициента корреляции для извлечения меди в раствор $R = 0,85$, $t_R = 12,09 > 2$, что подтверждает адекватность описания данных эксперимента настоящим уравнением.

По уравнению (1), извлечение меди в раствор в некоторых случаях превышает 100 %-ный предел изучаемой функции (см. табл. 2). Для корректировки уравнения (1) используем прием, описанный в [10], то есть подставим это уравнение в экспоненту (exp):

$$\epsilon_{\text{Cu,p,exp}} = \exp(-A\epsilon_{\text{Cu,p}}^{-B}) = e^{-\frac{A}{\epsilon_{\text{Cu,p}}^B}}, \quad (2)$$

где A и B – положительные числа; $\epsilon_{\text{Cu,p}}$ – значения функции, рассчитанные по уравнению (1).

Для определения А и Б необходимо непосредственное сопоставление экспериментальных данных с рассчитанными по уравнению (1) и при отождествлении $\epsilon_{\text{Cu},f,\text{exp}}$ с экспериментальными данными.

После двойного логарифмирования получаем

$$\ln \ln \frac{100}{\epsilon_{\text{Cu},\text{э}}} = \ln A - B \ln \epsilon_{\text{Cu},\text{р}}, \quad (3)$$

что тождественно уравнению прямой $y = a + bx$,

где $y = \ln \ln \frac{100}{\epsilon_{\text{Cu},\text{э}}}$; $x = \ln \epsilon_{\text{Cu},\text{р}}$; $a = \ln A$; $b = -B$.

Таким образом, А и Б находим методом наименьших квадратов, найденные значения подставляем в уравнение (2), получаем:

$$\epsilon_{\text{Cu},\text{exp}} = 100 \exp\left(-1,4763 \cdot 10^{11} \cdot \epsilon_{\text{Cu},\text{р}}^{-6,2844}\right). \quad (4)$$

При сопоставлении результатов эксперимента и расчета по (4) нашли $R = 0,89$ и $t_R = 19,77 > 2$, которые указывают на высокую адекватность математической модели после корреляции описания данных эксперимента настоящим уравнением.

С использованием полученной модели процесса (4) была построена номограмма для извлечения меди в раствор (табл. 4). По данным номограммы видны оптимальные области учитываемых факторов и при других значениях.

Таким образом, исследовано влияние различных факторов на процесс обжига малосернистого чернового медного флотоконцентрата в шахтной печи. Установлено, что достаточно высокую степень извлечения меди в условиях автогенного обжига можно достичь при условиях: $t = 500 \dots 600$ °С, $\tau = 40 \dots 60$ мин, $d = 8 \dots 12$ мм, гранулированном на смеси из раствора лигносульфонатов (сульфитспиртовая барда $\rho = 1,05$ г/см³) и 10 %-ной серной кислоты. Выход кека при этих условиях составляет 75 %.

В зависимости от действующих факторов получены частные и обобщенные функции извлечения меди в раствор, которые скорректировали с учетом ограничения по степени реагирования не более 100 % путем введения в экспоненту.

Литература

1. *Металлургия меди, никеля и кобальта* / И.Ф. Худяков, А.И. Тихонов, В.И. Деев, С.С. Набойченко. – М.: Metallurgy, 1977. – Т. 1.

2. *Атбашян Е.М., Лейзерович Г.Я., Лонский И.С., Метелицына И.А.* // *Цветная металлургия*, 1962. – № 8. – С. 25.

3. *Саргсян, Л.Е.* Обжиг сульфидно-цинкового концентрата с получением преимущественно сульфатного огарка для эффективного выщелачивания / Л.Е. Саргсян, А.М. Оганесян // *Цветные металлы*. – 2006. – № 7. – С. 16.

4. *Саргсян, Л.Е.* Активированный сульфатирующий обжиг халькопиритового концентрата для серно-кислотного выщелачивания / Л.Е. Саргсян, А.М. Оганесян // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 2010. – № 5. – С. 11–13.

5. *Изучение влияния сульфатизации серной кислотой чернового сульфидного концентрата для автогенности обжига* / К.Ж. Жумашев, Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралатов, А.Т. Имангалиева // *Абишевские чтения «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии»: материалы Междунар. науч.-практ. конф.* – 2011. – С. 157–160.

6. *Жумашев, К.Ж.* Изучение автогенности обжига некондиционного чернового медного концентрата воздухом, обогащенным кислородом / К.Ж. Жумашев, Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралатов // *Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности: XI Междунар. науч.-практ. конф., г. Санкт-Петербург.* – СПб., 2011. – Т. 1. – С. 170–172.

7. *Оптимизация процесса обжига некондиционных медных сульфидных концентратов* / Л.М. Каримова, К.Ж. Жумашев, В.П. Мальшев, Е.Т. Кайралатов // *КИМС.* – 2011. – № 2 (275). – С. 56–67.

8. *Смирнов, В.И.* Обжиг медных руд и концентратов / В.И. Смирнов, А.И. Тихонов. – Свердловск: Металлургиздат, 1958. – 280 с.

9. *Мальшев, В.П.* Математическое описание результатов многофакторного эксперимента, проведенного по методу Зейделя–Гаусса / В.П. Мальшев // *Вестник АН КазССР.* – 1978. – №4. – С. 31–38.

10. *Мальшев, В.П.* Вероятностно-детерминированное отображение / В.П. Мальшев. – Караганда: Фылым, 1994. – 370 с.

Поступила в редакцию 16 декабря 2011 г.