С.М. Кожахметов

НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПИРОМЕТАЛЛУРГИИ МЕДИ, НИКЕЛЯ И ЗОЛОТА

Избранные труды
Книга вторая

Алматы, 2015

УДК 669.2/8 (07)
ББК 34.33я7
К 58

К58. Кожахметов С.М. Новые эффективные процессы в пирометаллургии меди, никеля и золота: Избранные труды. – Алматы, 2015. – 406 с.

ISBN 978-601-7815-01-1

Настоящие избранные труды академика НАН РК, профессора, доктора технических наук, лауреата Государственной премии СССР в области науки и техники Кожахметова Султанбека Мырзахметовича «Новые эффективные процессы в пирометаллургии меди, никеля и золота» являются итогом его научной деятельности за последнее десятилетие за период с 2005 по 20015 годы и представляют сборник наиболее важных в научном и практическом аспектах его опубликованных научных работ и изобретений в соавторстве с ближайшими соратниками и учениками.

Первая книга избранных трудов С.М. Кожахметова «Исследования в области теории и технологии автогенных процессов» была опубликована в 2005 году.

Данное обобщение ученого является второй книгой его избранных научных трудов, и оно посвящено его 80-летию со дня рождения.

Книга представляет интерес для научных работников, преподавателей, магистрантов, докторантов и студентов высших учебных заведений металлургического профиля, а также для инженерно-технических работников цветной металлургии.

УДК 669.2/8 (07)
ББК 34.33я7

Ответственный редактор – академик НАН РК Н.С. Бектурганов

ISBN 978-601-7815-01-1

©АО «ЦНЗМО», 2015

Предисловие ответственного редактора

Настоящие избранные труды одного из крупных ученых Казахстана в области металлургии, академика НАН РК, доктора технических наук, профессора, лауреата Государственной премии СССР в области науки и техники Кожахметова Султанбека Мырзахметовича включают особо актуальные результаты его исследований в области создания новых эффективных пирометаллургических процессов в цветной металлургии и являются итогом его научной деятельности за последнее десятилетие за период с 2005 по 2015 годы.

В сборник включены его наиболее важные в научном и практическом аспектах опубликованные работы и изобретения в соавторстве с ближайшими соратниками и учениками и его издание приурочено к 80-летию со дня рождения и 57-летию непрерывной научной деятельности ученого в области развития металлургической науки, создания и внедрения в производство ряда новых технологий получения тяжелых цветных металлов. Данное обобщение научных трудов С.М. Кожахметова является второй книгой его избранных трудов.

Наиболее подробные сведения о научной, научно-организаторской и общественной деятельности, а также биографические данные академика С.М. Кожахметова были нами описаны в изданной в 2005 году первой книге его избранных научных трудов под названием **«Исследования в области теории и технологии автогенных процессов»** и в его биографическом сборнике, также вышедшем в 2005 году.

Поэтому ниже приведены лишь краткие данные по биографии и о научной деятельности ученого.

С.М. Кожахметов родился 15 сентября 1935 года в Кургальджинском районе Акмолинской области.

В 1958 году после окончания Московского института цветных металлов и золота им. М.И. Калинина по результатам первой личной встречи в Москве в апреле 1958 года с Президентом АН КазССР, академиком К.И. Сатпаевым и по его ходатайству был направлен на работу в Институт металлургии и обогащения АН Казахской ССР. Здесь он прошел все ступени научной деятельности от старшего лаборанта до директора института и вице-президента Академии наук Казахской ССР.

Как известно, научная деятельность С.М. Кожахметова, начиная с его дипломного проектирования как студента пятого курса Московского института цветных металлов и золота им. М.И. Калинина (1958 г.) на тему **«Запроектировать медеплавильный завод в районе озера Балхаш по технологии плавки сульфидных медных концентратов во взвешенном состоянии»** до настоящего времени, тесно связана с научными проблемами и промышленным освоением новых и высокоэффективных автогенных процессов в металлургии меди.

15 сентября 2015 года академику НАН РК С.М. Кожахметову исполняется 80 лет со дня рождения и 57 лет его непрерывной работы в области развития металлургической науки и создания новых производств тяжелых цветных металлов.

Его научная, научно-организаторская и общественная деятельность в течение 57 лет непрерывной работы проходили в Институте металлургии и обогащения и Президиуме Академии наук Казахской ССР, позже Национальной академии наук Республики Казахстан.

Активное участие академик С.М. Кожахметов принимает в работе крупных научных и научно-технологических объединений Республики Казахстан. Он является академиком Национальной Инженерной академии и Казахстанской Национальной академии естественных наук, а также являлся одним из организаторов и первым научным руководителем Национального научного центра по комплексной переработке минерального сырья РК, созданного Указом Президента РК Н.А. Назарбаева в 1993 году.

В 1966 году С.М. Кожахметов защищает кандидатскую диссертацию в области теории автогенных процессов на тему **«Возгонка свинца, цинка и кадмия из полиметаллического сырья в условиях новых процессов плавки в распыленном состоянии»,** а в 1970 году он утверждается Президиумом АН КазССР в должности заместителя директора Института

металлургии и обогащения АН КазССР по научной работе, работая на этой должности до 1986 года, одновременно возглавляет организованную им лабораторию автогенных процессов.

В 1978 году на спецсовете Московского института стали и сплавов С.М. Кожахметов успешно защищает докторскую диссертацию на тему **«Автогенные процессы плавки сульфидных медных и медноцинковых концентратов».**

В 1979 году он избирается членом-корреспондентом, в 1983 году – действительным членом (академиком) АН КазССР. С 1982 по 1987 гг., работая вице-президентом АН КазССР, С.М. Кожахметов курировал научно-организационную деятельность Отделений наук о Земле, химико-технологических наук, Центрально-Казахстанского Отделения, а также руководил работами АН КазССР в области внедрения НИР, патентно-лицензионной деятельности и капитального строительства.

В 1988 году С.М. Кожахметов на альтернативной основе был избран директором Института металлургии и обогащения АН КазССР и, работая на этой должности до 1995 года, он успешно руководил программами фундаментальных исследований в области теории новых металлургических процессов и внедрения их в производство.

В 1994 году он избирается членом Президиума и академиком-секретарем Отделения наук о Земле НАН РК. В 1996 году С.М. Кожахметов одновременно назначается вице-президентом по естественным наукам Министерства науки – Академии наук Республики Казахстан. На этих должностях он работал до июня 1999 года.

С 1999 по 2003 годы он работал на должности Почетного директора института металлургии и обогащения, а с 2003 по 2004 гг. – заведующим вновь организованной лаборатории оксидных и металлических расплавов этого же института.

В сентябре 2004 года академик С.М. Кожахметов назначается заведующим пирометаллургическим отделом Института металлургии и обогащения, объединившим 6 лабораторий института в области металлургии тяжелых цветных металлов и металловедения.

С 2006 года по настоящее время академик С.М. Кожахметов ведет активную научную и научно-координационную деятельность, работая главным научным сотрудником лаборатории пирометаллургии тяжелых цветных металлов АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения (бывшего Института металлургии и обогащения) и Президентом казахстанско-российско-украинского товарищества ученых металлургов и материаловедов – ТОО «Евразийский научно-технологический центр «Металлы и материалы», организованного в 2001 году академиками Б.Е. Патоном, Н.П. Лякишевым и С.М. Кожахмеовым.

Академик С.М. Кожахметов – известный ученый в области теории и новых технологий получения тяжелых цветных металлов и сопутствующих им элементов. При его непосредственном участии и научном руководстве создано научное направление – физико-химические основы и разработка высокоэффективных и новых автогенных процессов в металлургии меди. Им на основе фундаментальных исследований в области теории высокотемпературных металлургических процессов развиты новые представления о термодинамике, кинетике и механизме окислительно-восстановительных процессов сульфидно-оксидных систем, содержащих тяжелые цветные и редкие металлы, и взаимодействия штейно-шлаковых расплавов автогенных процессов с газовой фазой. С.М. Кожахметовым совместно с учениками на основании физико-химических исследований были развиты новые представления об управляемом парафазном механизме окисления термически неустойчивых сульфидов металлов кислородом газовой фазы, об определяющей роли окси-сульфидных образований при формировании потерь цветных металлов со шлаками, теоретически обоснован и экспериментально подтвержден ряд новых закономерностей взаимодействия штейно-шлаковых расплавов с газовой фазой в условиях их равновесия.

С начала 80-х годов под руководством С.М. Кожахметова совместно с ведущими учеными отдела металлургии меди проводятся систематические исследования в области: масс-спектрометрического анализа продуктов и термодинамического моделирования автогенных процессов, использования метода высокотемпературной мессбауэровской спектроскопии для изучения механизма окислительно-восстановительных процессов, изучения механизма

восстановления оксидов металлов и оксидных расплавов и влияния радиационного воздействия на кинетику и механизм физико-химических процессов в металлургии.

Широкое промышленное внедрение на медеплавильных заводах республики нашли разработанные с участием Института металлургии и обогащения АН КазССР под руководством С.М. Кожахметова совместно с учеными Москвы и Казахстана принципиально новые автогенные процессы. Это – кивцэтный способ плавки медно-цинковых концентратов, освоенный в 1974 году на Иртышском медеплавильном заводе совместно с учеными институтов ВНИИЦВЕТМЕТ, КазНИИэнергетики, ГИНЦВЕТМЕТ и ИТР Иртышского полиметаллического комбината и процесс плавки медных концентратов в жидкой ванне – процесс А.В. Ванюкова, внедренный на Балхашском медеплавильном заводе (БМЗ) совместно с учеными Московского института стали и сплавов и ГИНЦВЕТМЕТа под руководством крупного ученого-металлурга СССР, первого учителя С.М. Кожахметова, доктора технических наук, профессора А.В. Ванюкова.

В годы проведения опытных испытаний и внедрения процесса Ванюкова на БМЗ весь объем НИР, НИОКР и заводских испытаний выполнялся объединенной бригадой ученых МИСиС (В.П. Быстров, В.Н. Бруэк и др.), ИМиО (С.М. Кожахметов, Р.З. Жалелев, С.А. Квятковский и др.) и ГИНЦВЕТМЕТа (А.В. Тарасов, В.В. Мечев, В.А. Генералов и др.) под общим руководством А.В. Ванюкова.

При этом научное руководство работой и координация научной деятельности большой группы ученых Института металлургии и обогащения АН КазССР по освоению процесса Ванюкова в Казахстане на БМЗ от опытных испытаний в начале 70-х годов до полного перевода этого завода на эту технологию в 80-х годах прошлого столетия осуществлялись вице-президентом АН КазССР, позже директором ИМиО академиком С.М. Кожахметовым.

Успешное промышленное внедрение процесса Ванюкова на Балхашском горно-металлургическом комбинате (БГМК) в довольно короткие сроки прежде всего явилось результатом творческого и повседневного труда большого коллектива ИТР под руководством генеральных директоров БГМК: В.Д. Нагибина, Д.О. Ешпанова, Д.Т. Хагажеева и М.Ю. Раджибаева при активной поддержке Министерства цветной металлургии КазССР (С.Т. Такежанов, В.Б. Мейерович и др.).

Высокую оценку такого большого комплекса творческой работы ученых и ИТР Казахстана совместно с учеными России по освоению процесса плавки в жидкой ванне – процесса Ванюкова дал первый Президент Республики Казхстан Н.А. Назарбаев в своем выступлении на Международном конгрессе по развитию минеральных ресурсов и металлургии РК в г. Астане в 2010 году: «В Казахстане традиционно сильна научно-техническая база металлургического сектора, и нам надо продолжать её развивать. … В первую очередь необходимо восстановить научные связи, которые прервались с распадом СССР. Вспомните совместные достижения наших ученых. Например, технологию плавки в жидкой ванне, которая была разработана казахстанским Институтом металлургии и обогащения и Московским институтом стали и сплавов. Впервые эта технология была внедрена в Казахстане, на Балхашском медеплавильном заводе».

После успешных испытаний опытно-промышленной установки ПЖВ площадью пода 4,8 $м^2$ в плавильном цехе Балхашского медеплавильного завода, на медном заводе Норильского горно-металлургического комбината в 1982 году был введен в эксплуатацию первый промышленный агрегат ПЖВ в результате большого творческого труда ИТР завода совместно с учеными МИСиС под руководством А.В. Ванюкова. Позже, после полного перевода на процесс Ванюкова Балхашского медеплавильного завода, промышленный агрегат ПВ был освоен на Среднеуральском медеплавильном заводе.

В настоящее время с использованием процесса и агрегата Ванюкова в Казахстане и в России производится более одного миллиона тонн в год меди на двух агрегатах Балхашского медного завода (ПВ-1, ПВ-2), на двух печах Ванюкова на медном заводе НГМК, на Надеждинском металлургическом заводе и на Среднеуральском медеплавильном заводе в г. Ревда.

Особые перспективы имеют доведенные до стадии опытно-промышленных испытаний экологически чистый непрерывный процесс прямого получения черновой меди и способ глубокого восстановления жидких шлаков методом электрообогреваемого коксового фильтра.

За разработку и промышленное освоение кивцэтной технологии С.М. Кожахметову в составе авторского коллектива в 1978 году присуждается почетное звание Лауреата Государственной премии СССР в области науки и техники. В настоящее время на процесс КИВЦЭТ-ЦС с участием ученых института ВНИИЦветмет переходят крупные свинцовые заводы Канады, Италии и Китая.

Академик С.М. Кожахметов является автором 500 опубликованных научных работ и изибретений, в том числе 7 монографий и более 80 авторских свидетельств СССР и патентов Республики Казахстан, 10 патентов зарубежных стран (США, Канада, Япония, Австралия, Франция, Финляндия и др.). Его учениками защищены 17 кандидатских и 5 докторских диссертаций.

С.М. Кожахметов награжден орденом Дружбы народов, медалями и Почетными грамотами Верховного Совета Казахской ССР и Республики Казахстан. Он избирался депутатом Верховного Совета Казахской ССР 11-го созыва и являлся Председателем комитета Верховного совета Казахской ССР по рациональному использованию природных ресурсов и охране окружающей среды.

С.М. Кожахметов ведет активную научно-организационную работу, выступал с научными докладами и принимает участие в работе Международных симпозиумов и выставок (НРБ, ГДР, КНР, США). Султанбек Мырзахметович в течение длительного времени являлся Председателем Фонда науки РК, Председателем НТО республики, членом Президиума и Председателем секции наук о Земле и металлургии Комитета по Госпремиям РК в области науки и техники, членом редколлегий журналов «Доклады НАН РК», «Вестник НАН РК», главным редактором казахстанско-российского журнала «Комплексное использование минерального сырья», членом Президиума инженерной академии РК, членом Президиума ВАК РК и первым заместителем Председателя Отделения наук о Земле НАН РК.

В последние годы он сосредоточил свои усилия на ряде новых научных проблем в области металлургии и материаловедения с детальным исследованием микроструктуры штейно-шлаковых расплавов и металлических систем тяжелых цветных металлов и железа. При этом данные фундаментальные исследования С.М. Кожахметовым и его учениками проводятся в тесном научном контакте с ведущими учеными стран ближнего и дальнего зарубежья.

Новым направлением, которому Султанбек Мырзахметович уделяет особое внимание, являются научные проблемы создания новых материалов на основе цветных и редких металлов. Являясь членом Международного научного совета по новым материалам, созданного в г. Киеве на базе Международной Ассоциации академий наук (МААН), под руководством академика Б.Е. Патона и Председателем секции этого совета «Новые материалы на основе меди и тяжелых цветных металлов», он ежегодно принимает участие, выступает с научными докладами на годичных сессиях этого совета и осуществляет руководство этим направлением в Казахстане.

В эти годы, особенно после развала Союза и передачи крупных предприятий в частную собственность, имели место известные разрывы многолетних экономических и научно-технических связей между странами СНГ, перестали работать важнейшие программы НИОКР и внедрения новых технологий, в частности в области металлургии, принятые в советское время ГКНТ СССР И АН СССР.

В этих условиях в 2001 году по инициативе академиков С.М. Кожахметова (Казахстан), Н.П. Лякишева (Россия) и Б.Е. Патона Украина) был создан Евразийский научно-технологический Центр «Металлы и материалы» (ЕНТЦ ММ) в г. Алматы для проведения и координации совместных НИР и НИОКР в области металлургии и материаловедения. Перечисленные выше академики являются научными руководителями Центра и его Президентом избран С.М. Кожахметов.

Сегодня ЕНТЦ «Металлы и материалы» имеет договора о совместной научной деятельности с рядом крупных институтов России, Украины и Казахстана, выполняет несколько проектов НИР и НИОКР по Госзаказу МОН РК и постепенно превращается в единый координирующий орган в области металлургии и создания современных новых материалов на основе металлов.

В течение 1998 – 2000 гг. комплекс исследований академика С.М. Кожахметова и его учеников в области создания физико-химических основ и технологии непрерывных автогенных процессов в металлургии тяжелых цветных металлов был представлен на Международный конкурс экологического фонда США ЮСАИД в г. Вашингтоне.

На основании положительной экспертизы ведущих фирм и научных центров стран дальнего зарубежья научный проект академика С.М. Кожахметова «Экологически чистый процесс непрерывного получения черновой меди», представленный совместно с учеными Израильского технологического института (ТЕХНИОН в г. Хайфа), выиграл международный тендер и получил грант с 2-х годичным финансированием фонда ЮСАИД в США. В течение 1999 – 2001 годов С.М. Кожахметов совместно со своим аспирантом Э.Б. Кенжалиевым и учеными ТЕХНИОНа – профессорами Д. Брандоном, С. Вайсбурдом и А. Бернером выполнил большой объем физико-химических исследований с проведением микроструктурного анализа и изучением штейно-шлаковых расплавов и распределения металлов на современной экспериментальной аппаратуре этого института. Высокий научный уровень полученных результатов, наряду с постановкой новых задач, был обеспечен использованием уникального экспериментального комплекса, состоящего из сканирующего электронного микроскопа, электрозонда и ряда дополнительных устройств Оксфордского и Кембриджского университетов.

Доклад С.М. Кожахметова с соавторами по данной проблеме и результаты заключительного отчета были защищены в Израиле, Швеции и Казахстане, они получили высокую оценку ученых физико-химиков и опубликованы в 2002 году в престижных журналах США.

В марте 2004 года данный комплекс фундаментальных исследований, выполненный под руководством С.М. Кожахметова, в результате конкурсного отбора Международным обществом минералов, металлов и материалов (TMS) в США признан как важный и новый вклад в теорию и технологию экстрактивной металлургии. Академик С.М. Кожахметов совместно с другими авторами был приглашен на 133-е ежегодное собрание этого общества (г. Шарлота, Северная Каролина, 13 – 18 марта 2004 г.), где авторы этих работ после кратких научных докладов объявлены лауреатами высших наград TMS в области экстрактивной металлургии цветных металлов. Как выяснилось на собрании TMS, академик С.М. Кожахметов и его ученик Э.Б. Кенжалиев явились первыми гражданами Казахстана, получившими такую высокую награду в области металлургии.

Высокую оценку научная деятельность академика С.М. Кожахметова и результаты его фундаментальных исследований, полученные совместно с учеными СНГ и стран дальнего зарубежья, получили в 2005 году в г. Киеве – он стал лауреатом Международного академического рейтинга «Золотая Фортуна» и награжден Георгиевской медалью «Честь. Слава. Труд» IVстепени.

Представленные читателям избранные научные труды академика С.М. Кожахметова **«Новые эффективные процессы в пирометаллургии меди, никеля и золота»**, как было отмечено выше, содержат основные результаты его исследований, выполненных им совместно с учителями, соратниками и учениками, за последнее десятилетие. При этом в первом разделе издаваемой книги достаточно глубоко представлены современные мировые тенденции развития, проблемы и перспективы внедрения новых высокоэффективных технологий в цветной металлургии с конкретизацией основных задач перед крупными производствами Республики Казахстан по выпуску тяжелых цветных металлов. Этой проблеме, в частности решению наиболее актуальных задач в области теории и технологии способа плавки медных концентратов в жидкой ванне штейно-шлакового расплава – процесса Ванюкова, непрерывным вопросам получения бедных по цветным металлам шлаков процесса и конвертирования медных штейнов, посвящены последующие разделы книги.

В эти же годы академиком С.М. Кожахметовым совместно с ведущими учеными и ИТР производств и сотрудниками лаборатории пирометаллургии тяжелых цветных металлов АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», ТОО «Евразийский научно-технологический Центр «Металлы и материалы» и Московского института стали и сплавов выполнен большой объем исследований по двум новым направлениям.

Так, на основании анализа и изучения физико-химических особенностей и перспектив использования сократительных пирометаллургических процессов предложены, испытаны в заводских условиях и запатентованы две технологии.

Предложен усовершенствованный процесс плавки Ванюкова для переработки бедных по никелю окисленных руд с извлечением никеля в штейновые расплавы, обеспечивающий существенное снижение себестоимости металла по сравнению с промышленно используемыми технологиями с использованием электротермических плавильных агрегатов. В настоящее время прорабатывается вопрос о строительстве первого в Казахстане никелевого завода по данной технологии.

Вторым новым направлением использования сократительных пирометаллургических процессов явилась разработка нового способа вскрытия особоупорных к вскрытию коренных руд золота – сократительной пирометаллургической селекции – СПС-процесса. Данная технология прямой плавки упорных руд золота, минуя их обогащение, прошла успешные лабораторные и заводские испытания применительно к более 15 видам трудновскрываемых коренных руд золота месторождений этого металла, расппложенных в Южном, Центральном и Восточном регионах Республики Казахстан.

В целом, перечисленные выше принципиально новые подходы к эффективной переработке бедных по цветным и труднообогатимым рудам тяжелых цветных металлов и особенно к упорным и двойной упорности углеродисто-мышьяковым и к практически необогатимым коренным рудам золота на основе сократительных пирометаллургических процессов обеспечивают получение высоких технологических показателей. При этом рекомендуемое авторами использование для этих целей хорошо освоенных в цветной металлургии электротермических плавильных агрегатов также может обеспечить надежное аппаратурное оформление новой технологии СПС-процесса.

Исходя из вышеприведенных сведений считаем, что предлагаемая к изданию вторая книга избранных научных трудов академика С.М. Кожахметова

«Новые эффективные процессы в пирометаллургии меди, никеля и золота» представит значительный интерес для работников и ИТР цветной металлургии, преподавателей, студентов, аспирантов и докторантов высших учебных заведений Республики Казахстан.

Ответственный редактор,
академик НАН РК **Н.С. Бектурганов**

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ РАЗВИТИЯ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Горно-металлургический комплекс Казахстана: состояние и тенденции развития*

Развитие горно-металлургического комплекса (ГМК) с обеспечением конкурентоспособными минеральными ресурсами и выпуском качественной и отвечающей требованиям мирового рынка металлов и металлопродукции для республики Казахстан имеет важное стратегическое значение.

Сегодня от объемов и качества продукции ГМК в значительной степени зависит формирование макроэкономических показателей экономики и экспортного потенциала Казахстана. В последние годы в связи с ускоренными темпами развития нефтегазовой отрасли уменьшилась доля продукции ГМК в ВВП республики, которая снизилась с 23-26% в конце 90-х годов прошлого столетия и 20,7% в 2000 году до 12,9% в 2005 году. При этом в стоимостном объеме экспорта нашей страны доля ГМК составляет 16,1%.

В настоящее время в Казахстане работают крупные металлургические предприятия цветной и черной металлургии, использующие, как правило, собственные минерально-сырьевые ресурсы и выпускающие в значительных объемах цветные, редкие и черные металлы. На рисунках 1, 2 приведены основные предприятия цветной и черной металлургии, а в таблице 1 – объемы добычи металлических руд в Казахстане.

Рисунок 1 – Основные предприятия цветной металлургии Казахстана

Однако в настоящее время эта ведущая отрасль промышленности остро нуждается в развитии минерально-сырьевой базы, обновлении технологических процессов, металлургического оборудования и создании условий труда, отвечающих современным экологическим требованиям.

В рыночных условиях часть месторождений металлов Казахстана оказалась неконкурентоспособной на мировом рынке из-за низкого качества состава руд и содержания полезных компонентов (рисунки 3, 4). Поэтому назрела необходимость пересмотреть всю систему геологического изучения и освоения недр в нашей республике.

Рисунок 2 – Основные предприятия черной металлургии Казахстана

Таблица 1 – Объемы добычи металлических руд и металлов в концентратах в Казахстане, тыс. т

Наименование руд и металлов	Годы				
	2002	2003	2004	2005	2006
Руды железные	17675	19281	20303	19445	20720
окатыши железорудные	7308	8849	9477	7494	–
Руды медные	36703	34887	30383	33740	34091
медь в медных концентратах	474	485	462	402	–
Руды свинцово-цинковые	6163	6368	6327	6600	6865
свинец в свинцовых концентратах	46	38	33	31	–
цинк в цинковых концентратах	392	394	361	365	–
Руды алюминиевые (бокситы)	4377	4737	4705	4815	–
Руды марганцевые	1835	2369	2318	2208	–
Руды хромовые	2370	2928	3287	3579	3686
Всего руд:	69123	70570	67323	70387	–

В последние годы темпы роста выпуска продукции в горнодобывающей отрасли республики замедляются. Одной из причин снижения эффективности горно-металлургического комплекса является систематическое ухудшение горно-геологических и горно-технических условий разрабатываемых месторождений. Повышение потерь руды в недрах и значительное скопление отвалов горных пород, бедных руд и хвостов обогащения на поверхности приводит к снижению производительности труда и ухудшению технико-экономических показателей горнодобывающих предприятий. Сегодня на развитие ГМК и рынок металлов также окажут свое отрицательное влияние наступивший экономический кризис и финансовый кризис в мире.

Даже крупные горно-металлургические объединения допускают большие потери металлов при добыче и обогащении, на некоторых металлургических предприятиях удельная материало- и энергоемкость на одну тонну металла в 1,5-2 раза превышает аналогичные показатели зарубежных заводов. В ряде случаев наши предприятия выпускают продукцию, не отвечающую современным высоким требованиям к их качеству, основное ее количество направляется в зарубежные страны в виде первичных

металлов, во многих случаях металлы направляются в зарубежные страны в виде сырья и полупродуктов для металлургической переработки на заводах других стран. Сегодня металлургический комплекс Казахстана не имеет крупных и современных предприятий металлопереработки, не выпускает современные и востребованные рынком металлические материалы с добавленной стоимостью, что является основной причиной для ежегодного импорта значительного объема сплавов и материалов на основе металлов, необходимых для промышленности и строительства республики.

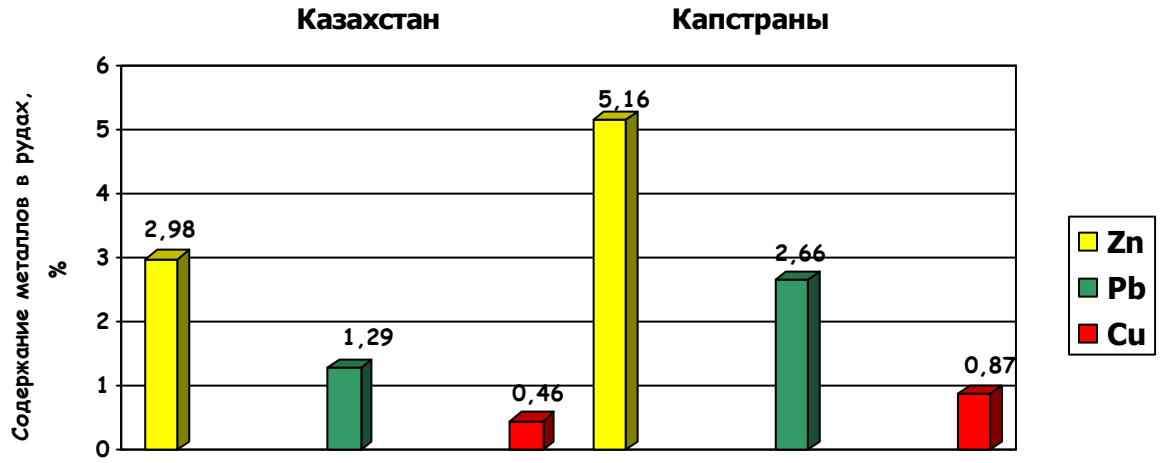


Рисунок 3 – Сравнение среднего содержания Zn, Pb и Cu

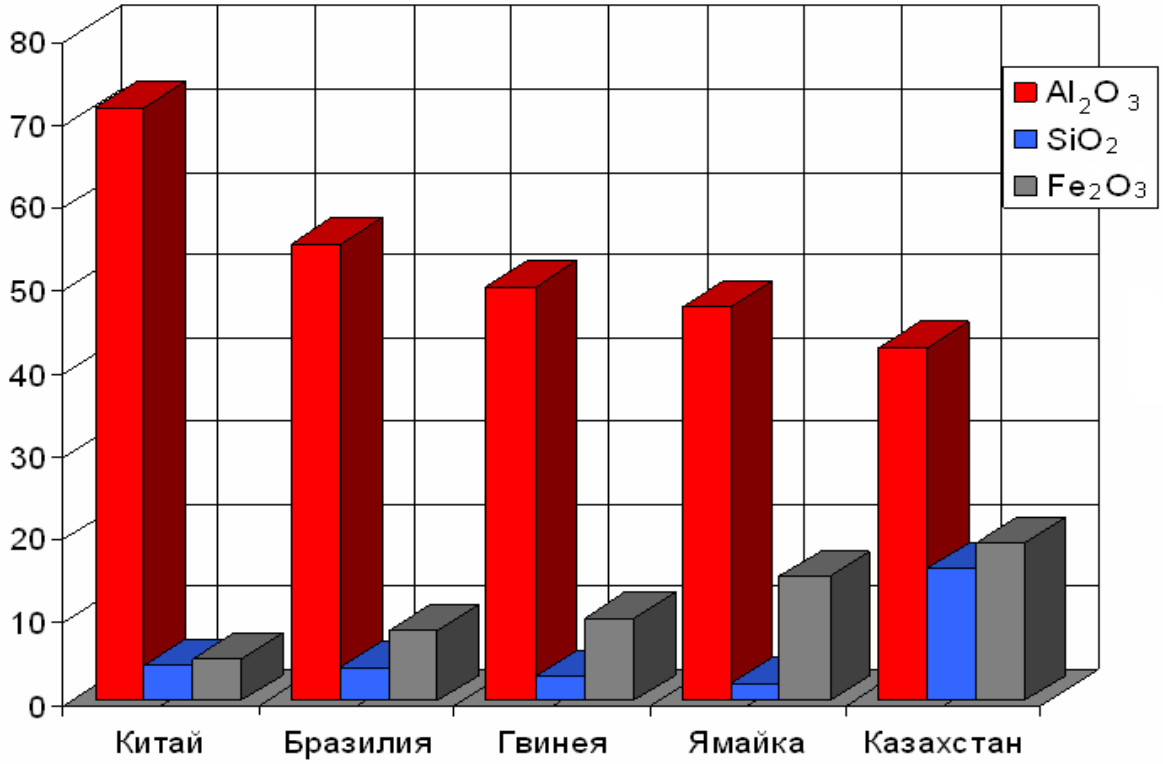


Рисунок 4 – Состав бокситов стран мира, %

Хотя Казахстан располагает рядом перспективных месторождений никеля, кобальта олова и тугоплавких редких металлов, сегодня в республике не организованы производства этих металлов, а нужды промышленности республики в этих металлах обеспечивается за счет импорта

Учитывая намерения Казахстана по вступлению в ВТО и вхождению в число 50-ти передовых стран мира, высокие требования будут предъявляться к повышению качества и расширению номенклатуры товарной продукции металлургической промышленности.

Истощение природных минеральных запасов в скором времени вызовет необходимость вовлечения в сферу производства и техногенного сырья. В связи с этим необходима адаптация существующих и разработка новых современных технологий комплексной и экологически безопасной переработки сложных руд и техногенных отходов. Эти тенденции развития ГМК РК были отмечены еще в 2001 году Министерством экономики и торговли РК в обзоре «Развитие металлургического комплекса Республики Казахстан на период до 2015 года» (г. Алматы, 2001 г.).

В целом, основной задачей горно-металлургического комплекса Казахстана является обеспечение высокого уровня конкурентоспособности металлургической продукции с использованием высокоэффективных видов техники и технологий. При этом повышение технологического уровня производства металлов и экономическая безопасность в этой важнейшей отрасли Казахстана сегодня связаны с решением двух крупных проблем: обеспечением металлургических предприятий конкурентоспособным минеральным сырьем и организацией глубокой и комплексной переработки первичного сырья и техногенных продуктов с получением высококачественных металлов и современных новых материалов на их основе.

Исходя из такого состояния ГМК, в 2006 году Президентом РК Н.А. Назарбаевым в числе пяти приоритетных направлений научно-технологического развития Казахстана было определено направление «Новые технологии для углеводородного и горно-металлургического секторов и связанных с ними сервисных отраслей на 2008-2010 годы».

В 2007 году межотраслевая программа по данному направлению была одобрена ВНТК и утверждена Правительством РК. При этом на 2008 год по данной Программе было предусмотрено выполнение I этапа «Анализ состояния и перспектив мирового рынка минерально-сырьевых ресурсов и продукции углеводородного и горно-металлургического комплексов Республики Казахстан».

Данный доклад содержит материалы по подэтапу 2 «Анализ современного состояния и тенденций развития горно-металлургического комплекса Республики Казахстан».

При этом, с учетом детального исследования состояния цветной и черной металлургии Казахстана, выполненного АО «Центр маркетингово-аналитических исследований» в 2007 году [1, 2], в данном отчете преимущественно приведены результаты технологического анализа и прогноза развития предприятий цветной и черной металлургии республики [3]. Отдельные проблемы в области развития минерально-сырьевых ресурсов цветной и черной металлургии и освоения новых технологий в металлургии Казахстана на базе новых НИОКР были рассмотрены в работах [4-7].

В послании Главы государства народу Казахстана «Стратегия вхождения Казахстана в число пятидесяти наиболее конкурентоспособных стран мира» говорится, что фундаментом процветающего и динамично развивающегося общества может быть только современная конкурентоспособная и открытая рыночная экономика.

Исходя из этого, главной задачей вышеназванной Программы является вывод отечественного металлургического производства на современный технологический уровень с организацией производств функциональных материалов и продукции для машиностроения на качественно новом уровне, что позволит в полной мере использовать природные ресурсы Казахстана для масштабного вхождения Республики в международный рынок наукоемкой и высокотехнологичной продукции. Выполнение заданий данной Программы также позволит увеличить ассортимент выпускаемой продукции, обеспечить выпуск уникальных материалов в современной мировой промышленной практике.

Программа предусматривает тесное сотрудничество с передовыми научно-исследовательскими центрами, фирмами и современными предприятиями СНГ и стран дальнего зарубежья. А в отдельных случаях, когда это остро необходимо, предусмотрено привлечение иностранных технологий и оборудования на основе серьезной экспертизы ученых и ИТР Республики с участием зарубежных экспертов.

В целом наличие высокого научно-технологического потенциала и крупных современных предприятий цветной и черной металлургии может служить хорошей базой для превращения всей металлургии в современную и конкурентоспособную отрасль промышленности Казахстана.

Комплексное освоение и добыча руд цветных, редких и черных металлов. Анализ современного состояния горной науки и горнодобывающей отрасли. Экономическое благосостояние Казахстана в значительной степени определяется уровнем развития горнодобывающей отрасли, и освоение природных ресурсов является одним из главных элементов стратегии развития республики на ближайшую перспективу.

Республика Казахстан, несмотря на свою относительно короткую историю развития горной промышленности, сегодня занимает одно из лидирующих положений. Страна входит в число 15 ведущих горнодобывающих стран мира и в десятку стран с наибольшим количеством видов извлекаемого минерального сырья (таблица 2). На продажу минеральных продуктов и металлов невысоких переделов приходится до 88% всего экспорта страны. Наибольший удельный вес в данной структуре традиционно занимают энергоносители (до 67,5%) и продукция металлургической промышленности невысоких переделов.

Таблица 2 – Объем добычи твердых полезных ископаемых (ТПИ) в ведущих горнодобывающих странах (по данным на 2005 г.), тыс. т

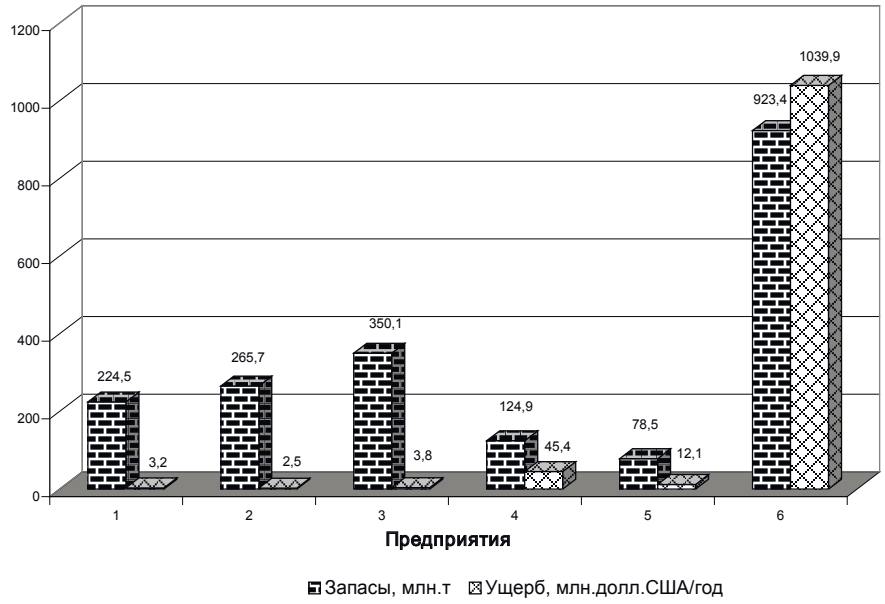
Страны	Китай	США	Австралия	Индия	Россия	Южная Африка	Германия	Бразилия	Польша	Индонезия	Канада	Украина	Казахстан
Объем добычи ТПИ	2236853	1141009	580188	509035	366023	276179	243072	196154	167708	132356	130889	118363	110054
Место в мире по добыче ТПИ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

На Всемирных горных конгрессах (г. Тегеран (Иран), 2005 г.; г. Краков (Польша), 2008 г.), 15-м Международном симпозиуме по планированию горных работ (г. Бангкок (Таиланд), 2007 г.), в которых принимали участие казахстанские ученые, была отмечена необходимость дальнейших глубоких исследований по основным направлениям горной науки, а именно, в области геомеханики, геотехнологии, геотехники, геоинформатики, геоэкологии, техники безопасности.

В мировой практике, а также на горных предприятиях Казахстана в зависимости от горно-геологических и горно-технических условий применяются различные системы разработки, однако в технологии подземной добычи можно отметить два главных направления: с обрушением руды и вмещающих пород и закладкой выработанного пространства.

Системы с обрушением обеспечивают более высокую производительность технологических процессов и меньшую себестоимость руды. Но главные недостатки – большие потери и разубоживание. Для систем с закладкой характерны большая энерго- и металлоемкость, высокая стоимость добычи. Необходимо совершенствовать эти системы, устраняя их недостатки.

В настоящее время отсутствуют кардинальные позитивные сдвиги в таких важных сферах функционирования горнодобывающего комплекса как управление, экономика, безопасность труда и охраны окружающей среды, которые во многом обеспечивают рациональное и эффективное освоение и эксплуатацию ресурсов недр. На сегодня в Казахстане по данным Министерства охраны окружающей среды РК экономический ущерб от загрязнений окружающей среды составляет 15-20% ВВП. Только на 6 горно-обогатительных комбинатах республики приходится около 2 млрд. т накопленных отходов (рисунок 5.).



1 – Лениногорский ПК; 2 – ВКМХК; 3 – Зыряновский СК; 4 – Карагайлинский ГОК; 5 – Жайремский ГОК; 6 – ПО «Балхашмедь.

Рисунок 5 – Объем накопленных отходов горно-обогатительных предприятий

По мере развития техники и технологии добычи и переработки руд становится возможным вовлечение в эксплуатацию бедных по содержанию металла участков месторождений, что ведет к необходимости разрабатывать эффективную технологию повторной разработки ранее отработанных участков месторождений, запасы руды которых по современному технологическому требованию относятся к промышленным запасам. Повторная разработка расширяет сырьевую базу, обеспечивает полноту использования запасов и удлиняет срок службы действующих предприятий. На начало 2004 г. запасы неотработанных сложных участков и маломощных залежей только на 4-х подземных рудниках Жезказганского месторождения составили свыше 60-ти млн. т (рисунок 6).

Пути решения проблем горнодобывающей отрасли. Для повышения эффективности использования производственных мощностей горнодобывающей отрасли, совершенство-вания систем управления горными предприятиями за счет создания новых технологий, оборудования, информационных систем необходимо решение следующих задач:

– создание методов и средств мониторинга, прогноза и управления геомеханическими процессами при отработке рудных залежей на больших глубинах;

– создание высокоэффективной техники для поточной и циклично-поточной техноло-гий добычи руд на базе перспективных принципов разрушения и доставки горных пород;

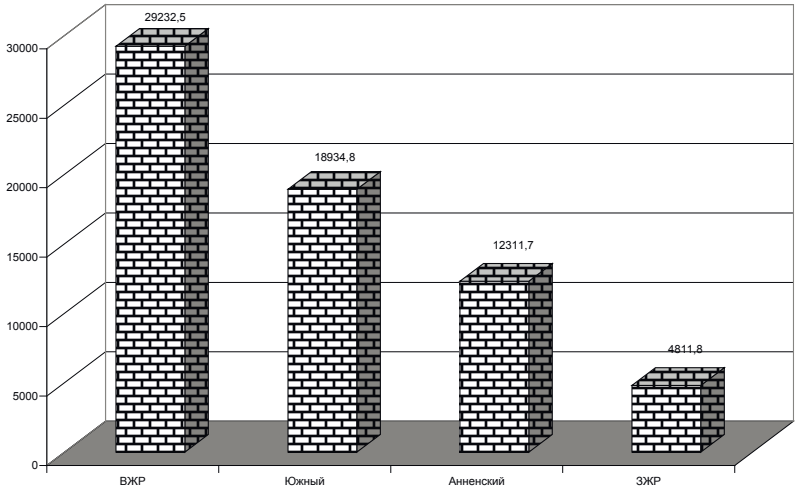


Рисунок 6 – Запасы неотработанных участков и маломощных залежей жезказганских рудников (млн. т)

– создание и внедрение нетрадиционных способов извлечения полезных ископаемых из недр;

– развитие методов оптимального планирования и управления работой горнодобывающих предприятий и их проектирования;

– развитие методов оценки экологического риска и систем контроля над состоянием окружающей среды и научно-обоснованных инженерных решений по снижению вредных выбросов на горнодобывающих предприятиях;

– разработка современных методов контроля и управления состоянием безопасного ведения горных работ и охраны труда;

– разработка нормативной правовой базы для проведения единой государственной политики в горнодобывающей отрасли.

Реализация этих задач должна быть связана с:

– разработкой методов прогноза геомеханического состояния горных выработок при ведении горных работ на больших глубинах;

– разработкой ударобезопасных технологических схем выемки мощных залежей крепких руд на средних и больших глубинах;

– созданием новых технологических схем подземной разработки маломощных крутопадающих рудных тел;

– разработкой технологических схем и параметров скважинного выщелачивания руд;

– обоснованием технических условий создания горного оборудования на базе унифицированного тягового привода;

– созданием проектно-конструкторской документации и изготовлением новых образцов бурильных машин и агрегатов безвзрывной отбойки;

– созданием альтернативного комплекса карьерного транспорта;

– созданием технологической базы современной информационной и коммуникационной инфраструктуры горнодобывающей отрасли;

– разработкой технологических основ создания и применения спутниковых навигационных систем для управления работой горнодобывающих предприятий с открытым способом добычи полезных ископаемых;

– созданием научно-обоснованных инженерных решений по снижению вредных выбросов при добыче полезных ископаемых;

– созданием многоуровневой системы экологического мониторинга в зоне действия горнодобывающих предприятий;

Проведенный анализ существующего положения на горных предприятиях и в горной науке позволяет высказать мнение о том, что осуществление вышеназванных мероприятий обеспечит:

– прирост добычи руды цветных металлов только по четырем рудникам составит свыше 60,0 млн. т;

– снижение транспортных расходов на горных предприятиях до 25%;

– снижение затрат на поддержание горных выработок на 30%, сокращение потерь руды на 10% и травматизма на 20%;

– снижение стоимости взрывных работ на 10-20% за счет применения новых взрывчатых материалов;

– снижение импортных поставок горного оборудования на 25-30%;

– снижение ущерба от отходов только от 6-ти горно-обогатительных предприятий более чем на 1,0 млрд. тенге;

– улучшение условий труда горнорабочих.

Обогащение руд цветных, редких и благородных металлов. Казахстан и другие страны СНГ заметно отстают от экономически развитых стран в развитии производственной базы обогатительного оборудования. А само оборудование отличается повышенной металло- и энергоемкостью, низким качеством и малой износостойкостью. Вследствие недостаточной автоматизации процессов обогащения полезных ископаемых производительность труда на отечественных обогатительных фабриках в 3-5 раз уступает этому показателю в экономически развитых странах.

В последние десятилетия качество минерально-сырьевой базы большинства типов металлов ухудшилось во всем мире. Появились категории труднообогатимых руд сложного вещественного состава, характеризующихся низким содержанием ценных компонентов, тонкой вкрапленностью и близкими технологическими свойствами минералов. Доля труднообогатимых руд возросла с 15 до 40% от общей массы сырья, поступающего на обогащение. Сырьевая база промышленности стран постсоветского пространства отличается от зарубежных аналогов более низким качеством руд.

Обогащение руд тяжелых цветных металлов. Анализ сырьевой базы производства тяжелых цветных металлов показал, что коэффициент комплексности использования руд составляет: полиметаллических – 0,7-0,85, медно-цинковых – 0,65-0,7, сульфидно-окисленных медных – 0,55-0,75.

Среди технологических особенностей данных руд следует отметить: тонкозернистую, до эмульсионных включений, неравномерную взаимную вкрапленность сульфидных минералов; присутствие в рудах широкой гаммы медных сульфидных и окисленных минералов; высокое содержание пирита и тесно ассоциированных с ним благородных металлов; наличие высокоактивных сфалерита и пирита.

При обогащении медно-цинковых руд наибольшие потери меди, цинка, благородных металлов приходятся на пиритные концентраты и пиритсодержащие хвосты. Потери меди и цинка в пиритном концентрате составляют в сумме 20-30%, а благородных металлов – 50-70%, причем большая часть потерь связана с тонкозернистыми сростками минералов.

В среднем потери цинка с медным концентратом не превышают 20%, но для смешанных руд они возрастают до 40%.

Вещественный состав природного и техногенного сырья, его текстурно-структурные характеристики определяют выбор технологии переработки.

Обогащение полиметаллических руд. Крупнейшими производителями концентратов из полиметаллических руд являются Канада, США, Австралия, Казахстан.

В Казахстане полиметаллические месторождения расположены в основном в Восточно-Казахстанской области.

На большинстве обогатительных фабрик Казахстана, перерабатывающих полиметаллические руды, используются цианистые соединения, являющиеся токсичными, ядовитыми

веществами. Цианистые соли используются также при гидрометаллургическом извлечении благородных металлов. Институтом ВНИИцветмет разработаны варианты бесцианидной технологии переработки рудных объектов, которые обеспечивают не только улучшение экологических условий, но и прирост извлечения основных и сопутствующих элементов из руд.

Обогащение медно-цинковых руд. Месторождения медно-цинковых руд сосредоточены в основном в Канаде, США, Финляндии, Норвегии, Швеции, Японии, России и Казахстане.

В настоящее время в мире переработку медно-цинковых руд осуществляют ориентировочно около 50 обогатительных предприятий. Из них в Канаде – 17, в Японии – 10, в скандинавских странах (Финляндия, Норвегия, Швеция) – 7, в странах СНГ (преимущественно в России и Казахстане) – 8.

Показатели работы ряда российских обогатительных фабрик (ОФ) по коллективно-селективной схеме представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Показатели работы российских ОФ по коллективно-селективной схеме флотации

Фабрика	Содержание в руде, %		Содержание в одноименных концентратах, %		Извлечение в одноименные концентраты, %	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
Гайская	1,76	1,78	15,72	52,70	87,07	49,07
Учалинская	1,38	3,79	16,04	47,45	78,34	71,28
Кировоградская	1,21	1,47	15,48	43,78	84,60	38,34
Сибайская	0,41	3,25	16,20	48,79	65,50	72,50
Среднеуральская	1,28	2,78	14,54	48,04	78,92	56,00
Красноуральская	9,56	4,34	15,43	44,03	74,46	55,13

Несмотря на высокие показатели извлечения меди и цинка в коллективные продукты обогащения, металлургическая переработка последних сопровождается значительными потерями цинка.

Таким образом, из анализа показателей обогащения медно-цинковых руд на зарубежных предприятиях можно сделать вывод о перспективности бесцианидных коллективно-селективных схем как обеспечивающих получение качественных медного и цинкового концентратов, так и достижение удовлетворительных показателей извлечения этих металлов в товарную продукцию.

Содержание меди и цинка в одноименных концентратах составляет 22-24% и 42-54% при соответствующих извлечениях этих металлов 85-90% и 67-85%.

Обогащение золотосодержащих руд. Основными направлениями развития и совершенствования технологии обогащения золотосодержащих руд в настоящее время являются: изыскание новых селективно действующих реагентов для флотации самородного золота и серебра, а также золотосодержащих сульфидов; разработка новых конструкций флотомашин; применение пенной сепарации; использование сорбционных процессов в схемах цианирования («уголь в пульпе», ионообменные смолы), особенно для глинистых, легко шламующихся руд, а также содержащих сорбционно-активные углистые вещества; широкое применение кучного цианирования для переработки бедных руд и мелких месторождений.

На рисунке 7 представлена доля стран в мировой добыче руд благородных металлов.

Современное состояние обогащения благородных металлов в Казахстане. До распада СССР Казахстан стоял на 3-м месте по производству золота в стране. Сегодня по разведанным запасам золота (около 1,5 тыс. т) Казахстан находится на 9-м месте, а по

содержанию золота в руде (в среднем 6,3 г) – на 4-м месте в мире. Запасы золота сосредоточены в 199 месторождениях, в том числе в 127 коренных месторождениях, 40 комплексных и 32 россыпных. По данным министерства индустрии и торговли РК, основу сырьевой базы золоторудной отрасли республики составляют запасы золоторудных месторождений (68%) и около трети запасов сосредоточено в комплексных месторождениях.

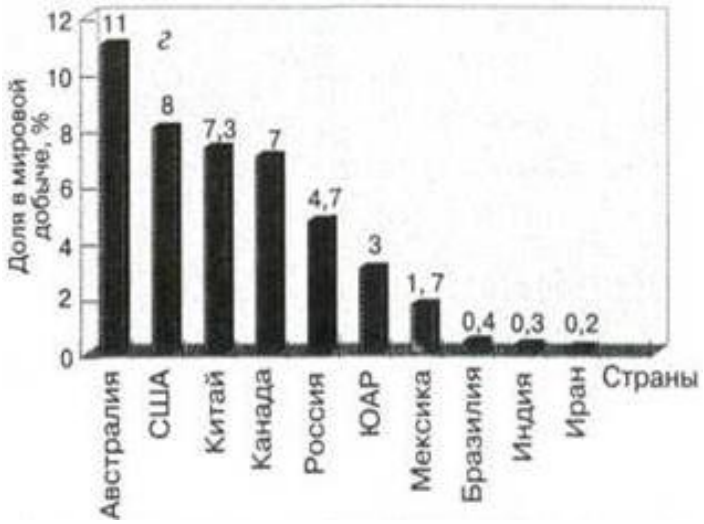


Рисунок 7 – Доля стран в мировой добыче руд благородных металлов

В последние годы с участием иностранных и казахстанских компаний осуществлена техническая модернизация обогатительных фабрик, введены в строй заводы по выпуску сплавов Доре (предафинажная золотая продукция – примерно с содержанием чистого золота на уровне 92-94%) и катодного золота, в этом списке Акбакайский ГОК, ТОО «ФИК Алел», «АБС-Балхаш», «Андас-Алтын» и «Алтын-Аймак», ФМЛ Казахстан.

Метод разработки окисленных руд путем добычи открытым способом (карьеры), сопровождаемой процессом кучного выщелачивания золота становится все более и более популярным в стране. Его активно продвигает британская «Celtic Resources», действующие горнорудные объекты которой, расположены преимущественно в Семипалатинском регионе (наиболее известным является Суздальское золоторудное месторождение, в 50 км к юго-западу от Семипалатинска). Британское предприятие при содействии инжиниринговой компании «Kappes & Cassiday» впервые в Казахстане применило полный цикл кучного выщелачивания. Используется кучное выщелачивание окисленных руд и на Васильковском месторождении, но окисленные руды этого месторождения на сегодня практически полностью отработаны, в связи с чем в ближайшей перспективе здесь планируется построить обогатительную фабрику по переработке до 2,4 млн. т руды в год.

Анализ современного состояния обогащения редких и редкоземельных металлов. Наибольшая часть мировых экономических ресурсов редкоземельных металлов сосредоточена на бастнезитовых месторождениях КНР и США. Крупные ресурсы редких земель связаны также с месторождениями монацита в Австралии, Бразилии, КНР, Индии, Малайзии, ЮАР, Шри-Ланке, Таиланде и США. Остальные связаны с месторождениями ксенотима, ионно-абсорбционных руд, лопарита, фосфоритов, апатитов, вторичного монацита, эвдиалита, чералита и с жидкими отходами производства урана. В частности, крупные запасы редких земель залегают на территории СНГ.

Переработка концентратов обычно включает первоначальный крекинг или выщелачивание с целью получения растворов, которые проходят через несколько этапов сепарации: сначала отделяются легкие металлы от тяжелых, а затем выделяются индивидуальные элементы. Извлечение разделенных РЗМ из закупаемых концентратов

или частично обработанных материалов осуществляется сравнительно небольшим числом компаний.

Базирующаяся во Франции компания Rhodia Electronics & Catalyses выпускает полный набор разделенных редкоземельных продуктов. Важным направлением является производство каталитических фильтров – нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей и широкого круга продукции для электронной промышленности.

Единственным производителем РЗМ и соединений в Казахстане является ТОО «Иртышская редкоземельная компания» (ИРЗК), созданная в 1999 г. на базе редкоземельного производства Иртышского химико-металлургического завода (пос. Первомайскмй, Шемонаихинский р-н, Восточно-Казахстанская область). Компания контролируется германской фирмой «Sparky». Основной продукцией ИЗРК являются соединения церия и лантана. Предприятие импортирует редкоземельное сырье из России и Китая. В дальнейшем существенную часть выпускаемой продукции предприятие экспортирует в Россию, объем поставок находится на уровне 600-800 т. В основном поставляется раствор нитратов РЗМ, который используется в качестве катализатора на нефтехимических заводах России. Другим основным направлением поставок является Япония.

Основным предприятием по переработке танталсодержащего сырья в СССР был Ульбинский металлургический завод (УМЗ), расположенный в Казахстане (на этом предприятии и в настоящее время действует полный цикл переработки концентратов).

В качестве альтернативных источников получения концентратов РЗМ в Казахстане исследуются полиметаллические руды Шалкиинского, Текелийского месторождений и угли Карагандинского угольного бассейна, которые содержат широкий спектр РЗМ и могут являться сырьем для их получения. По результатам исследований руды Шалкиинского месторождения РЗМ (скандий, иттрий, стронций, галлий и др.) только на 0,4-0,9% извлекаются в свинцовый концентрат и до 4% – в цинковый. Более 95% РЗМ теряется в хвостах, поэтому получать РЗМ из полиметаллических руд экономически нецелесообразно. Так как основное количество РЗМ содержится в углистом веществе и графите, с распределением 44, 20% соответственно, то необходимо разработать технологию селективного разделения углистых веществ в самостоятельный продукт обогащения РЗМ.

Учеными АО «ЦНЗМО» была разработана принципиальная схема обогащения полиметаллической руды с получением углеродсодержащего концентрата РЗМ.

Предложения по освоению новых технологий обогащения в Казахстане. Ввиду сложного состава полиметаллических руд большинство обогатительных предприятий Республики Казахстан в настоящее время получают коллективные концентраты, которые трудно подвергаются последующему разделению с получением селективных продуктов. В связи с этим, можно выделить следующие актуальные проблемы обогащения руд цветных и черных металлов: разработка комбинированных схем первичной, рациональной, комплексной переработки труднообогатимых руд, синтез и использование новых флотореагентов при обогащении полиметаллических руд и труднообогатимых окисленных руд цветных металлов.

Достижения и предложения. АО «ЦНЗМО» проведен комплекс физико-химических исследований, направленных на разработку новых конкурентоспособных и экологически безопасных технологий обогащения.

На основании физических и физико-химических исследований свойств минеральных зерен полиметаллических руд разработаны экологически чистые и комбинированные технологии переработки труднообогатимого минерального сырья.

Предлагается:

– бесцианидная технология разделения медно-свинцового концентрата способствует повышению извлечения меди на 1,5-2 %, за счет доизвлечения вторичных минералов меди – халькозина;

– комбинированная технология обогащения полиметаллического сырья обеспечивает комплексную переработку с высоким извлечением металлов в товарные продукты, т.е. увеличение по цинку на 5,54, свинца на 1,55 и меди на 12,85%;

– технология переработки упорного золотосодержащего сырья обеспечивает повышение извлечения золота из исходной руды до 90% и получение отвальных хвостов с содержанием золота менее 0,5 г/т.

На Международном совещании «Современные методы комплексной переработки руд и нетрадиционного минерального сырья» (2007 г.) было предложено расширение фундаментальных и прикладных исследований по нанотехнологиям и другим приоритетным направлениям в области переработки полезных ископаемых, обеспечивающих полноту использования минерального сырья с получением качественных конечных продуктов, включая:

– минералого-технологические работы, с применением современных методов исследования;

– исследования по вовлечению тонкодисперсных минеральных фракций в переработку для обеспечения полноты использования полезных ископаемых;

– развитие исследований по предконцентрации различных видов минерального сырья с целью повышения рентабельности переработки руд с низким содержанием ценного компонента;

– разработку способов и расширение внедрения методов рудоподготовки и воздействия на минеральные поверхности для повышения контрастности свойств минерального сырья;

– разработки по созданию комбинированных технологий, включающих различные способы обогащения и гидрометаллургии для повышения извлечения полезных компонентов и качества получаемых концентратов;

– создание новых флотационных реагентов направленного действия для селективной флотации при комплексной переработке труднообогатимых руд сложного вещественного состава;

– внедрение современного и создание нового оборудования для флотационного, гравитационного, магнитного и электрического способов обогащения;

– расширение исследований по охране окружающей среды на основе использования химических и биохимических технологий.

Металлургия тяжелых цветных металлов. Металлургия меди. *Развитие производства меди в РК.* Дальнейшее развитие металлургии меди республике связано с работами по расширению существующего производства, созданию новых предприятий, разработкой новых видов Казахстанских месторождений и строительству объектов охраны окружающей среды, а также с расширением производства продукции 4-5 передела.

Жезказганский медеплавильный завод. Основой в технологии завода является электроплавка гранулированной шихты на штейн. Технологическая схема завода предусматривает плавку предварительно окатанной и подсушенной до 1% влаги шихты в 2-х рудно-термических печах номинальной мощности 33 МВт каждая, с получением штейна с содержанием меди 50-55%, отвальных шлаков и технологических газов, утилизируемых в сернокислотном производстве.

Штейн конвертируется в 4-х горизонтальных 100-тонных конвертерах с получением черновой меди и технологических газов, также утилизируемых в сернокислотном производстве. Черновая медь подвергается огневому и электролитическому рафинированию с получением высококачественных катодов. Проектная мощность Жезказганского медеплавильного завода по рафинированной меди около 200 тыс. т катодной меди.

Балхашский медеплавильный завод. Применяемая технология предусматривает плавку в жидкой ванне. Плавильное отделение включает две печи для плавки в жидкой ванне и отражательную печь, находящуюся в резерве. Штейн перерабатывается в 5-ти конвертерах с

получением черновой меди. Технологическая схема производства катодной меди аналогична технологии получения на Жезказганском медеплавильном заводе. Производственная мощность Балхашского медеплавильного завода находится на уровне 200 тыс. т катодной меди в год.

В настоящее время и в перспективе острейшей проблемой дальнейшего расширения производства меди в республике остается острый недостаток первичного сырья, т.к. на промышленно эксплуатируемых месторождениях меди ее запасы в случае поддержания достаточного объема производств обеспечивают работу Жезказганского завода на 20-25 лет, а Балхашского – 5-10 лет.

На предприятиях Казахстана остается высоким расход энергоресурсов, по сравнению с ведущими странами (таблица 4).

Таблица 4 – Сравнительный расход энергоресурсов на производство

Производство	Расход энергоресурсов на 1 т, тыс. усл. т		Расход энергии на 1 т, кВт·ч	
	США	Казахстан	США	Казахстан
Добыча медной руды	0,87	1,62	3883,3	11875,5
Выплавка меди	0,49	0,99	491,7	2754,0
Электролиз меди	0,036	0,073	300	600

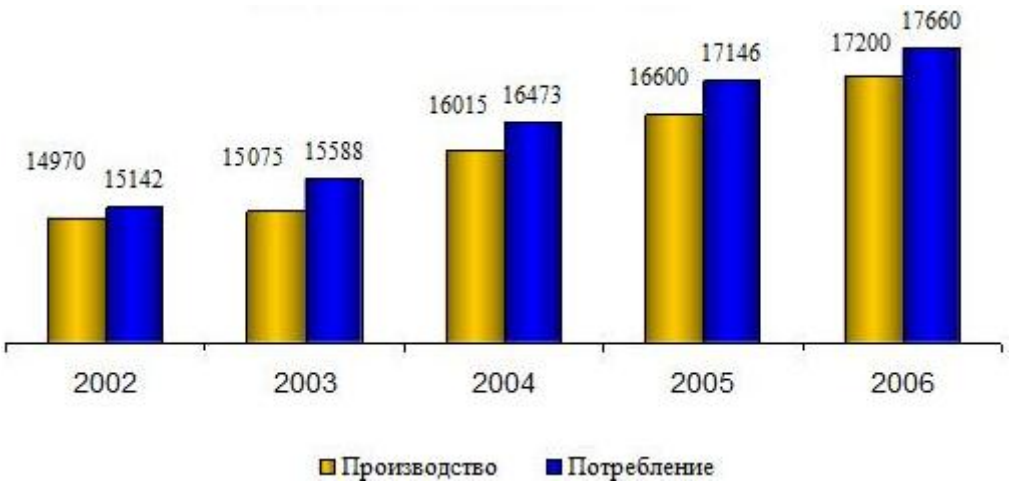


Рисунок 8 – Рост производства и потребления меди в мире

Основные направления решения проблем при производстве меди в Казахстане, пути усовершенствования деятельности существующих предприятий, предлагаемые новые и перспективные технологии. Анализ сырьевой базы цветной металлургии Республики Казахстан, особенно металлургии меди, свидетельствует о значительных изменениях в составе руд и концентратов. Одной из серьезных проблем является увеличение содержания примесей в перерабатываемом сырье − цинка, свинца, мышьяка и других, в том числе в богатых по меди высококремнистых концентратах. Существующая технология обогащения пока не позволяет решить задачу достаточно полного отделения медной составляющей руд. Получаемые богатые по меди концентраты содержат все более значительные количества примесей. Совершенствование технологии получения селективных концентратов из полиметаллического сырья – задача, которая должна быть решена в ближайшем будущем. Одним из путей решения данной задачи является комплексное использование таких концентратов при их пирометаллургической переработке. Существующая технология переработки богатых по меди концентратов −

электроплавка не решает проблемы комплексности использования сырья с удовлетворительным извлечением полезных компонентов кроме меди и благородных металлов. Поэтому в настоящее время рассматривается возможность замены электроплавки на ЖМЗ автогенным процессом плавки. Другим важным направлением развития медеплавильной отрасли является повышение степени использования содержащейся в сырье серы для производства серной кислоты, что позволит свести до минимума количество вредных выбросов в атмосферу.

Исходя из вышеприведенного анализа, можно отметить, что для коренного усовершенствования производств черновой меди в Казахстане необходимо решение следующих двух проблем.

Бесфлюсовая автогенная плавка смеси восточно-казахстанских и жезказганских концентратов на богатый штейн. На основании расчетов, результатов лабораторных экспериментов в различном масштабе, моделирования состава смеси концентратов показано, что при переработке автогенным способом плавки имеющегося в Казахстане сырья наиболее приемлемым следует считать состав шихты из 30% концентратов Сатпаевской (СОФ) и Жезказганской (ЖОФ) обогатительных фабрик и 70% медного концентратов восточно-казахстанских месторождений, как наиболее полно соответствующей требованиям по содержанию основных компонентов (таблицы 5, 6).

Таблица 5 − Химический состав используемых медных концентратов

Наименование концентратов	Cu, %	Fe, %	S, %	SiO_2, %	CaO, %	Pb, %	Zn, %	Вес, %
Жезказганские	37,50	6,65	14,50	24,20	0,60	1,47	1,20	33,15
Восточные	15,61	24,23	39,79	7,20	0,19	2,00	5,00	66,85

Таблица 6 − Химический состав смеси концентратов в соотношении 1:2, обеспечивающий бесфлюсовую автогенную плавку шихты

	Cu, %	Fe, %	S, %	SiO_2, %	CaO, %	Pb, %	Zn, %
Итого	23,21	18,12	31,0	13,11	0,33	1,82	4,72
Требуемый состав	25	23	31	15	2	2	2
Состав шлаков	1,0	36	-	30,0	2,0	2,0	5,0

Таким образом, шихта, составленная из этих концентратов, практически не требует добавления каких-либо флюсов и может позволить получать богатые штейны и шлаки удовлетворительного состава, которые обеспечат достаточно полное разделение штейна и шлака и удовлетворительное извлечение меди и благородных металлов в штейн.

При этом необходимое количество проплавляемой шихты сокращается на 10%, общий объем отвальных шлаков сокращается на 20% и, как следствие, уменьшатся потери металлов с ними.

Технологической основой для такого коренного усовершенствования в металлургии меди является успешно эксплуатируемый на БМЗ в течение более 20 лет процесс плавки в жидкой ванне – процесс Ванюкова.

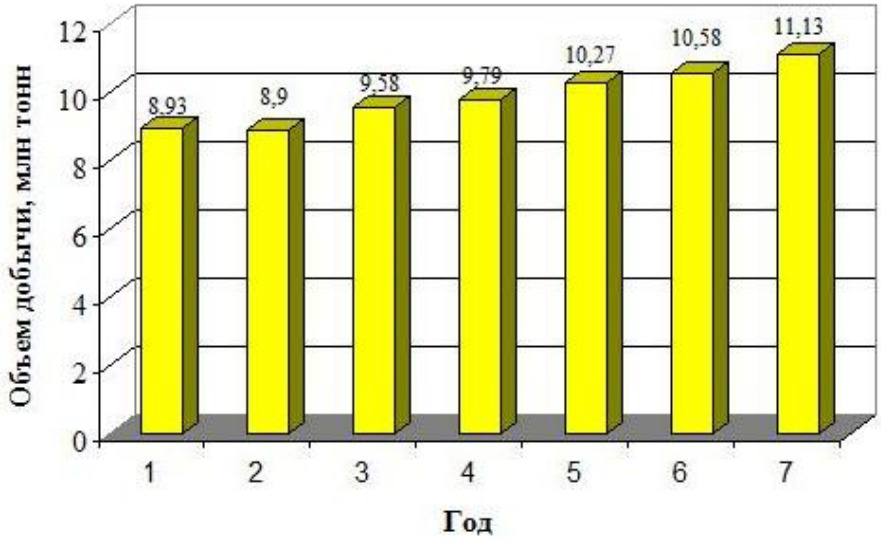
Организация современных производств 4 и 5 передела на основе меди. Другая проблема в области производства и потребления меди связана с фактическим отсутствием в республике крупных и современных предприятий 4- 5-го переделов меди, а также машиностроительных и электротехнических заводов. По этой причине почти весь объем рафинированной меди сегодня экспортируется в зарубежные страны, где на базе их переработки организованы современные производства продукции и новых материалов повышенной стойкости и твердости.

Производство металлопродукции из меди и ее сплавов в республике в настоящее время

осуществляется на предприятиях ЗАО «Завод переработки цветных металлов» (г. Балхаш) и в корпорации «Казахмыс» на ее предприятиях: на заводах медной катанки (г. Жезказган), на «Казэнергокабель» (г. Павлодар) и в цехе эмальпровода (г. Балхаш). В последние годы в г. Алматы организовано частное предприятие «Casting», которое также выпускает продукцию из меди и ее сплавов. Однако, как это было показано выше, объемы выпускаемых на всех предприятиях металлопродукции не превышают 3-4 % от общего объема производства меди в Казахстане.

Отсюда вытекает особая актуальность работ по анализу и прогнозу современных производств по переработке меди и созданию новейших материалов на ее основе, предусмотренных данным проектом в составе соответствующей республиканской программы по повышению эффективности металлургического производства республики путем организации предприятий 4-5-го переделов в отрасли, в том числе с более полным использованием производимой в Казахстане рафинированной меди.

Металлургия цинка и сопутствующих металлов. *Состояние и развитие металлургии цинка в мире. Тенденции в производстве и потреблении цинка*. По данным «World Bureau of Metal Statistics» («WBMS»), добыча цинка в руде в мире в 2007 г. составила около 11 млн. т, что на 3,9% выше, чем в 2006 г. Динамика добычи цинка представлена на рисунке 9.



Годы: 1 – 2001; 2 – 2002; 3 – 2003; 4 – 2004; 5 – 2005; 6 – 2006; 7 – 2007.

Рисунок 9 – Динамика добычи цинка в мире в руде

Ведущими странами в добыче цинка традиционно являются КНР, Австралия, Перу, Канада, США, Мексика и Казахстан. В 2007 г. китайская добыча цинка, по оценке Геологической службы США, достигла 2,8 млн. т, или 27% мировой. Второе место в мире по добыче занимает Перу, увеличившая добычу на четверть по сравнению с предыдущим годом – до 1,5 млн. т, на третьем месте – Австралия (1,4 млн. т). В числе ведущих компаний в мире по производству цинковых концентратов: «Cominco Ltd.», «Noranda Inc.», «Boliden Ltd.» (Канада), «Pasminco Ltd.», «MIM Holdings Ltd.» (Австралия), «Empresa Minera del Centro del Peru S.A.» («Centromin») (Перу), «Outokumpu Zinc Oy» (Финляндия), «Aberfoyle Ltd.» (Австралия), «Asarco Inc.» (США), «Trelleborg AB» (Швеция), «Industrias Pecoles S.A. de C.V.» (Мексика), «CNNC» (Китай), «Hindustan Zinc Ltd.» (Индия).

Структура мирового потребления цинка показана на рисунке 10.

Начиная с 1980-х гг., потребление цинка в производстве оцинкованного стального листа, в первую очередь, в развитых капиталистических государствах, неуклонно возрастает в условиях увеличения капиталовложений в строительстве и растущего спроса на антикоррозионные покрытия со стороны автомобилестроительных фирм.

Второй по величине и старейшей сферой использования цинка является производство латуни и бронзы. На долю этой отрасли приходится в настоящее время 16,6-18,0% общего потребления цинка.

Рисунок 10 – Структура потребления цинка

Таким образом, в целом структура спроса на цинк в его конечных сферах потребления является хорошо установившейся, и какие-либо изменения в ней могут происходить скорее эволюционным путем, чем революционным.

Тенденции мирового рынка цинка. Рост объемов производства цинка и свинца в период 2001-2007 гг. определялся растущими объемами их потребления и благоприятной динамикой роста цен на металлы на ЛБМ. Среднегодовые цены на цинк в этот период возросли с 890 до 3240 долл. США за тонну (рисунок 11).

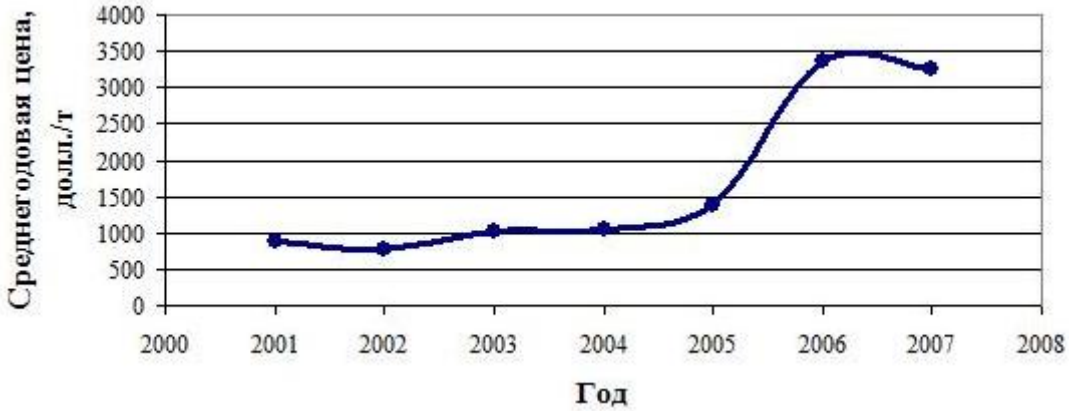


Рисунок 11 – Динамика цен на рафинированный цинк на ЛБМ

Максимальной стоимости цинк достиг в декабре 2006 г., которая составила 4405 долл. США за тонну с последующим снижением к декабрю 2007 г. до 2353 долл. США за тонну.

В настоящее время, под влиянием мирового финансового и экономического кризиса, ситуация на рынке металлов складывается не столь благоприятно. С начала 2008 г. рафинированный цинк на ЛБМ утрачивает позиции, что происходит на фоне существенного увеличения складских запасов металла на бирже. Так за период с августа по ноябрь 2008 года цены на цинк снизились с 1800 до 1090 долл. США за тонну.

Сопутствующие металлы цинкового производства. В процессе производства цинка получают ряд сопутствующих редких металлов, основными из которых являются индий и кадмий.

Технологический уровень ведущих цинковых предприятий. В мировой практике используется три основных варианта технологической схемы гидрометаллургической переработки цинковых концентратов:

обжиг – выщелачивание - электролиз - гидрометаллургическая переработка цинковых кеков (ярозит-, гетит- и гематит-процессы) – 45% выпуска цинка;

обжиг – выщелачивание - электролиз - пирометаллургическая переработка цинковых кеков (вельцевание, плавка и фьюмингование в печи Ausmelt, плавка со свинцовой шихтой – фьюмингование шлаков) – 28%;

автоклавное выщелачивание - электролиз – 3%.

Остальные 24% цинка производится пирометаллургическими способами – в основном по английской технологии Imperial Smelting.

Гидрометаллургические способы производства цинка постоянно совершенствуются, и в ближайшей перспективе им нет альтернативы.

Состояние металлургии цинка в Казахстане. Тенденции производства и потребления цинка в Казахстане. В настоящее время Казахстан входит в число основных стран производителей цинка. Динамика производства цинка представлена в таблице 7.

Таблица 7 – Производство цинкового концентрата и цинка в РК в 2000-2007 г.

Продукция	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Цинк в цинковом концентрате	322,1	344,7	392,4	393,5	361,4	364,3	404,6	386,0
Цинк рафинированный	262,6	277,1	286,5	294,6	316,7	357,1	364,8	358,2

Цинк, произведенный в Казахстане, отгружается на экспорт на 82,4%. В структуре экспорта доминирующее положение занимает Китай, куда направляется до 70% цинка металлического, 15% экспорта приходится на страны СНГ и остальной объем – на страны Западной Европы и Турцию.

Учитывая близость Казахстана к регионам Юго-Восточной Азии с растущим уровнем потребления цинка и огромным населением, существует большой потенциал развития и роста цинкового производства в Казахстане.

Основным потребителем цинка на внутреннем рынке является АО «Миттал Стил Темиртау». Цинковая продукция высоких переделов, включая лом и отходы цинка, экспортируется на сумму около 800 млн. долл. США, что в 900 раз меньше суммы экспорта металла. Тем самым, производство цинковой продукции высоких переделов в Республике – незначительно.

Предприятия производители цинка в РК. Основным производителем цинка в РК являются Усть-Каменогорский и Риддерский цинковые заводы АО «Казцинк».

ТОО «Корпорация Казахмыс», входящая в десятку крупнейших мировых производителей меди, выпускает цинк на Балхашском цинковом заводе. Завод работает на собственном сырье. На заводе освоена двухстадийная автоклавная технология переработки низкокачественных цинковых концентратов (с повышенным содержанием меди), отвечающая наивысшим мировым стандартам экологической безопасности, разработанная в кооперации ВНИИцветметом и канадской фирмой Дайнатек. Балхашский цинковый завод является 2-м в мире производством, работающим по такой технологии и единственным в мире, успешно перерабатывающим цинковые концентраты с содержанием цинка 38-45% и меди 3-4% (таблица 8).

Таблица 8 – Производство чушкового цинка на БЦ

Переработано концентрата, тыс. т		Содержание цинка, %		Получено цинка, тыс. т	
2006	2007	2006	2007	2006	2007
155	137	45,4	43,8	60	45

Минерально-сырьевая база цинкового производства РК. По общим запасам цинка Казахстан находится на 4 месте в мире, после Китая, США, и Австралии. По подтвержденным запасам цинка Казахстан занимает 3 место в мире, после Австралии и Китая.

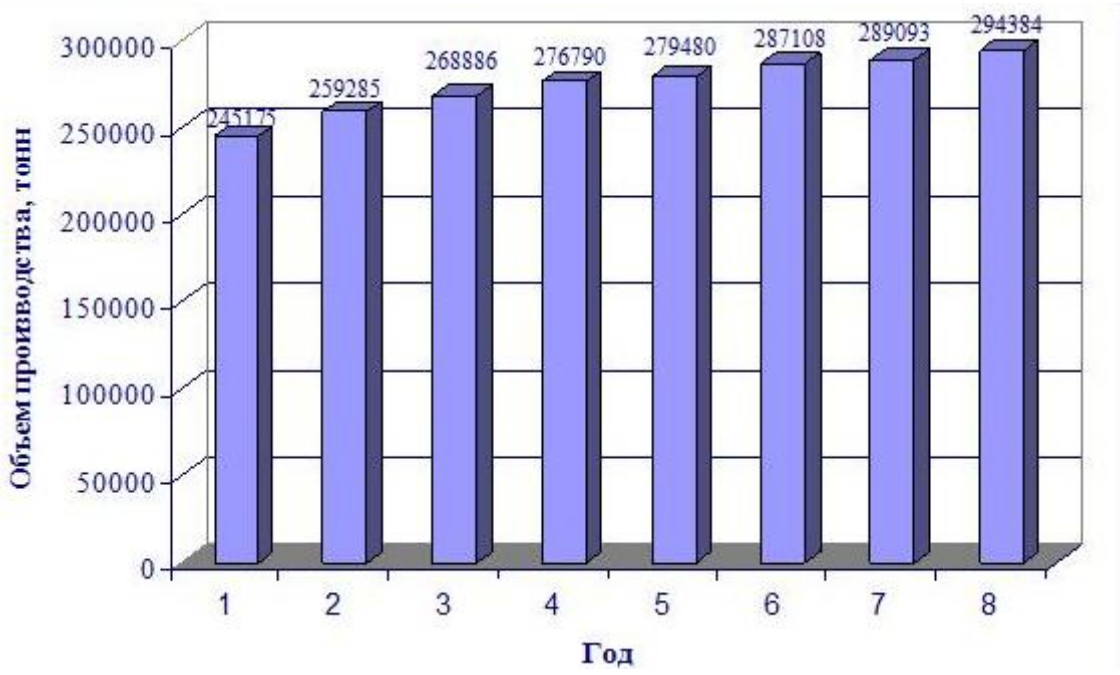
На базе крупных полиметаллических месторождений в Восточном, Центральном и Южном Казахстане был создан мощный горно-металлургический комплекс, имеющий более чем 200-летнюю историю.

Технологический уровень развития металлургии цинка в РК. Основная выпускаемая продукция АО «Казцинк» – цинк металлический, свинец рафинированный, аффинированные золото и серебро. Компания производит 32 наименования продукции, в том числе цинк-алюминиевые сплавы марок ЦА-03 и ЦА-04 для горячего оцинкования стальной полосы, белила цинковые, цинковую пыль, цинковый купорос и другие (таблица 9.).

Таблица 9 – Продукция АО «Казцинк»

Продукция	Основные потребители
Цинк металлический	«Гленкор Интернэшнл АГ» (Швейцария); Asteroid Trading Ltd (Кипр); ООО «Алокс - XXI» (РФ); ТОО ТК «Метакон» (РК); ООО «Альфа – Гранд» (РК)
Цинк-алюминиевый сплав	АО «Миталл Стил Темиртау» (РК); ООО «Кормин» (РФ)
Белила сухие	Red Commodities Ltd (Британские Виргинские острова)

В период 2000-2007 гг. происходил неуклонный рост производства рафинированного цинка, что отражает рисунок 12.



Годы: 1 – 2000; 2 – 2001; 3 – 2002; 4 – 2003; 5 – 2004; 6 – 2005; 7 – 2006; 8 – 2007.
Рисунок 12 – Производство цинка на АО «Казцинк»

Пути решения проблем цинкового производства. На основании проведенного анализа можно сделать вывод, что для решения проблемных вопросов цинкового производства требуется научно-техническое обеспечение по четырем основным направлениям: развитие сырьевой базы; увеличение комплексности использования сырья; создание производств по выпуску новой продукции в металлургии Казахстана; поддержка отечественной научной

школы: финансирование фундаментальных научных исследований, укрепление материальной базы научных учреждений, подготовка кадров в сфере научных исследований.

Машиностроительные и строительные отрасли Казахстана испытывают потребности в оцинкованном стальном листе, объемы использования которого должны увеличиваться по мере роста производства в этих отраслях. Стоимость оцинкованного листа в 1,5-1,6 раза больше, чем обычной холодной стали.

Существующие металлургические гиганты должны быть дополнены объектами малой металлургии, включая мини-заводы, сервис-центры, системы сбора и утилизации вторичного сырья. При этом металлургические компании сохранят статус крупных продуцентов - экспортеров металла, а в сотрудничестве с меньшими и более специализированными компаниями выйдут на внешние рынки продукции высокого передела.

Необходимо заложить основы для создания и развития фундаментальной и отраслевой науки для будущих наукоемких технологий:

– на основании рекомендаций по приоритетным исследованиям осуществить отбор приоритетных направлений, которые будут определять новое качество ГМК и металлопотребляющих отраслей, будут гарантировать в будущем их лидирующее положение как новых наукоемких отраслей;

– путем создания при крупных ВУЗах и НИИ горнометаллургического профиля специализированных лабораторий по фундаментальным исследованиям для создания новых материалов, включая новые методы исследований в современной науке – нанотехнологии, биотехнологии и др.

– укрепить материально-техническую базу таких лабораторий (институтов) самым современным научным оборудованием и материалами;

– проводить совместные разработки с участием ведущих российских и зарубежных научных организаций;

– подготовку молодых ученых-исследователей начинать с первых курсов технических ВУЗов, привлекая их к научной работе.

Металлургия свинца и сопутствующих металлов. *Состояние и развитие металлургии свинца в мире. Мировое производство и потребление свинца*. Анализ развития мирового производства и потребления свинца в период 2001-2006 гг. показывает устойчивую динамику роста, которая по прогнозам сохраняется в 2007 и 2008 гг. (рисунок 13.).

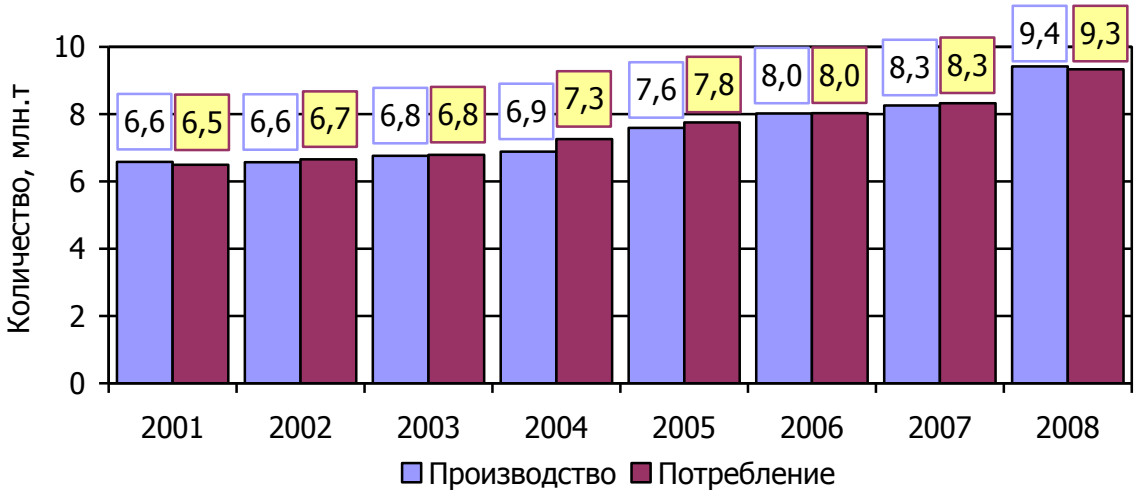


Рисунок 13 – Мировое производство и потребление свинца

По прогнозам производство свинца в 2009-2010 годах будет продолжать расти за счет инвестиций, ранее вложенных в освоение месторождений, хотя темпы роста потребления снизятся. Прогноз производства и потребления свинца представлен в таблице 10.

Сейчас наблюдается охлаждение мирового рынка и падение цен на цветные металлы. Впервые за последние годы ожидается избыток предложения свинца в 2008 г.

Таблица 10 – Прогноз объемов производства и потребления свинца, тыс. т

Показатели	2007 г.	2008 г.	2009 г.	2010 г.
Производство	8260	9423	9882	10337
Потребление	8320	9337	9909	10554

Распределение мощностей мирового свинцового производства по регионам и странам в 2006 г. представлено в таблице 11.

Таблица 11 – Распределение мощностей мирового производства свинца

Регионы	Мощность, тыс. т	Страны	Мощность, тыс. т
Азия	3900	Китай Япония Южная Корея Казахстан Прочие в Азии	2729 280 250 160 481
Америка	2065	США Мексика Канада Перу Прочие в Америке	1295 258 250 120 142
Европа	1698	Вся Европа	1698
Океания	248	Австралия Прочие в Океании	242 6
Африка	140	Вся Африка	140
Всего в мире	8051	Всего в мире	8051

Структура мирового потребления свинца показана на рисунке 14.

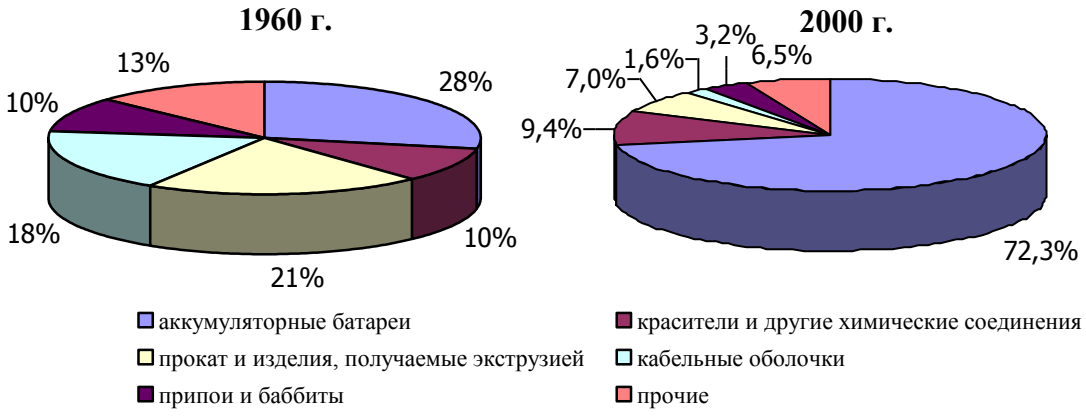


Рисунок 14 – Изменение структуры потребления свинца в период 1960-2000 гг.

Тенденции мирового рынка свинца. Динамика среднегодовой стоимости свинца на ЛБМ в период 2000-2007 гг. приведена на рисунке 15. Здесь же приведены котировки свинца на ЛБМ в конце июля, сентября и октября 2008 г., а также прогнозы среднегодовой стоимости свинца на ЛБМ в период 2008-2010 гг.

Сопутствующие металлы свинцового производства. В свинцовом производстве попутно выделяются такие редкие металлы, как висмут, селен, кадмий, индий, теллур, таллий, ртуть.

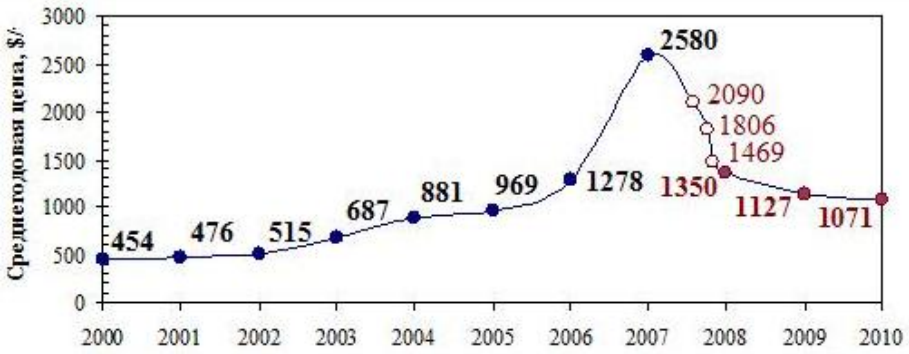


Рисунок 15 – Среднегодовая стоимость свинца на ЛБМ в 2000-2007 гг.

Технологический уровень свинцовых предприятий в мире. В мировом производстве свинца по-прежнему доминирует традиционный процесс, сочетающий операции агломерации и шахтной плавки. Повышение эффективности плавки за счет обогащения кислородом и подогрева дутья, повышения уровня автоматизации не избавили процесс от присущих ему существенных недостатков: агломерация сырья не отвечает современным экологическим требованиям; невозможна переработка сырья с повышенным содержанием цинка и сульфатов; значительны затраты на очистку технологических газов; обязательно использование металлургического кокса.

На рынке конкурирует ряд современных процессов свинцовой плавки, обеспечивающих требуемый уровень экологической безопасности свинцового производства: Kaldo (Швеция), QSL (Германия), Ausmelt/Isasmelt (Австралия), КИВЦЭТ (Казахстан), SKS (Китай). Эти процессы имеют сопоставимый масштаб внедрения (таблица 12) и общие преимущества перед традиционным:

– значительное сокращение энергозатрат на выплавку свинца за счет использования тепла горения сульфидов;

– высокий уровень автоматизации процесса;

– снижение потоков и концентрирование сернистых газов за счет использования кислородного или обогащенного кислородом дутья;

– отсутствие необходимости использования металлургического кокса;

– снижение вредных выбросов до экологически безопасных норм.

Таблица 12 – Удельный вес новых технологий в выплавке первичного свинца

Процесс	Пользователи: компания, страна	Количество работающих установок	Выпуск свинца, тыс. т/г	Перерабатываемое свинцовое сырье
Kaldo	New Boliden, Швеция Western Mining, Китай	2	~120	Pb концентраты, пыли, вторсырье
QSL	Berzelius Metall, Германия Corea Zinc, Ю. Корея	2	~220[1)]	Pb концентраты, Pb кеки, вторсырье
Ausmelt/ Isasmelt	Metaleurop, Германия Hindustan Zinc, Индия Corea Zinc, Ю. Корея Yunnan Metallurgical Group, Китай	4	~300[1)]	Pb концентраты, пыли, вторсырье (аккумуляторные пасты, лом)
КИВЦЭТ	Portovesme Srl, Италия Teck Cominco, Канада	2	~190	Pb-Zn конц-ты, Pb и Zn кеки, вторсырье
SKS	Henan plant и Mining Non ferrous metals[2)], Китай	8-10[2)]	160	Pb концентраты
Примечания: 1) значительная часть свинца из вторичного сырья; 2) оценочные данные.				

Сопоставление основных технико-экономических показателей современных процессов свинцовой плавки приводится в таблице 13.

Таблица 13 – Сопоставление технико-экономических показателей новых процессов

Показатели	Шахтная плавка	Kaldo	QSL	Ausmelt	КИВЦЭТ
Эксплуатационные расходы, % USD/т свинца (оценочно)	100 680-760	-	~60 440-490	~80 560-620	~50 380-420
Коэффициент использования, %	90-92	40-50	70-80	70-80	90-94
Кампания установки, мес.	9-12	2-3	6-9	9-12	24-36
Удельный проплав шихты, т/(м^2·сут)	40-85	15-30	30-60	15-30	45-80
Расходы на 1 т шихты: футеровки, кг кислорода, нм^3 кокса*, кг топлива, кг электроэнергии, кВт·ч	 0,8-1,2 0-30 120-160 - 100-200	 14-16 110-120 10-25 50-90 90-100	 14-16 210-250 20-25 80-90 200-250	 6-8 105-125 - 120-180 220-300	 0,2-0,4 200-240 17-35 0-90 200-400
Качество шихты, % свинца	28-75	45-75	45-75	45-75	20-75
Выход пыли, % от шихты	10-13	15-30	10-20	10-20	4-15
% кеков в сырье	≤25	≤20	≤17	≤20	≤80
Извлечение Pb, %	98,5	97	94	96	98,5
* кокс требуется для шахтной плавки, в других процессах используют уголь или коксовую мелочь.					

Анализ показал, что разработанный в Казахстане КИВЦЭТ процесс по целому ряду показателей превосходит другие современные процессы и является единственной технологией, способной полноценно заменить традиционный способ при модернизации свинцового производства. На рисунке 16 показан КИВЦЭТ агрегат для реализации процесса.

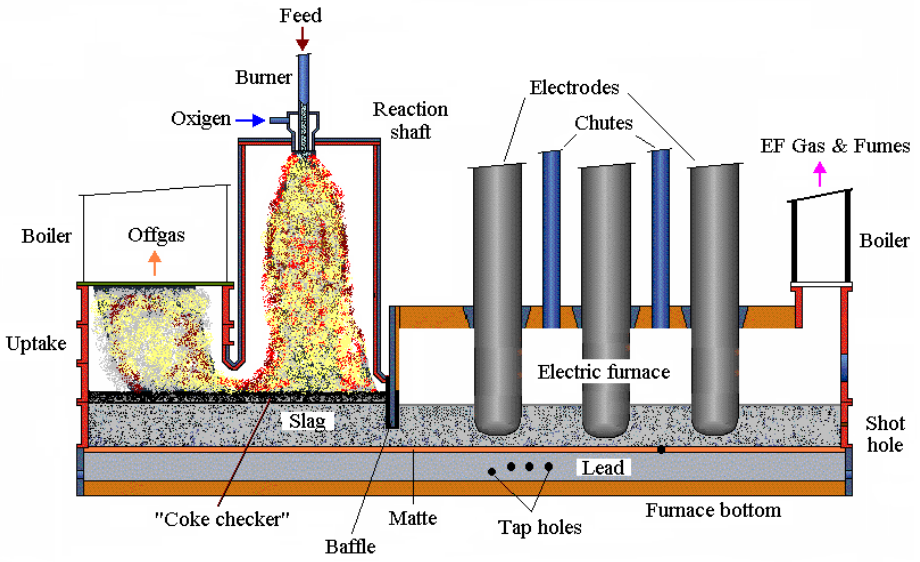


Рисунок 16 – Печной агрегат для реализации КИВЦЭТ-процесса

Работают 2 установки: КИВЦЭТ Teck Cominco в Трэйле (Канада) перерабатывает кеки цинкового завода, выпуская 100-120 тыс. т свинца в год при качестве шихты 20-25% свинца; КИВЦЭТ Portovesme в Италии перерабатывает свинцовые концентраты, кеки цинкового завода и аккумуляторные пасты, выпуская 70-80 тыс. т свинца в год при качестве шихты 46-48% свинца.

Компания Comibol (Боливия) имеет намерения модернизировать и запустить КИВЦЭТ на заводе Карачипампа в Потоси. Повышенный интерес к КИВЦЭТ процессу стали проявлять компании КНР.

Состояние металлургии свинца в Казахстане. Доля цветной металлургии в промышленной продукции Республики Казахстан составляет 7,6%. Предприятия цветной металлургии работают стабильно, сохраняя тенденции роста производства и развития. В какой степени это относится к свинцовой отрасли Казахстана, рассмотрено ниже.

Тенденции производства и потребления свинца в Казахстане. По производству рафинированного свинца Казахстан занимает 8-е место в мире, выпуская около 2% от общего объема мирового производства свинца и около 74% от объема его производства в странах СНГ.

Тенденции изменения отечественного производства свинца в концентрате в период 2001-2006 гг. и в рафинированном металле в период 2001-2007 гг., представленные на рисунке 17, указывают на нестабильность и практическое отсутствие его развития в последние годы.

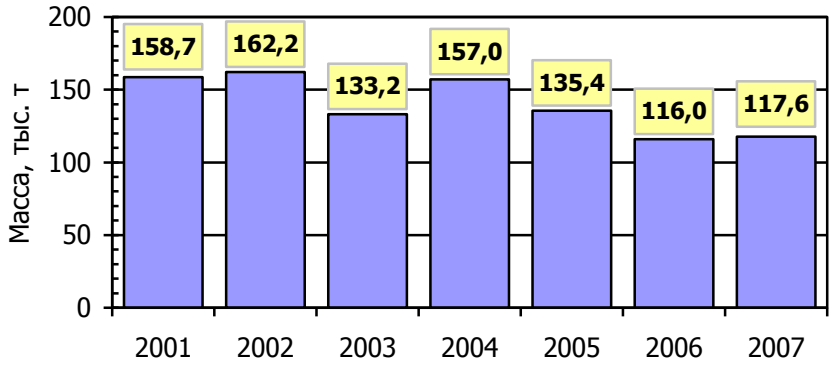


Рисунок 17 – Производство рафинированного свинца в Казахстане

Сумма от продаж необработанного свинца из РК на внешних рынках в 2006 г. составила 233,4 млн. USD, а от продаж свинцовой продукции, в том числе свинцового лома - всего лишь 975,2 тыс. USD. Основные потребители необработанного свинца из РК - Испания и Россия (рисунок 18).

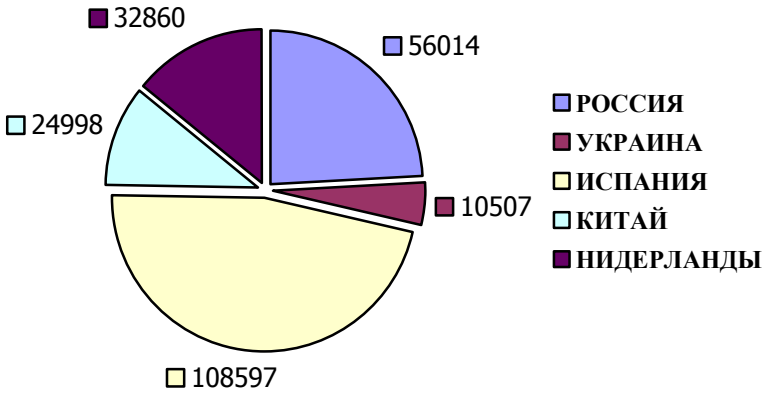


Рисунок 18 – Экспорт необработанного свинца из РК в 2006 г. (тыс. USD)

Предприятия производители свинца в РК. Рафинированный свинец в Казахстане производят две компании: АО «Казцинк» со свинцовым заводом в Усть-Каменогорске и АО « ПК «Южполиметалл» со свинцовым заводом в Шымкенте. Производство свинца в свинцовом концентрате осуществляют еще три казахстанские компании: ТОО «Нова-Цинк», ПО «Востокцветмет» ТОО «Корпорация «Казахмыс» и ТОО «Шалкия Цинк». Основной объем производимого в Казахстане свинца в свинцовом концентрате приходится на долю АО «Казцинк» (свыше 58% в 2007 г., рисунок 19).

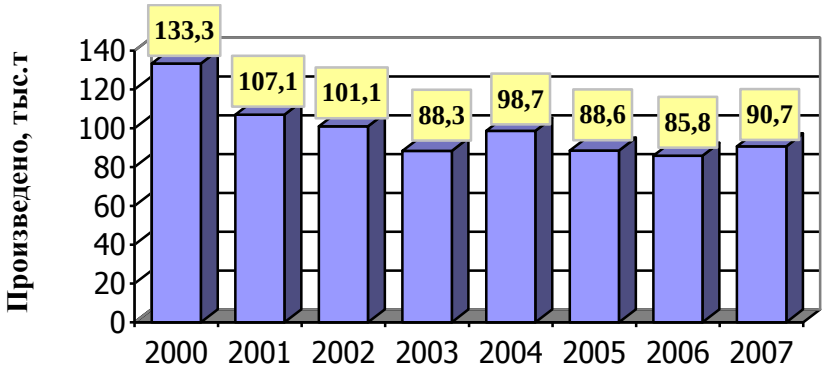


Рисунок 19 – Динамика производства свинца на АО «Казцинк»

Таблица 14 – Планируемый рост объёмов производства АО «Казцинк»

Виды продукции	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Цинк и сплавы, тыс. т	294,4	294,0	294,0	298,0	300,0	300,0
Свинец, тыс. т	90,7	66,1	58,2	58,2	55,4	52,8
Золото аффинажное, т	4,09	4,80	9,60	9,20	7,65	6,59
Серебро аффинажное, т	114,3	104,5	251,7	256,0	224,0	200,9
Медь черновая, тыс. т	5,3	4,1	-	-	-	-
Медный концентрат, тыс. т	248,6	280,4	-	-	-	-
Медь катодная, тыс. т	0,91	0,93	71,7	70,2	68,1	66,2

Перспективы развития свинцового производства РК. Повышение производительности труда, снижение материалоемкости и энергоемкости производства свинца и сопутствующих металлов будет реализовываться путем модернизации производства с внедрением современных технологических процессов и оборудования, как планирует АО «Казцинк», а также организации производства новых видов продукции с высокой добавленной стоимостью, как планирует АО «ПК «Южполиметалл».

Важнейшими направлениями повышения эффективности и конкурентоспособности производства являются: повышение квалификации персонала предприятий, расширение затрат на НИОКР, на разработку и внедрение инновационных технологий.

Отсутствие государственного вмешательства в решение проблем ГМК влечёт закрепление сырьевой направленности страны. Необходима государственная техническая политика долгосрочного стратегического развития отрасли, выходящая за рамки возможностей отдельных компаний. В том числе, в области пополнения и укрепления сырьевой базы.

Необходимо формировать у крупных металлургических компаний понятие социальной ответственности перед работниками предприятий, народом Казахстана, государством.

Возможным вариантом развития отрасли является формирование двухсекторной модели развития металлургии, характерной для индустриально развитых государств.

Согласно этой модели, существующие металлургические гиганты должны быть дополнены объектами малой металлургии, включая мини-заводы, сервис-центры, системы сбора и утилизации вторичного сырья. При этом такие металлургические компании, как АО «Казцинк», сохранят статус крупных продуцентов – экспортеров металла, а в сотрудничестве с меньшими и более специализированными компаниями (например, АО «ПК «Южполиметалл» и др.) выйдут на внешние рынки продукции высокого передела.

По прогнозам экспертов в 2008 г. ожидалось снижение цен на цинк и свинец. Как показывает динамика средних месячных цен ЛБМ на цинк и свинец (рисунок 20), мировой экономический кризис не внес существенных корректив в прогнозы 2008 г. Так, например, ожидалось, что средняя годовая цена на свинец составит 1350 $US/т, но даже его средняя месячная цена достигла этого уровня только в ноябре.

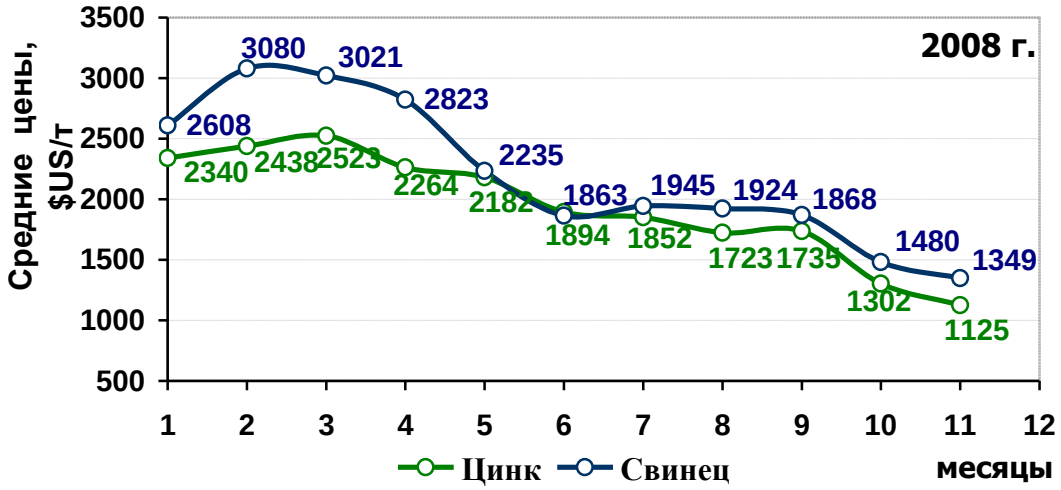


Рисунок 20 – Среднемесячные цены на свинец и цинк на ЛБМ в 2008 г.

Некоторое падение цен на свинец ожидается в 2009 и 2010 гг. (до 1127 и 1071 $USD/т, соответственно). Прогнозы экспертов по ожидаемым ценам на цинк расходятся. Ряд из них считает, что снижение цен продолжится в 2009 г. Другие полагают, что цинк, отстающий от многих других базовых металлов в динамике цен, может стать активным инструментом биржевых спекуляций. Различные инвестиционные фонды могут обратить внимание на цинк в ближайшее время, поскольку цены на прочие металлы уже близки к предельным значениям. Кроме того, специалисты предполагают временные периоды дефицита в поставках цинка на мировой рынок в ближайшие 2 года, вследствие природных факторов и влияния политико-административных мер со стороны Китая, во многом определяющего конъюнктуру мирового рынка цинка.

Влияние мирового экономического кризиса на емкий внутренний рынок Китая не столь велико, поскольку спрос на цинк и свинец на этом рынке превышает собственные производственные мощности страны. Тем самым, можно ожидать, что кризис не должен значительно повлиять на изменение прогнозируемых тенденций производства и потребления цинка и свинца в тех странах, которые экспортируют значительную долю данных металлов в Китай и в ряд стран Юго-Восточной Азии.

В этом отношении казахстанские производители цинка и свинца занимают передовые позиции. В 2007 г. Казахстан стал лидером среди стран - экспортеров цинка в КНР (57,17 тыс. т). Заключены долгосрочные контракты на экспортные поставки свинца в ряд стран Юго-Восточной Азии.

Кроме того, планируемое на период 2009-2010 гг. развитие производства основного производителя цинка и свинца в Казахстане – АО «Казцинк» – вполне адаптировано к условиям кризиса, а именно: производство цинка замораживается на достигнутом уровне, свинца - заметно снижается, а золота и серебра, наименее подвергшихся падению мировых цен на металлы, – практически удваивается (таблица 15). Тем самым, планируемое увеличение производства аффинированных золота и серебра будет служить антикризисной мерой поддержания экономики цинкового, свинцового, а также запускаемого в 2009 г. медного производства компании.

В то же время, достаточно заметное снижение мировых цен на цинк может сделать малорентабельным его производство на предприятиях с повышенной ресурсо- и энергоемкостью. Так, ТОО «Корпорация Казахмыс» рассматривает вопрос остановки Балхашского цинкового завода, где только передельные затраты приближаются к 700 $USD/т цинка.

Однако и АО «Казцинк», заявляющее о самых низких в мире удельных затратах на производство цинка, также предпринимает меры по дальнейшему снижению эксплуатационных и непроизводительных расходов на всех переделах горно-металлур-

гического цикла производства. В частности, сокращается рабочее время и выплаты работникам, замораживается ряд проектов по развитию сырьевой базы (расширение Албанской обогатительной фабрики, пуск Ново-Широкинской обогатительной фабрики) и т.д.

СП «Нова-Цинк» также заморозил проект расширения производства цинковых и свинцовых концентратов, остановив строительство нового дробильно-сортировочного комплекса на Акжальской обогатительной фабрике.

Наиболее существенным образом финансовый кризис может сказаться на планах и перспективах развития АО «ПК «Южполиметалл», не располагающего собственными сырьевыми ресурсами и достаточными оборотными средствами.

Как и всегда в периоды кризисов, предприятия экономят средства за счет сокращения затрат на реализацию проектов модернизации и диверсификации производства, обновление оборудования, проведение НИОКР, внедрение инновационных разработок и т.п. Например, АО «Казцинк» планирует, как минимум, вдвое сократить финансирование НИОКР на 2009 г. по отношению к уровню 2008 г., хотя эти затраты не превышали 0,1% от его объема продаж.

В целом, можно сказать, что текущий экономический кризис не создаст новых, но обострит существующие проблемы развития металлургии цинка, свинца и других металлов в Казахстане. Это определяется:

– снижением мировых цен на металлы и объемов их экспортных продаж из РК;

– сокращением инвестиций в обновление и расширение сырьевой базы отрасли;

– замораживанием и сокращением проектов модернизации и диверсификации производства;

– существенным сокращением затрат на НИОКР и внедрение инновационных разработок.

В то же время, полагаем, что сейчас, благодаря интенсивной индустриализации Китая с его мощным внутренним рынком металлов и наличию налаженных связей с потребителями, ситуация для производителей металлов в РК более благоприятна, чем было в период экономического кризиса 2000-2003 гг., когда стоимость всех металлов на мировом рынке падала до минимума.

О производстве никеля, кобальта, олова и сопутствующих тугоплавких редких металлов. Рекомендации по производству новых для цветной металлургии металлов: Ni, Co, Sn, Ta и Nb из минерального сырья Казахстана рассмотрены в отдельном докладе [3].

Извлечение никеля и кобальта из окисленных никелевых руд Кемпирсайской группы и олова, сопутствующих тугоплавких редких металлов (Ta, Nb) из оловоредкометальных руд месторождения «Сырымбет» является актуальной задачей для цветной металлургии Казахстана.

Металлургия легких и редких металлов. Металлургия алюминия и глинозема. По масштабам производства и потребления алюминий в мировой экономике занимает первое место среди цветных металлов.

По данным Международного института алюминия (International Aluminium Institute, IAI) производство алюминия в мире в 2007 г. составило 37,41 млн. т, что на 12,6% больше, чем в 2006 г., когда выпуск достиг 33,21 млн. т.

Лидерами и основными продуцентами первичного алюминия являются: Китай, Россия, Канада, США, Австралия, Бразилия и Норвегия.

Китай – мировой лидер алюминиевой отрасли, произвел в 2007 г. 12,607 млн. т алюминия. В остальном мире, без учета Китая, производство алюминия в 2007 г. Составило 24,803 млн. тонн. В Китае насчитывается более 20 заводов по производству алюминия.

Производство алюминия в России. Российская алюминиевая отрасль разделена между двумя крупными компаниями - «Русским алюминием» и «Сибирско-Уральским алюминием».

АО «Русский Алюминий» (РУСАЛ) входит в тройку крупнейших мировых алюминиевых компаний, уступая только американской Alcoa и канадской Alcan. На его

долю приходится более 80 % российского и около 10 % мирового производства первичного алюминия. РУСАЛу принадлежат крупнейшие и самые современные металлургические предприятия отрасли: Братский, Красноярский, Саяногорский и Новокузнецкий алюминиевые заводы, глиноземные заводы в Николаеве (Украина) и Ачинске, предприятия металлообработки в Самаре, Белой Калитве, Дмитрове.

Холдинг «Сибирско-Уральский алюминий» (СУАЛ) производит 90 % российских бокситов, 60 % глинозема, 20 % первичного алюминия. В состав этой структуры входят оставшиеся 7 из 11 алюминиевых заводов страны, а также Североуральский и Средне-Тиманский бокситовые рудники; мощности по производству глинозема в Краснотурьинске, Каменске-Уральском, Пикалево; металлообрабатывающие производства в Михайловске, Каменске-Уральском и др.

Состояние металлургии глинозема в Казахстане. В настоящее время глиноземная промышленность Казахстана представлена АО "Казахстанский алюминий", которое образовано в 1996 году. В его состав входит Павлодарский алюминиевый завод, Павлодарская ТЭЦ-1, рудник «Керегетас» в Павлодарской области, рудники Краснооктябрьский и Торгайский в Костанайской области. АО "Казахстанский алюминий" ежегодно добывает около 4-5 млн. т бокситов, производит порядка 1,4-1,5 млн. т глинозема (таблица 15).

Таблица 15 – Производство глинозема в Казахстане (млн. т)

1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
1,150	1,216	1,184	1,3	1,4	1,45	1,5	1,52	1,53

Экспорт глинозема в последние годы отражается следующими данными (таблица 16).

Таблица 16 – Экспорт глинозема в Казахстане

Годы	1998 г.	1999 г.	2000 г.	2001 г.	2004 г.
Тыс. тонн	1096,2	1162,0	1205,5	1194,2	1308,0
Млн. долл.	157,0	135,2	169,0	179,0	180,7

В декабре 2007 г. ENRC запустила первый Казахстанский алюминиевый завод стоимостью 900 млн. долларов США. На данном этапе выпуск алюминия составляет 62,5 тыс. т в год. Завод должен достичь к 2011 г. мощности 250 тыс. т алюминия в год. Из этого объема 150 тыс. т готовой продукции предполагается экспортировать (Китай, Россию и другие страны ближнего и дальнего зарубежья), 100 тыс. т пойдут на покрытие внутренних нужд республики.

Перспективы развития титано-магниевого производства Казахстана. АО «УКТМК» имеет перспективы по росту и развитию производства. В настоящее время имеющиеся резервные мощности по производству титановой губки позволяют почти в два раза увеличить её выпуск. Для реализации этой возможности необходимо укрепить позиции комбината на международном рынке титановой губки и повысить конкурентоспособность продукции. Такие возможности у комбината имеются.

Организация комплексной переработки хлоридных отходов производства снизит потребность в магниевом сырье, за счет получения искусственного карналлита, позволит сбалансировать производство и потребление электролита и извлечь в товарные продукты ниобий, тантал, скандий и другие металлы.

Несмотря на непростые экономические условия в СНГ, осложнения поставок сырья и сбыта продукции, АО «УКТМК» успешно выполняет поставленные задачи по выпуску высококачественной титановой губки и магния (таблица 17).

Таблица 17 – Ориентировочный перспективный план по выпуску продукции на два года

Наименование	Ед. изм.	2009 г	2010 г
Титан губчатый	т	26 000	27 000
Магний рафинированный	т	23 000	24 000
Пентаксид ванадия	т	130	135

Таким образом, пути совершенствования деятельности АО «УКТМК» предполагается осуществить по следующим направлениям:

– для дальнейшего успешного развития АО «УКТМК» необходимо наряду с Сатпаевским ускорить освоение месторождения титана – Обуховское, Шокаш, Караоткель и магния – Масьяновское и Индерское;

– необходимо принять срочные и эффективные меры по плавке ильменитовых концентратов отечественных месторождений с увеличением количества электропечей;

– следует ускорить освоение Индерского месторождения карналлита и пуск печи «кипящего слоя» для обезвоживания карналлита этого местного сырья и сырья, поступающего из зарубежья (Китай и др.);

– для организации переработки хлоридных отходов АО «УКТМК» с получением искусственного карналлита необходимо ускорить ввод в действие Масьяновского месторождения магнезитов.

Необходимо ускорить проведение начатых научно-исследовательских работ в следующих технологических сферах производства титана и магния: обогащение ильменитов. Повышение качества ильменитовых концентратов; производство электролитического магния; производство титановых шлаков; производство тетрахлорида титана; производство губчатого титана.

Казахстан производит большое количество серной кислоты в основном на предприятиях цветной металлургии. В связи с этим одним из актуальных и современных направлений в мире является комплексная переработка титансодержащего сырья на пигментный диоксид титана по сернокислотной технологии.

Другой способ гидролиза тетрахлорида титана в парах воды следует принять также во внимание, поскольку, по сравнению с гидролизом $TiCl_4$ в водных растворах он обладает несомненными преимуществами заключающимися в упрощении технологической схемы, отсутствии операций фильтрации сушки и прокалки осадков. В результате может быть получен однородный пигментный диоксид титана.

Однако для АО «УКТМК» наиболее приемлемым может оказаться способ сжигания тетрахлорида титана в кислородсодержащем газе. Его преимущество перед другими техническими решениями состоит в том, что способ дает возможность создать замкнутый цикл по хлору с возвратом его в процесс хлорирования исходного титанового сырья, что обеспечивает экономическую рентабельность данного способа получения пигментного диоксида титана и позволяет организовать по относительно простой технологической схеме непрерывное производство высококачественного продукта с высокими эффективностью и экономической отдачей.

Поскольку Казахстан располагает месторождениями магнезита, в том числе Масьяновским, в Восточном Казахстане, то становится своевременным и целесообразным рассматривать вопрос получения металлического магния термическими методами.

Ниобий и тантал часто являются спутниками титана и наряду с ванадием, скандием, цирконием, гафнием присутствуют в титановых концентратах, полученных из россыпей и руд казахстанских ильменитовых месторождений. В настоящее время эти металлы практически полностью теряются с текущими отходами титанового производства и значительное их количество накоплено в солевых хлоридных техногенных отвалах.

В титановом производстве, при получении тетрахлорида титана в процессе хлорирования титансодержащих шлаков, происходит заметное накопление ниобия и тантала в хлоридных промпродуктах. Установлено, что в технический тетрахлорид титана переходит 40-50% ниобия и тантала, содержащихся в исходном шлаке, оставшаяся часть распределяется в твердых хлоридных возгонах.

Таким образом, Казахстан располагает реальными возможностями, чтобы в обозримом будущем значительно расширить сырьевую базу и производство титана, магния и редких металлов используя свои минеральные и производственные ресурсы.

В заключение следует отметить, что мировой экономический кризис окажет определенное влияние на изменение рыночных биржевых цен на губчатый титан, чушковый магний и пентакосид ванадия – основные товарные продукты АО «УКТМК». Однако, ввиду уникальности и особых физико-химических свойств этих металлов, используемых в высоких технологиях, связанных с ракето-авиастроением, военной, химической и урановой индустрией цена на них снизится не более чем на 20-30% и будет соответствовать уровню цен позволяемому, получать значительную прибыль и стабилизировать необходимую рентабельность производства.

Рекомендации и предложения по усовершенствованию существующей и организации новых производств в области металлургии вольфрама и молибдена. Республика Казахстан по запасам вольфрама занимает 1 место в мире, а по молибдену 3.

Тугоплавкие металлы, в частности, вольфрам и молибден широко применяются в современной технике в виде чистого металла и в ряде сплавов, наиболее важные из которых - легированные стали, твердые сплавы на основе карбида вольфрама, износостойкие и жаропрочные сплавы.

Значительная доля вольфрамовых концентратов используется в производстве специальных: (нержавеющие, легированные быстрорежущие, инструментальные) сталей. В состав специальных сталей входят от 0,9 до 24% вольфрама.

Следовательно, наблюдается тенденция увеличения цены на вольфрамово-молибденовые концентраты и продукцию на мировом рынке. Например, в начале 2000 года цена на вольфрамовый концентрат составляла 2400-2600 долларов США за 1 т процент (МТИ), то в конце 2000 года она стала 4800-^5500 долларов США за 1 МТИ.

Структура и объем потребления, динамика производства спецсталей, твердых сплавов и других изделий из тугоплавких металлов свидетельствует о высокой и устойчивой потребности мирового рынка в вольфраме и молибдене, которая будет сохраняться долгие годы с тенденцией к росту.

В связи с этим, целесообразно в Казахстане развивать добычу вольфрамовых и молибденовых руд на базе В. Кайрактинского и Коктенкольского рудников с ориентиром на производство триоксидов вольфрама и молибдена с перспективой создания твердосплавной отрасли в Республике Казахстан.

Дополнительным источником является вторичное сырье в виде отработанных молибденовых катализаторов. В связи с развитием нефтяной промышленности в Республике, рост производства нефтепродуктов сопровождается потреблением большого количества катализаторов, соответственно увеличиваются и объемы отработанных катализаторов. В настоящее время они складируются, занимают большие площади и создают экологическую опасность в регионах в связи со своей токсичностью. Отработанные катализаторы содержат такие ценные компоненты как молибден, кобальт, никель.

В целом, будут получены результаты, которые позволяют дать рекомендации для организации малой порошковой металлургии по производству изделий и твердых сплавов из тугоплавких металлов в Республике Казахстан.

Металлургия рения и осмия. По оценке Геологической службы США, идентифицированные ресурсы рения составляют примерно 11 тыс. т, из которых около 5 тыс. приходится на США. Запасы и база запасов рения в мире на конец 2005 г. оцениваются следующим образом (таблица 18).

Таблица 18 – Запасы и база запасов рения в мире (конец 2005 г., т)

Страны	Запасы	База запасов рения
Всего	2400	10000
Чили	1300	2500
США	390	4500
Россия	310	400
Казахстан	190	250
Армения	95	120
Перу	45	550
Канада	-	1500
Прочие страны	91	360

По оценке, мировая добыча рения в 2005 г. выросла по сравнению с 2004 г. на 17,7% – до 43,2 тонн; ее географическая структура была следующей (таблица 19).

Таблица 19 – Мировая добыча рения

Страны	Добыча, т	
	2004	2005
Чили	18,1	18,9
Казахстан	2,6	8
США	5,9	6,9
Перу	5	5
Россия	1,4	1,4
Канада	1,7	1
Армения	1	1
Прочие страны	1	1
Всего в мире	36,7	43,2

Повышение мировой добычи рения в 2005 г. было обусловлено, в первую очередь, трехкратным ростом его производства в Казахстане, которому способствовало образование республиканской государственной компании Zhezkazganredmet под патронажем Министерства промышленности и торговли страны. Значительное увеличение добычи рения наблюдалось также в США (на 17%), что было вызвано ростом попутного производства молибденовых концентратов на меднопорфировых месторождениях страны. Выпуск молибдена на пяти действующих медно-молибденовых рудниках США в 2005 году вплотную приблизился к уровню проектных мощностей предприятий. Кроме того, добыча рения в 2005 г. повысилась и в Чили (на 4%).

В последние годы в небольшом количестве в США несколькими компаниями осуществляется переработка молибден-рениевого и вольфрам-рениевого лома. Кроме того, вторичной переработке подвергаются все отработанные платино-рениевые катализаторы.

Видимое потребление рения в США в 2005 г. увеличилось по сравнению с 2004 г. на 37% после роста в 2004 г. на 42%. В 2001-2005 гг. этот металл ввозился из (%): Чили – 91, Казахстана – 3, ФРГ – 3, прочих стран – 3. Географическая структура импорта перрената аммония в США в указанный период была следующей (%): Казахстан – 48, ФРГ – 15, Нидерланды – 14, Эстония – 10, прочие страны – 13.

В 2005 г. крупнейшими поставщиками рения в США были Чили и Казахстан:

Рекомендации по металлургии рения и осмия в Казахстане. Необходимо усилить и развивать исследовательские и прикладные работы в области обогащения руд с целью повышения степени извлечения рения и осмия в концентраты.

Необходимо начинать работы по разработке технологии извлечения рения и осмия из промпродуктов переработки концентратов, полученных из руд Актогайского, Айдарлинского и Бощекульского месторождений на комбинате «Балхашцветмет».

Наиболее актуальным для повышения степени извлечения рения из сульфидных медных концентратов является внедрение одного из вариантов разработанной для переработки свинцовых пылей Институтом металлургии и обогащения технологии. Это позволить повысить извлечение рения на 10-15 %.

Для повышения производства рения в Казахстане необходимо вовлекать в сферу производства рения растворы подземного выщелачивания урановых руд Казахстана. Первые работы по извлечению рения из растворов подземного выщелачивания урановых руд были проведены на РУ-5 (Букинайское месторождение, Узбекистан) учеными Института металлургии и обогащения (ныне АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»). В 1986 году впервые в урановой промышленности СССР на этом руднике организовано промышленное производство рения. Рентабельность попутного извлечения рения из растворов ПВ составляет 540 % при концентрациях его в растворах ПВ менее 0,2 мг/л.

Необходимо развивать и поощрять проведение исследовательских и прикладных работ по получения богатых осмиевых концентратов из промпродуктов медного производства. Осмий - 187 является стратегическим продуктом с еще неизученной сферой применения. Если данный металл не будет извлечён при разработке месторождений Казахстана, он будет утерян безвозвратно.

При переработке молибденитовых концентратов необходимо разрабатывать технологии попутного извлечения из них рения и радиогенного осмия.

В промышленности Казахстана рений и осмий не применяются. На рынке очень высокая конкуренция и занять нишу можно только при очень грамотной политике продажи рения либо путем приобретения акций предприятий использующих рений для производства высокотехнологичной продукции и нуждающихся в рении.

Металлургия благородных металлов. Ежегодно в мире производится в среднем 2-2,5 тыс. т золота. Среднегодовые темпы роста производства с 1999 по 2007 годы составили 6,5%. Основными странами производителями являются ЮАР (15%), США (13%), Австралия (11%), Индонезия, КНР, Россия и Канада по (6%), Перу (5%). На долю ЮАР, Австралия, США и Китай приходится более 40% мирового производства. В таблице 20 показано, что объем производства стран лидеров имеет тенденцию к снижению на фоне роста производства золота в Индонезии, Перу и других странах. В таблице 21 показаны объемы мирового производства серебра.

Анализ состояния производства и рынка драгоценных металлов в Казахстане показывает:

– из общего числа (свыше 30) золоторудных месторождений с утвержденными балансовыми запасами в настоящее время разрабатываются не более 10. В том числе такие крупные месторождения, как «Васильковское» и «Бакырчик», имеющие более 30% от общих запасов золота, в силу разных причин эксплуатируются не на должном уровне;

Таблица 20 – Мировое производство золота, т

Страна	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008 (01.01-01.10)
ЮАР	399,2	373,0	341,0	300,0	275,0	272,0	260,0
Австралия	273,0	282,0	259,0	254,0	244,0	280,0	248,0
США	298,0	277,0	258,0	250,0	252,0	240,0	260,0
Китай	190,0	202,0	215,0	225,0	270,149	276,0	300,0
Перу	157,0	172,0	173,0	175,0	203,0	170,0	160,0
Россия	170,9	170,0	169,0	165,0	159,0	162,779	150,8
Индонезия	135,0	140,0	93,0	140,0	203,0	164,0	108,0

Канада	148,9	141,0	129,0	115,0	100,0	104,0	89,3
Другие страны	219,3	830,0	794,0	830,0	818,0	920,0	799,4
Всего в мире	2564,2	2590,0	2430,0	2450,0		2460,0	2606,0

Таблица 21 – Географическая структура мировой добычи серебра, т

Всего	2005 г.	2006 г.	2007 г.	2008 г.
	16027	15696	16241	16922
Перу	3193	3470	3332	3431
Мексика	2892	3001	3211	3340
КНР	2500	2550		
Австралия	2395	1835	2055	2178
Чили	1387	1387	1412	1412
Польша	1291	1306	1306	1306
США	1230	1100		
Канада	1124	983	983	988
Боливия	420	460	647	809
ЮАР	89	90		
Прочие страны	3500	3400	2113	2240

– рынок драгоценных металлов в республике главным образом ориентирован на экспорт продукции в виде сырья высокой аффинажной готовности (слитки, гранулы, сплав Доре, катодное золото). Сплав Доре и катодное золото вывозятся без должного контроля содержания в них платиноидов и других редких элементов;

– в республике слабо развита ювелирная отрасль, не налажено промышленное производство ювелирных сплавов в виде проволоки, полос и другой продукции, необходимой для изготовления ювелирных изделий и пользующейся спросом на внутреннем рынке. Требуется механизм стимулирования производителей в части реализации необходимого;

– необходимо продолжение фундаментальной и прикладной разработки и внедрение новых технологий по переработке упорных, углистых, сульфидных мышьяковистых руд.

Производство золота у основных стран-производителей составляет примерно 5% от их доказанных запасов в год. Исключение составляют Китай и США, у которых данное соотношение составляет 18% и 11% соответственно. У Казахстана данное соотношение составляет 1,2%, что значительно ниже среднемирового уровня. Данное сопоставление позволяет утверждать, что казахстанская сырьевая база находится на начальном этапе освоения и имеет значительный потенциал к росту. Исходя из среднемирового использования сырьевой базы, добыча золота в Казахстане может составлять 70-75 тон золота в год.

На ближайшие три года Министерство индустрии и торговли Республики Казахстан и привлеченные к исследованию данной проблемы эксперты не прогнозируют значительного увеличения производства золота. Более вероятным, для увеличения производства золота в Казахстана является период 2010-2012 годов.

Благоприятная конъюнктура на рынке золота, по оценке международных организаций, будет стабильной в среднесрочной перспективе. Это является главным стимулирующим фактором для производства и экспорта золота.

Интерес у иностранных и отечественных инвесторов к освоению месторождений золота в Казахстане, Узбекистане и Кыргызстане растет. Однако до сих пор работа предприятий, эксплуатирующих Васильковское и Бакырчикское месторождения, не налажена должным образом.

В целом, анализ научно-технических разработок показал, что применяемые методы не обеспечивают экономически целесообразной технологии переработки бедного, упорного золотосодержащего сырья. С учётом вышесказанного, в Казахстане можно будет создавать производства по выпуску продукции из золота с высокой добавочной

стоимостью, использованием новейшего оборудования и технологий ведущих производителей. Извлечение может достигать 95% от содержания (71,9% флотационный концентрат, 23,6% при цианировании). Извлечение меди 60,97%, серебра 79,6%.

Необходима разработка единой научно-технической политики в развитии отрасли в РК. Одним из перспективных путей усовершенствования деятельности существующих предприятий может быть использование разработок ученых Казахстана в области создания технологий различного типа для извлечения золота из сложных, упорных и низкокачественных руд, технологий переработки растворов выщелачивания с целью извлечения золота, серебра и других ценных металлов.

Черная металлургия. *Расширение и совершенствование ресурсной базы черной металлургии*. Разработка и освоение новых технологий дефосфорации бурых железняков для вовлечения в металлургический передел дополнительно около 10 млрд. т руды Костанайского и Приаральского регионов в следующих направлениях:

– освоение эффективных технологий добычи и обогащения руд Атасуйского и Кентобинского месторождений;

– освоение современных технологий прямого восстановления железа с металлизацией руды;

– освоение современных технологий получения качественного лома и создание производства эффективных восстановителей и заменителей металлургического кокса

– разработка и освоение технологий, обеспечивающих переработку вторичных ресурсов и утилизацию техногенных отходов

– освоение современных технологий окомкования, брикетирования и агломерации мелочи хромового, марганцевого и железорудного сырья;

– вовлечение в металлургический передел более эффективного флюсового сырья;

– проведение технолого-минералогической кадастризации месторождений и отходов предприятий ГМК.

Развитие инноваций по совершенствованию металлургического передела должно осуществляться в следующих направлениях:

– увеличение удельного веса электростали и доли непрерывного литья;

– переход к созданию мини-заводов и непрерывных процессов производства стали;

– увеличение доли качественных сталей за счет использования внепечной обработки;

– освоение совмещенных процессов непрерывного литья и прокатки;

– освоение производства листовой стали с нанесением специальных покрытий;

– создание новых видов термостойких огнеупоров;

– расширение производства наукоемких и высокотехнологичных видов продукции и коррозионностойких, легированных марок сталей (в том числе для нефтяной и газовой отраслей).

Предложения по реорганизации отрасли в условиях глобального экономического кризиса:

– возрождение внутреннего рынка металлопродукции (в том числе со странами СНГ);

– ускорить переход на высокотехнологичные энергоемкие производства;

– предусмотреть новые формы эффективного взаимодействия с отраслями (топливно-энергетической, транспортной и т. д.);

– создать новые механизмы государственной поддержки и регулирования отрасли, ускорить процесс импортозамещения.

Рекомендации по приоритетному развитию производства ферросплавов в Казахстане. Для увеличения объемов производства ферросплавов и рационального использования рудных запасов Казахстана, имеющих большое стратегическое значение, необходимо проведение комплекса мероприятий по следующим направлениям:

– рациональная подготовка сырья перед плавкой (классификация сырья по фракциям, окускование мелочи, подогрев шихты до 650-850°С);

– изменение сортамента ферросплавной продукции в направлении увеличения выпуска сплавов для микролегирования и модифицирования, позволяющее улучшать качество стали, снижать удельный расход и производство стандартных ферросплавов;

– использование отходов своего производства и других отраслей, некондиционного сырья, что снижает затраты на материалы и улучшает экологическую обстановку на предприятиях и вокруг них;

– оснащение ферросплавных электропечей автоматизированными системами управления технологическим процессом, позволяющее снижать удельный расход электроэнергии на 8-10%, улучшать условия труда персонала;

– повышение качества ферросплавов за счет снижения содержания вредных примесей (фосфора, серы и др.), неметаллических включений и газов;

– более эффективная утилизация химической и тепловой энергии отходящих колошниковых газов и тепла электропечей;

– совершенствование существующих и создание новых эффективных технологий производства ферросплавов, предполагающих повышение технико-экономических показателей, улучшение условий труда, решение проблем охраны окружающей среды;

– разработка оптимальных конструкций печей, в том числе постоянного тока, для выплавки ферросплавов и их освоение.

– строительство обогатительных фабрик с полным циклом обогащения и классификацией сырья по фракциям и химическому составу, обязательным окускованием мелкой фракции концентратов, составляющей почти половину добываемой руды;

– разработка и внедрение технологии переработки железомарганцевых руд;

– улучшение экологической обстановки путем вовлечения в металлургический передел хвостов обогащения, использование отходов производства ферросплавов;

– углубление и расширение области проводимых научными организациями исследовательских работ по комплексному использованию минерального сырья Казахстана;

– расширение сортамента выплавляемых сплавов марганца, хрома с выходом на производство низкокремнистых сплавов, сплавов с широким диапазоном концентрации углерода, металлического марганца, хрома и марганецсодержащих лигатур;

– увеличение мощностей ферросплавного производства путем реконструкции действующих печей и оборудования заводов современными установками, а также разработкой технологий, позволяющих с высокими технико-экономическими показателями выплавлять широкий сортамент ферросплавов.

Рекомендации по модернизации существующих и созданию новых отечесвтенных производств по выпуску спецсталей. Проблема организации производства высококачественных и специальных сталей в Республике Казахстан на сегодняшний день является наиболее актуальной и требующей скорейшего решения. Последнее важно потому, что существующий дисбаланс в металлургической отрасли, ориентированной главным образом на производство полуфабрикатов и продукцию с низкой добавленной стоимостью, на фоне устаревших технологий производства и отработавшего свой ресурс оборудования не позволит успешно осуществлять рациональную индустриальную политику, способствуя тем самым затуханию экономики всего государства.

Также, стоит отметить, что все необходимые предпосылки для решения этой проблемы уже созданы, наличие богатейшей рудной базы, достаточность всевозможных энергоресурсов, квалифицированных кадров вполне позволяет Казахстану, при поддержке правительства, основываясь на принципе кластерности, организовать производство специальных марок стали:

– марганцовистых для нужд железнодорожного транспорта (рельсы, колеса, путевые переводы и т.д.), горно-добывающих машин (траки, зубья экскаваторов и т.д.). Стали марок 50-70Г, 110Г13, 50-70 ГС и т.д.

– хромистых сталей, которые являются наиболее экономичными в отношении

легирования и широко применяются в различных отраслях техники в качестве нержавеющего коррозионностойкого и жаростойкого материала.

Важнейшие направления развития цветной и черной металлургии Казахстана. Важнейшие направления развития и освоения новых технологий в цветной и черной металлургии Казахстана могут обеспечить существенное повышение технического уровня ГМК и фактический большой экономический эффект (таблица 22).

Литературы

1 Технологическая карта развития отрасли цветной металлургии. – Алматы: АО «Центр маркетингово-аналитических исследований», 2007. – 104 с.

2 Технологическая карта развития отрасли черной металлургии. – Алматы: АО «Центр маркетингово-аналитических исследований», 2007. – 100 с.

3 Бектурганов Н.С., Кожахметов С.М. и др. Анализ современного состояния и тенденций развития горно-металлургического комплекса Республики Казахстан. – Алматы: АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», 2008. – 511 с.

4 Муканов Д.М. Металлургия Казахстана: состояние, инновационный потенциал, тренд развития. – Алматы, 2005.

5 Кожахметов С.М. Актуальные научные проблемы комплексного использования минеральных ресурсов // Наука третьего тысячелетия: тр. междунар. конф. – Астана, 2000. – С. 157-162.

6 Кожахметов С.М. Цветная металлургия Казахстана: состояние минерально-сырьевых, направления технологий и науки // Состояние и перспективы цветной металлургии России, Украины и Казахстана. – М.: МИСиС, 2005. – С. 104-112.

7 Роменец В.А., Юзов О.В., Рубинштейн Т.Б. и др. Металлургический комплекс стран СНГ (Экономические аспекты). – М.: МИСиС, 2003.

Таблица 22 – Важнейшие направления развития цветной и черной металлургии Казахстана

Технологии и мероприятия	Эффективность реализации
1	2
1. Реализация комплекса рекомендаций по управлению горными предприятиями и внедрению новых технологий при добыче руд цветных и черных металлов	Прирост добычи руд цветных металлов – 60,0 млн. т. Снижение транспортных расходов на 25%. Сокращение потерь руды на 10%. Снижение ущерба от сокращения отходов ГМК – 1,0 млрд. тенге.
2. Освоение новых технологий и флотореагентов в обогащении руд цветных металлов для получения конкурентноспособных на мировом рынке концентратов цветных металлов и повышение извлечения металлов в концентраты	Вывод из процесса 50% нерудной части. Повышение извлечения в концентраты,%: Pb – 5, Zn – 8, Cu – 1-1,5, благородных металлов – 2-2,5. Существенное сокращение расхода токсичных реагентов. Снижение удельных энергозатрат и повышение производительности труда на 20-30%.
3. Создание автогенной бесфлюсовой переработки смеси восточно-казахстанских и жезказганских медных концентратов	При сохранении объемов производства меди сокращается на 10% объем перерабатываемого сырья и на 20% – объем получаемых шлаков и потери меди с ними.
4. Гидрометаллургия цинка (обжиг-выщелачивание-электролиз-гидрометаллургия цинковых кеков) – основной процесс в мире (45% Zn) и Казахстане (мировой уровень). Перспективной является схема: автоклавное выщелачивание цинковых концентратов – электролиз (два завода в Канаде и Казахстане (БЦЗ).	Устойчивый мировой уровень, основные операции доведены до совершенства. Особые перспективы: исключение из стандартной технологии обжига цинковых концентратов и совмещение процессов окисления и выщелачивания в одном агрегате – автоклаве.
5. Кивцэтная технология в пирометаллургии свинца (Tech Cominco (Канада), Portovesme (Италия), технология будет освоена в Боливии и КНР). В перспективе: плавка свинцового сырья в жидкой ванне – процесс Ванюкова	По сравнению с шахтной плавкой в 2 раза сокращаются эксплуатационные расходы; исключается и резко сокращается расход кокса, угля и коксовой мелочи на 17-35 кг/т (в 10 раз меньше); полностью перерабатываются кеки цинкового производства; извлечение свинца 98,5%, экологические преимущества и непрерывность процесса. По сравнению с кивцэтной технологией: исключение из технологии передела сушки шихты, удельная производительность 100-150 т/м^2 сут; низкий пылевынос 4-5 %, высокое качество пылей; возможность переработки кусковых материалов (-50 мм) и низкосортного сырья.
6. Рекомендации по переработке окисленных никелевых и олово-редкометальных руд Казахстана способами Ванюкова и обогатительно-пирометаллургической переработки	Получение новых для цветной металлургии тяжелых цветных металлов: Ni, Co, Sn и тугоплавих редких металлов Ta и Nb

1	2
7. Металлургия глинозема и алюминия: – освоение переработки низкосортных бокситов, нефелинов, алунитов и других видов сырья для производства Al_2O_3 до 1,6-1,8 млн.т (к 2010 г.); – достижение проектной мощности к 2011 г. – 250 тыс. т алюминия в год первым казахстанским электролизным заводом (сегодня 62 тыс. т в год) и строительство второго электролизного завода; – создание и освоение вертикально-интегрированных производств: непрерывная разливка с выпуском алюминиевого проката, процессы «гидроформирования», выпуск слоистых, пеноалюминиевых композитов и новых сплавов на основе алюминия.	Освоение технологий производства Al_2O_3 из низкосортных видов сырья. Увеличение производства металлического алюминия до 500 тыс. т в год. Создание производств проката, литейных материалов и новых материалов и сплавов на основе металлического алюминия.
8. Металлургия титана и магния: – освоение новых месторождений Ti в РК – Обуховское, Шокаш, Караоткель, увеличение производства титановой губки, освоение выпуска монолитного титана и современных сплавов на его основе – освоение Масьяновского и Индерского месторождений Mg; – освоение новых технологий по производству титана и магния.	Обеспечение УКТМК новыми видами сырья, в перспективе возможность удвоить производство титановой губки. Создание переделов получения монолитного металлического титана и суперсплавов на его основе.
9. Металлургия вольфрама и молибдена: – освоение добычи и обогащение руд Вер-хне-Кайрактинского (W) и Коктенкольского (Mo) месторождений с выпуском концентратов, WO_3 и MoO_3; – в перспективе создание завода по производству твердых сплавов и современных материалов, сплавов и изделий на основе W и Mo.	Создание новых производств с освоением отечественных месторождений W и Mo, использование производимых в Казахстане металлов (Ti, Ta, Nb, Re, Cu) для производства новых сплавов на основе W и Mo.

1	2
10. Металлургия рения и осмия – повышение извлечения Re и Os из полупродуктов медного производства, переработка свинцовых пылей с извлечением Re и извлечение Re из растворов подземного выщелачивания урановых руд; – организация производства Os^{187} из медных руд жезказганских месторождений; – в перспективе производство металлических Re, Os и сплавов, изделий на их основе или с их добавкой.	Повышение степени комплексного использования медных руд Центрального Казахстана. Разработка технологий извлечения Re и Os при освоении медных руд Актогайского, Айдарлинского и Бощекульского месторождений.
11. Металлургия золота и серебра. Необходимо освоение переработки упорных и низкокачественных Au-содержащих руд: – технология биохимического выщелачивания с использованием гетеротрофных бактерий, способных работать в цианистых средах; – вакуумтермическая технология деарсенации As- и Au-содержащих упорных руд с выделением мышьяка в виде его малотоксичного сульфида или металла.	Вовлечение в сферу производства многочисленных месторождений упорных и мышьяксодержащих руд золота (в РК более 60-70% Au содержится в них), решение экологических проблем.
12. Черная металлургия (металлургия стали): – Решение сырьевых проблем в РК; – создание новых производств по выпуску электросталей, освоение совмещенных процессов непрерывного литья и прокатки; – развитие листопрокатного производства; – увеличение доли производств качественных сталей за счет внепечной обработки; – организация производств по выпуску спецсталей – марганцовистых, хромистых и других марок с созданием технологических кластеров, основанных на производстве спецсталей; – развитие огнеупорного производства.	Обеспечение предприятий черной металлургии (производство чугуна и стали) конкурентоспособным сырьем. Создание высоких переделов в черной металлургии, производство электросталей, спецсталей. Новые производства огнеупоров для черной металлургии.

1	2
13. Металлургия ферросплавов: – рациональная подготовка сырья перед плавкой (окускование мелочи, подогрев шихты до 650-850 ºС), строительство обогатительных фабрик с полным циклом обогащения; – совершенствование существующих и создание новых эффективных технологий производства ферросплавов, разработка оптимальных конструкций электродуговых печей с увеличением их мощностей и выпуском широкого сортамента ферросплавов; – Повышение качества ферросплавов за счет снижения в них содержания вредных примесей (фосфор, сера и др.); – дальнейшее расширение использования и освоение технологии новых сортов спецкокса для ферросплавных электропечей из неспекающихся длиннопламенных углей Шубаркольского разреза методом высокоскоростного окислительного пиролиза.	Повышение технологического уровня действующих и создание новых производств ферросплавов. Создание и освоение новых сортов спецкокса для ферросплавной подотрасли.
14. Новые материалы на основе металлов: – использование и расширение имеющихся в Казахстане мощностей для производства цветного металлопроката из сплавов на основе меди, алюминия, цинка, в том числе и новых сплавов (ЗАО «Завод по обработке цветных металлов», ЗАО «Casting» и др.); – создание небольших предприятий по выпуску спецсплавов, композиционных материалов и покрытий, наноматериалов и других материалов с заданным уровнем свойств; – создание современных предприятий машиностроения, электронной и оборонной промышленности – потребителей новых материалов.	Рекомендации по полному использованию мощностей имеющихся в РК заводов по обработке цветных металлов.

1	2
15. Влияние мирового экономического кризиса на производство металлов в Казахстане: – в ближайшие 2-3 года горно-металлургический комплекс Казахстана будет находиться в условиях неблагоприятной ситуации на мировых рынках: спрос на концентраты и металлы падает, конкуренция между компаниями растет; – снижение мирового спроса в эти годы приведет к замораживанию работ по разработке новых и восстановлению старых законсервированных месторождений. Поэтому национальные и транснациональные горно-металлургические компании активизируют стратегии по реструктуризации и диверсификации производства; – прогнозируется восстановление спроса на продукцию черной и цветной металлургии в среднесрочной перспективе, что будет связанно с выходом мировой экономики из рецессии, а также продолжением индустриализации в развивающихся странах БРИК. Быстро растущие экономики развивающихся стран обеспечат увеличение мирового потребления и торгового оборота цветных металлов.	Создание объектов малой металлургии по выпуску спецсплавов, новых композиционных материалов и металлов высокой чистоты.
16. Реализация изобретений и патентов в зарубежных странах.	

Цветная металлургия Казахстана: состояние, проблемы минерально-сырьевых ресурсов, новых технологий и науки

Проблема опережающего обеспечения ведущих отраслей производства минерально-сырьевыми источниками определена как один из актуальных приоритетов стратегии Президента Республики Казахстан «Казахстан-2030». При этом первоочередными задачами, наряду с экономическими, следует считать решение проблем сохранения недр, обеспечения экологической безопасности страны и повышение степени конкурентоспособности продукции сырьевых и перерабатывающих производств на внешнем рынке.

Сегодня в Казахстане, используя разведанные запасы различных видов минерального сырья, создана мощная сырьевая база крупных предприятий цветной и черной металлургии, химической, угольной и нефтехимической промышленности и других отраслей. Отсюда очевидно, что основные отрасли в области добычи и переработки минерального сырья еще в течение длительного времени будут составлять основу экономики республики.

Здесь уместно отметить, что, когда речь идет о преодолении сырьевой направленности экономики республики, необходимо учесть объемы и качество продукции как минерально-сырьевого (МСК), так и горно-металлургического комплексов (ГМК). При этом прежде всего необходимо учесть экономически обоснованные объемы глубокой переработки части первичного сырья с учетом внутреннего потребления и состояния рынка сбыта продукции МСК и ГМК.

При рассмотрении проблем минеральных ресурсов необходимо учесть следующие объективные факторы:

– невозобновляемость большинства полезных ископаемых;

– многокомпонентный минеральный состав многих месторождений, особенно цветных и редких металлов;

– отрицательное влияние деятельности как добывающих, особенно перерабатывающих предприятий, многие из которых являются серьезными источниками загрязнения окружающей среды и в целом всей геосистемы.

Эти обстоятельства сегодня беспокоят в глобальном масштабе человечество, так как интенсивная эксплуатация природных богатств обществом резко обострила проблему их рационального и эффективного использования в соответствии с современными требованиями, предъявляемыми к охране окружающей среды [1].

Перечисленные выше проблемы, связанные с минерально-сырьевыми ресурсами и их комплексной переработкой сегодня наиболее остро стоят перед цветной металлургией Республики Казахстан. Сегодня пути их решения определены стратегией индустриально-инновационного развития республики с учетом новых тенденций на мировом рынке металлов.

В течение последних 6-8 лет состояние и проблемы МСК и ГМК Казахстана неоднократно были объектами отдельных анализов, прогнозов и разработок конкретных рекомендаций с определением путей наиболее рационального развития металлургического комплекса республики на период до 2015 года. Эти работы выполнены ведущими специалистами и учеными отраслевых министерств, Национальной Академии наук, научно-исследовательских институтов, вузов и научных центров геолого-горно-металлургического и экономического профиля.

Автор данных строк, являясь участником и руководителем ряда перечисленных выше работ, в течение длительного времени работал со многими исполнителями аналитических обзоров развития металлургии Казахстана и приводит ряд данных из этих анализов, а также выражает свою благодарность многим исполнителям и руководителям аналитических материалов и считает их своими соавторами.

Общая характеристика структуры и состояния цветной металлургии

Казахстана, которая сегодня является многоподотраслевой частью промышленности республики и отличается многообразием видов исходного сырья, различных технологий и проблемами технико-экономического характера.

В настоящее время эта старейшая отрасль индустрии обеспечивает промышленное производство меди, свинца, цинка, серебра, золото, глинозема, титановой губки, магния, молибдата кальция, ниобия, тантала, кадмия, теллура, висмута, индия, галлия и большой группы редких, редких рассеянных и редкоземельных элементов.

В общем объеме промышленной продукции Казахстана около 24-26% падает на продукцию цветной и черной металлургии, в том числе за счет производств цветных, редких и благородных металлов – 14%, а черной металлургии – 11-12%.

Промышленное производство указанных выше цветных металлов и их соединений в республике обеспечивают следующие подотрасли цветной ме–таллургии:

– медная подотрасль ТОО «Корпорация «Казахмыс», состоящая из трех медеплавильных заводов (один завод – Иртышский медеплавильный находится на консервации) и горно-обогатительных предприятий по добыче и обогащению медных и медьсодержащих полиметаллических руд, включает также отдельные предприятия по производству продукции из катодной меди, благородных металлов и новый цинковый завод, который запущен в эксплуатацию;

– свинцово-цинковая промышленность ОАО «Казцинк» со свинцовыми и цинковыми металлургическими заводами, перерабатывающими в основном концентраты собственных горно-обогатительных комбинатов;

– алюминиевая промышленность ОАО «Алюминий Казахстана» с крупным в мире глиноземным производством и бокситовыми рудниками;

– предприятия по добыче, обогащению и металлургической переработке вольфрамовых, молибденовых, танталовых руд, титано-магниевый комбинат и другие.

Ряд легких и тугоплавких редких металлов и их соединения выпускают предприятия НАК «Казатомпром», являющейся основным объединением по добыче и переработке урановых месторождений с выпуском современной урановой продукции.

В настоящее время в связи с акционированием и приватизацией многих предприятий цветной металлургии, с изменением форм собственности в республике изменились структура и взаимосвязи между подоотраслями и предприятиями.

В целом многие предприятия цветной металлургии Казахстана сегодня достигли докризисных объемов производства, создают новые для подотраслей предприятия и обеспечивают экспорт цветных, редких и благородных металлов в основном в страны дальнего зарубежья. Из стран СНГ главным потребителем отдельных видов продукции цветной металлургии республики является Россия. Необходимо отметить положительную роль проводившихся процессов приватизации и либерализации цен, что способствовало укреплению рыночного регулятора платежеспособного спроса и становлению рыночных отношений в цветной металлургии. Созданные крупные объединения работают в едином технологическом цикле, обеспечивая органическую связь между добывающими и перерабатывающими предприятиями.

Минерально-сырьевые ресурсы цветной металлургии Казахстана. Как известно, главной особенностью производств цветных, редких и благородных металлов является то, что они базируются на собственных месторождениях металлов и на работах крупнейших в мире горно-обогатительных комбинатов. Поскольку в структуре себестоимости большинства цветных металлов 65-70% ее падает на стоимость продукции предприятий ГОК (исходное сырье), то от эффективности работы и качества минеральных-сырьевых источников получения металлов сильно зависят технико-экономические показатели металлургических производств.

Общий обзор производств большинства перечисленных выше металлов и составов исходных сырьевых материалов характеризуют данные, приведенные в таблице 1 [2], из которых видно, что из 19 рассматриваемых металлов 11 преимущественно представлены

Таблица 1 – Общий обзор производств большинства цветных и редких металлов, сопутствующих элементов и характеристика производств, потребления и экспорта [2]

Металл	Наличие собственных промышленных месторождений	Сопутствующие металлы	Добыча руды из собств. мест-ий	Производства			Потребление в РК	Экспорт		Импорт (из каких стран)
				концентратов	металлов	изделий		в страны СНГ	в страны дальнего зарубежья	
Медь	+	Pb, An, Au, Mo	+	+	+	+	+	+	+	–
Свинец	+	Cu, Zn, Ba, SO_4	+	+	+	+	+	+	+	–
Цинк	+	Pb, Cu, Au	+	+	+	+	+	+	+	–
Бокситы	+	–	+	–	+	–	+	+	–	+
Вольфрам	+	Mo, Sn	+	+	–	–	–	+	–	–
Молибден	+	W, Cu	–	+	+	–	–	+	–	–
Олово	+	W, Ta, Mo	–	+	–	–	+	+	–	РФ
Никель	+	–	+	–	–	–	–	+	–	РФ
Кобальт	–	Ni, Fe, Au	–	–	–	–	–	–	–	–
Тантал	+	Ti, Sn	+	+	–	–	+	+	–	–
Ниобий	–	Ta	–	–	–	–	–	–	–	–
Ванадий	+	Ti	–	–	+	–	–	–	–	–
Ртуть	–	Pb, Zn	–	–	+	–	+	–	–	+
Сурьма	–	Pb, Zn	–	–	–	–	+	–	–	–
Титан	+	–	–	–	+	–	+	+	–	РФ, Украина
Висмут	–	Pb, Zn	–	+	+	–	–	+	–	–
Бериллий	–	W, Ta	–	–	–	–	–	–	–	–
Литий	–	Ta	–	–	–	–	–	–	–	–
Цирконий	–	Ti	–	–	–	–	+	–	–	РФ, Украина

собственными месторождениями, а 8 металлов являются сопутствующими элементами в рудах других металлов.

Однако в данной таблице не приведены сведения по ряду редких, важнейших рассеянных, редкоземельных и благородных металлов, извлекаемых в виде металлов и их соединений на предприятиях Казахстана, а в ряде случаев совместно с предприятиями России.

Сегодня перед производством цветных металлов Казахстана стоят две нерешенные проблемы в области минеральных ресурсов, первая из которых связана с количеством, а вторая – с качеством месторождений многих металлов.

По сравнению с другими отраслями промышленности республики цветная металлургия сегодня нуждается в быстрейшем решении проблем обеспечения крупных ее предприятий минерально-сырьевыми ресурсами.

Так, если сырьевая обеспеченность черной металлургии республики оценивается более чем на 100 лет, то базовые предприятия цветной металлургии обеспечены разведанными запасами эксплуатируемых месторождений в среднем на 10-20 лет. При этом многие месторождения достигли высокой степени отработки при повышенном уровне добычи без наращивания запасов.

Таким образом, для решения первой проблемы минерально-сырьевого обеспечения цветной металлургии необходимо резко увеличить объемы геологоразведочных работ (ГРР) с открытием новых и конкурентоспособных месторождений. При этом необходимо обеспечить высокие темпы ГРР, так как по данным практики известно, что с момента начала разведки до начала эксплуатации месторождения (разведка, проектирование, строительство рудника) проходит иногда от 10 до 30 лет.

В этих условиях геологи Казахстана ставят первоочередную задачу ежегодного восполнения погашаемых запасов, т.к. запасы разрабатываемых месторождений полиметаллических руд могут быть истощены, а ввод новых месторождений в эксплуатацию потребует определенного времени.

Вторая проблема в области минерально-сырьевого обеспечения цветной металлургии республики связана с низким в большинстве случаев качеством месторождений цветных и редких металлов.

Здесь, прежде всего, следует отметить, что практически по всем видам рудного сырья происходит снижение содержания основных металлов в товарной руде при усложнении ее минералогического состава. В результате этого в рудах месторождений нашей республики содержание металлов зачастую существенно ниже их содержания в месторождениях зарубежных стран, что снижает конкурентоспособность сырья [2].

Сказанное особенно характерно для месторождений тяжелых цветных металлов. Так, по данным геологов Казахстана [2], среднее содержание в запасах категорий $A+B+C_1$ республики и большинства развитых капиталистических и развивающихся стран составляет, %:

	Казахстан	Капиталистические страны
Цинка	2,98	5,16
Свинца	1,29	2,66
Меди	0,46	0,87

Как известно, в ряду этих стран наша республика занимает по запасам цинка, свинца, меди соответственно 1, 2 и 3 места, а по содержанию этих элементов – 41, 43 и 63 места (таблица 2).

Поскольку такое положение характерно рудам многих других цветных металлов, перед цветной металлургией Казахстана возникают проблемы повышения конкурентоспо-собности и качества выпускаемых металлов, решение которых невозможно без повышения эффективности геолого-горных предприятий и научно-технологического уровня перерабатывающих обогатительных фабрик и металлургических заводов.

Таблица 2 – Сравнение количества и качества минерально-сырьевых источников получения меди, свинца и цинка в Республике Казахстан (РК) с таковыми показателями стран дальнего зарубежья

Показатели и страны	Металлы		
	медь	цинк	свинец
Количество стран, включая РК	68	48	53
Место РК в мире по запасам	3	2	1
Запасы РК по отношению к запасам прочих стран, %	9,1	19,8	19,3
Среднее содержание в подтвержденных запасах прочих стран	0,87	2,66	5,16
Среднее содержание в запасах РК	0,46	1,34	3,15
Место РК по содержанию	63	41	40
Доля запасов стран с наименьшим содержанием, %	3,8	8,3	3,7
Доля запасов стран с наибольшими запасами, %: Чили, США, Канада, Перу Австралия, США, Канада Австралия, США, Канада, Индия	59,9	49,3	52,4
Среднее содержание в запасах стран с наибольшими запасами, %	0,8	3,97	5,22

Исходя из сложившейся ситуации с минерально-сырьевыми источниками производства большинства цветных металлов, объединениями и корпорациями принимаются меры по восполнению запасов с привлечением новых и наращиванием мощностей ряда месторождений.

Хотя следует отметить, что сегодня на практике собственниками предприятий цветной металлургии республики более 90% инвестиций направляется на добычу руд и лишь до 10% расходуется на разведку. Причем и эти незначительные средства не всегда идут на разведку новых перспективных регионов, а расходуются нередко на пересчет запасов ранее выявленных месторождений и на экспертизу утвержденных запасов без проведения новых полевых геологоразведочных работ.

Основные направления работ по восполнению запасов минерально-сырьевых ресурсов цветной металлургии Казахстана сегодня связаны с освоением конкретных месторождений.

В этом направлении по подотраслям цветной металлургии планируется определенный объем работ.

В медной подотрасли, наряду с мерами по более полной отработке действующих месторождений, планируется восполнение выбывающих мощностей за счет строительства рудников на месторождениях медистых песчаников Жиландинской группы, Артемьевском, Шатыркольском, Жаман-Айбатском и Юбилейно-Снегирихинском. ТОО «Корпорация «Казахмыс» активно начала осваивать месторождение Нурказган вблизи г. Темиртау с организацией добычи и обогащения руд на месте.

Обладая крупными разведанными медными месторождениями, Казахстан по объему

конкурентоспособных запасов занимает 13 место среди стран мира. При этом среднее содержание меди в рудах всех типов составляет 0,45%. В перспективе развитие рудной базы производства меди в Казахстане будет связано, наряду с указанными выше объектами, с освоением крупнейших медных месторождений Актогай и Айдарлы в Восточно-Казахстанской области, а также крупных и средних месторождений Бозшакуль, Коксай, 50-лет Октября, Космурун и ряда др. Однако значительная удаленность многих перечисленных месторождений от металлургических мощностей ТОО «Корпорация «Казахмыс» и в ряде случаев сложный минералогический состав руд с низким содержанием меди потребуют крупных инвестиций для их освоения.

Особо следует отметить положение Балхашского медеплавильного завода, где в связи с истощением основной рудной базы – Коунрадского месторождения, в настоящее время ~80% меди получают за счет переработки медно-цинковых концентратов Восточного Казахстана.

В течение последних 15-20 лет крайне низкими темпами развивалась рудная база свинцово-цинковой отрасли, что явилось основной причиной недогрузки металлургических мощностей. Поэтому определенные меры по восполнению запасов принимаются ОАО «Казцинк» в свинцово-цинковой промышленности путем ввода Малеевского рудника, отработки богатых запасов руд Тишинского, Снегирихинского и Текелийского месторождений и за счет восстановления работы Шалкиинского рудника и освоения руд новых месторождений.

Казахстан занимает по разведанным запасам бокситов 18 место в мире и 2 в СНГ. В алюминиевой подотрасли цветной металлургии с целью увеличения мощностей производства глинозема, сульфата алюминия и в связи с истощением запасов Тургайских бокситов ОАО «Алюминий Казахстана» планирует существенное расширение рудной базы бокситов Краснооктябрьского рудоуправления, разрабатывающего открытым способом Аятское, Белинское и Краснооктябрьское месторождения, содержащих более 30% республиканских запасов.

Определенные проблемы с минерально-сырьевыми ресурсами, особенно после распада союза, возникли в титано-магниевой подотрасли республики. В связи с этим на ОАО «УКТМК» выполняются работы по созданию собственной сырьевой базы путем ввода рудников на месторождениях Сатпаевское (Бектемир), Обуховское, Шокаш с выпуском ильменитового, рутилового и цирконового концентратов.

Основу сырьевой базы золотодобывающей подотрасли цветной металлургии республики составляют собственно золоторудные месторождения (67%). Треть запасов этого металла находится в полиметаллических рудах тяжелых цветных металлов.

Значительная часть руд месторождений золота относится к типу труднообогатимых и содержит повышенное количество мышьяка. Рудная база производства золота требует укрепления новыми конкурентоспособными объектами, так как в ценах начала 1998 года к активным с конкурентоспособным запасам можно отнести лишь около 10% числящихся на государственном учете запасов.

Аналогичные работы по укреплению сырьевой базы проводятся и в других подотраслях цветной металлургии Казахстана.

Эффективность использования и технико-экономические показатели промышленной эксплуатации любых месторождений, особенно цветных, редких и благородных металлов, определяются на стадии их добычи. В настоящее время в цветной металлургии Казахстана действуют крупнейшие в мире горнорудные предприятия,

разрабатывающие месторождения цветных металлов открытым и подземным способами.

На горных объектах подотраслей цветной металлургии широко внедряются передовые технологии добычи руд и современная горная техника.

Некоторые проблемы в области обогащения и метшьпургическош переработки минерального сырья. Указанные выше особенности минерально-сырьевых источников получения цветных металлов создают довольно сложные проблемы при обогащении руд и металлургической переработки полученных концентратов.

С точки зрения рациональной и комплексной переработки минерального сырья следует учесть еще и следующие особенности руд цветных и редких металлов месторождений Казахстана.

Это, прежде всего, их сложный минералогический состав, многокомпонентность первичного сырья с изменением в худшую сторону соотношения между минералами металлов и неметаллической части.

Существенно осложняет технологию переработки минерального сырья, особенно на стадии их обогащения, такая особенность руд как наличие тонковкрапленных минераль-ных образований с большой долей окисленных соединений, часто встречающихся в полиметаллических рудах. При этом снижается эффективность вскрытия минералов при измельчении руды и ее дальнейшей флотации.

По этой причине в перспективе в металлургический цикл могут поступать низкосортные коллективные концентраты, переработка которых существующими способами будет нерентабельна. Отсюда возникает необходимость разработки теоретических основ и технологии принципиально новых металлургических процессов.

Необходимо также учесть такую особенность руд Казахстана, как низкое содержание основных цветных металлов по сравнению с аналогичными рудами зарубежных стран. В этом случае обеспечение конкурентоспособной себестоимости основных цветных металлов требует максимального извлечения сопутствующих элементов, особенно редких, рассеянных и благородных металлов, т. е. их комплексного использования.

Существующие обогатительные и металлургические схемы переработки сырья на предприятиях цветной металлургии Казахстана и их основные технологические показатели общеизвестны. Необходимо лишь отметить, что на действующих предприятиях цветной металлургии, на стадиях обогащения и металлургии эксплуатируются технологии и агрегаты, конкурентоспособные в мировом масштабе и обеспечивающие довольно высокие показатели. В целом, действующие в настоящее время мощности обогатительных фабрик и металлургических производств Казахстана обеспечивают выпуск значительного количества цветных, редких и благородных металлов.

Дальнейшее развитие цветной металлургии республики связано с работами по расширению существующего производства, созданию новых предприятий, разработкой новых видов казахстанских месторождений и строительству объектов охраны окружающей среды.

Основные направления науки в области комплексного освоения и глубокой переработки минерального сырья. Проблемы комплексного освоения и рационального использования минеральных ресурсов в цветной металлургии Казахстана выдвигают ряд серьезных задач перед научно-исследовательскими организациями.

Отсюда вытекают важнейшие направления как фундаментальных наук, так и производств в области геологии, горного дела, обогащения полезных ископаемых и цветной металлургии. Исходя из этого, учеными Национальной Академии наук в области наук о земле и металлургии с участием ВУЗов и научных учреждений Национального научного центра РК по комплексной переработки минерального сырья на ближайшее 10-15 лет сформулировано приоритетное научное направление «Минеральные ресурсы: фундаментальные основы открытия, освоения и глубокой комплексной переработки в минерального сырья с получением конкурентоспособной продукции повышенной товарности», утвержденное правительством республики и в настоящее время начаты фундаментальные исследования, определенные государственным заказом. При этом головными научными организациями определены крупнейшие научные центры Казахстана: Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева, Институт горного дела им. Д. А. Кунаева и Институт металлургии и обогащения.

Приоритетной программой определены актуальные задачи в области поиска, прогноза и открытия богатых по металлам, конкурентоспособных или так называемых активных месторождений, а перед горняками – по их разработке с использованием передовых горных технологий.

Для успешного и научно обоснованного решения этих проблем начаты фундаментальные исследования в области геологических наук по разработке теоретических основ геодинамической эволюции земной коры и на этой основе выполнения перспективных оценок минерального сырья. Применительно к неорганическим твердым полезным ископаемым с позиций современных геодинамических моделей детально будут исследованы научные проблемы региональной геологии с изучением геодинамических процессов, глубинного строения недр и металлогении как основы качественного и количественного прогнозирования минеральных ресурсов.

Актуальные фундаментальные проблемы разрабатываются в области горных наук. Эти исследования сегодня максимально целенаправлены и на их основе будет создана теоретическая база для разработки и освоения ресурсосберегающих и экологически безопасных техники и технологии горного производства. При этом главное внимание будет уделено:

– изучению взаимодействия внутренних свойств и элементов горно-добывающих систем с внешними факторами;

– изучению геомеханических процессов в толще породных массивов;

– изучению физико-химических свойств горных пород при взаимодействии с ними горных машин и созданию на этой основе теории и технологии взрывной подготовки;

– разработке научных основ горной физико-химической геотехнологии аэрации горных объектов и комплексного использования отработанных горных рудников.

Основные задачи ученых в области обогащения и металлургической переработки минерального сырья будут связаны с разработкой теоретических основ новых технологий глубокой переработки первичного и гехногенного сырья цветной металлургии.

Фундаментальные исследования в области физико-химии обогащения и металлургии планируются по следующим актуальным направлениям:

– изучение физико-химических закономерностей структурных и фазовых превращений минералов металлов и водных растворов, флотореагентов при

флотационном и химико-металлургическом обогащении руд и техногенного сырья, геобиотехнологических процессов извлечения цветных и благородных металлов, в том числе и при различных энергетических воздействиях на изучаемые системы;

– фазовые равновесия, термодинамика, кинетика и механизм высокотемпературных взаимодействий в оксидных, сульфидных, шлаковых и металлических системах, содержащих цветные металлы, в том числе исследования физико-химии электрохимического и радиационного стимулирования;

– физико-химия межфазных взаимодействий и поверхностных явлений, структура и свойства исходных и конечных продуктов, растворов сложного состава при гидрометаллургическом вскрытии минерального и техногенного сырья, кинетика и механизм экстракционного, ионообменного, электролитического, вакуумных и других прогрессивных процессов извлечения цветных, редких и благородных металлов;

– моделирование и расчет равновесий, закономерностей взаимодействия в многокомпонентных системах, характерных для процессов переработки комплексного железорудного, ферросплавного и полиметаллического минерального и техногенного сырья;

– физико-химия производства импортозамещающих химических реагентов, функциональных материалов, в том числе огнеупорных для предприятий горно-металлургического комплекса.

Проблема комплексного использования минерального сырья имеет ряд нерешенных прикладных, технических и технологических аспектов, решение которых предусматривается утвержденной правительством Республиканской целевой научно-технической программой по комплексному использованию минерального сырья. Такая государственно важная задача поставлена перед Национальным центром по комплексной переработке минерального сырья Министерства индустрии и торговли РК – головной организацией по этой программе.

В целом, проблема комплексного использования минерального сырья и связанные с ней научные и технологические разработки в области металлургии относятся к разряду стратегически важных направлений.

Совершенно очевидно, что минерально-сырьевые ресурсы еще не одно десятилетие будут составлять основу экономической независимости Казахстана, его обширная территория не может оставаться недоизученной.

С другой стороны, необходимо преодоление сырьевой направленности экономики нашей республики. Здесь возникает проблема комплексной и особенно глубокой переработки как твердых полезных ископаемых, так и углеводородного сырья Казахстана с производством конкурентоспособной на мировом рынке продукции высокой товарности.

В этой связи особую актуальность приобретает выпуск современных новых материалов, особенно на основе производимых в республике в большом количестве цветных, благородных и редких металлов, что потребует организации соответствующих производств, а в научном плане – существенного усиления материаловедческих и металловедческих направлений исследований.

Литература

1 Кожахметов С. М. *Актуальные научные проблемы комплексного использования минеральных ресурсов // Наука третьего тысячелетия: мат. междунар. конф. – Алматы, 2000. – С. 157-162.*

2 Даукеев С. *Ж,* Битимбаев М. Ж. и др. *Минерально-сырьевая база Республики Казахстан на рубеже перехода к рыночной экономике. – Алматы, 1995. – 128 с.*

Тяжелые цветные металлы Казахстана: состояние, проблемы, новые технологии

По общности физико-химических свойств и технологий производств из более 80 металлов-элементов Периодической системы Д.И. Менделеева 18 элементов образуют группу тяжелых цветных металлов. К ним относятся: основные – медь, свинец, цинк, никель, олово и сопутствующие металлы, объемы производства которых заметно ниже основных – кобальт, кадмий, мышьяк, сурьма, висмут, ртуть и другие.

Из этого числа тяжелых цветных металлов в настоящее время Казахстан обладает крупными минеральными ресурсами и производствами мирового значения по выпуску меди, свинца и цинка, а также ряда сопутствующих металлов. В недрах республики также имеются месторождения окисленных никель-кобальтовых руд, олова и других цветных металлов, производство которых сегодня еще не организовано.

В целом, анализ состояния и оценку перспектив научно-технологического развития цветной металлургии Казахстана, в частности основных тяжелых цветных металлов, следует начать с общей характеристики достигнутого уровня производств, качества исходного сырья и получаемой металлопродукции. При этом особо важным является их рассмотрение во взаимосвязи с общими мировыми тенденциями развития производств металлов с учетом современных достижений и новых технологий в странах с наиболее развитой металлургией и состояния мирового рынка металлов.

Исходя из изложенного выше, в данном докладе представлены пути решения основных проблем производств меди, свинца и цинка в Казахстане [1-10].

Объемы и динамика развития мировых производств тяжелых цветных металлов. Состояние производств тяжелых цветных металлов в мире, проблемы и перспективы их развития показаны в нижеприведенных иллюстрациях (рисунки 1-3).

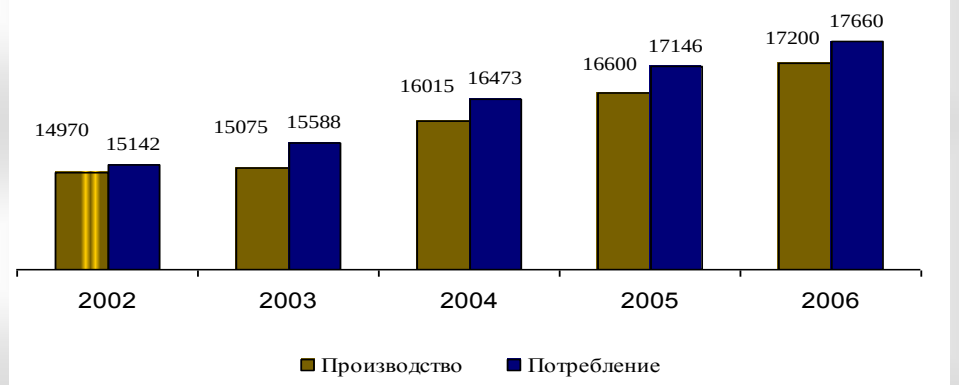


Рисунок 1 – Тенденции мирового производства и потребления меди

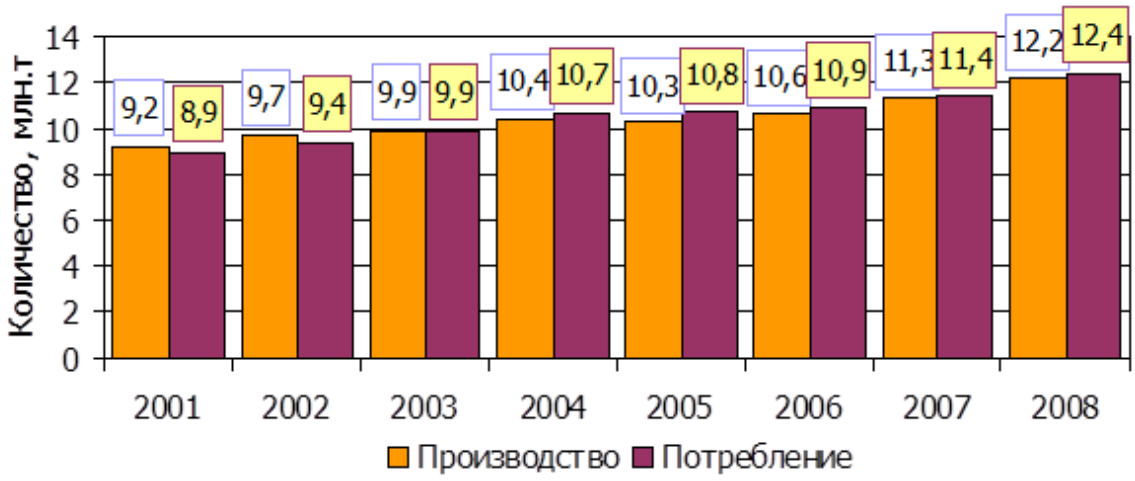


Рисунок 2 – Тенденции мирового производства и потребления цинка

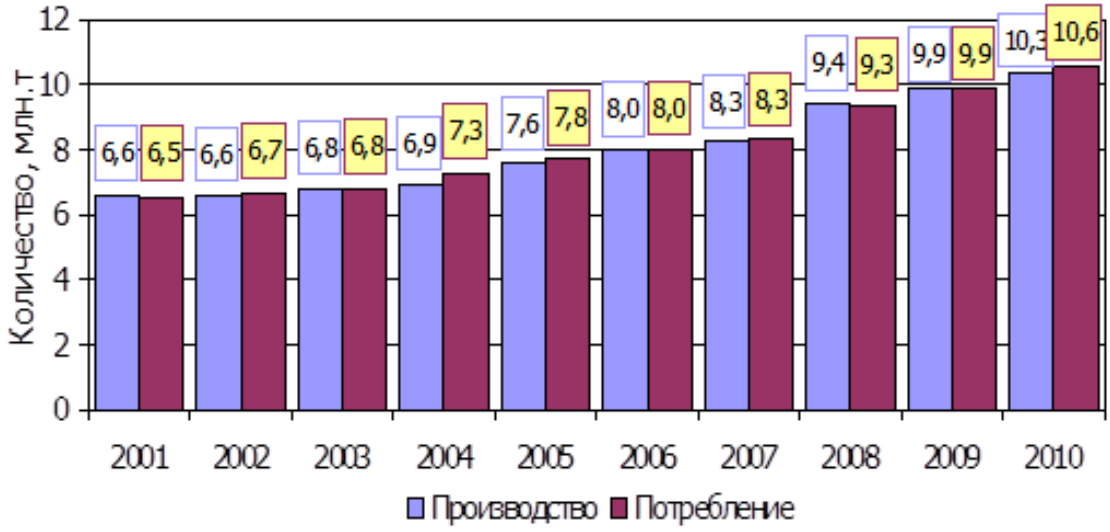


Рисунок 3 – Тенденции мирового производства и потребления свинца

Особенности минерального состава сырья тяжелых цветных металлов Казахстана. В настоящее время практически исчерпаны запасы богатых руд тяжелых цветных металлов, поэтому возникла необходимость вовлечения в сферу производства сложного по минералогическому составу и бедного по основным металлам сырья, рентабельное использование которого невозможно без создания новых технологий извлечения как основных, так и сопутствующих металлов.

С точки зрения комплексной и особенно глубокой переработки минерального сырья следует учесть следующие особенности руд тяжелых цветных металлов месторождений Казахстана. Это, прежде всего, многокомпонентность первичного сырья с изменением в худшую сторону соотношения между минералами, содержащими металлы, и неметаллической частью.

Необходимо также учесть и такую особенность руд Казахстана как *низкое содержание основных цветных металлов по сравнению с аналогичными рудами зарубежных стран. Так, по данным геологов Казахстана, среднее содержание тяжелых цветных металлов в запасах категорий А+В+С$_1$ республики почти в два раза ниже чем* аналогичные показатели руд цветных металлов большинства зарубежных стран.

Серьезные проблемы в области развития минерально-сырьевой базы имеются в медной и свинцово-цинковой подотраслях цветной металлургии. Так, в настоящее время и особенно в перспективе острейшей проблемой дальнейшего расширения производства этих металлов в Республике Казахстан остается недостаток первичного сырья. Из-за его отсутствия сегодня фактически не производит металлического свинца из первичного сырья всемирно известный в прошлом Чимкентский свинцовый завод (ныне АО «Южполиметалл»). Такая картина сложилась в результате сильного отставания развития сырьевой базы перечисленных выше отраслей республики, хотя Казахстан занимает ведущее место в мире по запасам тяжелых цветных металлов.

Тяжелые цветные металлы Казахстана. Производства тяжелых цветных металлов в Казахстане составляют основу цветной металлургии, т.к. крупные предприятия этой подотрасли являются базовыми и они в основном определяют экономический и экспортный потенциал металлургии республики. Производство основных цветных металлов приведено на рисунке 4.

Развитие производства меди в РК. *Жезказганский медеплавильный завод.* Основой в технологии завода является электроплавка гранулированной шихты на штейн. Технологическая схема завода предусматривает плавку предварительно окатанной и подсушенной до 1% влаги шихты в 2-х рудно-термических печах номинальной мощности 33 Мвт каждая, с получением штейна с содержанием меди 50-55%, отвальных шлаков и технологических газов, утилизируемых в сернокислотном производстве. В настоящее время остановлена одна электропечь. Штейн конвертируется в 4-х горизонтальных 100-тонных конвертерах с получением черновой меди и технологических газов, также утилизируемых в сернокислотном производстве. Черновая медь подвергается огневому и электролитическому рафинированию с получением высококачественных катодов. Проектная мощность Жезказганского медеплавильного завода по рафинированной меди около 200 тыс. т катодной меди.

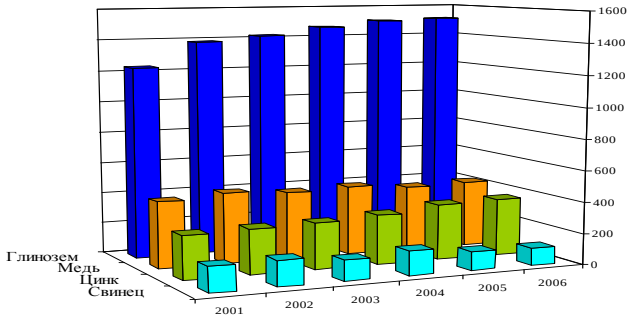


Рисунок 4 – Производство продукции цветной металлургии в РК, тыс. т

Балхашский медеплавильный завод. Применяемая технология предусматривает плавку в жидкой ванне по способу Ванюкова. Плавильное отделение включает две печи для

плавки в жидкой ванне и отражательную печь, находящуюся в резерве. Штейн перерабатывается в 5-ти конвертерах с получением черновой меди. Технологическая схема производства катодной меди аналогична технологии получения на Жезказганском медеплавильном заводе. Производственная мощность Балхашского медеплавильного завода на уровне 200 тыс. т катодной меди в год.

Дальнейшее развитие металлургии меди в республике связано с работами по расширению существующего производства, созданию новых предприятий, разработки новых видов Казахстанских месторождений и строительству объектов охраны окружающей среды, а также с расширением производства продукции 4-5 передела.

В настоящее время и в перспективе острейшей проблемой дальнейшего расширения производства меди в республике остается острый недостаток первичного сырья.

Новыми направлениями в усовершенствовании технологий производства черновой меди в Казахстане являются: организация бесфлюсовой плавки смеси медных концентратов и глубокая безотходная переработка жидких медных шлаков.

Бесфлюсовая автогенная плавка смеси восточно-казахстанских и жезказганских концентратов на богатый штейн. На основании расчетов, результатов лабораторных экспериментов в различном масштабе, моделирования состава смеси концентратов нами показано, что при переработке автогенным способом плавки имеющегося в Казахстане сырья наиболее приемлемым следует считать состав шихты из 30% концентратов Сатпаевской (СОФ) и Жезказганской (ЖОФ) обогатительных фабрик и 70% медного концентратов восточно-казахстанских месторождений, как наиболее полно соответствующего требованиям по содержанию основных компонентов (таблицы 1, 2).

Таблица 1 – Химический состав используемых медных концентратов

Наименование концентратов	Cu, %	Fe, %	S, %	SiO_2, %	CaO, %	Pb, %	Zn, %	Вес, %
Жезказган	37,50	6,65	14,50	24,20	0,60	1,47	1,20	33,15
Восточные	15,61	24,23	39,79	7,20	0,19	2,00	5,00	66,85

Таблица 2 – Химический состав смеси концентратов в соотношении 1:3, обеспечивающий бесфлюсовую автогенную плавку шихты

	Содержание, %						
	Cu	Fe	S	SiO_2	CaO	Pb	Zn
Итого	23,21	18,12	31,0	13,11	0,33	1,82	4,72
Требуемый состав	25	23	31	15	2	2	2
Состав шлаков	1,0	36	-	30,0	2,0	2,0	5,0

Таким образом, шихта, составленная из этих концентратов, практически не требует добавления каких-либо флюсов и может позволить получать богатые штейны и шлаки удовлетворительного состава, которые обеспечат достаточно полное разделение штейна и шлака и удовлетворительное извлечение меди и благородных металлов в штейн.

При этом необходимое количество проплавляемой шихты сокращается на 10%, общий объем отвальных шлаков сокращается на 20% и, как следствие, уменьшатся потери металлов с ними.

Технологической основой для такого коренного усовершенствования в металлургии

меди является успешно эксплуатируемый на БМЗ в течение более 20 лет процесс плавки в жидкой ванне – процесс Ванюкова, внедренный в 1985 году на этом предприятии учеными Московского института стали и сплавов, Института металлургии и обогащения АН КазССР и ГИНЦветмета.

Глубокое восстановление и безотходная переработка жидких шлаков в печи с коксовым фильтром. Для интенсивного восстановления шлака, разделения фаз (шлака и металла) и достижения высокой электропроводности коксовой насадки температура в печи должна быть не менее 1600 °С (рисунок 5).

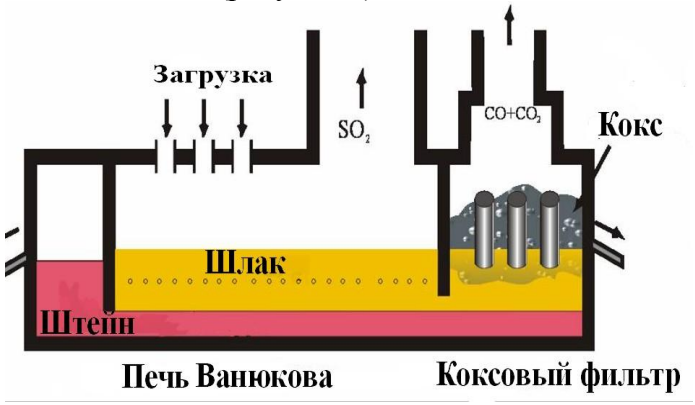


Рисунок 5 – Схема совмещенного агрегата,
включающего печь Ванюкова и печь с коксовым фильтром

Высокотемпературная зона, расположенная между электродами, не должна иметь контакта с футеровкой печи, для предотвращения её расплавления и перехода компонентов футеровки в шлак.

Удовлетворительная степень извлечения цветных металлов из шлака достигается только в том случае, когда восстанавливается часть оксида железа, образуя сплав, являющийся извлекающей фазой для сульфидных форм Cu, Zn, Pb и металлической меди.

Наиболее трудноудаляемой из шлака частью цветных металлов является их сульфидная форма. Поэтому её содержание должно быть в шлаках минимальным, что может быть достигнуто повышением степени окисленности шлаков при плавке и условиями, спосо-бствующими уменьшению содержания штейновых капель в самом плавильном агрегате (температура расплава, продувка инертным газом, оптимальный состав шлака и др.).

Удельное сопротивление коксовой насадки при рабочей температуре 1450°С и более составляет около 0,02 Ом·м. При дальнейшем повышении температуры удельное сопротивление коксовой насадки меняется незначительно. Наличие шлака в печи при температурах выше 1450 °С также практически не влияет на удельное сопротивление кокса.

Для поддержания рабочей температуры коксовой насадки (1450-1600 °С) во время восстановления шлака удельный расход электроэнергии должен быть не менее 200 кВт·ч на тонну перерабатываемого шлака.

Основные направления технического прогресса в металлургии цинка и свинца в Казахстане. Состояние и основные направления дальнейшего развития свинцово-цинковой подотрасли цветной металлургии Казахстана показаны на приводимых ниже рисунках 6, 7.

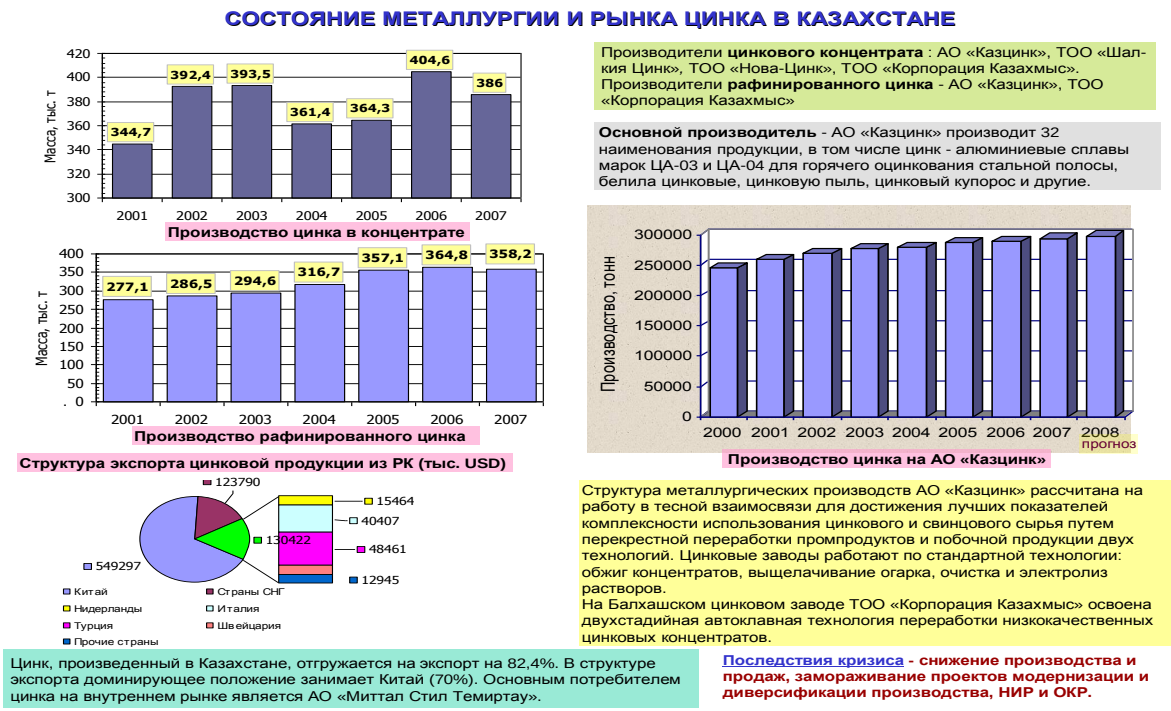


Рисунок 6 – Состояние металлургии и рынка цинка в Казахстане

В металлургии цинка основной технологией остается классическая схема: обжиг цинковых сульфидных концентратов, выщелачивание огарка и электролиз цинковых растворов.

Однако, в последнее время на двух цинковых заводах (Дайнека в Канаде и Балхашском цинковом заводе) внедрена перспективная автоклавная технология в металлургии цинка, имеющая принципиальные преимущества.

Автоклавная переработка низкосортных цинковых концентратов на Балхашском цинковом заводе. Цинковый завод является одним из крупных производителей товарной продукции в структуре ТОО «Корпорация Казахмыс», перерабатывает цинковые концентраты с получением товарного цинка и сульфата цинка технического (рисунок 8). Технологическая цепь завода позволяет перерабатывать бедные по содержанию цинка цинковые концентраты с получением 90000 т цинка товарного и 6000 т сульфата цинка в год.

Цинковый завод включает в себя следующие подразделения: цех подготовки концентрата, цех автоклавного выщелачивания; гидрометаллургический комплекс (в составе цеха очистки растворов и цеха электролиза цинка); катодоплавильный участок и участок получения сульфата цинка.

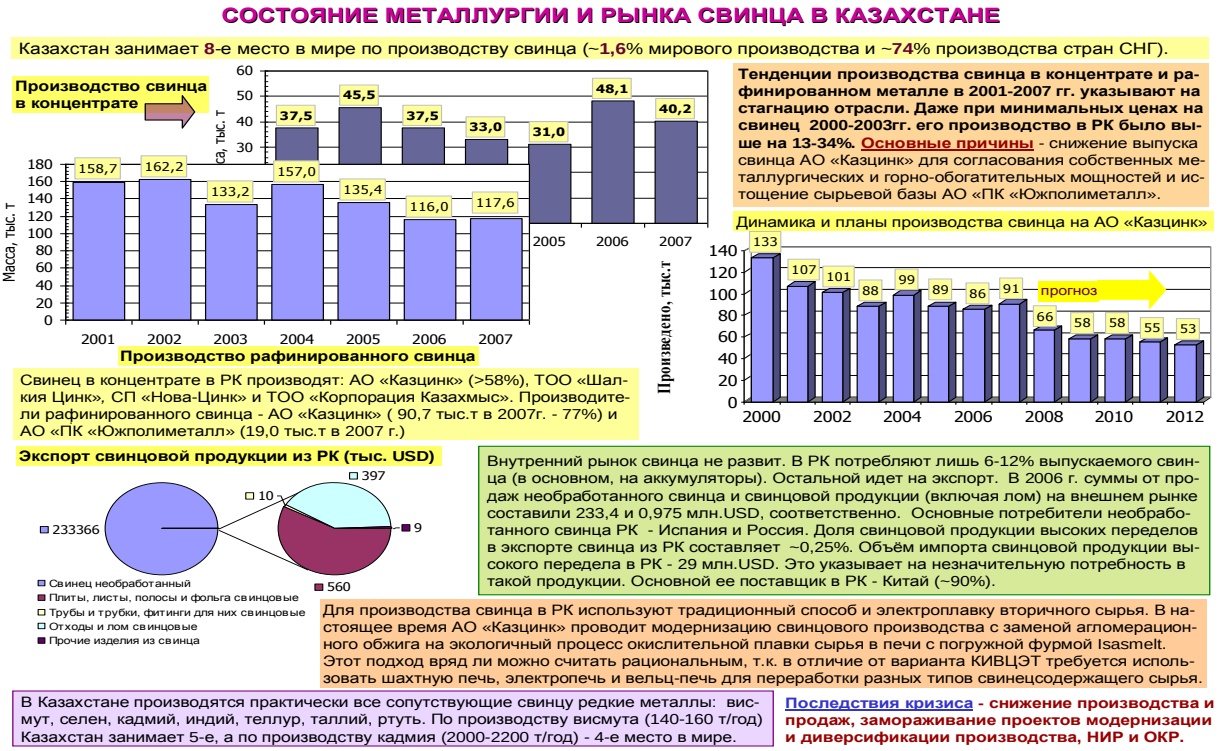


Рисунок 7 – Состояние металлургии и рынка свинца в Казахстане

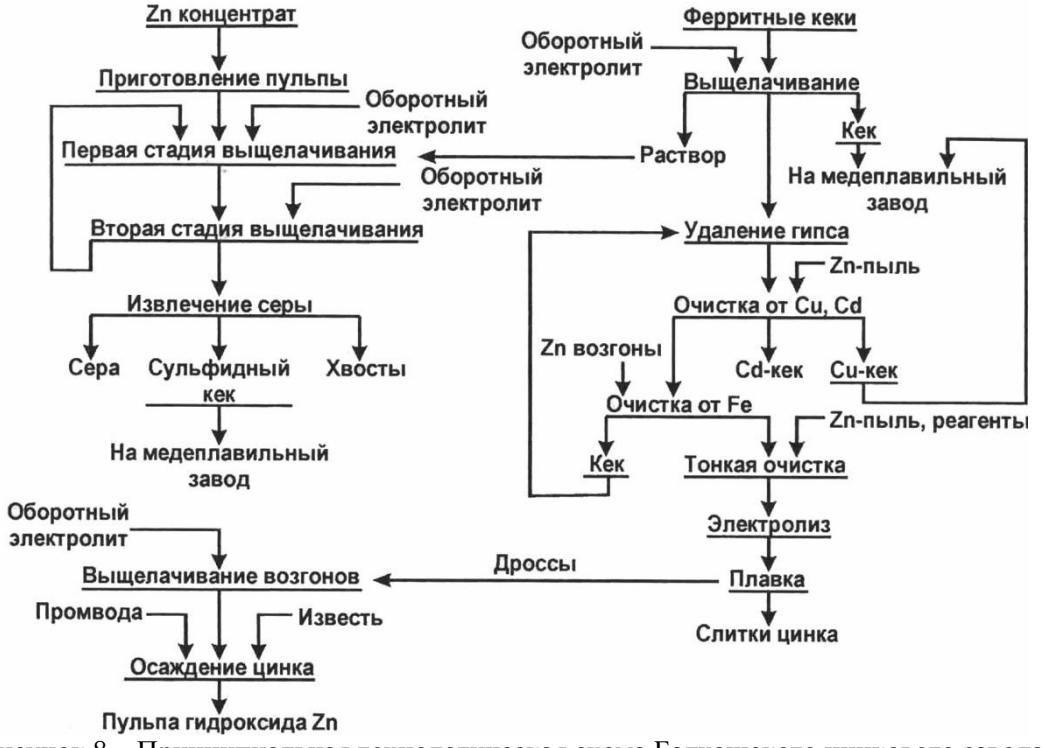


Рисунок 8 – Принципиальная технологическая схема Балхашского цинкового завода

Современное состояние и особенно перспективы развития металлургии свинца в мире и Казахстане требуют отказа от традиционной аглошахтной переработки свинцового сырья и активного внедрения современных автогенных процессов.

КИВЦЭТная технология производства свинца, разработанная в Казахстане, в настоящее время является лидером в области новых процессов в металлургии свинца. Технология и агрегат в течение 10 лет эксплуатировались в Казахстане на УКСЦК, а в настоящее время два свинцовых завода Италии и Канады (в Портовезме и Трейле) работают на этой технологии (рисунок 9, таблица 3).

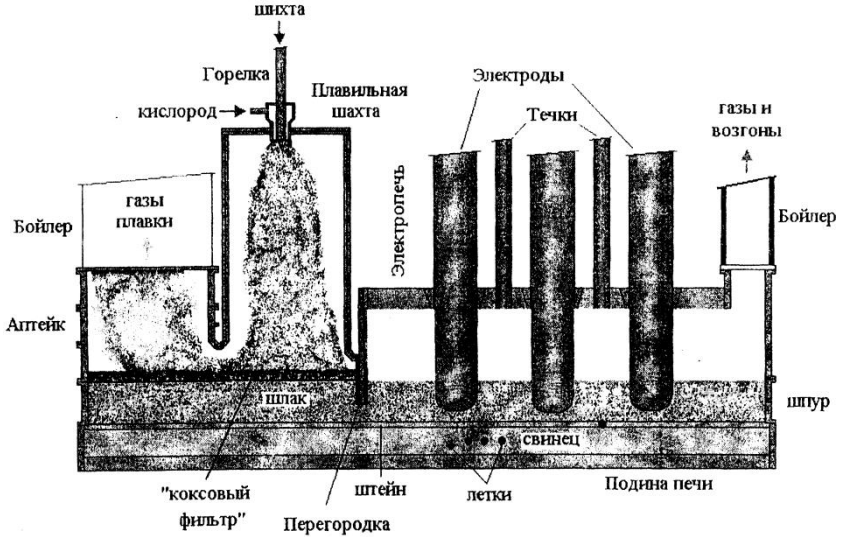


Рисунок 9 – Схематический вид плавки свинцового сырья в КИВЦЭТном агрегате

Таблица 3 – Сопоставление технико-экономических показателей новых процессов

Показатели	Шахтная плавка	Kaldo	QSL	Ausmelt	КИВЦЭТ
Эксплуатационные расходы, % USD/т свинца (оценочно)	100 680-760	-	~60 440-490	~80 560-620	~50 380-420
Коэффициент использования, %	90-92	40-50	70-80	70-80	90-94
Кампания установки, мес.	9-12	2-3	6-9	9-12	24-36
Удельный проплав шихты, т/(м^2·сут)	40-85	15-30	30-60	15-30	45-80
Расходы на 1 т шихты: футеровки, кг кислорода, нм^3 кокса*, кг топлива, кг электроэнергии, кВт·ч	 0,8-1,2 0-30 120-160 - 100-200	 14-16 110-120 10-25 50-90 90-100	 14-16 210-250 20-25 80-90 200-250	 6-8 105-125 - 120-180 220-300	 0,2-0,4 200-240 17-35 0-90 200-400
Качество шихты, % свинца	28-75	45-75	45-75	45-75	20-75
Выход пыли, % от шихты	10-13	15-30	10-20	10-20	4-15
% кеков в сырье	≤25	≤20	≤17	≤20	≤80
Извлечение, %: Pb	98,5	97	94	96	98,5
* кокс требуется для шахтной плавки, в других процессах используют уголь или коксовую мелочь.					

Дальнейшим освоением автогенных процессов в металлургии свинца является, разработанный в МИСиС и испытанный в опытных (Россия) и полупромышленных (Китай) условиях процесс Ванюкова. Хотя сегодня в мире нет свинцовых заводов,

работающих по данной технологии, процесс плавки в жидкой ванне имеет ряд принципиально новых преимуществ (рисунок 10).

Об организации производств никеля, кобальта, олова и сопутствующих тугоплавких металлов из руд месторождений Казахстана. Одной из актуальных задач дальнейшего расширения и развития цветной металлургии Казахстана является организация производств новых для этой отрасли тяжелых цветных и сопутствующих металлов на базе имеющихся на территории республики ряда крупных месторождений цветных металлов (никель, кобальт, олово и сопутствующие редкие металлы).

Из этого перечня проблем цветной металлургии и на основании анализа состояния, проблем и перспектив ускорения и инновационного развития горно-металлургической отрасли Казахстана в числе важнейших мероприятий было рекомендовано промышленное освоение технологии получения никеля, кобальта из окисленных никелевых руд Кемпирсайского месторождения и олова и тугоплавких редких металлов из олово-редкометалльных руд месторождения «Сырымбет».

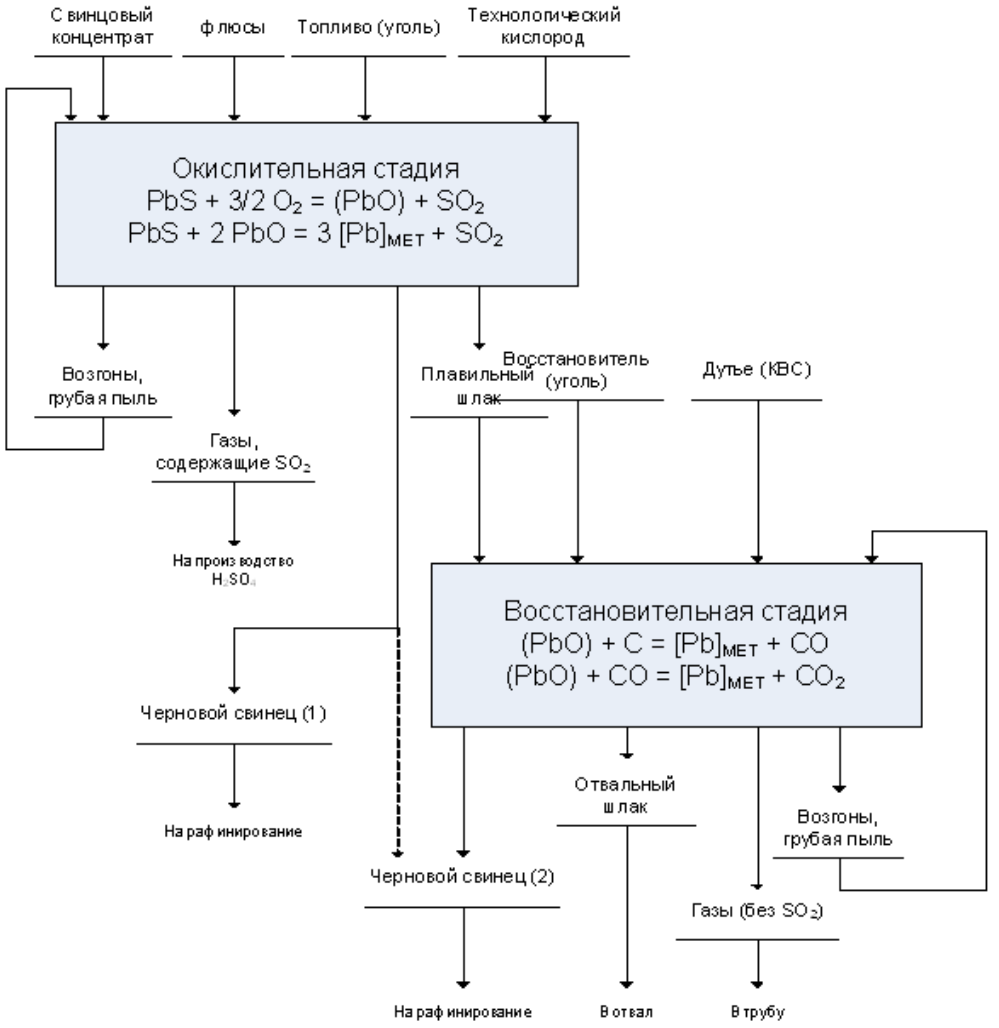


Рисунок 10 – Технологическая схема переработки свинцового сульфидного концентрата способом Ванюкова

Организация современных производств 4 и 5 передела на основе тяжелых цветных металлов. Важнейшая проблема в области производства и потребления тяжелых цветных металлов связана с фактическим отсутствием в республике крупных и современных предприятий 4 и 5 переделов, а также машиностроительных и электротехнических заводов. По этой причине почти весь объем указанных выше металлов сегодня экспортируется в зарубежные страны, где на базе их переработки организованы современные производства продукции и новых материалов повышенной стойкости и твердости (таблица 4).

Поэтому Казахстан вынужден ежегодно импортировать изделия и материалы на основе цветных и черных металлов с высокой добавленной стоимостью на четыре млрд. долл. США.

Отсюда вытекает особая актуальность работ по созданию современных производств по переработке тяжелых цветных металлов с выпуском новейших материалов.

Таблица 4 – Предприятия Казахстана по производству изделий и материалов на основе меди, свинца и цинка

Предприятия	Основная продукция
Изделия и материалы на основе меди	
АО «Балхашский завод по обработке цветных металлов»	Прокат меди и сплавов на основе меди (листы, полосы, ленты, прутки, проволока)
ТОО «Кастинг»	Медные катоды, проволока, трубы; литейная латунь, латунные трубы; оловянная и безоловянная бронза
АО «Казэнергокабель»	Кабельная продукция
Завод по производству медной катанки «Каткат» ТОО «Корпорация «Казахмыс»	Медная катанка
Цех эмальпровода ПО «Балхашцветмет»	Провода эмалированные и медные
Драгметалльный цех ПО «Балхашцветмет»	Золото, серебро в слитках; селен, теллур – промежуточные продукты
Изделия и материалы на основе свинца	
ЗАО «Южполиметалл»	Свинцовые аккумуляторы
ТОО «СП Ерка»	
ТОО «Кайнар АКБ»	
Изделия и материалы на основе цинка	
АО «Миттал Стил Темиртау»	Оцинкованный стальной лист
АО «Казцинк»	Алюминиевые сплавы для горячего оцинкования, цинковые белила, цинковая пыль, цинковый купорос и др.
Доля металлов от общего объема их производства в РК, направляемая на изготовление изделий и материалов, %: Cu – 1,5; Pb – 6,5; Zn – 17,6.	

Литература

1 Технологическая карта развития отрасли цветной металлургии. – Алматы: АО «Центр маркетингово-аналитических исследований», 2007. – 104 с.

2 Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Жарменов А.А., Тастанов Е.А. и др. Горно-металлургический комплекс Казахстана: состояние и тенденции развития // Инновационные разработки и совершенствование технологий в горно-металлургическом производстве: мат. V Междунар. конф. – Усть-Каменогорск, 2009.

3 Муканов Д.М. Металлургия Казахстана: состояние, инновационный потенциал, тренд развития. – Алматы. 2005.

4 Кожахметов С.М. Актуальные научные проблемы комплекснрого использования минеральных ресурсов // Наука третьего тысячелетия: тр. Междунар. конф. – Астана, 2000. – С. 157-162.

5 Кожахметов С.М. Цветная металлургия Казахстана: состояние минерально-сырьевых ресурсов, направления технологий и науки // Состояние и перспективы цветной металлургии России, Украины и Казахстана: тр. МИСиС. – М.: Альтекс, 2005. – С. 104-112.

6 Ни Н.М., Шумский В.А. Основные тенденции производства и потребления свинца и цинка // Современное горно-металлургическое производство: тр. ВНИИЦветмет. – Усть-Каменогорск, 2009. – С. 62-68.

7 Кожахметов С.М., Чумарев В.М., Садыков С.Б., Квятковский С.А. Коковешникова Т.А. Об организации производств никеля, кобальта, олова и сопутствующих тугоплавких металлов из руд месторождений Казахстана // Инновационные разработки и совершенствование технологий в горно-металлургическом производстве: мат. V Междунар. конф. – Усть-Каменогорск, 2009.

8 Быстров В.П., Комков А.А., Федоров А.Н. Современное состояние и тенденции развития металлургии меди, никеля, свинца и цинка // Состояние и перспективы цветной металлургии России, Украины и Казахстана: тр. МИСиС. – М.: Альтекс, 2005. – С. 4-103.

9 Шумский В.А., Ушаков Н.Н. КИВЦЭТ-процесс и его перспективы в современных условиях // Металлургия, экология и аналитическая химия: матер. IV Междунар. конф. – Усть-Каменогорск, 2007. – С. 18-24.

10 Квятковский А.Н., Кожахметов С.М., Квятковский С.А. Электропечь с коксовым фильтром для переработки шлаков медной и свинцовой промышленности //Комплексное использование минерального сырья. – 1998. – № 4. – С. 55-59.

Техногенные месторождения горно-металлургического комплекса Казахстана и перспективы их глубокой переработки с извлечением цветных металлов и других сопутствующих элементов

В настоящее время горно-металлургический комплекс (ГМК) Республики Казахстан является одной из базовых отраслей промышленности, доля которого в общей структуре промышленного производства республики составляет 18%. В ГМК Казахстана насчитывается более 230 горнодобывающих и перерабатывающих предприятий, где трудится около 300 тыс. человек, а сбыт металлопродукции осуществляется в страны ЕС, США, Китай, Южную Корею, Сингапур, Малайзию [1]. Поэтому от темпов роста и эффективности этого важнейшего сектора экономики республики непосредственно зависит объем ВВП, сегодня в составе внутреннего валового продукта удельный вес ГМК составляет 11%.

В республике в настоящее время реализуются Государственная форсированная индустриально-инновационная программа и комплексный план по развитию ГМК до 2018 года. Главой государства недавно утверждена пятилетняя программа развития индустрии на 2015-2019 годы. Этими базовыми программами предусмотрено освоение ряда новых объектов и дальнейшее развитие существующих предприятий цветной и черной металлургии.

В то же время в металлургической отрасли Казахстана остаются пока нерешенными ряд важнейших проблем, одной из которых является рациональное и комплексное использование больших объемов техногенных вторичных материалов, а также решение экологических проблем ГМК на современном научно-технологическом уровне. Как известно, в первичных месторождениях цветных металлов республики, наряду с основными металлами, значительная доля ценности падает на долю сопутствующих элементов (таблица 1). Поэтому общая эффективность ГМК республики зависит от степени комплексного извлечения не только основных, но и сопутствующих элементов, в том числе и из вторичных ресурсов.

Актуальность данной проблемы для нашей республики, прежде всего, обусловлена существенным сокращением богатых металлами месторождений многих цветных и черных металлов, удорожанием их добычи при постоянном ухудшении качественного состава и негативным влиянием накапливающихся вторичных техногенных продуктов на окружающую среду.

Таблица 1 – Характеристика сопутствующих компонентов в суммарной ценности минерального сырья Казахстана [1]

Типы сырья	Ценные компоненты		Доля сопутствующих в суммарной ценности, %
	основные	сопутствующие	
Бокситы	Глинозем	Ga, V	15
Алуниты	Глинозем	Na, K, S, Ga, V	44
Полиметаллические руды	Свинец, цинк, медь	S, Ca, Au, Ag, In, Te, Ga, Ge, Co	38
Медно-молибденовые руды	Медь	Mo, S, Au, Ag, Re, Se, Te, Ca	45
Медно-цинковые руды	Медь, цинк	S, Ag, Au, Ca, Se, Te, In, Ge, Ta	50

Медно-сульфидные руды	Медь, никель	Ca, S, Pt, V, Ru, Os, Ir, Au, Ag	24

Из недр Казахстана ежегодно добывается около 1,5 млрд. т твердых полезных ископаемых, из которых не более 15% превращается в конечную продукцию. Если в черной металлургии этот показатель достигает 50%, то в цветной металлургии он не превышает 1-2%. Таким образом, основная масса горных пород Казахстана превращается в различные вторичные техногенные продукты [2].

Как известно, такие проблемы также характерны металлургии многих стран мира, где сегодня накопилось более 300 млрд. т отходов ГМК. Однако, следует отметить, что в ряде стран дальнего зарубежья в горно-металлургическом производстве значительную долю минерально-сырьевых источников составляют ТМО. Так, в США, Японии и других странах с крупными предприятиями ГМК значительное место в экономике занимает производство цветных металлов из вторичных ресурсов при их повторной переработке.

В связи с этим, в течение последних десяти лет в нашей республике группой ведущих геологов под руководством д.г.-м.н. Б.С. Ужкенова был выполнен большой комплекс работ по определению геолого-экономических характеристик и возможности практического использования вторичных материалов ГМК, названные этими авторами «техногенными минеральными образованиями « (ТМО) [1, 2].

В докладе мы постарались дополнительно оценить технологическую базу и возможности комплексного использования ТМО ГМК республики. При этом с учетом значительной доли в ГМК республики производств цветных, редких и благородных металлов, отдельные проблемы освоения ТМО обсуждены применительно и в условиях крупных предприятий цветной металлургии. Это, прежде всего, свинцово-цинковая база, медная, алюминиевая, редкометалльная и золоторудная отрасли.

В черной металлургии Казахстана также имеются нерешенные проблемы освоения ТМО при переработке железорудных, хромитовых и марганцевых месторождений.

Общий объем накопленных ТМО: по данным [1] по состоянию на 01.01.2004 года на предприятиях горнопромышленного производства Республики Казахстан накоплено свыше 17,57 млрд. т ТМО, из них:

– отвалы вскрышных и горнопроходческих работ – 14783656,7 тыс. т;
– отвалы забалансовых руд – 39584,5 тыс. т;
– хвосты обогатительных фабрик – 218553,7 тыс. т;
– металлургические шлаки – 234692,0 тыс. т.

В цветной металлургии Казахстана доля ТМО составляет: отвалы горнопромышленного производства – 72,5%; хвосты обогащения руд – 25,7%; шлаки металлургических заводов – 1,8%.

ТМО горнодобывающих предприятий. На отвалах горнопромышленного комплекса Казахстана по состоянию на 01.01.2004 года, содержится порядка 14,78 млрд. т вскрышных и рудовмещающих пород горного производства, из которых более 90% получаются при открытых разработках месторождений. Среднегодовой выход таких пород составляет около 150 млн. т [1].

Основная часть таких пород представлена силикатными составляющими, химический состав которых колеблется в довольно широких пределах, %: кремнезем –

3-85, глинозем – 0,5-35 оксид железа – 1-30, оксид кальция – 0,3-70, оксида магния – 0,2-12.

Нерудная часть ТМО горного производства в небольших количествах используется в производстве строительных материалов, дорожном строительстве и приготовлении закладочных смесей. Что же касается извлечения из них и забалансовых руд цветных и благородных металлов, здесь могут быть перспективными геотехнологические методы.

Хвосты обогатительных фабрик [1]. Основным видом ТМО на обогатительных фабриках являются хвосты процессов обогащения, содержащие значительное количество металлов и других ценных составляющих.

На территории Республики Казахстан в настоящее время функционируют 56 обогатительных предприятий цветных металлов, 14 – в золотодобывающей, 9 – обогатительных фабрик для руд черных металлов и 16 – дробильно-сортировочных комплексов [1].

На балансе цветной металлургии республики имеется 52 хвостохранилища, из которых 23 являются действующими.

Ниже представлены характеристики хвостов лишь некоторых обогатительных фабрик цветной металлургии, богатых цветными и благородными металлами.

Наличие в Казахстане известных в мире крупных преприятий по производству меди, свинца, цинка и сопутствующих им металлов делает особо актуальным рациональное использование ТМО в этих подотраслях цветной металлургии.

Крупными источниками производств тяжелых цветных металлов и особенно организаций свинцово-цинковой подотрасли с попутным извлечением благородных металлов и других компонентов являются *колчеданно-полиметаллические месторождения Рудного Алтая в Восточном Казахстане*.

Как известно, обогатительные фабрики и заводы этого региона в качестве сырьевой базы используют полиметаллические руды Риддер-Сокольного, Тишинского, Шубинского и других месторождений. Наиболее богатыми цветными и благородными металлами являются хвосты Лениногорских обогатительных фабрик в «старых» хвостохранилищах и текущего производства. Запасы этих материалов, металлов в них и содержание основных компонентов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Запасы и содержания цветных и благородных металлов в хвостах Лениногорских обогатительных фабрик [2]

Характеристики	Хвостохранилища				Отвал пиритного концентрата	Всего, тыс. т
	старое		Чашинское	Таловское		
Годы образования	1927-1946	1946-1953	1954-1977	с 1979	с 1982	
Запасы на 01.01.1996 г.						
Масса, тыс. т	2063,7	4297,4	87136,1	54564,0	152,0	148213,2
Свинец, тыс. т	11,62	8,69	113,3	31,7	0,85	166,16
Цинк, тыс. т	28,50	31,28	313,7	84,5	2,58	460,56
Медь, тыс. т	2,63	3,48	34,9	15,9	0,76	57,67
Золото, кг	6378,0	317,1	54024,0	22713,0	1504,0	84936,1 кг
Серебро, т	43,3	72,2	436,7	181,7	12,6	746,5 т
Химический состав, %						

Pb	0,53	0,2	0,13	0,062	0,56	
Zn	1,3	0,72	0,72	0,15	1,7	
Cu	0,12	0,08	0,08	0,03	0,5	
Au, г/т	2,91	0,73	0,59	0,43	9,9	
Ag, г/т	19,77	10,59	4,78	3,46	83,0	
S	1,91	1,47	-	-	40,6-42,6	
Fe	2,0	1,72	0,75	-	34,2-36,0	
As	0,008	н.о.	0,03	-	0,06-0,14	
SiO_2	74,5	73,1	5,24	81,2	12,7-20,2	
Al_2O_3	2,12	6,0	77,8	3,8	2,55-4,0	
CaO	1,76	1,4	-	2,39	1,4-34	
MgO	1,8	1,5	-	1,9	-	

Из этих данных видно, что в 143,21 млн. т хвостов содержится, тыс. т: Pb – 116,16; Zn – 460,56; Cu – 57,67; Au – 84,93 т; Ag – 746,5 т. Однако, исходя из данных по содержаниям цветных и благородных металлов в хвостах, можно выбрать для первоочередной переработки более богатые золотом и серебром хвосты из «старых» хвостохранилищ, содержащие 2,91 г/т Au и 19,47 г/т Ag.

Как известно из мировой практики для извлечения золота из хвостов обогатительных фабрик используются довольно сложные и малопроизводительные технологические процессы, экономическая целесообразность которых определяется лишь извлечением золота [3]. Так, на заводах Форрест Хилл (Канада), Ист-Рэнд, Краун-Майнз (ЮАР), Мавритании и Узбекистана, извлечение золота из хвостов и старых отвалов организовано на базе сложных и капиталоемких технологий и металлургического оборудования [4-9]. Однако на всех вышеперечисленных золотоизвлекательных предприятиях извлекают лишь часть золота и во вновь образующихся хвостах и кеках остаются все остальные металлы.

На основании детального анализа, а также с учетом проведенных укрупненных и полупромышленных испытаний по переработке упорных и двойной упорности коренных руд золота на золотосодержащие штейны, для извлечения золота, серебра и других цветных металлов из хвостов Лениногорских (в настоящее время Риддерских) обогатительных фабрик нами предлагается разработанная новая безотходная технология сократительной пирометаллургической селекции (СПС-процесс) [10, 11].

При этом в условиях Риддерских обогатительных фабрик можно организовать металлургический цех с электротермическими установками мощностью порядка 5-6 МВт для плавки на начальном этапе шихты на основе вышеуказанных хвостов «старых» отвалов с подшихтовкой богатых золотом (9,9 г/т) лежалых пиритных концентратов и известняка. Расчеты показывают, что в случае переработки СПС-процессом в течение года 100,0 тыс. т хвостов «старых» отвалов и 50 тыс. т золотосодержащих пиритных концентратов, находящихся на одной промышленной площадке, можно получить:

– в золотосодержащем штейне: 741,95 кг золота, 1,9 т серебра, 33,3 т меди;

– в пылях и возгонах: 769,5 т свинца, 1995 т цинка.

При этом полученные продукты могут быть переработаны на действующих предприятиях ТОО «Казцинк» с извлечением металлов без дополнительных затрат:

– золотосодержащие штейны в конвертерах медного завода в г. Усть-Каменогорска;

– свинцово-цинковые возгоны на Риддерском цинковом заводе.

Полученные из хвостов по такой схеме благородные и цветные металлы будут иметь сравнительно низкую себестоимость, чем из первичных руд за счет исключения дорогостоящих процессов их добычи, дробления, измельчения и процессов обогащения.

В целом, большое количество хвостов обогащения и другие вторичные продукты ТМО имеются на предприятиях медной, алюминиевой, титано-магниевой, редкометалльной и золотодобывающей подотраслях цветной металлургии Казахстана.

Особенно перспективными для извлечения благородных и некоторых цветных металлов могут быть хвосты процессов обогащения коренных руд золота и хвосты цианирования золотосодержащих огарков, богатых перечисленными выше металлами. Это, прежде всего, характерно упорным и двойной упорности коренным рудам золота, когда при цианировании огарков после окислительного обжига таких руд остаточное содержание золота в хвостах выщелачивания доходит до 8-30 г/т [3].

Организация промышленного использования этих материалов на базе современных и эффективных технологий позволит существенно увеличить производство цветных металлов и улучшить экологическую обстановку в районах действий крупных горно-металлургических комплексов.

Одним из перспективных материалов обогатительного производства в республике являются хвосты обогащения железных, хромитовых и марганцевых руд в черной металлургии, выход которых составляет обычно 60-70% [1]. При этом, если выход хвостов сухой магнитной сепарации составляет 14% и эти материалы направляются на строительство дорог, то 47% хвостов мокрой магнитной сепарации являются богатыми ТМО, содержащими свыше 37,1 млн. т железа, 54,7 тыс. т цинка, 161,6 тыс. т меди, а также кобальт, никель, титан и ванадий.

Известен опыт работы опытно-промышленного цеха ОАО «Соколовско-Сарбайского горно-обогатительного производственного объединения» по комплексной переработке хвостов мокрой магнитной сепарации железных руд с получением железного концентрата, серной кислоты, кобальтовой и никелевой лигатуры, остро востребованной на заводах бывшего Союза [1].

Техногенные минеральные образования металлургического производства [1]. Главным вторичным продуктом производств цветных и черных металлов являются шлаки, содержащие недоизвлеченные металлы, сопутствующие ценные элементы и являющиеся хорошим и подготовленным материалом для производства строительных материалов, каменно-литых изделий и другой продукции.

В Казахстане шлаки цветной металлургии образуются при производстве меди, свинца, цинка, олова и других цветных металлов. В настоящее время количество накопленных шлаков цветных металлов составляет 227597 тыс. т на площади 1000 га.

Большое значение в организации комплексного использования шлаков цветной металлургии имеет то, что во многих случаях их ценность значительно выше ценности первичных руд. Так, в шлаках восточно-казахстанских предприятий содержание металлов в 2-3 раза превышает содержание их в руде (0,6-0,7%).

Как известно, в настоящее время на заводах тяжелых цветных металлов ряда стран дальнего зарубежья и СНГ в промышленном масштабе используются отдельные технологии переработки шлаков текущих производств и старых отвалов пирометаллургическими, обогатительными и другими методами. Опытно-промышленные испытания прошли перспективные процессы обеднения жидких

шлаков медных и свинцовых заводов, разработанные учеными России и Казахстана. Поэтому путем активного внедрения этих технологий в принципе можно решить проблему обеднения шлаков цветной металлургии.

Крупным поставщиком техногенного сырья и в целом ТМО является черная металлургия республики, на металлургических заводах которой ежегодно выделяется около 50 млн. т шлаков металлургических и ферросплавных производств. В перспективе выход таких ТМО и других вторичных продуктов в черной металлургии республики будет расти. Как известно, запасы железных руд в недрах Казахстана составляют 8627 млн. т по категории $A+B+C_1$ и 7710,4 млн. т категории C_1, что больше, чем в странах Западной Европы вместе взятых и в 1,5 раза больше, чем в США [2].

Что же касается использования шлаков и других вторичных продуктов черной металлургии, здесь необходимо в нашей республике как можно полнее использовать внедренные в производство России новые технологии уральских ученых и металлургов по массовой комплексной переработке всех видов отходов от производства черных металлов [12, 13]. При этом успешное решение проблем практического использования, в первую очередь, шлаков доменного, сталеплавильного и ферросплавного производств может служить для создания безотходных металлургических заводов.

В целом, решение проблем промышленного использования техногенных минеральных образований горно-металлургического комплекса для Казахстана является одной из первоочередных проблем этой отрасли. К сожалению, в настоящее время при годовом выходе вторичных техногенных минеральных образований горно-металлургического комплекса республики в один млрд. т степень их практического использования не превышает 6-7% [1]. Как известно, данная проблема особенно актуальна также и для России.

В этой связи было бы целесообразным объединение усилий ученых и металлургов России и Казахстана путем создания и реализации совместных программ НИР и НИОКР и внедрения прогрессивных технологий переработки техногенных продуктов черной и цветной металлургии на родственных предприятиях горно-металлургического комплекса двух стран.

Литература

1 Ужкенов Б.С., Каюпов С.К. Техногенные минеральные образования предприятий горнопромышленного производства, возможности их использования и геолого-экономическая характеристика (техногенные месторождения полезных ископаемых). – Алматы, 2005. – 103 с.

2 Беспаев Х.А., Каюпов С.К., Ужкенов Б.С. и др. Техногенное минеральное сырье рудных месторождений Казахстана. Справочник. – Алматы, 2000. – 121 с.

3 Захаров Б.А., Меретуков М.А. Золото: упорные руды. – М.: Руда и металлы, 2013. – С. 434-437.

4 Criskoyvici M. //CIM Bull. – 1986. – V. 79, №395. – P. 27-33.

5 AngloGold Ashanti Ltd //Ann. Rep. 2004 /Iohannesburg, RSA, 2005. – 188p.

6 Burkin A. //Chem. Ind. (London). – 1983. - №18. – P. 690-695.

7 Зеленов В.И., Щендригин А.Н. Пути совершенствования технологии переработки золото- и серебросодержащих руд: обзорная информация. – М.: ВИЭМС, 1986. – 40 с.

8 Галич В.М. //Обогащение руд. – 1999. - №1-2,. – С. 15-18.

9 Anderson C. //Proc. 34th Ann. Hydrometallurgy CIM Meet. Ed. M. Collins, V. Papangelakis /Banff, Canada, 2004. – P. 855-886.

10 Ин. пат. 25568 РК. Способ переработки золотомышьякового сырья /Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Квятковский С.А.; опубл. 15.03.2012, Бюл. №3.

11 Ин. пат. 26083 РК. Способ переработки золото-мышьяковых концентратов, содержащих кобальт /Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Квятковский С.А., Омарова Н.С.; опубл. 15.09.2012, Бюл. №9.

12 Смирнов А.А., Леонтьев Л.И., Сорокин Ю.В. Переработка и использование техногенных отходов металлургического производства //Тр. Междунар. конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки утилизации техногенных отходов» - Техноген-2012. – Екатеринбург, 2012. – С. 15-20.

13 Панфилов М.И., Школьник Я.Ш. и др. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии. – М.: Металлургия, 1987.

О монографии Е.Б. Бекмухаметова «Цветная металлургия и горное дело дореволюционного Казахстана» и об её авторе

О древней металлургии Казахстана. Переиздание монографии известного инженера-металлурга и ученого, кандидата технических наук Бекмухаметова Еркеболата Бекмухаметовича «Цветная металлургия и горное дело дореволюционного Казахстана» было, безусловно, необходимо, так как в настоящее время она является библиографической редкостью, востребованной и необходимой для инженерно-технических работников цветной металлургии, ученых научно-исследовательских институтов и аспирантов, студентов ВУЗов горно-металлургического профиля.

Кроме того, в течение почти 20 лет совместной работы с Е.Б. Бекмухаметовым в Академии наук Казахской ССР я был хорошо знаком с автором, а также лично участвовал в презентации обсуждаемой книги. Совместно с учеными-металлургами я также принял участие в работе объединенного диссертационного совета Институтов горного дела и металлургии и обобщения, где автором была успешно защищена кандидатская диссертация на основе опубликованной монографии.

В этой связи предлагаемое ниже краткое предисловие к переизданной монографии Е.Б. Бекмухаметова является результатом моего повторного и детального изучения этого труда, а также последних достижений и находок ученых-археологов Казахстана в области исследования горно-металлургической деятельности древнего населения нашей республики в доисторические периоды.

Применение и производство тяжелых цветных и благородных металлов, добыча металлических руд и организация их переработки на древней территории Республики Казахстан имеют свою многовековую историю. По использованию и освоению первых металлургических процессов с применением местных полезных ископаемых и топливных ресурсов Казахстан входит в число немногих древних и доисторических государств мира. Так, на современных территориях Центрального, Восточного и Южного Казахстана ещё в VII-IV тысячелетиях до н.э. наши далекие предки – так называемые «чудские племена», имели объекты добычи руд и производства цветных металлов. Они использовали самородные металлы (медь, золото), умели с помощью первых, хотя и примитивных металлургических процессов получать первичные металлы – медь, свинец, цинк, олово, золото и их сплавы.

Основные научные достижения и фундаментальные археологические находки в области горно-металлургической деятельности наших далеких предков принадлежат ученым-геологам и археологам Академии наук Казахской ССР, ныне Национальной Академии наук Республики Казахстан.

Крупным центром добычи руд и производства цветных металлов был Центрально-Казахстанский регион, в частности территория древнего Жезказганского района.

Первым и основательным исследователем древних горно-металлургических объектов эпохи бронзы в Центральном Казахстане был академик Каныш Имантаевич Сатпаев. На основании многочисленных находок древних металлургических печей, шлаков, каменных и бронзовых орудий труда первых металлургов вокруг месторождений в радиусе до 100 км Каныш Имантаевич фактически первым открыл крупный древний металлургический центр – городище Милекудук. Тем самым К.И. Сатпаев обосновал существование на территории древнего Жезказгана крупного

металлургического центра на всем евразийском пространстве. В связи с этим К.И. Сатпаев пишет: «В джезказганском районе много памятников, связанных с добычей и плавкой медных руд в медно-бронзовый период развития человечества. Наиболее выразителен в этом отношении сам Жезказган, где окисленные медные руды добывались в огромных размерах» [1]. В этот период по данным английских геологов только на отдельных выработках жезказганского района было добыто более одного миллиона тонн окисленной богатой медной руды, содержащей свыше 5% меди.

Первооткрывателем многих объектов древней металлургии на территории Центрального Казахстана, основателем казахстанской научной школы и первым научным руководителем Центрально-Казахстанской археологической научной экспедиции АН Казахской ССР был академик Алкей Хакенович Маргулан [2].

Наиболее подробные сведения с анализом горно-металлургической деятельности древних поселений Центрального Казахстана в II-I тысячелетиях до н.э. имеются в научных трудах казахстанских ученых-археологов: М.К. Кадырбаева, Ж. Курманкулова, Э.Ф. Кузнецовой и Т.М. Тепловодской, изданных в 1992-1994 годах в г. Алматы издательством Академии наук Казахской ССР «Ғылым» [3, 4]. По данным этих авторов и предложенной ими схеме, эпоха бронзы Центрального Казахстана определена двумя хронологическими периодами: ранним (XIII-IX вв. до н.э.) и поздним (XII-IX вв. до н.э.). По этой же схеме, приблизительно в VIII в. до н.э. в металлургической деятельности населения на поселениях Атасу, Мыржик и других горно-металлургических центрах Центрального Казахстана замерла жизнь, и произошли резкие изменения, вызванные сильнейшим иссушением климата и переходом населения в основном к кочевому скотоводству.

Именно по этой причине, по-видимому, в казахских степях в течение многих последующих тысячелетий прекратилась горно-металлургическая деятельность наших предков так называемого «чудского периода».

Однако в период раннего железного века на территории Центрального Казахстана производство меди исчезает не полностью, о чем свидетельствуют уникальные находки сакских бронз, медных и бронзовых изделий более позднего периода, отнесенных к Тасмолинской культуре (VII-III вв. до н.э.).

К эпохам бронзы и раннего железа относится также появление на территории юга Казахстана ювелирных изделий из золота, выполненных на высоком художественном уровне. Подлинный расцвет эта деятельность древних металлургов получает в период раннего железа, когда на территории Казахстана жили и творили племена кочевников и земледельцев – саков, усуней, сарматов, гуннов и др. народностей.

Самой знаменитой находкой этого периода (IV-III вв. до н.э.) стало знаменитое Иссыкское захоронение в 40 км восточнее Алматы и найденный при раскопках этого кургана **Золотой Человек,** который в настоящее время стал символом современного суверенного Казахстана.

Крупным центром древней горно-металлургической деятельности так называемого чудского народа и «чудских разработок» являются Рудный Алтай и регионы в пределах современного Восточного Казахстана, а также Сибири и Южного Урала России.

В исторической литературе имеются подробные сведения об остатках «чудских разработок» или можно назвать «чудской металлургии», характеризующие активную тогда горно-металлургическую деятельность некогда талантливого народа в степях Казахстана и Сибири. Имеются многочисленные примеры, когда последующие

поколения, населявшие эти территории, успешно использовали следы и объекты «чудских разработок» в поисках рудных месторождений цветных металлов в течение многих последующих столетий.

Из имеющихся источников, посвященных описанию «чудского периода» развития металлургии на территории Казахстана и Сибири, в том числе в Рудном Алтае в пределах современного Восточного Казахстана, необходимо отметить труды известного естествоиспытателя России, академика Петербургской Академии наук П.С. Палласа [5] и горного инженера Г. Спасского [6].

Основные труды этих двух ученых и естествоиспытателей России детально проанализированы Е.Б. Бекмухаметовым в своей монографии.

Посетивший в 1770 году Рудный Алтай П.С. Паллас подробно описывал древние месторождения руд в Алтайских горах следующим образом: «...где находятся бесчисленные следы старых шурфов и наружных работ неизвестных нам степных народов, которые некогда так прилежно занимались разработкой всех месторождений руд в Алтайских горах, что до настоящего времени открыто мало месторождений руд, где бы не было следов их работ. Они добывали золото и медь, которые и теперь находятся в их могилах по Иртышу».

Исследовавший многие рудные месторождения Рудного Алтая в начале XIX в. горный инженер Г. Спасский также пишет: «...на Алтае нет почти ни одного места, которое, имея рудные признаки, избежало бы внимания сих древних горнорытцев и все колыванские рудники открыты по остаткам их работ».

Таким образом, приведенные выше сведения ярко характеризуют активную горно-металлургическую деятельность некогда предприимчивых племен на территории Казахстана в доисторические периоды (медный, бронзовый и железный века).

Создание и развитие горно-металлургической отрасли дореволюционного Казахстана в период с 1814 по 1917 гг. Монография Е.Б. Бекмухаметова «Цветная металлургия и горное дело дореволюционного Казахстана» является пока единственным фундаментальным обобщением истории создания производств цветных металлов в Казахстане в период с 1814 по 1917 г., т.е. до Великой Октябрьской революции в России.

Истории становления в советское время и развитию современной цветной металлургии в Казахстане посвящена недавно опубликованная книга «История цветной металлургии Казахстана», подготовленная большой группой бывших руководителей и ИТР крупных предприятий цветной металлургии под руководством известного металлурга республики Жолдасбека Смаилова [7].

Из литературных источников, посвященных истории создания цветной металлургии Казахстана в дореволюционный период, Е.Б. Бекмухаметов справедливо выделяет монографию В.А. Пазухина (позже профессора Московского Института цветных металлов и золота им. М.И. Калинина), опубликованную в 1926 году [8].

В отличие от многих литературных источников и отдельных книг того времени, в рассматриваемой монографии Е.Б. Бекмухаметова впервые и в более полном объеме представлены описание и анализ технологий производств, сырьевых источников и даже технико-экономических показателей более двадцати металлургических заводов, работавших на базе местных богатых руд и топливных ресурсов. Наряду с этим, автор приводит сведения и личные наблюдения о формировании национального рабочего класса на предприятиях цветной металлургии того времени, описывая условия труда и быта рабочих на металлургических заводах.

Фактически описываемый период создания и становления первых производств цветных металлов с обеспечением их сырьевыми источниками берет свое начало со времени присоединения Казахстана к России.

В 1715-1722 гг. по указанию Петра I в восточные, южные, западные, северные и центральные районы Казахстана были направлены первые геологические экспедиции, позже военные экспедиции (1814-1880 гг.) для поиска рудных месторождений и местных топливных ресурсов.

Оренбургская военная экспедиция (1814-1815 гг.), западно-сибирская экспедиция (1816 г.), русские горнопромышленники, купцы С.И. Попов, Н.А. Ушаков и другие предприниматели России с Урала и Сибири активно выявляли месторождения металлов, готовились к созданию металлургических заводов. При этом многие месторождения руд цветных металлов открывались по следам древних «чудских рудокопов».

Рудоискатели во многих случаях пользовались знаниями местных старателей и знатных казахов, которые за небольшие вознаграждения сообщали о месторождениях, открытыми в степи пастухами.

В этой части монографии автор приводит сведения и анализ ведущих ученых – казахстанских геологов по вопросам геолого-поисковой деятельности горнопромышленников того времени. Так, академик АН Казахской ССР Р.А. Борукаев пишет: «По этим следам были найдены многие полезные ископаемые Алтая, Северного, Центрального и Южного Казахстана. Совсем недавно (1949 г.) по древним выработкам открыто медное месторождение Чатыркуль» [9].

Особо ценными сведениями для оценки уровня и объемов поисковых работ по выявлению месторождений горнопромышленниками являются приведенные в монографии количественные показатели со ссылкой на первоисточники.

Так, по данным автора, количество месторождений цветных металлов и каменного угля в различных районах казахской степи за 1834-1895 гг. составило всего 491 т, в том числе месторождений: полиметаллических – 207 т, медных – 127 т и каменноугольных – 127 т. С 1850-х гг. до середины 1890-х гг. на всех рудниках в казахской степи было добыто 131 703 т руд, в том числе: серебро-свинцовых – 46 546 т, медных – 85 157 т, угля – 355 482 т.

Первоначально значительная часть добытых богатых металлами руд направлялась на алтайские и уральские металлургические заводы России.

Основной объем монографии Е.Б. Бекмухаметова был посвящен созданию и развитию первых металлургических заводов по производству тяжелых цветных и благородных металлов на базе имеющихся и вновь открытых месторождений металлических руд и угля.

По данным автора, представляющим наиболее полные сведения по горно-металлургическим предприятиям того периода, до Великой Октябрьской революции на территории Казахстана были построены и работали до 22 металлургических заводов с кустарными и полукустарными плавильными агрегатами.

Первые металлургические заводы с плавильными агрегатами в казахской степи начали строить и эксплуатировать горнопромышленник России С.И. Попов и его последующие два поколения. Всего Поповы построили шесть заводов, основная характеристика которых довольно подробно рассмотрена в главе II монографии Е.Б. Бекмухаметова.

Основные показатели этих заводов, а также объемы первичного рудного и топливного сырья и полученных металлов сведены в таблицу 1.

На заводах Поповых в основном перерабатывались богатые серебро-свинцовые руды. Однако к концу 1850-х годов запасы таких руд были истощены, и поэтому заводы плавили в основном богатые окисленные медные руды, содержащие 10-30 % меди.

В целом на перечисленных выше заводах в основном осуществлялись восстановительные процессы окисленных, иногда смеси окисленных и сульфидных и богатых свинцом и медью руд с получением черновых металлов.

Отдельные операции проводились с целью очистки черновых свинца, меди и получения серебра.

В представленных сведениях о работе металлургических заводов Поповых почти отсутствуют данные по химическому составу как исходных руд, так и полученных продуктов. Нет данных о температурных режимах металлургических печей. Все это затрудняет судить о степени извлечения металлов из руд и потерях металлов со шлаками. По-видимому, в условиях работы примитивных металлургических агрегатов могло иметь место получение богатых цветными металлами шлаков.

В III главе монографии автор приводит подробные данные о создании в середине XIX в. в Центральном Казахстане крупного медного комплекса – Спасских меднорудных и металлургических предприятий. В таблице 2 приведены основные показатели и характеристики рудников и медеплавильного завода. Основными акционерами и владельцами этих предприятий были российские купцы-промышленники Ушаков и Рязанов, в собственности которых с 1847 по 1904 г. находились все Спасские предприятия.

Таблица 1 – Основные технологические показатели, сырьевые источники и объемы полученных металлов на шести металлургических заводах Поповых (за 1851, 1856 и 1859 гг.)

Наименование предприятий (заводов)	Мощность заводов (в пудах)	Способы переработки сырья и металлургические агрегаты	Характеристика исходных руд и топливных ресурсов	Характеристика и количество полученной продукции (металлов)
Благодатно-Стефановский (Кувский) свинцово-серебряно-медный завод	Ag-Pb руды – 29737 п.; оборотных мат. – 4589 п.; угольной мелочи – 4177 п.	Отражательная плавка сортированной Ag-Pb руды. Количество печей – 4.	Всего добыто: Ag-Pb окисленных руд 60100, медных 7189 т. В Ag-Pb окисленной руде, %: 18-60 Pb, 17-30 Cu.	Серебристого Pb – 23942 п.; свинца – 23917 п.; серебра – 24 п.; штейна – 2388 п.
Александровский свинцово-серебряно-медный завод	73404 п. Pb-Ag руды в год. В 1851 г. 18293 п. Ag-Pb руды.	Отражательная плавка Pb-Ag руды, содержащей 32,5-37,3% Pb; 2-3,5 золотин Ag в пуде.	За 1834-1863 гг. добыто 734043 п. Pb-Ag руды, при 73404 п. среднегодовых. Медных руд – 224135 п.	Получено в 1851 г.: Pb – 3340 п.; Ag – 8 п.
Николаевский (Богославский) медно-свинцовый завод	Годовая производительность: Ag-Pb руды – 16850 п.; Cu руды – 64282 п.	Завод имел 7 небольших отражательных печей и 2 шахтных печи, работающих на угле. Имелся агрегат по очистке газов Pb и Cu.	Полимет. руда, сод. 40-55% Pb. Руда, сод. менее 30% Pb, подвергалась ручному обогащению. Медная руда – 20% Cu.	За 1859-1877 гг. получено 152 т Pb и 768 т Cu.
Иоанно-Предтеченский (Кызылтауский) медеплавильный завод	За 1860 проплавлено 9524 медных руд с 12,5% меди. Всего шихты – 12214 п.	2 отражательных печи, печь для очистки меди, печь для рафинирования меди, печь для обжига штейна.	Медные руды с 12,5% меди. Оборотные материалы, поваренная соль, известь, железняк.	За 1859-1880 гг. выплавлено 99,4 т $Cu_{чер.}$, 1,2 т Pb, 55,8 т $Cu_{раф.}$.
Степановский (Кызыл-Эспинский) свинцово-серебряный завод	В 1900 г. проплавлено 65,5 тыс. п. шихты.	8 отражательных печей длиной 3,9 м, высотой 1,16 м, шахтные печи.	Шихта 1894 г.: 36% Pb-блеклой руды, 33% старых шлаков, 6% окисленной Pb руды, 12% железняка, 10% блейштейна.	Получено в 1900 г.: 3,1 тыс. п. Pb, 39 п. Ag.
Козьмо-Демьяновский свинцово-серебряно-медный завод	За 1893 г. проплавлено 38,9 тыс. п. шихты.	4 небольших шахтных печи и 3отражательных печи, агрегат для очистки меди и свинца.	Состав шихты шахтных печей: 26,1% окисл. руды, 16,4% сернист. руды, 9,4% извести, 33,6% оборот. шлака.	В 1893 г. получено 0,6 тыс. п. чистой меди.

Таблица 2 – Спасские меднорудные и металлургические предприятия

Наименование предприятия	Объемы производимых руд и продукции, мощность, технологические характеристики предприятий и выпускаемая продукция
Спасско-Воскресенский медный рудник	На этих рудниках за время их существования (1847-1905 гг.) было добыто 14141 т медных руд, которые перерабатывались на Спасском медеплавильном заводе. В этом районе действовали еще два небольших рудника: Владимирский (164 т) и Ильинский (2757 т), руды направлялись на Спасский медный завод.
Успенский (Нельдинский) рудник	По данным К.И. Сатпаева в древности на этом руднике добыто до 200000 т медных руд. На этом руднике Рязановыми в период с 1855 по 1903 гг. добыто 68578 т медных руд, с 1904 по 1915 гг. англо-французским акционерным обществом – 199138 т медных руд.
Джезказганский медный рудник	По данным К.И. Сатпаева в древности здесь добыто более миллиона тонн богатых окисленных медных руд. В 1814-1815 гг. добыто 107 пудов медной и 6000 пудов свинцовой руды, которые были перевезены в Россию на Миасский завод, где из них получили 7 пудов чистой меди и 2524 пудов свинца. В начале XX века Рязановы продали месторождение англо-французским капиталистам.
Карагандинские угольные копи	Карагандинский каменный уголь впервые открыт казахским пастухом Апаком Байжановым в 1833 г. В 1856 г. компания Ушакова, Рязанова и др. купила месторождение карагандинских углей. В начале 1870 г. заложены 4 небольшие шахты и 7 штолен – всего 11 выработок. С 1856 по 1919 гг. всего добыто 1117783 т угля.
Спасский медеплавильный завод	Спасский завод работал 68 лет – с 1861 по 1919 гг. (с 12-летним перерывом с 1887 по 1898 гг.). За эти годы выплавлено 40406 т меди. Строительство начало в 1857 г., освоение опытных и промышленных печей завода начато в 1860 г. К началу 1866 г. на заводе работало 6 шахтных печей и 4 раф. горна, было проплавлено 1092 т медных руд (восстановительная плавка окисленных руд), всего 1746,7 т шихты. Полученный металл содержал 99,544% меди. За первый период работы завода (1861-1886 гг.) работали 10 перечисленных выше печей, получено 14130,5 т черновой и 7307,6 т рафинированной меди. Во втором периоде (1898-1901 гг.) Рязановы приступили к восстановлению старых заводских агрегатов, было построено 6 небольших шахтных печей (сечением 0,9×2,1 и высотой 2,1 м), чертежи которых совместно с рафинировочными печами детально рассмотрены автором монографии. За 10 месяцев 1902 г. на заводе проплавлено 265872 пудов медной руды и получено 23676 пудов чистой меди. Третий период освоения завода (1904-1915 гг.) начинается со времени перехода завода в собственность англо-французского акционерного общества. Состав успенской медной руды (1903 г.), %: Cu – 15,4; SiO_2 – 56,9; $BaSO_4$ – 7,7; FeO – 4,9; S – 7,8; CaO – 0,8. Конвертирование медных штейнов шахтных печей впервые осуществлено в 1908 г., работали 3 отражательные печи для рафинирования черновой меди. Четвертый период работы и перестройка Спасского завода (1916-1919 гг.): обогащение бедных сульфидных руд с получением концентратов, переход к процессу отражательной плавки обожженных концентратов, рафинирование черновой меди.

Из данных таблицы 2 видны все этапы освоения и работы крупнейшего в те времена Спасского медеплавильного завода, технологическая схема которого в зависимости от состава перерабатываемой руды претерпевала изменения и усовершенствования по следующей общей схеме: восстановительная шахтная плавка богатых окисленных медных руд → обогащение бедных сульфидных руд → отражательная плавка обожженных медных концентратов → конвертирование медных штейнов → огневое рафинирование черновой меди в отражательных печах и горнах различных конструкций.

В целом работа данного завода послужила большой школой для создания в последующие годы крупных медеплавильных производств с формированием рабочего класса, до 70% состоящего из местных казахов. Такой же состав рабочих-шахтеров был характерен для подземных рудников того времени.

В последующих главах монографии (IV-IX) автор на основании детального анализа конкретных предприятий и личного опыта работы на металлургических заводах приводит подробные сведения о создании цветной металлургии с освоением переработки местного рудного и угольного сырья в Центральном, Восточном и Южном регионах Казахстана. Так, особо ценными являются материалы, посвященные подробному описанию и анализу истории создания и развития технологий получения меди, свинца, цинка и других металлов на следующих предприятиях:

– гидрометаллургические заводы производства меди;

– экибастузские металлургические заводы по производству цинка, свинца и опытные производства;

– Карсакпай-Джезказганское медное дело;

– создание предприятий цветной металлургии на Рудном Алтае и юге Казахстана;

– статистические данные по производительности металлургических заводов и общая схема расположения предприятий цветной металлургии на территории Центрального Казахстана.

В заключении необходимо еще раз отметить, что предлагаемое переиздание монографии Е.Б. Бекмухаметова «Цветная металлургия и горное дело дореволюционного Казахстана» остается пока единственным и наиболее полным освещением истории создания, освоения технологий и технологических показателей работы конкретных предприятий цветной металлургии того периода с подробными сведениями о месторождениях металлов и угля на территории Республики Казахстан.

Об авторе монографии. Автор монографии «Цветная металлургия и горное дело дореволюционного Казахстана», Еркеболат Бекмухаметович Бекмухаметов (1897-1981 гг.) является одним из немногих ведущих инженеров-металлургов непосредственно принимавших личное участие в создании и освоении производств цветных металлов в Центральном и Восточных районах Казахстана.

Е.Б. Бекмухаметов родился в 1897 году в Кургальджинском районе Акмолинской области. Он был участником народно-освободительного восстания 1916 года в Кургальджинской волости Акмолинского уезда.

В 1929 году Е.Б. Бекмухаметов окончил высшие кооперативные курсы в Ленинграде, а в 1936 году окончил Академию комиссариата тяжелой промышленности в г. Свердловске.

В 1930-1933 годах Е.Б. Бекмухаметов являлся партийным работником в городах Алматы, Жаркент.

В 1937 году он был назначен главным металлургом Риддерского металлургического завода, а затем был секретарем партийной организации завода.

В 1944-1945 гг. Е.Б. Бекмухаметов работал заместителем председателя Акмолинского областного исполнительного комитета.

С 1962 года до конца своей жизни Еркеболат Бекмухаметович в течение 20 лет работал ответственным сотрудником Президиума Академии наук Казахской ССР, выполняя фундаментальные исследования в области истории техники.

Рассматриваемая монография «Цветная металлургия и горное дело дореволюционного Казахстана» была результатом его многолетних исследований. В 1965 году на основе данной монографии на объединенном диссертационном совете Институтов металлургии и обогащения и горного дела он успешно и единогласно защищает кандидатскую диссертацию. Мы, научные сотрудники, были свидетелями высокой оценки диссертации Е.Б. Бекмухаметова со стороны ведущих академиков АН СССР и АН КазССР в области горного дела и металлургии. И в этом же году ВАК СССР присуждает ему ученую степень кандидата технических наук по металлургии.

Е.Б. Бекмухаметов был ученым-энциклопедистом, является автором словарей: «Арабо-персидский словарь» на казахском языке (1977 г.) и «Русско-казахский политехнический словарь» (1979 г.).

Литература

1 Сатпаев К.И. Доисторические памятники в Джезказганском районе //Народное хозяйство Казахстана. – 1941. – №1.

2 Маргулан А.Х. Джезказган – древний металлургический центр (городище Милекудук) //Археологические исследования в Казахстане. – Алма-Ата, 1973. – С. 3-42.

3 Кыдырбаев М.К., Курманкулов Ж. Культура древних скотоводов и металлургов Сары-Арки. – Алма-Ата: Ғылым, 1992. – 245 с.

4 Кузнецова Э.Ф., Тепловодская Т.М. Древняя металлургия и гончарство Центрального Казахстана. – Алматы: Ғылым, 1994. – 206 с.

5 Паллас П.С. Путешествие по разным провинциям Российской империи. – СПб, 1773. – Т. II. – С. 503.

6 Спасский Г. О чудских копях //Сибирский вестник. – 1819. – Т. IV, Ч. 7. – С. 134, 135, 138.

7 История цветной металлургии Казахстана. – Алматы: Төрт Бөрі, 2011. – 564 с.

8 Пазухин В.А. Металлургия в Киргизской степи. – М.-Л., 1926.

9 Борукаев Р.А. Ископаемые богатства Казахстана. Наука в Казахстане за 40 лет советской власти. – Алма-Ата, 1957. – С. 66.

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАВКИ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В ЖИДКОЙ ВАННЕ – ПРОЦЕСС ВАНЮКОВА И КОНВЕРТИРОВАНИЕ МЕДНЫХ ШТЕЙНОВ

ТЕХНОЛОГИЯ АВТОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПЛАВКИ КОНЦЕНТРАТОВ В ЖИДКОЙ ВАННЕ В ПЕЧИ ВАНЮКОВА

Разработка и освоение автогенных процессов в цветной металлургии Казахстана

Одним из наиболее существенных мировых достижений в области металлургии тяжелых цветных металло за последние 40-50 лет является разработка и промышленное освоение различных вариантов автогенных процессов плавки сульфидных концентратов. Под термином «автогенные процессы плавки» подразумеваются все разновидности плавки сульфидных концентратов цветных металлов (во взвешенном состоянии, в циклонных и вихревых камерах, в расплавах), идущие за счёт тепла экзотермических реакций окисления сульфидов металлов и шлакообразования.

Хотя идея переработки мелкодисперсных флотационных концентратов в распыленном или во взвешенном состоянии имеет свою историю, промышленное освоение процессов этого класса берет свое начало лишь с середины XX столетия. Так, первыми медеплавильными заводами, использовавшими принцип плавки во взвешенном состоянии, были заводы: Харьявалта (Финляндия, 1949 г.), Коппер-Клифф (Канада, 1953 г.) и Асеио (Япония, 1956 г.). Наиболее массовое строительство новых медных заводов и реконструкция существующих предприятий по автогенным технологиям приходится на 70-80-ые годы XX столетия. В этот период усилиями в основном фирмы Оутокумпу (Финляндия) в промышленном масштабе во многих странах освоены различные варианты плавки во взвешенном состоянии с использованием подогретого и обогащенного кислородом воздуха [1, 2].

Сегодня примерно на 100 действующих медеплавильных заводах мира производится более 12 млн. т черновой меди из первичного сульфидного сырья. При этом на долю автогенных процессов приходится более половины производимой меди и сохраняется тенденция дальнейшей реконструкции ряда производств по этой технологии.

В начале 60-х голов прошлого столетия крупные теоретические и технологические разработки, активные полупромышленные испытания и проектные проработки по автогенным процессам были начаты в бывшем Советском Союзе учеными многих научно-исследовательских, проектных и вузовских коллективов. При этом большой объем опытных и заводских испытаний новых автогенных технологий и агрегатов в совокупности с фундаментальными исследованиями выполнен в Казахстане учеными и инженерно-техническими работниками академических, отраслевых институтов и предприятий совместно и при активном участии многих ученых Москвы и других городов России.

Крупным результатом работ ученых, научно исследовательских институтов и ИГР заводов СССР явилось промышленное освоение автогенных процессов на Балхашском, Иртышском, Норильском, Среднеуральском, Алмалыкском

медеплавильных заводах и на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате. Особо следует отмстить переход в последние годы ряда крупных свинцовых заводов мира на автогенную кивцэтную технологию, что явилось результатом длительных полупромышленных испытаний на опытном свинцовом заводе ВНИИЦветмета и промышленного освоения кивцэтного промышленного комплекса на Иртышском медеплавильном заводе для переработки сложных по составу медно-цинковых концентратов и полупродуктов. Решающее значение для внедрения новой технологии на свинцовых заводах стран дальнего зарубежья имели создание и освоение первого в мире комплекса КИВЦЗТ-ЦС в Казахстане на УКСЦК. Сегодня процесс КИВЦЭТ-ЦС в промышленном масштабе успешно эксплуатируется на заводе Порто-Весме (Италия) и на крупном свинцовом заводе фирмы Коминко в Трейле (Британская Колумбия).

Опыт освоения большинства автогенных процессов в мировой металлургической практике показывает, что сегодня нет универсальных процессов. В отдельных случаях, особенности состава исходного сырья требуют разработки новых конструкций и схем металлургического агрегата и вносят существенные коррективы в технологию автогенных процессов.

Нередко при освоении одного варианта приходилось использовать отдельные элементы технологии и конструкции другого аналогичного способа.

Циклонные и кивцэтные процессы. Использование циклонного принципа сжигания твердого топлива для переработки мелких руд и флотационных концентратов впервые предложено учеными Института энергетики Академии наук Казахской ССР А.Б. Резниковым, А.В. Тонконогим совместно с московскими учеными Г.Ф. Кнорре и М.А. Наджаровым в 1951 г. [3].

С тех пор, вот уже в течение 50-ти лет и циклонный процесс, и агрегаты этого типа были объектами научных исследований, технологических разработок, опытных испытаний и промышленного освоения в различных отраслях промышленности [4, 7].

Полупромышленная циклонная установка (рисунок 1) производительностью 100 т/сут с плавильной камерой диаметром 1000 мм и высотой 1750 мм была испытана в 1957 г. в конвертерном отделении БМЗ. Полупромышленные испытания на данной установке проводились в течение 4-5 лет с проведением длительных балансовых плавок медной шихты БГМК. Были внесены существенные изменения в конструкцию плавильных циклонов. Освоение установки происходило в заводских условиях, с участием инженерно-технического персонала, мастеров и опытных плавильщиков медьзавода. Работа проводилась бригадой научных сотрудников институтов: КазНИИЭнергетики, ИМО, и ведущих инженеров БГМК.

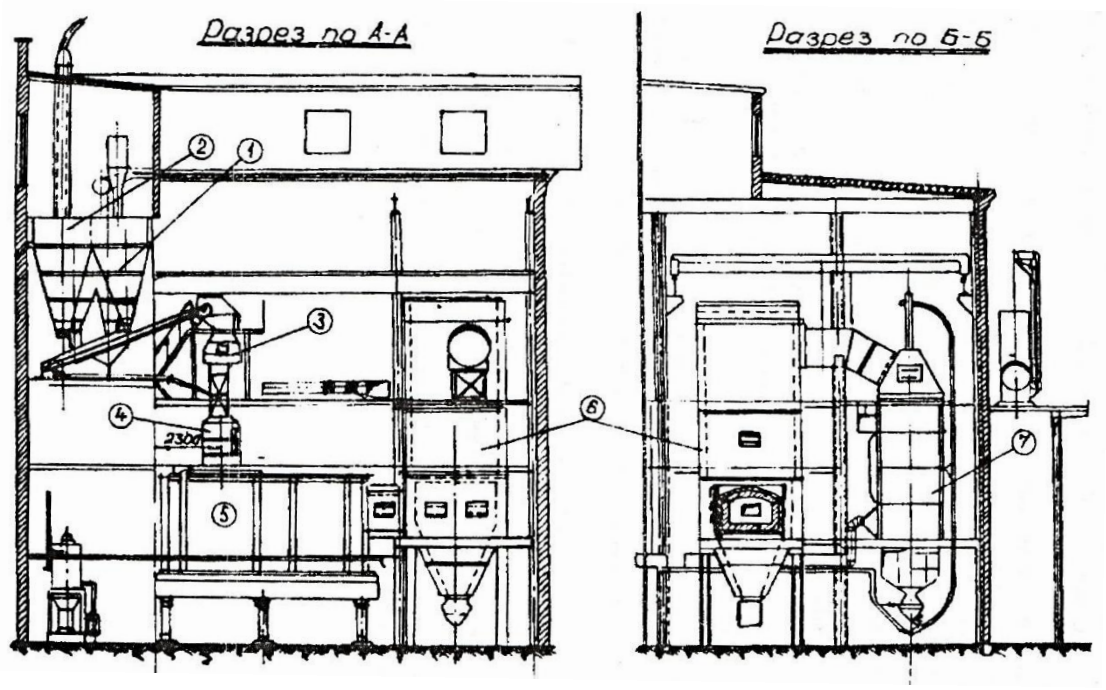


Рисунок 1 – Полупромышленная циклонная установка БГМК

По итогам полупромышленного этапа освоения процесса циклонной плавки медных концентратов, Казгипроцветметом выполнен проект двух промышленных циклонов (диаметром 1,5 м, высотой 2,25 м и суммарной производительностью 2-х циклонов 400-500 т/сут) с размещением их на своде отражательной печи БМЗ №1. На рисунке 2 показан разрез головной части отражательной печи с промышленными циклонами.

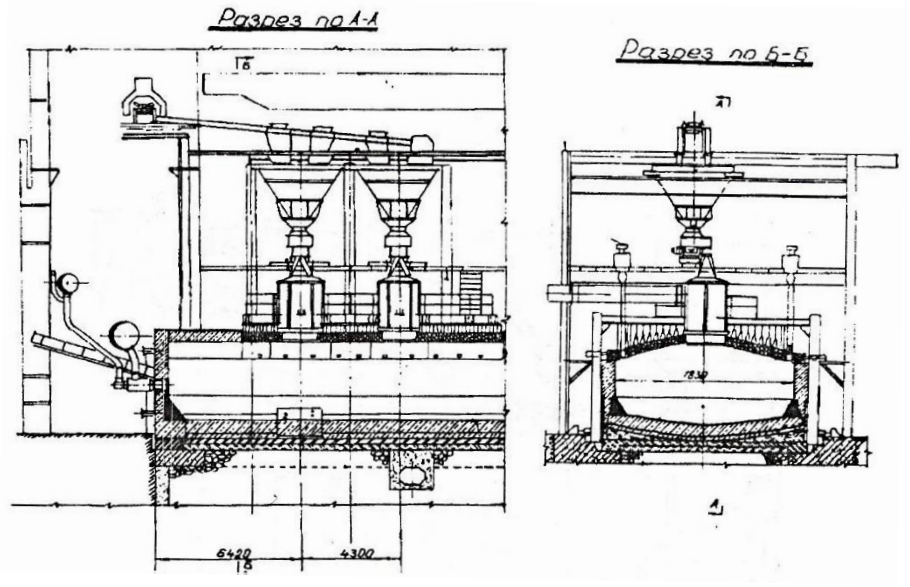


Рисунок 2 – Размещение циклонных камер на отражательной печи БГМК

Испытания циклонов в сочетании с работой отражательной печи продолжались недолго. Основной причиной остановки комплекса был повышенный износ свода печи в районе расположения циклонов и боковых стен отражательной печи из-за вращения расплава под циклонами вследствие вращающего момента газов па выходе из циклонов. Исходя из опыта работы промышленной установки, при проектировании и строительстве следующих установок под плавильным циклоном предусматривался водоохлаждаемый порог плавильной части.

Подводя итоги испытаний по циклонной плавке балхашских медных концентратов, необходимо отметить, что они были достаточны для проектирования промышленных печей Технологические показатели свидетельствовали о больших преимуществах циклонной плавки по сравнению с отражательной.

По предложению институтов ИМО АН КазССР и КазНИИЭнергетики дальнейшие испытания циклонного процесса и соответствующего агрегата были перенесены на опытный свинцовый завод (ОСЗ) ВНИИЦветмета, где в 1959 г. сооружена опытная циклонная установка производительностью по шихте 10 т/сут [5]. Работа проводилась в творческом содружестве объединенной бригадой сотрудников ВНИИЦветмета, ОСЗ, Казгинроцветмета, Института КазНИИЭнергетики, Института металлургии и обогащения и УКСЦК.

При разработке циклонного процесса использован принцип раздельного вывода расплавленных и газообразных продуктов из плавильного агрегата. Такой способ удаления расплава и отходящих газов из плавильного агрегата имел теоретическое обоснование. Дело в том, что при обычном прохождении высокотемпературных отходящих газов над расплавом в печи имели место вторичные реакции и конденсация паров летучих металлов, а содержащийся в газах свободный кислород и сернистый ангидрид приводили к повышению содержания меди и других тяжелых цветных металлов в шлаках.

К началу испытаний циклонно-электротермических установок ОСЗ ВНИИЦветмета в начале 60-х годов прошлого столетия был накоплен значительный объем физико-химических данных, характеризующих влияние состава газовой фазы на потери металлов со шлаками. Необходимо отметить, что программа систематических исследований влияния состава газовой фазы на равновесное распределение металлов была доложена в 1961 г. на научном совете АН СССР И.А. Онаевым, А.Н. Квятковским (ИМО) и поддержана академиком А.Н Вольским – председателем совета.

Результаты были детально проанализированы А.В. Ванюковым и В.Я. Зайцевым в монографии [8]. Однако разнообразие составов как шлаковых расплавов, так и газовой фазы в условиях автогенных процессов потребовали проведения новых исследований, которые закончились строительством плавильного агрегата и позволили институтам ВНИИЦвегмет, ИМиО, Гинцветмет, КазНИИЭнергетики, Казгиироцветмет разработать кислородно-взвешенно-циклонно-электротермический (КИВЦЭТ) процесс и соответствующий агрегат (рисунок 3).

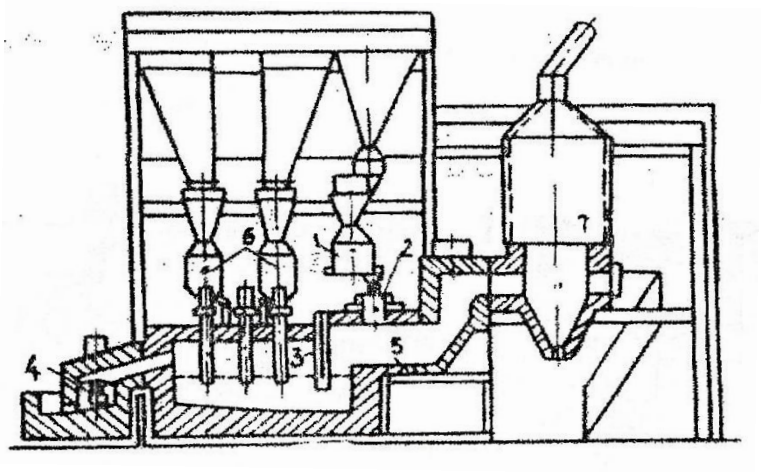


Рисунок 3 – Принципиальная схема КИВЦЭТного агрегата

КИВЦЭТ-процесс для переработки медно-цинкового сырья внедрен впервые в мире на Иртышском медеплавильном заводе в 1974 г. Кивцэтный агрегат этого завода производительностью до 500 т шихты в сутки находился в промышленной эксплуатации в течение 20 лет. На его базе были организованы производство серной кислоты и улавливание цинковых возгонов [1, 18-28].

Учеными и специалистами ВНИИЦветмета совместно с ИГР УКСЦК, Казгипроцветмета разработана и впервые внедрена в Казахстане на УКСЦК, а затем на свинцовых заводах Италии и Канады другая разновидность процесса – КИВЦЭТ-ЦС.

Промышленное освоение процесса КИВЦЭТ-ЦС на свинцовых заводах. Начиная с 1986 г. начато освоение первой в мире промышленной установки КИВЦЭГ-ЦС па Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате. Агрегат был спроектирован институтом Казгиироцветмет на основе исходных данных ВНИИЦветмета и результатов длительных полупромышленных испытаний, проведенных на опытном свинцовом заводе этого института.

Подробно работа этой промышленной установки, схема цепи аппаратов и основные технологические данные приведены в опубликованных работах ВНИИЦветмета и УКСЦК [21-28].

Плавильный агрегат КИВЦЭТ-ЦС имеет вертикальную плавильную камеру, где происходят процессы окисления шихты в токе технического кислорода.

Основными составляющими расплава являются оксиды металлов, металлический свинец и штейновая фаза. При этом, за счет несгоревших частиц кокса на поверхности жидкой ванны расплава плавильной части печи образуется углеродный слой (кокс 2-10 мм), создающий своеобразный коксовый фильтр.

Полное разделение фаз расплава по удельным весам на черновой свинец, штейн и шлак осуществляется в электротермической части печи, газовое пространство которой отделено от плавильной части водоохлаждаемой перегородкой, т.е. и в этом случае была реализована схема с раздельным выводом газообразных и расплавленных продуктов.

Основные технологические показатели процесса при промышленных балансовых испытаниях агрегата КИВЦЭТ-ЦС, проведенных ВПИИЦветметом и УКСЦК, по данным работы [22] были следующими:

– производительность по проплавленной шихте – 500 т/сут;

– содержание в шихте, %: свинца – 40, цинка до 8, меди – 3, серы – 18;

– удельный расход па тонну шихты: кислорода 170-200 нм^3/ч, электроэнергии 120-150 кВт/ч, клинкера 10-12% от массы шихты;

– содержание свинца в шлаке: при использовании коксика – 0,5-0,6%, а при использовании клинкера – 0,1-0,2%.

В целом, по данным работы [22], за 3 года промышленной эксплуатации комплекса КИВЦЭТ-ЦС на УКСЦК переработано более 300000 тонн шихты, получено 141 тыс. т серной кислоты, прямое извлечение свинца в металл составило 89-91,1%.

Одним из направлений развития кивцэт-процесса в металлургии свинца является изучение возможностей расширения спектра перерабатываемого сырья и повышение комплексности его использования.

Так, в 1987 г. по лицензии и с участием казахстанских ученых и специалистов (ВНИИЦветмет, УКСЦК) запущена в эксплуатацию кивцэтная промышленная установка производительностью до 900 г шихты в сутки на заводе «Порто-Весме», находящемся на юго-западном побережье острова Сардиния в Италии. Подробные данные по работе и о технологических показателях имеются в работах [29, 30].

Плавка во взвешенном состоянии. В Казахстане в опытных и полупромышленных масштабе» испытывались два варианта плавки сульфидных медных концентратов во взвешенном состоянии.

Первая опытная печь для плавки во взвешенном состоянии сульфидной медной шихты Балхашского медеплавильного завода построена в 1957 г. по эскизному проекту ИМиО, выполненного под руководством И.И. Пензимонжа с участием ведущих специалистов ОКБ КГМК. В 1957-1960 г., на этой опытной установке на БМЗ бригадой сотрудников ИМиО – И.И. Пензимонжем, В.Г. Щуровским, Р.А. Исаковой, А.Ю. Дадабаевым, С.М. Кожахметовым. Т.Н. Демиховой и другими сотрудниками проведены четыре этапа опытных плавок модной шихты на подогретом воздухе. Основным результатом опытных испытаний была подготовка рекомендаций по реконструкции одной из отражательных печей по способу взвешенной плавки [16]. К сожалению, этот проект не был реализован, т.к. на БГМК были начаты испытания циклонного процесса.

Крупным этапом разработки и освоения автогенного процесса в металлургии меди явилось сооружение на ОСЗ ВНИИЦветмета по проекту Гипроцветмета полупромышленной установки кислородно-факельной плавки (КФП), предложенной институтом Гинцветмет.

В это время в г. Усть-Каменогорске на ОСЗ ВНИИЦветмета работала большая бригада ученых Гинцветмета под руководством Л.М. Бочкарева и ИТР ОСЗ под руководством В.П. Куур. На основании многолетних испытаний процесса КФП на ОСЗ был выполнен проект промышленного агрегата для Алмалыкского медного завода в Узбекистане. Внедрение процесса КФП в конце 60-х годов на этом заводе позволило заменить отражательные печи и существенно повысить технологические и экологические показатели этого медного производства.

Плавка в жидкой ванне – процесс Ванюкова. Созданию способа плавки в жидкой ванне предшествовало проведение большого комплекса систематических и многолетних исследований и технологических разработок на кафедре тяжелых цветных металлов Московского института цветных металлов и золота (позже

МИСиС) лично и под научным руководством одного из выдающихся ученых в области цветной металлургии профессора Ванюкова Андрея Владимировича.

А.В. Ванюковым еще в 1949 г. был предложен новый эмульсионный процесс и получено авторское свидетельство [33, 34]. Позже, начиная с 60-70-х годов прошлого века, под его научным руководством сотрудниками кафедры тяжелых цветных металлов были проведены глубокие фундаментальные исследования в области теории пирометаллургии тяжелых металлов [35, 36].

В эти же годы советскими учеными проведены систематические исследования в области высоких температур с учетом физико-химических, технологических и аппаратурных особенностей автогенных процессов плавки сульфидных медных, медноцинковых и свинцовых концентратов [1, 37, 39, 40]. Получены новые данные в области изучения физико-химических свойств, фазовых превращений, строения шлаковых и штейновых расплавов, кинетики и механизма пироселекции сульфидного сырья и жидкофазных процессов окисления сульфидов и восстановления оксидных соединений, закономерностей разделения фаз и путей снижения потерь металлов со шлаками.

Принципиальные основы и технологические требования к автогенным процессам в расплаве, названным «плавкой в жидкой ванне (ПЖВ)», сформулированы А.В. Вапюковым и его учениками [34, 38].

Плавка сульфидных концентратов в жидкой ванне впервые в заводских условиях испытана в 1956 г. на Подольском оловянном заводе [33]. Позже была построена опытная установка ПЖВ с одной фурмой на Норильском медном заводе, на которой были проведены испытания.

В 1973 г. по исходным данным МИСиС и ИМиО в плавильном цехе Балхашского медеплавильного завода была построена опытная печь ПЖВ новой конструкции с площадью пода 5 $м^2$. На основании пяти кампаний опытных плавок медной шихты этого завода, проведенных в 1973-1979 гг. институтами МИСиС и ИМиО, выданы исходные данные для проектирования и строительства на фундаменте одной из отражательных печей БГМК опытно-промышленного комплекса ПЖВ процесса Ванюкова. На рисунке 4 показана конструкция опытной печи ПЖВ на БГМК после реконструкции, а в таблице приведены ее основные технологические показатели, полученные при непрерывной работе в течение 23 суток, которые легли в основу исходных данных для проектирования промышленной установки ПЖВ на БГМК.

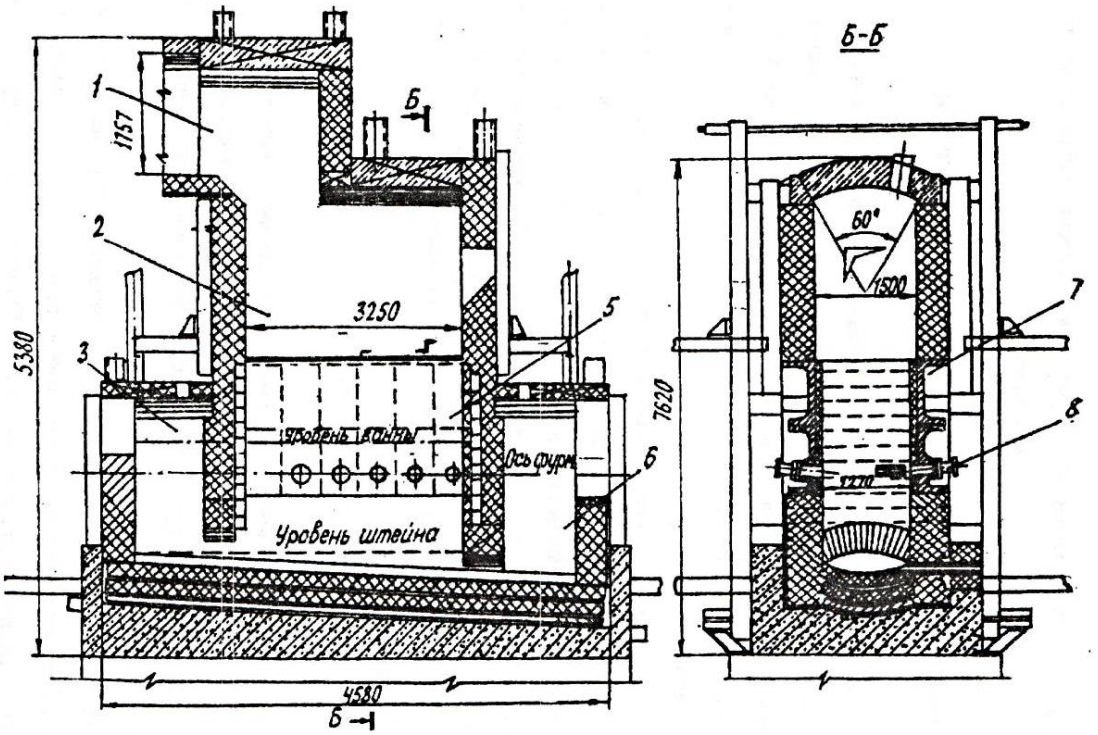


Рисунок 4 – Конструкция опытной печи ПЖВ на БГМК после реконструкции

Сегодня в цветной металлургии России и Казахстана успешно работают 5 промышленных комплексов ПЖВ. На технологии и конструкции агрегатов ПЖВ получены авторские свидетельства СССР, которые запатентованы в десяти ведущих странах мира с развитой цветной металлургией [42, 43]. Некоторые показатели плавки медных концентратов и ПЖВ приведены в таблице.

Основные технологические показатели плавки медных концентратов в жидкой ванне в условиях длительной работы печи

Технологические показатели	Ед. изм.	Величина показателей
Время непрерывной работы	сут.	23,5
Проплавлено шихты	т	7400
Расход угля	% от шихты	5
Удельная производительность по шихте	т/м^2 сут.	65,6
Расход кислорода	нм^3/т шихты	180-280
Содержание кислорода в дутье	%	40-90
Содержание меди в штейне	%	40-74
Среднее содержание меди в шлаках	%	0,7
Извлечение меди в штейн	%	97,0
Извлечение серы в газы	%	60-75
Содержание сернистого ангидрида в газах	%	15-27
Пылевынос от веса шихты	%	0,7-1,5

После завершения опытных испытаний на БГМК на Норильском горно-металлургическом комбинате по исходным данным МИСиС построена первая опытно-промышленная печь ПЖВ с площадью ванны в области фурм 23 м^2.

На основании положительных результатов опытно-промышленных испытаний на этом агрегате, выполненных под руководством А.В. Ванюкова, В.П. Быстрова при участии большой группы ученых МИСиС совместно с ИГР НГМК, комплекс ПВЖ-20 в 1982 г. был принят для промышленной эксплуатации.

Опыт освоения агрегата ПВЖ-20 на НГМК сыграл свою большую роль при внедрения процесса Ванюкова в Казахстане.

Освоение двух промышленных комплексов ПЖВ в 1985-1987 гг. позволило Балхашскому медеплавильному заводу обеспечить достижение проектной мощности по черновой меди при переработке бедного по меди сырья и показать принципиальные преимущества процесса Ванюкова перед другими вариантами автогенных технологий в металлургии меди. Об этом же свидетельствует нормальная работа комплекса ПЖВ на БГМК при переработке сегодня медно-цинкового сырья Восточного Казахстана. На этом заводе начато строительство второго агрегата Ванюкова.

Начиная с этапов проектирования промышленных агрегатов ПЖВ и опытно-промышленного освоения двух комплексов ПЖВ на БГМК, наряду с учеными МИСиС и ИМиО, активное участие принимают видные ученые ГИНЦВЕТМЕТа (В.В. Мечев, А.В. Тарасов и др.), ГИПРОЦВЕТМЕТа (А.М. Птицын и др.) и ряда других институтов и организаций СССР.

В настоящее время промышленные агрегаты ПЖВ и процесс Ванюкова устойчиво работают на Балхашском медеплавильном заводе в Казахстане, а так же на Норильском, Среднеуральском медных заводах в России. Данная технология имеет большие перспективы в цветной и черной металлургии. Принципиальными преимуществами процесса Ванюкова перед другими автогенными способами являются: возможность плавки сырой (8% влаги) и кусковой шихты, высокая удельная производительность, низкий пылевынос, работа агрегата в непрерывном режиме.

Процесс и печь Ванюкова имеют хорошие перспективы для создания на их базе непрерывных технологий получения черновой меди. В настоящее время в ряде институтов России и в ИМиО разработаны принципиальные схемы процесса и агрегата непрерывного способа получения черновой меди с глубоким обеднением шлаковых расплавов, при осуществлении которых будет возможным создание безотходного медного производства [39, 40].

Таким образом, на примере разработки и освоения трех принципиально различных вариантов автогенных процессов показана значительная роль ученых и инженерно-технических работников Казахстана в решении одной из актуальных задач технического прогресса в металлургии тяжелых цветных металлов.

В заключение автор выражает глубокую признательность руководству МИСиС и редколлегии издательства за предоставленную возможность принять участие в сборнике статей крупнейшего в мире металлургического института, который является родоначальником и современным центром разработки и внедрения процесса Ванюкова в цветной и черной металлургии России и стран СНГ [41].

Литература

1 А.с. СССР 106294. Циклонный способ переработки мелких руд и концентратов / А.Б. Резняков, А.В. Тонконогий, Г.Ф. Кнорре, М.А. Наджаров; опубл. 1958, Бюл. № 4.

2 Кожахметов С.М. Автогенные процессы плавки сульфидных медных и медноцинковых концентратов: автореф. … д.т.н. – М.: МИСиС, 1978.

3 Мечев В.В., Быстров В.П., Тарасов А.В. и др. Автогенные процессы в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1991. – 416 с.

4 Циклонный принцип и его применение к технологическим процессам // Труды Всесоюзной конференции по циклонным процессам. – Алма-Ата: АН КазССР, 1962. – 302 с.

5 Кунаев А.М., Кожахметов С.М., Онаев И.А., Тонконогий А.В. Циклонная плавка. – Алма-Ата: Наука, 1974 г. – 386 с.

6 Резников Л.В., Устименко Б.Н., Вышенский В.В., Курмагалиев М.Р. Теплотехнические основы циклонных топочных и технологических процессов. – Алма-Ата: Наука, 1974 г –372 с.

7 Кунаев А.М., Кожахметов О.М., Ванюков А.В. и др. Основы комплексного использования сырья цветной металлургии. – Алма-Ата: Наука Казахстана, 1982. – 391 с.

8 Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Шлаки и штейны цветной металлургии.–М.:Металлургия, 1969.

9 Онаев И.А. Исследования в области плавки медных концентратов Центрального Казахстана: дисс. … д.т.н. – Алма-Ата, 1968.

10 Квятковский А.Н., Онаев И.А. Шаукенбаева З.Т. К термодинамике медь-шлак-кислород // Известия АН Каз ССР. Серия химическая. – 1964. – № 3.

11 Квятковский А.Н., Онаев И.А., Цефт А.Л. Исследование изменения состава шлака и штейна от парциального давления сернистого ангидрида в газовой фазе // Известия АН КазССР. Серия химическая. – 1965. – № 2.

12 Шаукенбаева З.Т. Изучение влияния состава газовой фазы на распределение металлов в системах «штейн-шлак» и «медь-ишак» в условиях плавок в распыленном состоянии: дисс. … к.т.н. / Институт металлургии и обогащения АН КазССР. – Алма-Ата, 1969.

13 Онаев И.А., Кожахметов С.М. Некоторые особенности теории и перспективы применения циклонного процесса в цветной металлургии // Сб. «Энерготехнологические циклонные комбинированные и комплексные процессы». – М., 1972. – С. 67-75.

14 Кожахметов С.М., Шаукенбаева З.Т., Квятковский А.Н. К термодинамике системы «медь-шлак-газовая фаза» // Новые процессы в цветной металлургии: сб. тр. ИМиО АН КазССР. – Алма-Ата, 1977.

15 Кожахметов С.М., Квятковский А.Н., Ситько Е.А. Роль окиси кальция в равновесном распределении меди в системе «медь-шлак-кислород» // Вестник АН КазССР. – 1977. – № 12. – С. 46-52.

16 Пензимонж И.И., Щуровский В.Г., Кожахметов С.М. Испытание нового варианта плавки медных концентратов во взвешенном состоянии // Цветные металлы. – 1961. – №6. – С. 39-44.

17 А. с. СССР 2496. Агрегат для плавки мелкозернистых полиметаллических материалов: опубл. 09.12.1967.

18 Костин В.Н., Сычев А.П., Чередник И.М. Кивцгаый способ переработки сульфидных концентратов цветных металлов // Цветные металлы. – 1974. – №5. – С. 17-19.

19 Кунаев А.М., Кожахметов С.М., Гецкин Л.С., Чередник И.М., Вылегжанин В.В., Омаров С.И. Рациональные способы переработки медно-цинковых руд Казахстана и перспективы автогенной кивцэтной технологии // Вестник АН КазССР. – 1976. – №4. – С. 21-30.

20 Омаров С.И. Исследование и промышленное внедрение кивцэтной плавки медно цинковых концентратов: автореф. дисс. … к.т.н. – Алма-Ата, 1975.

21 Поляков И.П., Омаров С.И. Перспективы внедрения автогенных процессов в металлургии тяжелых цветных металлов // Цветные металлы. – 1981. – №12 – С. 8-9, 25-26.

22 Сычев Л.П.. Поляков И.П., Санников Ю.И., Гринин Ю.А. Автогенный способ производства свинца в агрегате КИВЦЭТ-ЦС // Цветные металлы. – 1990. – №12. – С. 30-36.

23 Поляков И.П., Ушаков Н.Н., Гринин Ю.А. Оспанов Н.М. Разработка и развитие автогенных процессов в производстве тяжелых цветных металлов. – Усть-Каменогорск: ВНИИЦветмет, 2000. – С. 177-183.

24 Абдиев Г.Т., Клюев Г.В., Касенов М.З. Использование клинкера в качестве восстановителя в кивцэтной технологии // Кивцэт-процесс. Настоящее и будущее автогенных технологий: докл. междунар. сем. – Усть-Каменогорск, 2000. – С. 113-116.

25 Лямина М.А., Ушаков П.П. Анализ различных аспектов проблемы пылевыноса при кивцэтной плавке свинецсодержащего сырья // Кивцэт процесс. Настоящее и будущее автогенных технологий: докл. междунар. сем. – Усть-Каменогорск, 2000. – С. 117-132.

26 Лямина М.А., Ушаков Н.Н. Некоторые вопросы переработки свинцового сырья с повышенным содержанием благородных металлов в кивцэтном агрегате // Кивцэт- процесс. Настоящее и будущее автогенных технологий: докл. междунар. сем. – Усть-Каменогорск, 2000. С. 132-135.

27 Шумский В.А., Лямина М.А. Влияние качества свинец содержащего сырья на работу восстановительных реакторов в процессах КИВЦЭТ и QSL (модельный анализ) // Кивцэт-процесс. Настоящее и будущее автогенных технологий: докл. междунар. сем. – Усть-Каменогорск, 2000. – С. 95-112.

28 Ушаков Н.Н., Касенов М.З., Гринин Ю.А., Поляков И.Т., Оспанов Н.М. Практика переработки золотосодержащих руд и концентратов технологией КИВЦЭТ-ЦС // Кивцэт-процесс. Настоящее и будущее автогенных технологий: докл. междунар. сем. – Усть-Каменогорск, 2000. – С. 86-94.

29 Дарио Санно, Данило Лонгу. КИВЦЭТ установка в Порто-Весме // Кивцэт процесс. Настоящее и будущее автогенных технологий: докл. междунар. сем. – Усть-Каменогорск, 2000. – С. 68-85.

30 Сычев А.П., Поляков И.П., Гринин Ю.А. Получение свинца методом КИВЦЭТ-ЦС на заводе Порто-Весме //Цветные металлы. – 1990. – № 5. – С. 29-32.

31 Гусен Д.В., Мартин М.Т. Применение технологии КИВЦЭТ-процесса в Коминко // КИВЦЭТ-процесс. Настоящее и будущее автогенных технологий: докл. междунар. сем. – Усть-Каменогорск, 2000. – С. 39-37.

32 Парецкий В.М., Тарасов А.В., Нус Г.С. Тенденции развития автогенной плавки сульфидного сырья с использованием кислородно-факельного процесса // КИВЦЭТ-процесс. Настоящее и будущее автогенных технологий: докл. междунар. сем. – Усть-Каменогорск, 2000. – С. 21-38.

33 А. с. СССР. Способ переработки сульфидных медных и медно-никелевых руд и концентратов / А.В. Ванюков; опубл. 1964, Бюл. № 21.

34 Ванюков А.В., Быстров В.П., Васкевич А.Д. и др. Плавка в жидкой ванне. – М.: Металлургиздат, 1988. – 208 с.

35 Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1969. – 425 с.

36 Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1973. – 504 с.

37 Вайсбурд С.К. Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов. – М.: Металлургия, 1996. – 304 с.

38 Ванюков А.В. Комплексная переработка медного и медно-никелевого сырья. – Алма-Ата: Наука, 1979.

39 Кожахметов С.М., Квятковский А.Н., Жалелев Р.З., Квятковский С.А. Теоретические основы непрерывных процессов получения черновой меди // Состояние и перспективы научного сотрудничества Казахстана и Израиля: тр. науч.-практ. конф. – Алматы, 2000.

40 Положительное решение на выдаче предварительного патента по заявке №2002/0128.1 от 25.04.2002. Способ переработки медных и медно-цинковых концентратов / С.А. Квятковский, Э.Б. Кенжалиев, С.М. Кожахметов и др.: заявл. 08.02.2002.

41 Усачев А.Б. Разработка теоретических и технологических основ производства чугуна процессом жидкофазного восстановления железа РОМЕЛТ.

42 А.с. СССР. Печь для непрерывной плавки сульфидных материалов в жидкой ванне / А.В. Ванюков, А.М. Кунаев, С.Т. Такежанов, В.П. Быстров, С.М. Кожахметов и др.; опубл. 1975. Бюл. № 22.

43 А. с. СССР 902471. Способ непрерывной плавки сульфидных материалов / А.В. Ванюков, В.П. Быстров, В.Я. Зайцев, С.М. Кожахметов и др.; опубл. 1981.

Роль инженерно-технических работников БГМК и Балхашского медеплавильного завода в освоении автогенных процессов в цветной металлургии Казахстана

Одним из наиболее существенных достижений в области технического прогресса в металлургии тяжелых цветных металлов за последние 40-50 лет является разработка и промышленное освоение различных вариантов автогенных процессов плавки сульфидных концентратов. Под термином «автогенные процессы плавки» здесь и далее подразумеваются все разновидности плавки сульфидных концентратов цветных металлов (во взвешенном состоянии, в циклонных и вихревых камерах, в расплавах), наиболее общим характерным признаком которых является максимальное использование собственных энергетических ресурсов сульфидного сырья за счет тепла экзотермических реакций окисления сульфидов металлов и шлакообразования.

В начале 60-х годов прошлого столетия крупные теоретические и технологические разработки, активные полупромышленные испытания и проектные проработки по автогенным процессам были начаты в бывшем Советском Союзе учеными многих научно-исследовательских и вузовских коллективов. При этом основной объем опытных и заводских испытаний новых автогенных технологий и агрегатов в совокупности с фундаментальными исследованиями был выполнен в Казахстане учеными и инженерно-техническими работниками академических, отраслевых институтов и предприятий Республики в тесном творческом сотрудничестве со многими учеными Москвы и других городов России.

Ниже на трех конкретных примерах и преимущественно в тезисном изложении будут показаны основные этапы разработки испытаний и освоения трех принципиально отличных вариантов автогенных процессов на Балхашском медеплавильном заводе.

Испытание нового варианта плавки медных концентратов во взвешенном состоянии. С 1955 г. в Институте металлургии и обогащения АН КазССР были начаты исследования по изысканию путей усовершенствования интенсификации плавки сульфидных медных концентратов. Одним из направлений и следований явилась плавка во взвешенном состоянии.

В результате изучения известных из литературы методов плавки во взвешенном состоянии, вдувания шихты в печь и исследований на гидро- и пылевоздушных моделях различных принципов был разработан новый вариант взвешенной плавки и построена десятитонная опытная печь.

Первые испытания опытной печи, проводившиеся в 1956 г., показали, что разработанный вариант плавки подтверждает уже известные преимущества плавки концентратов во взвешенном состоянии перед отражательной плавкой (повышение удельной производительности в 2-3 раза, возможность регулирования степени десульфуризации, высокая концентрация сернистого ангидрида в газах, значительное снижение расхода топлива и др.).

Если в 1956 г. плавки в основном производились на подогретом воздухе и на воздухе, обогащенном кислородом, то в 1958 г. они проводились на обычном воздухе, а к концентрату добавлялась угольная пыль.

Плавка концентратов во взвешенном состоянии без подогрева воздуха с подшихтовкой к концентрату угольной пыли тогда рассматривалось как первый, легко и быстро осуществимый этап реконструкции отражательных печей, так как высокотемпературный (500-600 °С) подогрев воздуха отходящими газами, а также получение в достаточном количестве дешевого кислорода требовали времени и значительных капитальных затрат.

Разработка процесса конструкции тем взвешенной плавки и все этапы заводских испытаний на Балхашском медеплавильном заводе проводились по инициативе и под личным руководством известного инженера-металлурга в области пирометаллургии меди, более десяти лет проработавшего в металлургическом цехе БМЗ, а в 50-ые годы ученого-металлурга, старшего научного сотрудника, позже заведующего лабораторией плавки в распыленном состоянии Института металлургии и обогащения АН КазССР, кандидата технических наук, моего первого учителя и научного руководителя кандидатской диссертации Ивана Ивановича Пензимонжа.

Заводские испытания взвешенной плавки на БМЗ проводились под его руководством бригадой:

– от ИМиО АН КазССР: В.Г. Щуровский, Р.А. Исакова, А.Ю. Дадабаев, Т.В. Делизова, Ю. Воронцов, С.М. Кожахметов;

– от БМЗ: Ю.К. Победоносцев, В.Б. Мейерович, Е.А. Якушев, И.К. Митрин, М.Г. Ревазашвили и многие сменные мастера и плавильщики.

Циклонные и кивцэтные процессы. Использование циклонного принципа сжигания твердого топлива для переработки мелких руд и флотационных концентратов впервые было предложено учеными института энергетики Академии наук Казахской ССР А.Б. Резняковым, А.В. Тонконогим совместно с московскими учеными в 1951 году.

С тех пор, вот уже в течение пятидесяти лет и циклонный процесс, и агрегаты этого типа неоднократно были объектами научных исследований, технологических разработок, опытных испытаний и промышленного освоения в различных отраслях промышленности.

Ниже мы попытаемся на примере этапов создания и усовершенствования циклонных и комбинированных агрегатов в цветной металлургии показать творческий вклад ученых и ИТР республики в освоение кивцэтного процесса в цветной металлургии.

Первая опытная циклонная установка лабораторного масштаба была сооружена в институте энергетики АН КазССР в 1953 году. Целью ее испытаний было определение принципиальной возможности плавки балхашских медных концентратов. В 1954 году в этом же институте создается более крупный циклонный стенд, рассчитанный на переработку до 10 т/сутки медных концентратов с горизонтальной циклонной камерой диаметром 38- мм, длиной 700 мм и диаметром выходного сопла 160 мм (рис. 5). При этом горизонтальное расположение плавильного циклона было использовано, исходя из практики размещения топочных циклонных камер.

Более детальные исследования и испытания проводятся по циклонной плавке сульфидных медных концентратов Балхашского медеплавильного завода. В результате институтами энергетики и металлургии и обогащения АН КазССР выдаются исходные данные для проектирования полупромышленной установки на БГМК.

Такой проект был выполнен институтом Казгипроцветмет под руководством И.Г. Дурново, В.В. Цыганова и др. специалистов этого института, которые совместно с учеными республиканской академии наук принимают участие в опытных испытаниях в Алма-Ате и сооружении полупромышленного циклонного агрегата на медеплавильном заводе в Балхаше. С этого времени над освоением циклонного метода плавки медных концентратов уже работают творческая бригада единомышленников – ученых, проектантов и ИТР медного завода.

Полупромышленная циклонная установка БМЗ производительностью 100 т/сут. и с циклонной плавильной камерой диаметром 1000 мм и высотой 1750 мм была введена для испытаний в 1975 году в пределах конвертерного отделения. Полупромышленные испытания

на данной установке проводились в течение 4-5 лет с проведением длительных балансовых плавок медной шихты БГМК.

Главным итогом полупромышленного этапа освоения процесса циклонной плавки медных концентратов была выдача институтами энергетики, металлургии и обогащения исходных данных для проектирования промышленных циклонов. Проект двух промышленных циклонов (диаметром 1,5 м, высотой 2,25 м и суммарной производительностью двух циклонов порядка 400-500 т/сут) с размещением их на своде отражательной печи БМЗ № 1 был выполнен Казгипроцветметом.

Однако, испытания этих циклонов в сочетании с работой отражательной печи продолжились лишь в течение одного месяца. Основной причиной остановки данного комплекса был повышенный износ свода печи в районе расположения циклонов и боковых стен печи из-за вращения расплава печи под циклонами вследствие вращающегося момента газов на выходе из циклонов.

Исходя из этого опыта работы промышленной установки, при проектировании и строительстве следующих установок под плавильным циклом предусматривался водоохлаждаемый порог плавильной части.

Подводя некоторые итоги испытаний по циклонной плавке балхашских медных концентратов, необходимо отметить получение устойчивых данных, достаточных для проектирования промышленных печей.

Однако, эти установки не имели необходимых узлов для пыле- и газоочистки и других необходимых узлов для определения баланса и распределения металлов, особенно редких и рассеянных элементов шихты.

На основании этого и по предложению институтов ИМО АН КазССР и КазНИИЭнергетики было принято решение дальнейшие испытания циклонного процесса и соответствующего агрегата перенести на опытный свинцовый завод института ВНИИцветмет.

Здесь в 1959 году по исходным данным институтов КазНИИЭнергетики и ИМО на основании опыта работы циклонных установок АН КазССР, промышленных циклонов БГМК и по проекту института Казгипроцветмет была сооружена первая опытная циклонная установка, производительностью 10 т шихты в сутки и с раздельным выводом газообразных и расплавленных продуктов, что явилось прообразом будущих кивцэтных агрегатов.

Весь комплекс работ по освоению процесса циклонной плавки на БМЗ и Академии наук Казахской ССР проводился объединенной бригадой ученых двух институтов Академии наук КазССР: энергетики и металлургии и обогащения под руководством А.В. Тонконогого и И.А. Онаева. Научные исследования в области физико-химии циклонного процесса в это время возглавляли член-корреспондент АН КазССР А.Б. Резняков и академик АН КазССР А.Л. Цефт.

Работа проводилась бригадой научных сотрудников институтов: КазНИИЭнергетики, ИМО, и ведущих инженеров БГМК под непосредственным руководством А.В. Тонконогого, И.А. Онаева, Ю.К. Победоносцева, В.Б. Мейеровича с участием от АН Казахской ССР – И.П. Басиной, В.В. Вышенского, В.Ф. Кондина, М.Р. Курмангалиева, К.Г. Джунусова, Л.В. Макагонова, А.В. Ульянова (КазНИИЭнергетики), Н.И. Адсона, А.В. Головко, В.И. Крутасова, А.Ф. Курочкина, В.П. Овчаренко, П.Ф. Панфилова, Л.С. Челохсаева, А.Я. Баяхунова (Институт металлургии и обогащения), М.И. Городецкого, Е.А. Якушева, И.К. Митрина, М.Г. Ревазашвили, Е.Л. Дановской (Балхашский горно-металлургический комбинат).

Основные направления усовершенствования и повышения эффективности автогенного процесса плавки медных концентратов на ПО «Балхашцветмет»

Современная промышленность предъявляет высокие требования к технологии переработки сырья и ее аппаратурному оформлению. Автогенные процессы являются основным направлением совершенствования производства тяжелых цветных металлов, улучшают комплексность использования сырья и охрану окружающей среды. Поэтому уделяется большое внимание усовершенствованию и развитию автогенных процессов плавки сульфидного сырья. Процесс и агрегат ПВ представляют собой новую технологию и конструкцию печи для высокоэффективной плавки, протекающей автогенно, за счет использования теплотворной способности компонентов шихты.

Теоретические основы плавки сульфидного сырья в жидкой ванне разработаны в Московском институте стали и сплавов на кафедре металлургии тяжелых и цветных металлов под руководством профессора А.В. Ванюкова. Полупромышленные испытания и промышленное освоение процесса осуществлялось на Балхашском и Норильском ГМК и Рязанском заводе РОЭМЗ института Гинцветмет при его непосредственном руководстве. Процесс был предложен А.В. Ванюковым в 1949г. и в течение многих лет изучался и совершенствовался [1-6]. С 1988 года процесс плавки в жидкой ванне получил название «Процесс Ванюкова», печь для его осуществления «Печь Ванюкова» с аббревиатурой «ПВ».

В настоящее время в России, Казахстане и Китае имеются несколько агрегатов ПВ различного назначения [4].

Полупромышленные испытания ПВ впервые были проведены на БГМК в 1974 г. В проведении испытаний принимали участие сотрудники Московского института стали и сплавов, Института металлургии и обогащения АН КазССР, Минцветмета КазССР. В процессе испытаний ПВ, проведенных с 1974 по 1979 гг., были разработаны основные элементы конструкции печи и получены основные технологические характеристики плавки и выданы исходные данные институту «Гипроцветмет» для проектирования промышленных агрегатов.

Промышленное освоение процесса плавки высокожелезистых медных концентратов в жидкой ванне расплава – процесса Ванюкова (ПВ) было начато на Балхашском медеплавильном заводе в 1985-1987 гг., когда были введены в промышленную эксплуатацию комплексы ПВ-1 и ПВ-2 с участием ученых МИСиС, ИМиО и Гинцветмета. В настоящее время медеплавильный завод ПО «Балхашцветмет» полностью перевел технологию переработки медной шихты на процесс Ванюкова, что обеспечило значительное увеличение производства черновой меди из низкосортного и бедного по меди сырья.

Сегодня в России, Казахстане и Китае действуют несколько крупных комплексов ПВ, работа которых полностью подтверждает принципиальные технологические и конструктивные преимущества ПВ перед современными автогенными процессами получения меди и свинца из различных видов сырья.

Успешной эксплуатации промышленных комплексов ПВ на Балхашском медеплавильном заводе в течение последних 20 лет, наряду с высокой технологической эффективностью процесса, способствовала постоянная работа ИТР завода и ученых МИСиС и ИМиО по совершенствованию технологии и конструкции плавильных агрегатов ПВ. При этом уменьшение доли балхашских медных концентратов и

увеличение количества медно-цинковых концентратов Восточного Казахстана в шихте привели к снижению содержания меди в перерабатываемом сырье и создали ряд технологических проблем, решение которых стало возможным благодаря выполнению большого объема технологических разработок и их внедрению в практику БМЗ.

Анализ сырьевой базы цветной металлургии Республики Казахстан, особенно металлургии меди, свидетельствует о значительных изменениях в составе руд и концентратов. Одной из серьезных проблем является увеличение содержания примесей в перерабатываемом сырье − цинка, свинца, мышьяка и других компонентов, в том числе в богатых по меди высококремнистых концентратах.

Существующая технология обогащения пока не позволяет решить задачу достаточно полного отделения медной составляющей руд. Получаемые богатые по меди концентраты содержат все более значительные количества примесей. Одним из путей решения данной задачи является комплексное использование таких концентратов при их пирометаллургической переработке. Однако, применяемая технология переработки богатых по меди концентратов − электроплавка не решает проблемы комплексности использования сырья с удовлетворительным извлечением полезных компонентов кроме меди и благородных металлов.

Для моделирования химических и тепловых превращений при автогенной плавке была рассчитана шихта на основе богатого по меди концентрата с добавкой высокосернистого концентрата для поддержания теплового баланса при автогенной плавке (таблицы 1, 2). В таблице 2 приведен также требуемый состав шихты, отвечающий отработанным заранее требованиям по содержанию основных компонентов и состав смеси концентратов, составленной в пропорции 70% концентрата ЖОФ и 30% концентрата ВКМХК.

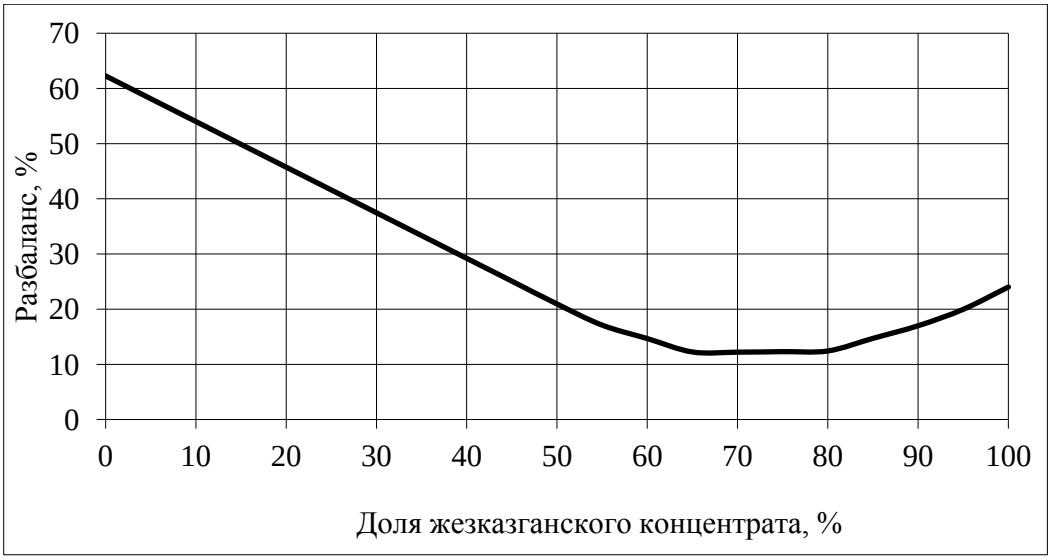
Таблица 1 − Химический состав используемых медных концентратов

Наименование	Cu, %	Fe, %	S, %	SiO_2, %	CaO, %	Pb, %	Zn, %
Жезказган	37,50	6,65	14,50	24,20	0,60	1,47	1,20
ВКМХК	15,61	24,23	39,79	7,20	0,19	2,00	2,00

Таблица 2 − Химический состав смеси концентратов

	Cu, %	Fe, %	S, %	SiO_2, %	CaO, %	Pb, %	Zn, %
Итого	23,21	18,12	31,0	13,11	0,33	1,82	1,72
Требуемый состав	25	23	31	15	2	2	2

На рисунке приведены составы расчетной смеси концентратов в наибольшей степени приближенных к требованиям по содержанию основных компонентов.



Суммарный разбаланс (сумма отклонений от требуемого состава по абсолютной величине) при шихтовании жезказганского концентрата и ВКМХК

На основании расчетов, результатов лабораторных экспериментов в различном масштабе, моделирования состава смеси концентратов показано, что при переработке автогенным способом плавки имеющегося в Казахстане сырья наиболее приемлемым следует считать состав шихты из 30% концентратов жезказганской группы месторождений 70% медных концентратов восточно-казахстанских месторождений, с учетом колебаний состава, как наиболее полно соответствующий требованиям по содержанию основных компонентов. При этом обеспечивается получение более богатых по меди штейнов, снижение доли загружаемых флюсов в шихте и объема получаемых шлаков.

Работа печей ПВ на более богатые штейны позволит снизить нагрузку на конвертерный передел. Для осуществления перехода работы печей ПВ на более богатый штейн необходимо проведение корректировки технологии плавки и состава шихты. Основным условием получения богатых по содержанию меди штейнов является увеличение удельного расхода кислорода на тонну шихты. При этом необходимо при сохранении проплава увеличивать расход кислорода на плавку, либо при постоянном расходе кислорода несколько снижать проплав. В таблице приведены основные технологические показатели при работе на штейн различного состава без изменения количества кислорода, подаваемого на плавку.

Таблица 3 – Расчетные технологические показатели работы печи ПВ при постоянном расходе кислорода на технологию 1700 $м^3$/ч, содержании в «сухой шихте» 14,5% меди и содержании SiO_2 в шлаке около 30%

Медь в штейне, %	Проплав влажной шихты, т/ч	Проплав по сухой шихте, т/ч	Уд. расход кислорода на т шихты, $м^3$/т	Доля флюсов в шихте, %	Выход черновой меди, т/сут	Темп. плавки, ^oC
43,76	94	87,9	180	12,0	290	1293
45,09	92,5	86,4	183	12,5	285	1303

48,04	89,5	83,6	190	13,0	276	1325
50,03	87,7	82,0	194	13,2	271	1339
52,00	86,0	80,4	198	13,8	266	1352
55,00	83,8	78,4	203	14,0	259	1370

Работа на штейн с повышенным содержанием меди потребует загрузки дополнительного количества кварцевого флюса для поддержания в шлаке содержания диоксида кремния не менее 30%. При этом необходимо выполнить условие поддержания автогенности процесса плавки по содержанию серы в шихте - не менее 30%. Необходимо также учитывать некоторые особенности работы на богатые штейны, связанные с их повышенной теплопроводностью и снижением растворимости в них магнетита, что приводит к возможности усиления настылеобразования. Для предотвращения этого, при работе на богатые штейны рекомендуется работать на шлаке с увеличенным содержанием диоксида кремния до 32% (что соответствует верхней границе содержания диоксида кремния по технологической инструкции) и обеспечением горячего хода печи. Для обеспечения этого, без снижения содержания серы менее 30%, желательно применять флюсы с высоким содержанием диоксида кремния (80% и более).

С помощью совместных усилий работников ПО «Балхашцветмет» и исследователей производительность ПВ возросла в 1,5-2 раза в период 1985-2008 гг. В настоящее время технология автогенной плавки, с введением в промышленную эксплуатацию новой печи ПВ-2, стала единственно используемой на ПО «Балхашцветмет» и с помощью этой технологии выпускается около половины всей меди, производимой в Казахстане. Это позволило довести выпуск катодной меди на БГМК практически до 200 тыс. тонн в год.

Основные параметры, повлиявшие на увеличение производительности печи ПВ, приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Параметры работы ПВ влияющие на повышение производительности печи ПВ

Параметры	Ед. изм.	Значения по годам				
		1990	1998	1999	2001	2004-2008
Производительность по шихте	т/ч	65	70	85	100	120
Содержание меди в штейне	%	42	45	45	48	45
Давление на фурмах	кгс/см^2	0,80	0,80	0,80	0,80	1,2
Количество фурм в работе	шт.	18	18	18	20	24
Содержание кислорода в дутье	об.%	65	70	70	85	90 и более
Кол-во дутья, подаваемого в печь	тыс. нм^3/ч	18	18	20	20	24

Увеличение производительности произошло в том числе и благодаря следующим факторам: количество рабочих фурм возросло с 18 до 22-24, был увеличен диаметр фурм на печи ПВ-2, что позволило увеличить пропускную способность фурм на 10%, содержание O_2 в дутье с 60% возросло до 90%; увеличился и объем дутья с 18 тыс. м^3/ч до 24 тыс. м^3/ч при практически неизменившихся внутренних размерах плавильной зоны печи.

Литература

1 Кунаев А.М., Кожахметов С.М., Ванюков А.В. и др. Основы комплексного использования сырья цветной металлургии. − Алматы: Казахстан, 1982. − С. 69-77.

2 Ванюков А.В., Зайцев В.Я., Цесарский В.С. Потери металлов со шлаками при автогенных плавках // Цветные металлы. − 1977. − № 3. − С. 7-10.

3 Ванюков А.В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. − Алматы: Казахстан, 1980.

4 Tarasov A.V. and Paretsky V.M. Development of Autogenous Copper Smelting Processes in Russia and CIS Countries //Cobre 2003 the 5 the International conference. − Santiago, Chile, 2003.

5 Брюквин В.А., Цыбин О.И., Звиададзе Г.Н., Рослова А.А. Исследование взаимодействия с кислородом медь-железосодержащих сульфидных расплавов тяжелых цветных металлов. – М.: Наука, 1982. – 265 с.

6 Мостович В.Я., Новиков Д.Г. Пирометаллургия меди. – М.: Металлургиздат, 1944. – 364 с.

Processing of high-silicon copper sulfide concentrates by Vanyukov smelting

Abstract. Today pyrometallurgy is the most widely applied industrial practice of copper recovery in Kazakhstan. The ores occurred in Kazakhstan may be conventionally classified in two groups by basic components in produced concentrates, i.e., Zhezkazgan ores concentrates currently processed by electric smelting methods and East Kazakhstan ores concentrates processed by autogenous smelting technique.

The first ones are differed for their increased concentrations of copper and silicon dioxide while the second ones contain relatively increased concentrations of iron and sulfur. Besides, the above-mentioned technologies are based on the use of different sub-products and fluxes without of valuable components. Autogenous smelting of balanced mixtures of both concentrates let provides a partially or totally fluxes-free processing resulting in reduced bulk slag volumes and valuable components losses.

Changing in Zhezkazgan ores compositions results in decreasing of iron concentrations and increasing of zinc, lead and arsenic sulfides concentrations in concentrates. Reduced concentrations of iron sulfides lead to shifting heat balance of autogenous smelting process that requires increased desulfuration degree which, in its turn, results in changing of slag compositions. Moreover, substantial technological difficulties in high-silicon raw materials processing are due to increased volumes of used calcic fluxes and iron-containing additions. Also, it shall be considered that Zhezkazgan concentrates contain rhenium. As autogenous smelting process runs at higher degrees of oxidation than electric smelting process increased rhenium concentrations in exhaust gases must be much higher. It requires of development of technology for rhenium recovery from lead dusts of copper production. Preliminary study data proved that the using of available ores deposits in Kazakhstan give the possibility in providing source materials for autogenous smelting with minimum fluxes consumption to producing mattes of different compositions.

Introduction. Copper industry is the Republic of Kazakhstan features two types of deposits with the ore composition differing considerably. Concentrates produced from the ore mines at Zhezkazgan group of deposits contain high copper and silica dioxide. Besides, the peculiarity of those concentrates is presence of rhenium. Concentrates produced from Eastern Kazakhstan ore contain higher sulfur and iron. Two different technologies are used for processing these concentrates. Zhezkazgan concentrates are processed in electric furnaces using calcium-containing flux. For Eastern Kazakhstan concentrates autogenous smelting in Vanyukov furnace with silica flux is used. Using flux in both technologies causes increase in feed tonnage as well as slag volume per ton of copper.

One of the ways to solve this problem could be combination of these concentrates for pyrometallurgical treatment. Besides, there is possibility to determine the optimum portions of Zhezkazgan and Eastern concentrates in the feed which will allow using minimum flux. However, the existing technology for processing of high-copper concentrates – electric smelting – cannot be used for combination of different types of concentrates since it will produce low-copper matte. The main objective of this report was to confirm the possibility of processing different types of Kazakhstan concentrates by autogenous smelting in Vanyukov furnace, select optimum portions of the concentrates in the feed and investigate complex recovery of valuable components including rhenium.

During review of studies related to processing of high-copper and high-silica concentrates a general trend of using autogenous smelting for processing of complex copper sulfide feed

was revealed. The studies were mainly focused to reduction of losses of valuable metals into the discard slag by different slag cleaning techniques as well as directly during smelting by selecting specific feed and slag composition [1-5]. Specially distinguished here are studies done by Queensland University, Australia regarding the equilibrium composition of slag systems similar in composition to the slag produced at Kazakhstan smelters [5].

Critical review of the information on processing of high-silica and high-copper concentrates and technologies for production of blister copper has revealed a range of problematic issues, specifically selection of optimum feed and slag composition. Processing of high-silica Re-containing concentrate using autogenous smelting allows 94% increase of rhenium recovery into the gas phase with totally up to 26% of rhenium in the feed distributed in the metallurgical dust.

Dry ESP dust is marketable product while other dusts are recycled being identical in composition to the feed. Dusts produced at one of Kazakhstan copper smelters containing, in average (mass %) 44.5 Pb; 11.7 S_{tot}; 6.2 Cu; 5.7 Zn; 1.2 F; 1.1 As; 0.04 Bi; 0.017 Re and 0.016 Ag are fed to a lead refinery. In our opinion it could be quite reasonable to process these dusts in-house producing rhenium and salts of lead salts as well as zinc, cadmium and copper.

In order to produce lead and zinc both pyrometallurgical and hydrometallurgical dust treatment techniques were proposed [6-10]. Pyrometallurgical processes feature a range of serious disadvantages such as generating secondary fumes, requirements for additional treatment, generating considerable volumes of gas and dust mixture requiring gas cleaning and neutralization, low rate of recovery of rare earth metals, considerable environmental costs.

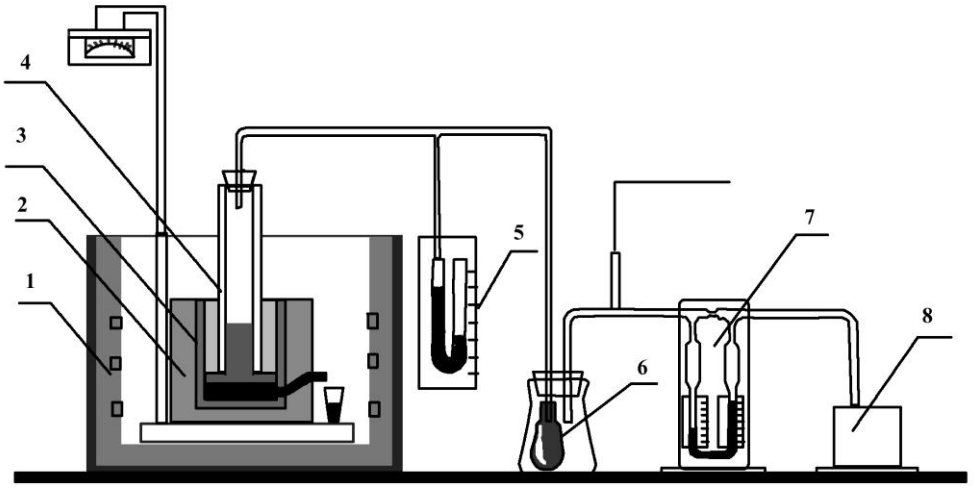
Hydrometallurgical treatment is more rational from both technological and environmental points of view. Review of scientific papers and patents on dusts break-down confirmed the solutions of mineral acids, alkalis, ammonium, iron (III) and sodium salts could be used as leaching agents [6, 11, 12].

There are some works published regarding processing of the dusts with the above composition allowing recovery of rhenium. However, there are no works available on complex dust treatment.

Thus, the main objective of this work is to select optimum composition of the feed using two types of concentrates available in Kazakhstan for autogenous smelting in Vanyukov furnace and further combined recovery of valuable components including rhenium.

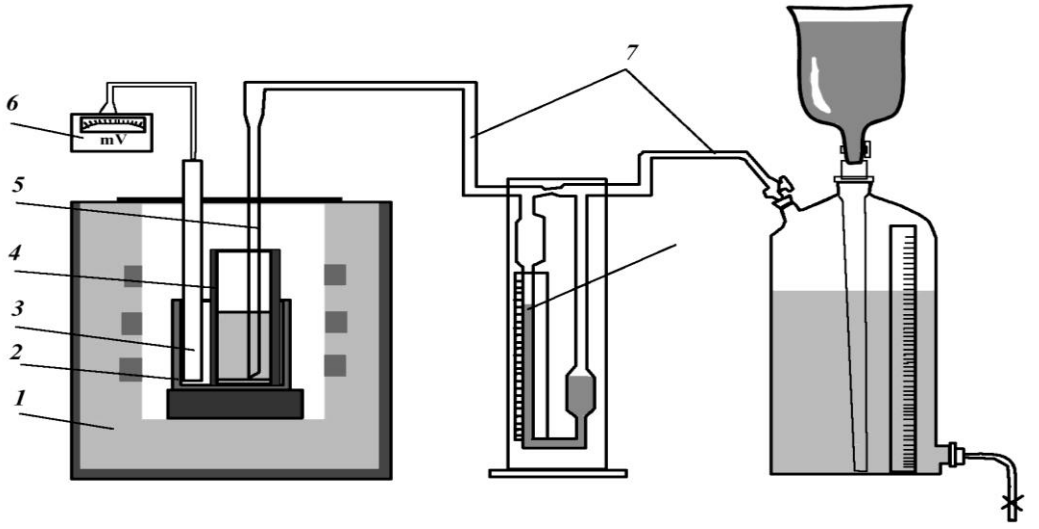
Experimental. It is quite difficult to simulate autogenous smelting in laboratory conditions. However, the chemical processes occurring during smelting with oxidation by oxygen-enriched gas mixture blown through the feed preliminarily smelted in the pot can be easily described. Study of smelting and distribution of metals during processing of different copper concentrates has been undertaken.

The trial plant is a furnace with a crucible installed within and the feed batched in 100g portions. After feed smelting the melt was blown with the ambient air allowing practically complete trapping of the off-gas and fumes (Figure 1) or with air-oxygen mixture through submerged alundum pipe using other techniques (Figure 2). The experiments carried out on this plant have ultimately confirmed the estimates on oxidative smelting concentrates mixture given below. Note that the oxygen utilization factor was not less than 90%.



1 – silit furnace; 2 – graphite unit; 3– alundum case; 4 – alundum pipe; 5 – pressure gauge; 6 – filter; 7 – rheometer; 8 – vacuum pump.

Figure 1 – Laboratory plant used for simulation of autogenous smelting / ambient air blowing



1-furnace; 2-alundum case; 3-Pt-Pt-Rh thermocouple; 4-alundum case; 5-alundum pipe; 6-millivoltmeter; 7- rubber hose; 8- rheometer; 9-gasometer.

Figure 2- Laboratory plant used for simulation of autogenous smelting / oxygen blowing

The dust was leached by stirring in temperature-controlled cell. After leaching the solid and liquid phases were separated by vacuum filtration with the cake flushed with water acidated to pH=1. Cake and filtrate were analyzed for Re, Pb, Cd, Zn, Cu, S. Grades of these elements in the middlings depending on concentration were determined using known techniques.

The phase composition of the products of trial smelting as well as elements in dust and cakes were determined using chemical and X-ray phase techniques. The X-ray patterns were produced using Dron-1 device with cobalt anode. Crystal optic analysis was done using MIN-8 microscope while optic coefficients were measured using standard set of immersion liquids.

Results and discussion. *Combined processing of Zhezkazgan and Eastern Kazakhstan concentrates*. In order to simulate chemical and heat transformations during autogenous smelting the feed parameters were calculated based on high-copper Zhezkazgan concentrate an high-sulfur East Kazakhstan concentrate produced at Copper Chemical Plant, Eastern Kazakhstan (Table 1). Extensive experience in operating Vanyukov furnaces allowed determination of the main requirements to the feed composition shown in Table 2. Besides, Table 2 shows the proportion of the concentrates in the mixture as 66.85% of Eastern Kazakhstan concentrate and 33.15% of Zhezkazgan concentrate that is the closest one to the required composition as well as deviations of main components.

Table 1 – Chemical composition of concentrates

Concentrate	Cu, %	Fe, %	S, %	SiO_2, %	CaO, %	Pb, %	Zn, %
Zhezkazgan	37.50	6.65	14.50	24.20	0.60	1.47	1.20
East Kazakhstan	15.61	24.23	39.79	7.20	0.19	2.00	2.00

Table 2 – Chemical composition of concentrate mixture (66.85% of East Kazakhstan concentrate and 33.15% of Zhezkazgan concentrate)

	Cu, %	Fe, %	S, %	SiO_2, %	CaO, %	Pb, %	Zn, %
Concentrate mixture	23.21	18.12	31.0	13.11	0.33	1.82	1.72
Required composition	25	23	31	15	2	2	2
Deviation	2.14	4.60	0.40	2.16	1.67	0.18	0.27

The deviations of estimated concentrate mixture from the required feed composition in terms of main components are shown in Figure 3 below.

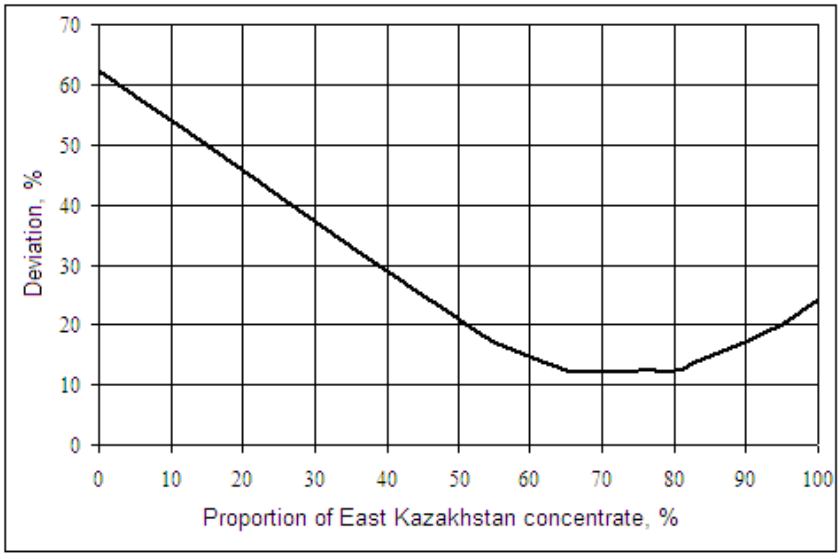


Figure 3 – Total deviation of concentrate mixture from required composition in terms of absolute value

Based on the above calculations the feed consisting of 67% of Zhezkazgan concentrate and 33% of Eastern Kazakhstan concentrate with no flux added shall be considered satisfactory since it in the best compliance with the main components grade requirements. Thus, the feed composed from these concentrates virtually will not require flux and may allow to atchieve higher grade matte and acceptable slag composition that will ensure reasonably complete separation of matte and slag and good recovery of copper and precious metals into the matte. In order to confirm this, the process parameters of smelting in Vanyukov furnace were calculated and laboratory tests were done with the products assayed.

For the purpose of modeling of chemical composition of the smelting products and average melt temperature a number of smelting tests were done and matte and slag composition was determined at different values of specific oxygen flow in the gas mixture per mass unit of the feed. In addition, the material balance of smelting in Vanyukov furnace given the throughput capacity of 100 metric tons of concentrate per hour was calculated. The results of the trials as well as material balance calculations are given in Tables 3 and 4.

Smelting temperature was 1300 ^{o}C. Approximate material balance for such smelting is given in Table 4.

The calculations of smelting at 55% Cu matte are given in Tables 5 and 6 below. Smelting temperature is 1300 ^{o}C.

Matte and slag composition for 62% Cu matte process is given in Tables 7 and 8. Smelting temperature is 1330 ^{o}C.

The results of the trial smelting and calculations confirmed possibility of smelting of the feed composed of two concentrates mentioned above in Vanyukov furnace with no flux added. The heat balance in such case will allow producing 55% to 62% Cu matte while keeping the slag composition satisfactory.

Table 3 – Matte and slag composition @ 58% Cu matte

	Cu	Fe	S	O	Zn	Pb	SiO_2	CaO	Others
Matte, %	58.08	14.64	22.55	0.90	1.13	2.38	0.23	–	–
Slag, %	0.58	29.91	0.44	9.19	2.44	0.59	31.75	0.80	24.16

Table 4 – Material balance for 58% Cu matte process

FEED	t/h	‘000 m^3/h
Concentrate	100.000	
Coal	0.500	
Oxygen	23.454	16.500
Air	2.575	2.00
Total:	**126.529**	
OUTCOME:		
Matte	36.619	
Slag	38.162	
Gas	50.529	24.373
Dust	1.219	
Total:	**126.529**	

Table 5 – Matte and slag composition at 55% Cu matte

	Cu	Fe	S	O	Zn	Pb	As	SiO_2	CaO	Others
Matte, %	55.09	16.68	22.79	1.03	1.42	2.64	0.09	0.26	–	–
Slag, %	0.55	28.20	0.51	8.60	2.42	0.53	0.18	33.02	0.83	25.17

Table 6 − Material balance for 55% Cu matte process

FEED	t/h	‘000 m^3/h
Concentrate	100.000	
Coal	0.500	
Oxygen	22.459	15.800
Air	2.575	2.000
Total:	**125.534**	
OUTCOME:		
Matte	38.645	
Slag	36,639	
Gas	49.031	23.896
Dust	1.219	
Total:	**125.534**	

Table 7 − Matte and slag composition at 62% Cu matte

	Cu	Fe	S	O	Zn	Pb	SiO_2	CaO	Others
Matte, %	62.01	11.97	22.24	0.72	0.79	2.00	0.19	–	–
Slag, %	0.62	31.78	0.36	9.82	2.36	0.67	30.42	0.77	23.11

Copper smelter dust treatment. Based on the elemental and material composition of the dust as well as on the chemical properties of lead, zinc, copper, rhenium and cadmium compounds the ways of breaking down the dusts and recovery of the above elements from solutions were outlined. Main operations are as follows:

- Dust leaching with soda solution;
- Carbonate cake leaching with nitric acid solution;
- Precipitation of lead sulfate by mixing carbonation and leaching solutions and producing tribasic lead sulfate (TBLS);
- Selective extraction of rhenium by trialkylamine (TAA) from nitrate-sulfate master solutions;
- Extraction of zinc by di-2-ethylgexylphosphoric acid;
- Precipitation of cadmium and copper carbonates mixture from raffinates by soda.

Table 8 − Material balance for 62% Cu matte process

FEED	t/h	‘000 m^3/h
Concentrate	100.000	
Coal	0.500	
Oxygen	24.690	17.370
Air	2.575	2.000
Total:	**127.765**	

OUTCOME:		
Matte	34.258	
Slag	39.891	
Gas	52.397	24.959
Dust	1.219	
Total:	**127.765**	

Each process was laboratory assayed.

The dust tested had the following composition (mass %): 39.3 Pb; 6.5 Zn; 5.5 Cu; 10.8 S_{total}; 1.05 As; 0.6 SiO_2; 0.8 Cd; 0.04 Bi; 0.02 Ag; 0.03 Re. According to the chemical and X-ray phase analyses the lead, zinc and copper are mainly represented by sulfates as well as, to different extent, by oxides, sulfide and silicates (Table 9). About 90% of sulfur (based on chemical analysis) is in sulfates while the remaining ~10% in sulfides.

Table 9 − Phase composition of lead, zinc, copper and sulfur in the dust

Grades, %	Elements				
	Pb	Zn	Cu	Cd	S
Sulfates	81.43	81.54	58.18	82.72	89.6
Oxides	6.10	6.20	27.70	5.43	−
Sulfides	5.85	10.77	12.73	11.45	10.4
Metal	6.36	−	1.82	−	−
Silicates	−	1.54	−	0.52	−

Dust leaching by soda solutions. The effect of soda consumption (100-240% from theoretically required, taking into account content of Pb, Zn, Cu and Cd sulfates), contact time (30-120 min), solid-to-liquid ratio (1:2-6) and temperature (20-70^{o}C) on behaviour of lead, zinc, copper, cadmium and rhenium was investigated at carbonation stage. The quantity of soda theoretically required to convert metal sulfates into carbonates was calculated based on the following reaction:

$MeSO_4 + Na_2CO_3 = \underline{MeCO_3} \downarrow + Na_2SO_4$.

In order to examine the effect of soda consumption on carbonation process a series of solutions was prepared containing 74, 90, 106, 134, 159, 164 and 180 g/l of soda. Test conditions were: solid-to-liquid ratio = 1:4, temperature = 50^{o}C, duration = 1 hour. The degree of carbonation of lead, copper, zinc and cadmium compounds was assessed based on content of carbonates of the above elements in the cake as well as sulfur content in the solution.

Based on the experiments and taking into account conversion of metal sulfates into carbonates and residual soda content in filtrates the optimum consumption was determine to be 140%.

Increase in solid-to-liquid ratio, as returned by the experiments, affects forming of zinc, cadmium, copper and, especially, lead carbonates and recovery of rhenium into the solution in different extent. Maximum recovery rates were achieved at solid-to-liquid ratio of 1:4.

The duration study was based on time intervals of 20, 40, 60, 90 and 120 minutes. The Zn and Cd carbonates are mainly (about 75% each) formed during the first 20 minutes of contact between dust an soda solution while the same time for copper and lead is 1 hour. Besides, during one hour more than 70% of rhenium was extracted into the solution.

The temperature varied from 20 to 70°C in 10°C intervals (solid-to-liquid ratio 1:4, soda consumption = 140%, duration = 1 hour). Temperature increase influenced positively the conversion of base metals sulfates into carbonates and, especially, extraction of rhenium into the solution. At 60°C the sulfates converted into carbonates almost completely (80% of Pb, Cd and Zn; 53.2% Cu) with 83% of rhenium extracted into the solution.

Based on the experiments the optimum conditions for conversion of lead, copper, cadmium and zinc sulfates into carbonates were determined being as follows: soda consumption = 140% (taking into account content of the metals in form of sulfates), solid-to-liquid ratio = 1:4, contact time = 60 minutes, temperature = 60°C.

Carbonate cake leaching by nitric acid solutions. The nitric acid was selected as leaching reagent due to a number of reasons. First, the lead nitrate is the most soluble among common inorganic lead salt [$Pb(NO_3)_2$ – 52.2 g vs. $PbCl_2$ – 0.67 g in 100 g of water]. Secondly, nitric acid being a strong oxidant reacts with Re, Zn, Cd and Cu sulfides and the lowest rhenium oxides (IV, VI) forming water-soluble compounds. Thus, use of nitric acid is reasonable in view of increase in metals recovery into the solution and, consequently, reduction of the volume of solution during carbonate cake leaching.

The optimum conditions for carbonate cake leaching by nitric acid solutions were determined to be as follows: nitric acid concentration = 4 mol/l, solid-to-liquid ratio = 1:4, contact time = 30 minutes, temperature = 50°C. At these conditions 97% of Zn, 82% Pb, 93% Cu and almost all remaining rhenium (20%) were extracted into the solution.

Lead sulfate production. Lead sulfate was produced by way of mixing of the solutions from dust carbonation and carbonate cake leaching processes. The effect of pH (4 to 0.8) of the solutions mixture adjusted by adding of sulfuric acid solution, temperature (20-70°C) and stirring time (20-60 minutes) on the degree of lead precipitation and salt composition was investigated.

The experiments showed almost complete (99.99%) lead precipitation despite of variations of the above factors. According to X-ray phase analysis the residues are represented only by lead sulfate. Lead sulfate can be considered as the feed for production of tribasic lead or other metal sulfate.

Production of ammonium perrhenate. After lead sulfate precipitation the solutions contain, in average, 34 g/l of nitrate ions, 48 g/l sulfate ions, 8 g/l Zn, 12 g/l Cu, 40 mg/l Re and 93 mg/l Cd.

In order to recover rhenium from these solutions solvent extraction was used. The extraction was done by 10% TAA kerosene solution with higher alcohols added. This extractant is widely used for rhenium extraction from acidic sulfate and nitrate solutions [13, 14]. The effect of organic-to-water ratio (1:5-30) and contact time (1-20 minutes) on the rhenium extraction was investigated. Using the optimum conditions determined (organic-to-water ratio = 1:20, contact time and phase sedimentation – 5 minutes) the 4-stage counterflow extraction process was simulated. The rhenium recovery rate at extraction stage made 99%. The rhenium was further re-extracted from the extract containing 790 mg/l Re by 5 mol/l ammonia water solution at organic-to-water ratio of 15:1. Ammoniac Re-containing re-extracts were evaporated to Re grade of 55 g/l followed by cooling down to 5°C. Rough ammonium perrhenate precipitated in such conditions. The rhenium recovery at re-extraction stage made 99% while rhenium recovery from the solution into rough salt was 96%. Finally, the ammonium perrhenate is produced from this salt using recrystallization [13] or electrodialysis [15] process.

Precipitation of carbonates. The raffinates produced from the rhenium extraction contain 20 g/l nitrate ions, 38 g/l sulfate ions, 8 g/l Zn, 12 g/l Cu, 0.5 mg/l Re and 93 mg/l Cd.

These raffinates were neutralized by soda solution in order to produce carbonate cake which was further added to the copper smelter feed.

Based on the obtained information the procedure sheet for complex dust processing was developed (Figure 4).

Conclusion

1. The mixture of high Si and high S concentrates can be processed by autogenous smelting with no flux added;

2. Based on the experiments the recommendations were made to Kazahmys to feed high Cu (up to 37%) concentrates to Vanyukov furnace that will allow increase in Cu grade in matte and reduction of slag per 1 metric ton of copper.

3. The dusts from copper smelter can be processed by consecutive leaching by soda and nitric acid water solutions and metals extraction from the solutions producing lead sulfate and tribasic lead sulfate (TBLS), ammonium perrhenate, zinc and copper-cadmium cake.

4. The combination of two dust treatment techniques at determined optimum conditions ensures extraction of 98% Re, 82% Pb, 92% Cu, 96% Zn and 96% Cd into the solution. The rhenium is mainly extracted into the solution at carbonation stage (~80%) while other metals are extracted during nitric acid leaching.

5. Based on the experiments the flowsheet of dust processing was proposed to produce saleable product, namely lead, rhenium salts and base metals carbonates.

References

[1] TARASOV, A.V. & PARETSKY, V.M.: Development of Autogenous Copper Smelting Processes in Russia and CIS Countries: Cobre 2003 the 5 the International conference, Santiago, Chile, 2003.

[2] BYSTROV, V. P., KOMKOV, A.A., FYODOROV, A.N. & LADYGO, E.A.: Use of Vanyukov process and furnace for comprehensive treatment of non-ferrous metal slag, various wastes and intermediate products: Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal processing: Technical and Economic Aspects, proceedings of TMS Fall 2002 Extraction and Processing Division Meeting Lulee, Sweden, 2002, vol.2, pp. 445-456.

[3] RAMACHANDRAN, V., DIAZ, C., ELTRINGHAM, T., JIANG, C.Y., LEHNER, M., MACKEY, NEWMAN, C.J. & TARASOV A.V.: Primari Copper Production- A Survey of Operating World Copper Smelters: Cobre 2003 the 5 the international conference, 2003, Santiago, Chile.

[4] DIAZ, C. & UTIGARD, M.A. Copper Smelting in the Americas – 1995-2003 Changes in a Diverse Technological landscape: Cobre 2003 the 5 the international conference, 2003, Santiago, Chile.

[5] NIKOLIC, S., HAYES, P.C. & JAK, E. Phase equilibria in ferrous calcium silicate slags. Part IV: Liquidus temperatures and solubility of copper in Cu_2O-FeO-Fe_2O_3-CaO-SiO_2 slags at 1250 ^{0}C and 1300 ^{0}C at an oxygen partial pressure of 10^{-6} atm.: Pyrometallurgical Research Centre. The School of Engineering, The University of Queensland, Brisbane, Australia, 2008.

[6] KARELOV, S.V., MAMYACHENKOV, S.V., NABOICHENKO, S.S., YAKORNOV, S.A. & USOV C.P.: Comprehensive processing of nonferrous smelter zinc- and lead-containing dusts, Institute of Non-Ferrous Metals Economy and Information Moscow, 1996. (in Russian).

*[7] KE, JIA-JAN, QIU, RUI-YUN & CHEN, CHIA-YUNG: Recovery of metal values from copper smelter flue dust, Hydrometallurgy, 1984, **12**, pp. 217-224.*

[8] TER-ARAKELYAN, K.A., AVAKYAN, G.S. BAGDASARYAN, K.A.: Comprehensive use of copper production fine converter dusts, Izv. Vuzov. Nonferrous Metallurgy, 1991. № 4. pp. 52-56. (in Russian).

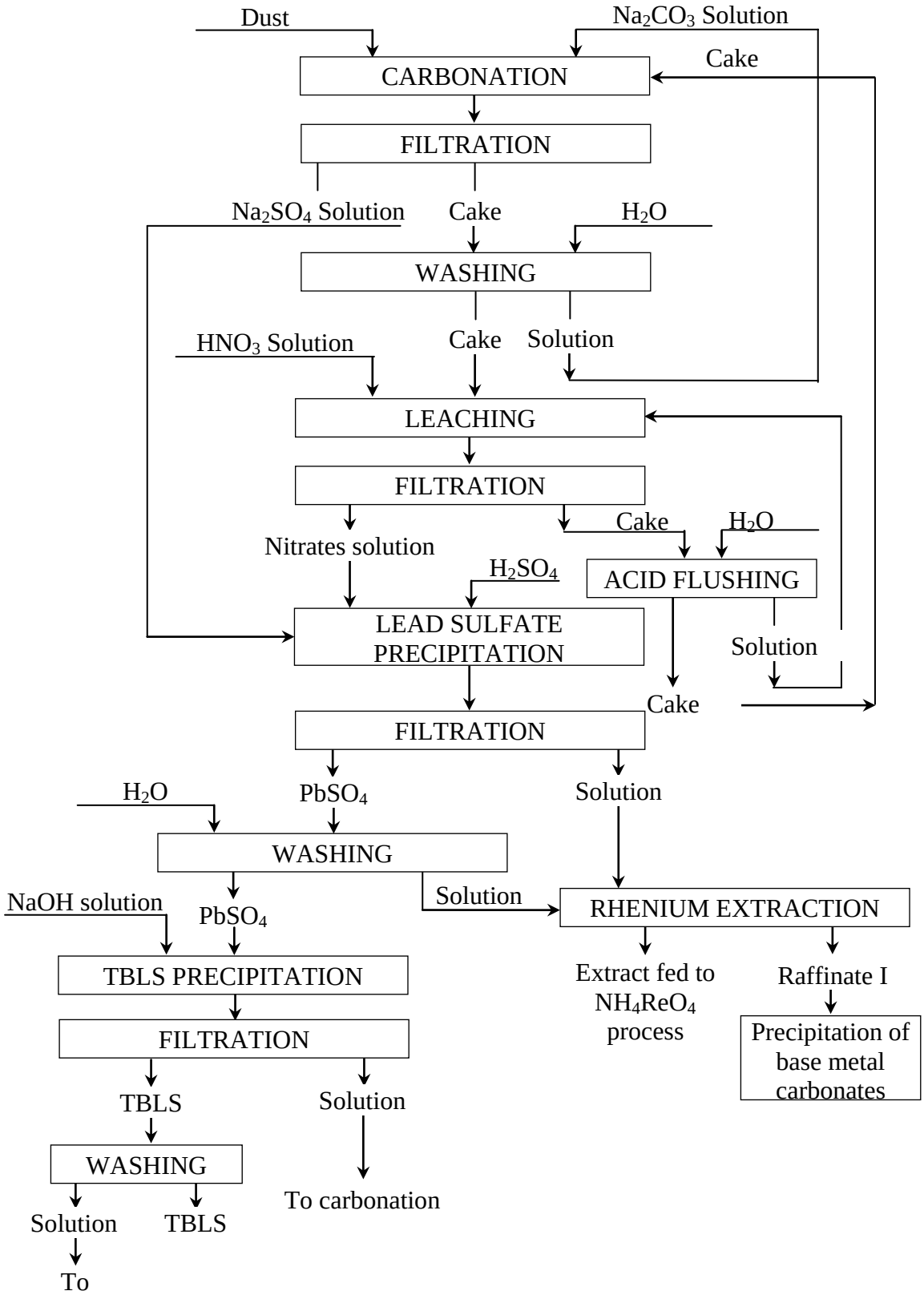


Figure 4 − The procedure sheet of complex processing of lead dust from copper smelter

[9] ANABLE, W.E., PAIGE, J.I. & PAULSON, D.L.: Copper recovery from primary smelter dust, U.S. Bur. Mines Rep. Invest. 1981. № 8659.

[10] MOHRI, E. & YAMADA, M.: Recovery of metals from the dusts of flash smelting furnace. World Mining and Metals Technology, American Institute of Mining, Mtallurgical, and Petroleum Engineers, New York, 1976, pp, 520 – 533.

[11] BEN'EASH, E.YA., GETSKIN, L.S., & FISHMAN, M.A.: Production of chemical compounds from wastes and by-products of non-ferrous metallurgy, Proceeding of East Institute of Nonferrous Metals, Publishing house Metallurgy, Moscow, 1962. pp. 45-50. (in Russian)

[12] KOKUSHEVA, A.A., DAIRABAEVA, G.A., USABEKOVA, A.SH., PERFILJEV, N.A.: Recovering rhenium from Dzhezkazgan copper smelter sulfuric acid slimes, Nonferrous Metals, 1992. № 5, pp. 14-15. (in Russian).

*[13] ABISHEVA, Z.S., ZAGORODNYAYA, A.N.: Hydrometallurgy in rare metal production technology in Kazakhstan , Hydrometallurgy, 2002, **63**, pp.55 - 63.*

[14] KUNAEV, A.M., NEREZOV, V.M., DADABAEV, A.YU.: New hydrometallurgical processes for the production of molybdenum, tungsten, and rhenium, Publishing house Science, Alma-Ata, Алма-Ата: Наука. 1985, 149 p. (in Russian).

*[15] AGAPOVA, L.YA., PONOMAREVA, E.I., ABISHEVA, Z.S.: Production of concentrated rhenium acid by electrodialysis of rhenium salts solutions, Hydrometallurgy 2000, **60**, pp. 117-122.*

Автогенная плавка сульфидных материалов в печи А.В. Ванюкова (ПВ) на Балхашском медеплавильном заводе

Современная промышленность предъявляет высокие требования к технологии переработки сырья и ее аппаратурному оформлению. Автогенные процессы являются основным направлением совершенствования производства тяжелых цветных металлов, улучшают комплексность использования сырья и охрану окружающей среды. Процесс и агрегат ПВ представляют собой новую технологию и конструкцию печи для высокоэффективной плавки, протекающей автогенно, за счет использования теплотворной способности компонентов шихты. Теоретические основы плавки сульфидного сырья в жидкой ванне разработаны в Московском институте стали и сплавов на кафедре металлургии тяжелых и цветных металлов под руководством профессора А.В. Ванюкова. Полупромышленные испытания и промышленное освоение процесса осуществлялось на Балхашском и Норильском ГМК и Рязанском заводе РОЭМЗ института Гинцветмет. Процесс был предложен А.В. Ванюковым в 1949 г. и в течение многих лет изучался и совершенствовался. С 1988 г. процесс плавки в жидкой ванне получил название «Процесс Ванюкова», и печь для его осуществления «Печь Ванюкова» с аббревиатурой «ПВ».

Полупромышленные испытания ПВ впервые были проведены на БГМК в 1974 г. В проведении испытаний принимали участие сотрудники Московского института стали и сплавов, Института металлургии и обогащения АН КазССР, Минцветмета КазССР. В процессе испытаний ПВ, проводимых с 1974 по 1979 г., были разработаны основные элементы конструкции печи и получены основные технологические характеристики плавки. В 1985 г. по проекту института «Гипроцветмет» был построен и пущен в эксплуатацию первый комплекс плавки на БГМК.

Печь плавки в жидкой ванне предназначена для непрерывного процесса плавки в жидкой ванне сульфидных концентратов и дожигания в расплаве продуктов плавления сырья, сжигания летучих компонентов используемого углеродистого топлива.

В последние годы увеличилось количество концентратов, поступающих из Восточного Казахстана, это приводит к необходимости ежегодно наращивать объем перерабатываемой шихты и подстраивать технологический режим плавки к обедненным по меди составам шихты.

В 2003 г. в связи с необходимостью увеличения объема производства меди было принято решение о строительстве второго комплекса ПВ-2. Это свидетельствует о стремлении корпорации «Казахмыс» к замене существующих плавильных агрегатов на современные автогенные комплексы, которые позволят более полно использовать все ценные компоненты сырья, в том числе серу. Осуществление данной задачи позволило бы, наряду с увеличением производительности плавильных агрегатов БМЗ, решить ряд социальных проблем, в том числе, улучшить экологическую обстановку в регионе за счет более полной очистки отходящих газов от пыли и утилизации большей части диоксида серы, обеспечить создание новых рабочих мест и увеличить отчисления в республиканский бюджет.

В 2004 г. комплекс ПВ-2 был запущен в эксплуатацию. В последнее время усилия исследователей и сотрудников корпорации «Казахмыс» были направлены на повышение производительности агрегатов, увеличение кампании плавильных печей,

уменьшение потерь меди со шлаками, предотвращение настылеобразования в печах и адаптацию технологии и конструкции агрегатов к изменяющемуся по составу сырью.

Основные преимущества процесса ПВ, выявленные в процессе эксплуатации:

- отсутствие дополнительных операций по подготовке шихты к плавке кроме тщательного смешения ее компонентов, в том числе кусковых;
- возможность плавки влажной шихты с содержанием до 8% влаги в автогенном режиме;
- возможность использования различных видов топлива (твердого и газообразного) при недостатке сульфидных компонентов в шихте для обеспечения автогенного режима плавки;
- достаточно полное разделение шлака и штейна в плавильной части печи за счет наличия большого объема подфурменной зоны расплава;
- практически полное использование кислорода дутья в расплаве;
- обеспечиваются условия ошлакования образующегося оксида железа, близкие к идеальным, для высокоинтенсивных процессов плавки.

К недостаткам процесса ПВ следует отнести:

- сложность конструкции и большие размеры агрегата;
- трудность автономного запуска агрегата при отсутствии расплава.

Развитие технологии автогенной плавки

Автогенные процессы в настоящее время являются доминирующими среди используемых в мире пирометаллургических технологий получения меди и других цветных металлов из сульфидного сырья. В таблице приведены основные разновидности автогенных процессов, используемых в настоящее время [1-4].

Различные варианты автогенных процессов плавки
сульфидных медных, медно-цинковых и свинцовых концентратов

<table>
<tr><td colspan="2">Плавка во взвешенном состоянии</td><td rowspan="2">Плавка в расплаве</td></tr>
<tr><td>Плавки во взвешенном состоянии с прямым факелом</td><td>Плавка в циклонных и вихревых плавильных камерах</td></tr>
<tr><td>1. Плавка на подогретом воздушном дутье</td><td rowspan="2">1. Кислородно-взвешенно-циклонно-электротермический процесс (КИВЦЭТ) сульфидных медных и медно-цинковых концентратов</td><td>1. Плавка в жидкой ванне – процесс Ванюкова (ПВ)</td></tr>
<tr><td>2. Плавка на подогретом воздушно-кислородном дутье</td><td>2. Плавка в конвертерах медеплавильных заводов</td></tr>
<tr><td rowspan="2">3. Плавка на техническом кислороде:
– кислородно-взвешенная плавка (Коппер-Клифф);
– кислородно-факельная плавка (АГМК);
– факельно-барботажная плавка (ГИНЦВЕТМЕТ)</td><td rowspan="3">2. Кислородно-взвешенно-циклонно-электротермический процесс (КИВЦЭТ-ЦС) плавки сульфидных свинцовых и свинцово-цинковых концентратов и другие варианты</td><td>3. Плавка с погруженным дутьем (процессы Ausmelt и Isasmelt)</td></tr>
<tr><td rowspan="2">4. Непрерывные и совмещенные процессы</td></tr>
<tr><td>4. Плавка в сочетании с электрообогревом расплава</td></tr>
</table>

В настоящее время используется целый ряд различных автогенных процессов, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Практически все они прошли длительную апробацию в различных условиях, странах и на разнообразном сырье. Однако, можно выделить общие преимущества и недостатки отдельных групп этих технологий.

Всем взвешенным процессам плавки свойственна высокая степень окисления шихты в объеме реакционных шахт, так как во взвешенном состоянии создаются условия для окисления каждой отдельной частицы сульфидов металлов. При этом практически невозможно обеспечить нормальные условия для ошлакования образующегося при окислении во взвешенном состоянии оксида железа, что приводит к повышенному образованию магнетита и требует проведения дальнейшей восстановительной переработки расплава, чтобы обеспечить оптимальные условия для разделения шлака и штейна.

Недостатком всех взвешенных процессов является высокие требования к подготовке шихты. Все компоненты шихты, включая флюсы, должны быть измельчены по крупности до соответствия флотационным концентратам, кроме того, для переработки шихты во взвешенном состоянии необходимо обеспечить остаточное содержание влаги

в шихте до 1% для обеспечения возможности ее распыления в газовой фазе, что достигается, как правило, довольно сложным двухступенчатым процессом сушки.

Практически все взвешенные процессы отличаются высокой степенью пылеуноса, обусловленной низкой влажностью и тонкодисперсностью используемой шихты. Так как процесс плавки и выделения тепла происходит в объеме газовой фазы в реакционных камерах, взвешенные процессы отличаются высокой температурой отходящих газов.

Практически лишены всех перечисленных выше недостатков большинство процессов плавки в расплаве. Исключение составляют процессы плавки в расплаве с ограниченным объемом плавильной зоны – плавки в конвертерах, процессы Ausmelt и Isasmelt, где для обеспечения приемлемого уровня пылевыноса применяют различные способы окомкования шихты.

Процессы плавки в расплаве при продувке окислительным дутьем (барботажные процессы) обеспечивают не только необходимые условия для интенсивного протекания окислительных реакций, но и условия для ошлакования оксида железа. Кроме того, некоторые из них, например, процесс ПВ, обеспечивают условия для удовлетворительного разделения шлака и штейна в плавильной зоне печи за счет большого объема расплава и наличия относительно спокойной подфурменной зоны.

В основу плавки ПВ заложен принцип плавления шихты и окисления сульфидов непосредственно в ванне барботируемого расплава, который имеет существенные физико-химические и технологические преимущества перед всеми автогенными процессами, в том числе перед описанными ранее современными процессами в расплаве. Шихтовые материалы и флюсы с содержанием до 6-8% влаги без предварительной подсушки могут в тонкодисперсном, а также в кусковом виде загружаться на поверхность расплава. В первоначальном варианте тонкодисперсное подсушенное сырье (флотоконцентраты, пыль, пылеугольное топливо) планировалось вдувать в расплав с дутьем через стационарные фурмы, однако из-за сложности конструкции таких фурм и повышенного их абразивного износа было решено отказаться от вдувания шихтовых материалов через фурмы. В условиях непосредственного контакта частиц с расплавом шихта быстро нагревается за счет теплопроводности до температуры шлако-штейновой эмульсии, образующейся в зоне интенсивного барботажа ванны. При нагреве шихты протекают физико-химические превращения компонентов, реакции взаимодействия сульфидов с кислородом дутья, процессы шлако- и штейнообразования.

А.В. Ванюков, анализируя процесс, обращает внимание, что выделение тепла за счет реакций окисления сульфидов и ошлакования оксидов происходит непосредственно в зоне реакций и плавления. Это обстоятельство позволяет наиболее эффективно использовать теплотворную способность сырья.

Процессы окисления сульфидов в данном случае имеют характерные только для ПВ особенности. Прежде всего, в ПВ они протекают с меньшей скоростью по сравнению с окислением в распыленном состоянии, но достаточной для обеспечения высокой удельной производительности плавильного агрегата. При окислении сульфидов в расплаве образующаяся пленка оксидов непрерывно растворяется в окружающем шлаке, что обеспечивает контакт окислителя со свежей поверхностью реагирования и снятие диффузионных затруднений. Интенсивное перемешивание расплава обеспечивает высокие скорости тепло- и массообмена.

Автогенность процесса плавки сульфидного сырья достигается соответствующей степенью обогащения дутья кислородом.

Следствием реакций является также снижение парциального давления кислорода в системе, содержания магнетита в шлаках и уменьшение потерь цветных металлов.

Плавка в жидкой ванне обеспечивает получение богатых штейнов (до белого матта) и повышает извлечение серы в газы.

С позиций повышения комплексности использования сырья процесс А.В. Ванюкова также имеет преимущества, заключающиеся в улучшении условий отгонки из барботируемого расплава летучих ценных компонентов сырья и их концентрации в сравнительно богатых пылях.

Исключительно важным фактором следует считать возможность обеспечения работы агрегата ПВ на кислородном дутье, что расширит рамки автогенности процесса, минимизирует объем отходящих газов и обеспечивает максимально возможное содержание диоксида серы в них, что облегчает их использование для производства серной кислоты. При этом важной должна быть возможность использования различного топлива при недостаточном количестве сульфида железа в сырье, как основного источника тепла для автогенных процессов.

Для больших объемов производств, каким является в Казахстане медеплавильное производство, одним из решающих факторов обеспечения максимальной рентабельности технологии является непрерывность процесса плавки.

Как видно из данного анализа, процесс ПВ в наибольшей степени отвечает современным требованиям, предъявляемым к автогенным процессам плавки. Однако, даже перед таким, достаточно совершенным процессом, возникают сложности, в основном связанные с изменением состава сырья, которые требуют изучения и поиска путей совершенствования как технологии, так и аппаратурного оформления процесса.

Применяемый в Казахстане и России процесс плавки Ванюкова (ПВ) как и другие способы автогенной плавки сульфидных концентратов, имеет свои преимущества и недостатки.

Основные преимущества процесса ПВ:

- отсутствие дополнительных операций по подготовке шихты к плавке, кроме тщательного смешения ее компонентов, в том числе кусковых;
- возможность плавки влажной шихты с содержанием до 8% влаги в автогенном режиме;
- использование различных видов топлива (твердого и газообразного) при недостатке сульфидных компонентов в шихте для обеспечения автогенного режима плавки;
- достаточно полное разделение шлака и штейна в плавильной части печи за счет наличия большого объема подфурменной зоны расплава;
- практически полное использование кислорода дутья в расплаве;
- удовлетворительные условия ошлакования образующегося оксида железа, близкие к идеальным для интенсивных процессов плавки.

К недостаткам процесса ПВ следует отнести:

- сложность конструкции и большие размеры агрегата;
- трудность автономного запуска и агрегата при отсутствии расплава.

Для Казахстана особенно актуальным является развитие технологии и конструкции печей плавки в жидкой ванне. Современная промышленность предъявляет высокие

требования к технологии переработки сырья и ее аппаратурному оформлению. Автогенные процессы являются основным направлением совершенствования производства тяжелых цветных металлов, улучшают комплексность использования сырья и охрану окружающей среды. Процесс и агрегат ПВ представляют собой новую технологию и конструкцию печи для высокоэффективной плавки, протекающей автогенно, за счет использования теплотворной способности компонентов шихты. Теоретические основы плавки сульфидного сырья в жидкой ванне разработаны в Московском Институте стали и сплавов на кафедре металлургии тяжелых и цветных металлов под руководством профессора А.В. Ванюкова. Полупромышленные испытания и промышленное освоение процесса осуществлялось на Балхашском и Норильском ГМК и Рязанском заводе РОЭМЗ института Гинцветмет. Процесс был предложен А.В. Ванюковым в 1949 г. и в течение многих лет изучался и совершенствовался. С 1988 года процесс плавки в жидкой ванне получил название «Процесс Ванюкова» и печь для его осуществления «Печь Ванюкова» с аббревиатурой «ПВ».

Полупромышленные испытания ПВ впервые были проведены на БГМК в 1974 г. В проведении испытаний принимали участие сотрудники Московского Института стали и сплавов, Института металлургии и обогащения АН КазССР, Минцветмета КазССР. В процессе испытаний ПВ, проведенных с 1974 по 1979 г., были разработаны основные элементы конструкции печи и получены основные технологические характеристики плавки. В 1985 г. по проекту института «Гипроцветмет» был построен и пущен в эксплуатацию первый комплекс плавки на БГМК.

Начиная с 1997 г., на БГМК проводится модернизация комплекса ПВ. В 1999 году для снижения пылевыноса провели реконструкции печи ПВ, для чего увеличили площадь аптейка и заменили котел-утилизатор на новую конструкцию «Уралэнергоцветмет». В 2000 г. для увеличения производительности ПВ до 120 т/час шихты осуществлена реконструкция газоходного тракта; в 2001 г. – реконструкция электромиксера для увеличения времени пребывания шлака в электромиксере и уменьшения потерь меди с отвальными шлаками, для чего была увеличена площадь электромиксера, число электродов возросло до шести. В 2003 г. осуществлена очередная реконструкция комплекса ПВ, котел-утилизатор был заменен на новый охладитель газов типа ОГ-16/39 конструкции УП «TPNSU» АО «Средазцветметэнерго».

Изменение состава сырья, уменьшение количества перерабатываемой шихты на ПО «Балхашцветмет» определили актуальность дальнейшего развития автогенного процесс плавки (процесс Ванюкова) и значительное его преимущество по сравнению с существующими технологиями.

В 2003 г. в связи с необходимостью увеличения объема производства меди было принято решение о строительстве второго комплекса ПВ-2, что позволило бы наряду с увеличением производительности плавильных агрегатов БМЗ, решить ряд социальных проблем, в том числе, улучшить экологическую обстановку в регионе за счет более полной очистки отходящих газов от пыли и утилизации большей части диоксида серы, сократить расход топлива, обеспечить создание новых рабочих мест и увеличить отчисления в республиканский бюджет.

Главной задачей исследователей являлось участие в отработке отдельных узлов оборудования комплекса ПВ-2 и технологического режима на пусковом периоде эксплуатации комплекса. В 2004 г. комплекс ПВ-2 был запущен в эксплуатацию. В последнее время усилия исследователей и сотрудников корпорации «Казахмыс»

направлены на повышение производительности агрегатов, увеличение кампании плавильных печей, уменьшение потерь меди со шлаками, предотвращение настылеобразования в печах и адаптацию технологии, конструкции агрегатов к изменяющемуся по составу сырью.

На Балхашском медеплавильном заводе в процесс ПВ поступают медные концентраты (балхашский, жезкентский, зыряновский, и др.), оборотные материалы (пыль из газоходов, корки ковшей и т.д.), пиритный концентрат, известняк, кварцевая руда и уголь. Шихта готовится штабельным способом и имеет влажность 8%.

Средний состав шихты, %: 17-18 Cu; 2,0 Pb; 4-6 Zn; 25 Fe; 27-30 S; 11-13 SiO_2; 1-1,5 CaO; 2,2 Al_2O_3. Шихта составляется из расчета получения шлака состава, %: 30 SiO_2; 30 Fe; 3-5 CaO.

Основные показатели плавки в жидкой ванне медного сырья:

- удельная производительность по шихте, т/($м^2$·сут) -55-76;
- содержание кислорода в дутье, % - 80-93;
- содержание меди в штейне, % - 55-55;
- содержание меди в шлаках, % - до 1,0;
- содержание сернистого ангидрида в газах, % - 25-40.

Проблемы, стоящие перед технологией ПВ, можно разделить на две большие группы. Первая из них – изучение влияния специфических особенностей процесса ПВ на окислительные процессы в расплаве. К ним следует отнести высокую концентрацию диоксида серы в газовой фазе (30-40%), проходящей через расплав при продувке, повышенное давление газовой фазы внутри расплава при высоте надфурменной зоны 800 мм, высокую концентрацию паров воды в отходящих газах (30-40%) из-за переработки влажной шихты. Процесс окисления твердого сульфида железа кислородсодержащим газом в условиях, характерных для взвешенных процессов плавки, изучен достаточно хорошо. Окисление сульфида железа в расплаве в таких специфических условиях состава и давления газовой фазы при их одновременном воздействии практически не изучалось.

Другое направление усовершенствования автогенной плавки ПВ – получение шлаков, отвальных по цветным металлам усложняется из года в год. Это связано с уменьшением содержания меди в сырье с одновременным увеличением содержания таких металлов как цинк, свинец, увеличением нагрузки на ПВ по переработке низкокачественных промежуточных продуктов, отсутствием качественных кварцевых флюсов, снижением теплотворной способности шихты, изменением состава и физико-химических свойств получаемых шлаков. Решением всех этих проблем может стать восстановительная переработка получаемых шлаков.

В настоящее время сотрудниками корпорации и исследователями проводится большая работа по совершенствованию технологии и конструкции агрегатов. Она включает поиски возможности подачи в печи дополнительного топлива для поддержания нормального теплового баланса процесса, пирометаллургической переработки конвертерного шлака, в том числе путем его переработки в плавильном агрегате, увеличение компании печи за счет совершенствования системы охлаждения и конструкции используемых кессонов, поиск альтернативных флюсов, улучшение системы подготовки шихты, включая ее сушку.

Литература

1 Кожахметов С.М. Исследования в области теории и технологии автогенных процессов. – Алматы: ИМиО РК, 2005. – 456 с.

2 Ramachandran V., Diaz C., Eltringham T., Jiang C.Y., Lehner M., Newman C.J., Tarasov A.V. Primari Copper Production- A Survey of Operating World Copper Smelters // Cobre 2003 the 5 the international conference. – Chile, 2003. – P. 1-23.

3 Tarasov A.V., Paretsky V.M. Development of Autogenous Copper Smelting Processes in Russia and CIS Countries // Cobre 2003 the 5 the international conference. – Chile, 2003. – P. 75-78.

4 Кожахметов С.М. Автогенные процессы плавки сульфидных медных и медно-цинковых концентратов: дисс. …докт. техн. наук. – М.: МИСиС, 1978. – 400 с.

Совершенствование технологии плавки медных концентратов в печи Ванюкова

Для эффективного функционирования печи Ванюкова (ПВ) необходимо строгое соблюдение технологических параметров работы. В связи с изменением минералогии перерабатываемых руд, произошло снижение содержания сульфида железа в шихте до уровня ниже необходимого для автогенности процесса. Это привело к понижению температуры плавки, ухудшению условий для разделения штейна и шлака и увеличению потерь меди с отвальными шлаками.

Повышенное содержание меди в шлаках может иметь несколько причин. Во-первых, это химический состав шлака, во-вторых – температурные условия в плавильной печи и шлаковом миксере и в-третьих – технологические нарушения плавки и эксплуатации шлакового миксера.

Длительным опытом работы печей ОП и ПВ и теоретическими исследованиями установлено, что наименьшие потери меди со шлаком обеспечиваются при содержании диоксида кремния 35-37%, оксида кальция 5-7% и содержании магнетита не более 3-4%. При таком составе шлака обеспечивается достаточно полное разделение шлака и штейна в широком диапазоне температур и составов штейна. Однако, в связи с изменениями состава сырья и отсутствием высококачественных флюсов, требования к содержанию диоксида кремния в шлаке были снижены до 30%. В настоящее время даже эти требования стали трудновыполнимыми в связи с холодным ходом печи и невозможностью дальнейшего увеличения доли флюсов в шихте, так как они забирают значительное количество тепла, что снижает производительность печи по меди и увеличивает объем отвальных шлаков.

Повышенное содержание магнетита в отвальных шлаках (среднее содержание магнетита выросло до 6-7, что резко ухудшает условия для разделения шлака и штейна. Такое содержание магнетита в шлаках связано не только с необходимостью работы на богатый штейн для поддержания теплового баланса, но и с увеличением в шихте доли концентрата, полученного из конвертерных шлаков. При флотационном обогащении конвертерных шлаков происходит значительное обогащение концентрата по магнетиту. При этом содержание магнетита в концентрате в среднем составляет около 12%. Пониженное содержание диоксида кремния в шихте также способствует образования дополнительного количества магнетита.

Содержание сульфида железа в шихте – важнейший параметр, обеспечивающий возможность осуществления автогенной плавки и поддержания теплового баланса без использования топлива. Пониженное содержание сульфида железа в шихте и повышенное содержание влаги приводит к напряженному тепловому балансу печей ПВ. При этом недостаток тепла может быть частично покрыт за счет сжигания дополнительного количества топлива (угля), однако при этом на сжигание топлива расходуется дополнительное количество кислорода, увеличивается объем отходящих газов, повышается их температура, что требует значительной модернизации котла-утилизатора и газоходной системы с целью охлаждения дополнительного количества более горячих газов до оптимальной температуры. Кроме того, произойдет разубоживание газов по диоксиду серы, что может привести к нарушениям в работе сернокислотного производства. Существует другой путь решения данной проблемы – поддержание высокого содержания сульфидной серы в привозных концентратах не

менее 37%. Для этого необходимо скорректировать технологию флотационного обогащения с целью поддержания повышенного содержания пирита в концентратах даже в ущерб качеству концентратов по содержанию меди.

В электромиксере возможно осуществлять дополнительный подогрев шлака и обеспечить при этом более полное выделение штейна, что и осуществляется на практике. Однако удовлетворительные условия для разделения штейна и шлака имеющегося состава обеспечиваются при температуре не менее 1300^{o}C, что было подтверждено лабораторными исследованиями, но для этого необходимо осуществлять объективный контроль за температурой шлака на выходе из миксера и поддерживать ее на заданном уровне за счет дополнительного подогрева при прохождении тока.

Для Балхашского медеплавильного завода (БМЗ) было предложено использование мазутно-нагревательных устройств (МНУ) для подачи мазута в печи ПВ в целях улучшения технологического режима плавки при работе на шихте с пониженным содержанием сульфида железа.

Испытания проводились совместно сотрудниками БМЗ, ООО «Институт Стальпроект» и АО «ЦНЗМО». МНУ представляет собой систему для сжигания мазута, которая состоит из четырех мазутных форсунок, две из которых установлены в боковых стенках печи, две других в торцевой стенке печи в отверстиях на уровне заливочной площадки. В работе одновременно могут находиться от одной до четырех форсунок. Общий расход мазута составляет 200-800 кг/ч. Форсунки установлены таким образом, чтобы обеспечить максимально возможную передачу тепла шлаковому расплаву. При этом факелы форсунок находятся в зоне барботажа. Теплопередача к шлаковому расплаву составляет около 20-25%, остальное тепло передается на водоохлаждаемые кессоны и отходящие газы.

Испытания проводились с апреля 2010 по сентябрь 2011 г. При проведении испытаний МНУ был зафиксирован период устойчивой работы четырех форсунок с общим расходом мазута 500 кг/ч при производительности печи 100 т шихты в час. До начала испытаний средняя температура шлака на переточном желобе составляла 1250 ^{o}C. При работе четырех форсунок без изменения состава шихты температура шлака на переточном желобе достигла 1300 ^{o}C и держалась на этом уровне в течение двух смен. Таким образом, за счет работы МНУ температура расплава повысилась на 50 ^{o}C. В дальнейшем, дополнительное тепло, полученное за счет МНУ, было использовано для увеличения доли флюсов в шихте и получения шлаков с содержанием SiO_2 на уровне 30%. Температура шлаков на переточном желобе при этом понизилась до 1250-1270 ^{o}C.

Для определения распределения тепла, полученного от сжигания мазута, были проведены следующие расчеты.

Теплотворная способность мазута 9500 ккал/кг, сжигается 500 кг/час. Повышение температуры расплава позволило рассчитать распределение дополнительного тепла, полученного от сжигания мазута в МНУ на расплав.

Выделение тепла при сжигании 500 кг мазута составляет:

$$Q = 9500 \times 500 = 4750000 \text{ ккал/ч.}$$

Расчет количества тепла, необходимого для нагрева расплава, произведен по следующей формуле:

$$Q_1 = c \times m \times \Delta T,$$

где c = 0,28 ккал/кг·град – удельная теплоемкость шлакового расплава; m – масса расплава в час (около 80000 кг/ч суммарно шлака и штейна при производительности

печи 100 т/ч и содержании в штейне 50% меди); ΔТ – разница температур до и после нагрева расплава.

$$Q_1 = 0{,}28Ч80000Ч50 = 1120000 \text{ ккал/ч},$$

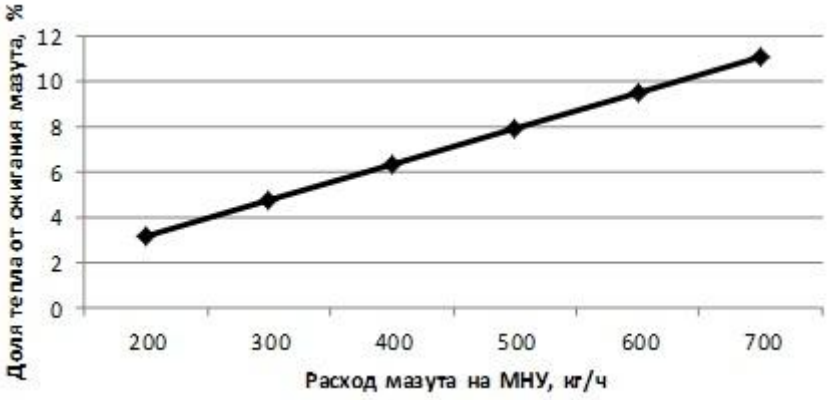
что составляет 23,6% от всего тепла сжигаемого в МНУ мазута. Таким образом, на нагрев расплава тратится около 24% всего тепла, поступающего от сжигания мазута в МНУ. Остальное тепло, получаемое от МНУ, затрачивается на нагрев отходящих из печи газов и нагрев воды в системе водоохлаждения печи.

Общее количество тепла, поступающего в печь при плавке ПВ, без учета МНУ, за счет окислительных реакций при производительности 100 т/ч при получении штейна с содержанием меди 50% составляет около 60000000 ккал/ч (согласно расчетам, проведенным с помощью программы «Pv balch», разработанной МИСиС для печей ПВ БМЗ, см. таблицу). Таким образом, тепло, получаемое за счет сжигания 500 кг/ч мазута в МНУ, составляет около 7,9% от тепла, получаемого за счет окислительных реакций при плавке сульфидной шихты (см. рисунок). Проведенные расчеты позволяют определить ориентировочную зависимость между количеством сжигаемого мазута и повышением температуры расплава: при производительности печи 100 т/ч – сжигание 100 кг мазута в МНУ повышает температуру расплава на 10 ^{o}C. При других производительностях это соотношение будет меняться – с понижением производительности печи каждые 100 кг мазута будут нагревать расплав больше.

Расчетный материальный и тепловой балансы плавки на штейн с содержанием меди 50%

Состав шихты		Материальный баланс		Тепловой баланс			Состав, %		
наим-е	%	статьи	т/ч	статьи	мДж/ч	%	наим-е	штейн	шлак
Cu	17,00	**Загружено:**		**Приход тепла:**			Cu	50,01	0,90
Zn	4,00	конц-т	100,0	Окисление S_2	84917,4	33,47	Fe	21,00	35,0
Pb	0,80	кислород	24,733	Окисление FeS	170998,7	67,39	S	23,30	0,64
As	0,13	воздух	2,575	Невязка	-2182,6	-0,86	Zn	2,74	5,59
Fe	24,57	**Итого:**	**127,308**	**Итого:**	**253733,5**	**100,0**	Pb	1,26	0,31
S	30,00	**Получено:**		**Расход тепла:**			As	0,03	0,09
SiO_2	13,50	штейн	31,028	Дисс. сульфидов	24616,4	9,70	O	1,32	11,73
CaO	1,73	шлак	45,145	Дисс. карбонатов	5223,4	2,06	SiO_2	0,32	28,6
CO_2	1,36	газ	49,889	Испарение влаги	14139,8	5,57	CaO	-	3,55
Проч.	5,91	пыль	1,256	Теплосъем кессонами	31497,5	12,41	Проч.	-	12,12
Влаж-ность	8,00	**Итого:**	**127,308**	Тепло шлака	71112,26	28,03			
				Тепло штейна	40286,9	15,88			
				Тепло газов	64879,2	25,57			
				Тепло пыли	1978,9	0,78			
				Итого:	**253733,5**	**100,0**			

Разумеется, что доля тепла, полученная от сжигания мазута и передаваемая расплаву, зависит не только от общего расхода мазута, но и от количества работающих форсунок. Кроме того, отдача тепла расплаву торцевыми и боковыми форсунками может быть различной из-за того, что факелы боковых форсунок расположены практически на уровне зоны барботажа и имеют больший контакт с расплавом, чем торцевые форсунки. С точки зрения охвата максимально возможной площади расплава работа всех четырех форсунок более предпочтительна, так как при этом достигается лучшее распределение тепла по расплаву (при одинаковом расходе мазута).



Расчетная доля тепла за счет сжигания мазута от тепла, получаемого от окислительных реакций при плавке

Необходимо также отметить, что работа мазутных форсунок из-за кратковременности контакта факела с расплавом практически не повлияет на состав шлакового расплава и в данном случае работу форсунок следует рассматривать только как дополнительный источник тепла.

В настоящее время мазутно-нагревательное устройство успешно используется на обеих печах ПВ на БМЗ.

Improvement technology of Vanyukov smelting

Abstract. Today, pyrometallurgy is the most widely applied industrial practice for copper recovery in Kazakhstan. More than one half of copper in Kasakhstan is produced through Vanyukov smelting. Ores occurring in Kazakhstan differ for their various compositions. Moreover, high zinc, lead and arsenic sulphides content and low contents of iron sulphide in the copper concentrates shall be noted. Reduced concentrations of iron sulphides lead to shifting the heat balance of the autogenous smelting process that requires increased levels of desulfuration which, in its turn, results in different slag compositions, altered mechanical properties and increased copper losses. One way to solve this problem could be using additional fuel; another way is increasing oxygen content blowing in a gas mix.

We managed to enhance matte and slag removal through the supply of additional fuel by specially designed burners, with oxygen-enriched blowing resulting in 95%, less magnetite content in the slag, etc.

Results and discussions. Strict compliance of technological parameters is required to provide relevant operational efficiency in Vanyukov furnaces (VF). Altered ore mineralogy resulted in decreased iron sulphide contents in the feed to the extent that they are lower than what is required for an autogenic process, and a decreased smelting temperature, impairing matteslag separation efficiency and increased copper losses with additional discarded slag.

A high copper concentration in the slag may be due to several factors. In general, they can be conventionally classified in three groups. The first factor is related to the *chemical compositions of the slag*. The second factor consists on temperature conditions in the smelting furnace and slag mixer. The third factor includes the lack of compliance of the technological smelting process and slag mixer operating conditions.

The long-term experience in the operation of fuel-oil furnaces (OF) and Vanyukov furnaces (VF) as well as theoretical research data proved that the least copper losses with discarded slag are at concentrations of 35-37% silicon dioxide, 5-7% calcium oxide and with a magnetite content of not more than 3-4%.

This slag composition provides a sufficiently complete slag-matte separation within a wide range of temperatures and matte compositions. Nevertheless, requirements on the content of silicon dioxide in the slag were gradually levelled down to 30% due to altered feed stock compositions and less high-grade fluxes. Currently, even these requirements turned out to be highly demanding due to cold furnace conditions and impossibility to further increase the flux fraction in the feed, because they consume a substantial quantity of heat, hence decreasing the furnace copper capacity and increased discarded slag volumes.

The high magnetite content in the discarded slag (average magnetite content increased up to 6-7) results in sharply downgraded conditions in the slag-matte separation. Such a content of magnetite in the slag is due not only to the required operation with high-grade matte to control the heat balance but also due to an increased fraction of concentrates, produced from the converter slag in the feed. The Converter slag flotation concentration leads to substantial concentrate enrichment in the magnetite, where the average magnetite content in the concentrate reaches about 12%. Also, the low silicon dioxide content in the feed enhances the formation of additional magnetite quantities.

The *iron sulphide content* in the feed is the most important parameter to perform the autogenous smelting and heat balance control without fuel utilization. A low iron sulphide content in the feed and a high humidity led to the tightening of the heat balance of VP

furnaces. Meanwhile, partially heated shortage may be covered through the combustion of an additional fuel (coal) quantity, provided that additional the oxygen quantity is consumed for fuel combustion. The furnace flue gas volumes are increased and their temperature rises, hence, a substantial upgrading of the recovery boilers and flue duct system are required to cool the additional quantity of hotter gases up to the optimal temperature. Moreover, gases are downgraded in sulphur dioxide. That may lead to disturbances in the sulphate production operation. Another way to face this problem is controlling the high sulphide sulphur content in imported concentrates up at least 37%. This requires correcting the flotation concentration technology aimed to maintain a high pyrite content in the concentrates even at the expense of the concentrates' quality grade in terms of copper content. Iron sulphide is the major fuel in autogenous smelting; therefore, the control of its content in the concentrate is equally important tom control the copper content.

The electric mixer provides a post-heating of the slag and allows a more complete removal of matte and than what is achieved in the practice. However, the adequate conditions in the segregation of the matte and slag of available compositions are achieved at a temperature that is not lower 1300 ^{0}C. This was proven by laboratory tests, but this requires an objective control of the slag temperature as it leaves the mixer and to maintain it at given level through post-heating by current passage.

Balkhash Copper Smelter (BCS) was invited to use fuel-oil heating plants (OHP) in the fuel oil supply to VF furnaces to enhance the smelting process in low iron sulphide content conditions in the feed.

Personnel of BCS, LLC «Institute Steel Project» and JSC CESMB carried out tests jointly. The OHP is a system of fuel oil combustion constituted by four oil burners, two of them with side furnace walls while the other two are mounted in the end furnace wall in the holes at the level of the filling area. From one to all four burners can operate at the same time. Total fuel oil consumption reached 200-800 kg/h. Burners were mounted in the to enable the transfer of the maximum possible heat to the melted slag where the burner flames are located in the splashing area. Heat transfer to the melted slag amounted to 20-25%, and the rest of the heat was transferred to water-cooled jackets and flue gases.

Tests were carried out since April 2010 to September 2011. In the OHP tests there was a period of stable operation of four burners at a rate of 500 kg/h of total fuel oil consumption and 100 tons of hourly feed furnace capacity. Before the tests, the average slag temperature in the overflow launder reached 1250 ^{0}C. The slag temperature in the overflow launder reached 1300 ^{0}C and was maintained at that level during two-shifts of operation with four burners operating with undisturbed feed stock composition. So, the melts temperature was increased by 50 ^{0}C through the OHPs operation. Thereafter, the supplementary heat supplied by the OHPs was used to increase the flux fractions in the feed and to produce slag containing up to 30% SiO2, where the slag temperature in the overflow launder decreased to 1250-1270 ^{0}C.

The distribution of heat produced through fuel oil combustion was calculated as follows. The heat-producing capacity of fuel oil is 9500 kcal/kg; fuel oil was burned at a rate of 500 kg/h. Through the increase in the melts temperature we managed to calculate the distribution of supplementary heat generated by the fuel oil combustion in the OHPs as follows. Heat generated by combustion of 500 kg of fuel oil:

$$Q = 9500Ч500 = 4750000 \text{ kkal/h}.$$

The quantity of heat required for melts heating is calculated by equation below:

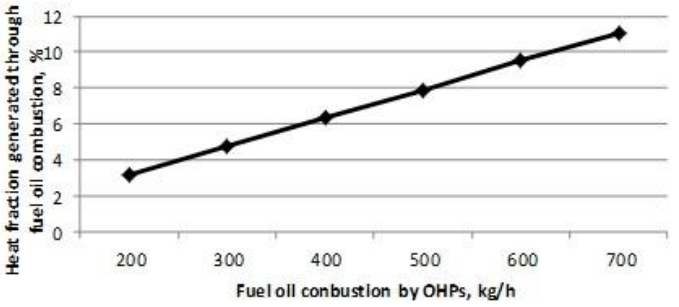
$$Q_1 = cЧmЧ\Delta T,$$

where: c=0.28 kkal/kgЧdeg C is the specific heat capacity of melted slag; m – mass of melts per hour (approx. 80000 kg/h total of slag and matte at 100 t/h furnace capacity and 50% copper content in matte); ΔT – temperature gradient before and after the melts heating.

$$Q_1 = cЧmЧ \Delta T = 0.28Ч80000Ч50 = 1120000 \text{ kcal/h}.$$

That makes up *23.6%* of the total heat generated by fuel oil combustion in the OHPs. So, up to *24%* of the total heat generated by fuel oil combustion in the OHPs is consumed by the melts heating. The rest of the heat supplied by the OHPs is consumed in the heating of furnace flue gas and water heating in the furnace water-cooling system.

The total heat delivered to the furnaces in the VF smelting process, without considering the OHPs, through oxidation reactions at 100 t/h of production capacity where matte containing 50% copper is produced, reaches about 6,0000,000 kkal/h (pursuant to calculations performed by means of the «Pvbalch» program which was developed by MIA&S for BCS' VF furnaces, see the Table). Thus, heat generated by the combustion of 500 kg/h of fuel oil in the OHPs reaches about 7.9% of the total heat generated through oxidation reactions in sulphide feed smelting (Figure). Completed calculations allowed identifying potential dependencies between the quantities of burned fuel oil and increasing the melts temperature as follows: *combustion of 100 kg fuel oil in the OHPs at 100 t/h furnace capacity increases the melts temperature by 10 ^0C.* At other furnace capacities these ratios vary, where at decreased furnace capacity each 100 kg of fuel oil could heat the melts to a greater degree.



Estimated heat fraction generated through fuel oil combustion
of the total heat generated through oxidation reactions in the smelting process

Certainly, the heat fraction generated through fuel oil combustion and transferred to the melt depends not only on total fuel oil consumption, but also on the number of operating burners. Moreover, heat delivery to the melt by the end and side burners may be different due to the flame arrangement of the side burners substantially at the level of the splashing area and due to a more extended contact with melt than at the end burners. As the concern is to cover the maximum possible melt, it is preferred to operate all four burners with the most uniform heat distribution within the melt as possible (at the same fuel oil consumption).

It is necessary to point out that the operation of the fuel oil burners for a short flame/melt contact time couldn't affect the composition of the melted slag; therefore in this case, the burners operation shall be considered only as additional heat source.

To date, fuel oil heating plants are used successfully at both BCS and VF furnaces.

Table 1 – Estimated material and heat balances in smelting matte at 50% copper content

Feed stock composition		Feed material balance		Heat balance			Composition %		
Nomenclature	%	Items	t/h	Items	mJ/h	%	Nomenclature	Matte	Slag
Cu	17.00	**Loaded stock:**		**Heat supply:**			Cu	50.01	0.90
Zn	4.00	Concentrate	100.0	S_2 Oxidation	84917.4	33.47	Fe	21.00	35.00
Pb	0.80	Oxygen	24.733	FeS Oxidation	170998.7	67.39	S	23.30	0.64
As	0.13	Air	2.575	Residual	-2182.6	-0.86	Zn	2.74	5.59
Fe	24.57	**Total:**	**127.308**	**Total:**	**253733.5**	**100.0**	Pb	1.26	0.31
S	30.00	**Produced:**		**Heat consumption:**			As	0.03	0.09
SiO_2	13.50	Matte	31.028	Diss. of sulphides	24616.4	9.70	O	1.32	11.73
CaO	1.73	Slag	45.145	Diss. of carbonates	5223.4	2.06	SiO_2	0.32	28.60
CO_2	1.36	Gas	49.889	Humidity evaporation	14139.8	5.57	CaO	-	3.55
Miscellaneous	5.91	Dust	1.256	Heat removal by water jackets	31497.5	12.41	Miscellaneous	-	12.12
Humidity	8.00	**Total:**	**127.308**	Heat of slag	71112.26	28.03			
				Heat of matte	40286.9	15.88			
				Heat of gases	64879.2	25.57			
				Heat of dust	1978.9	0.78			
				Total:	**253733.5**	**100.0**			

Разработка принципов технологии и конструкции печи плавки в жидкой ванне на БГМК

На Балхашском горно-металлургическом комбинате в период опытных и опытно-промышленных испытаний были разработаны основные принципы технологии и конструкции агрегата для плавки в жидкой ванне. Была установлена зависимость соответствия объема поданного на плавку кислорода количеству проплавленной шихты и определена степень использования кислорода. Отработаны режимы плавки с содержанием объемной доли кислорода в дутье до 95%. Была опробована плавка шихты на шлаки с содержанием диоксида кремния в них до 45% (таблицы 1, 2).

Таблица 1 – Технологические показатели двух периодов испытаний на опытной печи взвешенной плавки на БГМК (1959 г.)

Исходные данные и технологические показатели	Первый период (периодические плавки)	Второй период (непрерывная плавка)
Время плавления шихты, ч	74	73
Расход условного топлива, %	16,0	16,0
Расход воздуха на 1 т шихты, $м^3$	1900-3000	2740
Содержание меди в шихте (концентрат + угольная пыль), %	14,5	14,5
Всего проплавлено шихты, т	24,103	26,850
в том числе концентрата, т	20,058	22,386
Средний проплав шихты, т/сутки: на 1 $м^2$ пода печи на 1 $м^3$ камеры плавления	 5,20 8,15	 5,90 9,20
Содержание меди в получаемых штейнах, %	30,0-63,0	30,0-47,0
Содержание меди в шлаках (при непрерывном выпуске без достаточного отстоя), %	0,69-7,15	0,57-5,13
Запыленность газов, г/нм	8,0-12,0	8,40-13,0
Потери пыли с газами от загружаемой шихты, %: по определениям запыленности по материальному балансу	 - -	 2,5-5,1 2,50
Степень десульфуризации, %	53,0-82,30	49,3-72,5
Содержание сернистого ангидрида в отходящих газах (по анализам отходящих газов), %	4,0-10,0	4,20-6,50
Температура в камере плавления, °С	1400-1550	1450-152
Температура в конце отстойной камеры (у шлакового окна), °С	1240-1300	1240-1280

В процессе отработки конструкции печи был применен сифонный противоположный выпуск шлака и штейна с торцов печи. Проведен анализ службы огнеупоров и медных кессонов на различных режимах плавки. Определена высота надфурменного и подфурменного кессонирования шахты печи. Была отработана высота надфурменной зоны ванны печи и установлено значение подфурменной зоны для объединения шлаков в процессе плавки. Для кессонирования торцевых стен печи были применены медные глиссажные трубы. Отработана как наиболее совершенная сводовая загрузка шихты на

расплав. Опробована система очистки пылегазовой фазы плавки. Получены основные характеристики распределения сопутствующих металлов при плавке. Отработан способ остановки дутья с расплавом на фурмах. Испытана конструкция содовой перегородки с целью уменьшения шихтоуноса.

Таблица 2 – Основные технологические показатели плавки медных концентратов в жидкой ванне в условиях длительной работы печи

Технологические показатели	Ед. изм.	Величина показателей
Время непрерывной работы	сут.	23,5
Проплавлено шихты	т	7400
Расход угля	% от шихты	5
Удельная производительность по шихте	т/м^2 сут.	65,6
Расход кислорода	нм^3/т шихты	180-280
Содержание кислорода в дутье	%	40-90
Содержание меди в штейне	%	40-74
Среднее содержание меди в шлаках	%	0,7
Извлечение меди в штейн	%	97,0
Извлечение серы в газы	%	60-75
Содержание сернистого ангидрида в газах	%	15-27
Пылевынос от веса шихты	%	0,7-1,5

Результаты исследования плавки в жидкой ванне на БГМК были использованы для строительства и эксплуатации двухсифонного плавильного агрегата ПЖВ на Норильском ГМК.

Полученные в работе принципы технологии и конструкции были положены в основу при проектировании, строительстве и освоении опытно-промышленного комплекса ПЖВ на БГМК.

Однако, здесь уместно отметить, что принципиальное решение об освоении ПЖВ на БГМК было принято в декабре 1972 года, когда по просьбе А.В. Ванюкова, В.П. Быстрова, С.М. Кожахметова у министра цветной металлургии Казахстана в г. Алматы (позже председателя Госплана КазССР) – крупного металлурга и ученого С.Т. Такежанова и президента АН Казахстана, академика А.М. Кунаева были заслушаны доклад А.В. Ванюкова о принципиальных преимуществах технологического и конструктивного испытания ПЖВ и наши с В.П. Быстровым выступления по данной проблеме при присутствии и активном участии в обсуждении вопроса тогда Генерального директора БГМК В.Д. Нагибина.

Сегодня по истечении почти 30 лет, когда в цветной металлургии России и Казахстана успешно работают пять промышленных комплексов ПЖВ, необходимо особо отметить, что тогда, в конце 1972 года в Алматы был решен первый принципиальный вопрос, определивший дальнейшую судьбу процесса Ванюкова. Это было возможно при активной поддержке и решений о начале опытно-заводских испытаний на БГМК, принятых С.Т. Такежановым, А.М. Кунаевым и В.Д. Нагибиным.

Систематические разработки процесса ПЖВ и соответствующего агрегата были начаты в начале 70-х годов Московским институтом стали и сплавов и Институтом металлургии и обогащения АН КазССР под общим научным руководством А.В. Ванюкова. Автор данных строк, являясь учеником А.В. Ванюкова, начиная со студенческих лет в Московском институте цветных металлов и золота (кафедра

тяжелых цветных металлов) и на этапах подготовки и защиты диссертаций, имел счастливую возможность вновь тесно и творчески совместно работать со своим учителем, а также с талантливым ученым – профессором В.П. Быстровым и другими сотрудниками кафедры тяжелых цветных металлов МИСиС.

В составе единой творческой группы по освоению ПЖВ тогда и до настоящего времени активное участие принимает большая группа ученых Института металлургии и обогащения под руководством С.М. Кожахметова, Р.З. Жалелева, С.А. Квятковского.

Начиная с этапов проектирования промышленных агрегатов ПЖВ и опытно-промышленного освоения двух комплексов ПЖВ на БГМК, наряду с учеными МИСиС и ИМиО, активное участие принимают видные ученые ГИНЦВЕТМЕТа (В.В. Мечев, А.В. Тарасов, В.А. Генералов и др.), ГИПРОЦВЕТМЕТа (А.М. Птицын и др.) и ряда других институтов и организация СССР.

Успешное решение ряда очень сложных научно-технических и проектно-конструкторских задач при освоении технологии ПЖВ на БГМК было возможно при творческом и организационном единстве уже большой бригады ученых и ИТР под руководством А.В. Ванюкова, который до последних дней своей жизни фактически находился в Казахстане в гг. Балхаше и Алматы.

Особая роль в освоении тогда и успешной эксплуатации процесса и агрегата Ванюкова сегодня принадлежит инженерно-техническим работникам, металлургам и руководству БГМК и БМЗ, среди которых: генеральные директоры БГМК В.Д. Нагибин, Д.О. Ешпанов, М.Ю. Раджибаев, Е.А. Оспанов и ИТР и руководители БМЗ: А.Р. Минсеитов, А.Н. Казанцев, Н.Д. Токарев, Д.И. Байгуатов, Г.Ш. Камердинов, М.С. Бекенов, С.Б. Садыков, Т.А. Калиев и многие начальники смен и плавильщики МПЦ БМЗ.

В настоящее время промышленные агрегаты ПЖВ и процесс Ванюкова устойчиво работают на Балхашском медеплавильном заводе и в Казахстане, а также на Норильском, Среднеуральском медных заводах в России. Данная технология имеет большие перспективы в цветной и черной металлургии. Принципиальными преимуществами процесса Ванюкова перед другими автогенными способами являются: возможность плавки сырой (8% влаги) и кусковой шихты, высокая удельная производительность, низкий пылевынос, особенности физико-химических процессов в расплаве и работа агрегата в непрерывном режиме с организацией противотока шлака и штейна.

Процесс и агрегат Ванюкова имеют хорошие перспективы для создания на их базе непрерывных технологий получения черновой меди. В настоящее время в МИСиС, в ряде институтов России и в Институте металлургии и обогащения в Казахстане разработаны принципиальные схемы процесса и агрегата непрерывного способа получения черновой меди с глубоким обеднением шлаковых расплавов, при осуществлении которых будет возможным создание безотходного медного производства.

Таким образом, на примере разработки и освоения трех принципиально различных вариантов автогенных процессов показана значительная роль ученых и инженерно-технических работников Казахстана в решении одной из актуальных задач технического прогресса в металлургии тяжелых цветных металлов.

Автогенная бесфлюсовая плавка смеси концентратов Казахстана

Автогенный процесс получения меди имеет ряд существенных преимуществ: практически полное использование теплотворной способности сульфидной шихты при минимальном количестве металлургических агрегатов и вследствие этого снижение энергетических затрат, высокую комплексность использования минерального сырья, уменьшение вредного воздействия на окружающую среду. Резко ухудшившийся состав медных концентратов, вовлечение в производство большого количества разнообразных материалов влияет на технологические показатели плавки.

Наиболее перспективный способ переработки медного сульфидного сырья в агрегатах ПВ в связи с изменяющимся его составом, нуждается в значительных усовершенствованиях, поэтому в литературе уделяется большое внимание этим разработкам.

Приводятся сведения и обзор работ по плавке сложного полиметаллического сырья в печах, которые носят название печь Ванюкова (ПВ), в том числе в двухзонных агрегатах, имеющих плавильно-окислительную и обеднительно-восстановительную зоны [1].

С целью усовершенствования процесса рассмотрен вариант пространственно ориентированной подачи дутья в слой расплава, который позволяет значительно увеличить производительность автогенного аппарата, создать условия для интенсивного теплопереноса и снизить потери тепла в окружающую среду. Разработана математическая модель движения вязкой несжимаемой жидкости в аппарате цилиндрической формы при наложении касательных напряжений, создаваемых высоконапорными пространственно ориентированными струями, которая поддается компьютерной реализации с нахождением наиболее оптимальных параметров массопереноса. Обсуждаются технические разработки дутьевого узла на основе принципиально новых радиально-осевых фурм и схема автогенного двухзонного аппарата [2].

Расслаивание в оксисульфидно-металлических системах Me – FeS – FeO (CaO) сопровождается перераспределением металлов и серы между фазами. Снижение отношения FeS/FeO уменьшает растворимость никеля, меди, свинца и олова в оксисульфидных расплавах. Замена FeO на CaO в оксисульфидном расплаве снижает потери с ним цветных металлов. Такое положение можно пояснить с позиций сульфидной растворимости цветных металлов в оксисульфидных расплавах [3].

Представлена равновесная модель распределения цинка, свинца и мышьяка в процессе Ванюкова (ПВ) при переработке медного сульфидного сырья. Показана адекватность модели практическим данным, полученным на печи ПВ ПО «Балхашцветмет», как по распределению между штейном и шлаком, так и по выходу их в газовую фазу. Полученные результаты позволяют утверждать, что равновесный подход применим не только к описанию поведения «основных» компонентов (Cu, S, O), но и к поведению примесей, имеющих значительно меньшие концентрат в исходных материалах и продуктах плавки. Практическое значение разработанной модели состоит в том, что совмещенная с прогнозируемой моделью и тепловым балансом плавки, она дает возможность предсказывать близкое к реальному распределение примесей по продуктам плавки в различных условиях и выбирать, исходя из этого, оптимальные режимы [4].

Принципиальные особенности процесса Ванюкова по отношению к традиционными металлургическим технологиям позволили создать и освоить в промышленном масштабе целый ряд новых, высокоэффективных технологий в металлургии и в производстве строительных материалов. Прежде всего, это переработка плавкой на штейн с содержанием меди до 70% и утилизацией серы в виде серной кислоты медных, медно-никелевых и медно-цинковых концентратов на предприятиях России и Казахстана.

На основе сочетания уже освоенных по отдельности различных по функциональному назначению процессов Ванюкова в единой технологической схеме разработан металлургический комплекс безотвальной переработки сырьевых материалов и отходов [5].

В 2005 и 2006 гг. на опытно-промышленной двухзонной печи Ванюкова комбината «Североникель» проведено восемь кампаний продолжительностью от 10 до 45 суток каждая. Общая продолжительность эксплуатации печи составило около 7 месяцев. Отрабатывались следующие технологии:

-переработка медной селективной руды (11200 т) с получением богатых штейнов и отвальных шлаков;

- переработка медно-никелевых концентратов (3500 т) с повышенным содержанием оксида магния с получением богатых штейнов и отвальных шлаков;

-переработка медных концентратов от разделения файнштейна (1980 т) с получением черновой меди.

На основании выполненных испытаний показаны следующие основные преимущества плавки сульфидного рудного сырья и концентратов в двухзонной печи:

-печь является не простым механическим сочетанием двух агрегатов, а единым технологическим комплексом, имеющим общее штейновое пространство, что позволяет вести эффективное обеднение без использования сульфидизатора при относительно низких температурах, так как металлическая фаза восстановительной зоны растворяется в штейне, образующемся в окислительной зоне печи;

- оригинальная конструкция двухзонной печи создает условия, при которых между обедненным шлаком и богатым штейном не успевает установиться равновесие, в результате чего удается добиться высоких извлечений цветных и драгоценных металлов, превосходящих все известные пирометаллургические процессы [6].

Выбор оптимального режима плавки требует комплексного изучения физико-химических свойств шлаковых и штейновых расплавов, таких как вязкость, поверхностное натяжение и плотность; исследование фазового и поэлементного составов шлака и штейна.

Сырьевая база Балхашского медеплавильного завода в настоящее время не стабильна и чрезвычайно разнообразна. В производство вовлекаются не только классические медные концентраты, медный лом и технологические обороты, но и привозные промпродукты. В основном перерабатываются медные концентраты, имеющие ряд примесей, загрязняющих переработку; список концентратов насчитывает 12-15 наименований, среди них: жезкентский, зыряновский, ЖОФ, ВКМХК, Акбастау, СОФ, БерГОК, БелГОК, балхашский и т.д.

Многие концентраты являются, по сути, сборными от смешения при флотации руд нескольких месторождений. Переработка такого сырья в ПВ весьма проблематична и нуждается в дополнительных фундаментальных исследованиях по изучению физико-

химических свойства и фазового состава конденсированных продуктов плавки сбалансированной по составу шихты на основе перечисленных концентратов. Состав сбалансированной шихты плавки ПВ за первую половину 2009 года следующий, %: Cu 18,3-18,7; S_2 27-30; SiO_2 10-11,5; CaO 1,25-1,5; Fe 25,5-32; Fe_3O_4 1,3-1,5; Zn 3,7-4,3; Pb 2,1-3,0; As 0,3-0,4; Al_2O_3 1,3-2,8. Очевидно, что конденсированные продукты плавки ПВ также будут отличаться по химическому и фазовому составу. Для проведения исследований по определению температур плавления шлаков выбраны продукты, полученные при плавке сбалансированной шихты, химический анализ которых приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический анализ шлаков

Наименование	Содержание, %								
	Cu	Fe	S	As	SiO_2	Pb	CaO	Zn	Al_2O_3
Шлак 1	0,68	35,85	0,09	0,1	24,9	1,27	2,4	8,2	5,6
Шлак 2	0,88	37,88	0,19	0,14	24,6	1,6	2,4	8,7	5,2

Проведение минералогического анализа собранных проб шлака показало, что в них присутствуют основные фазы: фаялит, магнетит, халькозин, борнит, халькопирит, ковеллин, металлическая медь. В исследуемых пробах срастание магнетита и фаялита очень тесное и хорошо видно. Кроме того, в этих сростках заметны минералы, содержащие медь. Зерна фаялита имеют неправильную форму за счет того, что они занимают промежутки между зернами минералов меди и железа. Зерна магнетита вытянуты, имеют дендритовидную форму, границы зерен плавные, по границам видна металлическая медь. Магнетит образует срастания с фаялитом. Сульфидные минералы борнит, халькозин, халькопирит образуют сростки, в некоторых случаях твердые растворы борнита и халькозина. В зернах твердого борнита и халькозина наблюдаются пустоты, заполненные отдельными зернами борнита, халькозина, металлической меди. Халькозин образует сростки с борнитом, ковеллином, халькопиритом, металлической медью. В крупных бледно-голубых зернах халькозина присутствуют мелкие включения металлической меди. Халькопирит представлен мелкими зернами неправильной формы, пирротин равномерно распределен по пробе. Металлическая медь встречается со всеми минералами, наиболее крупные зерна меди в ассоциации с халькозином. Ковеллин ассоциирует с фаялитом или магнетитом. Исследуемые пробы шлака подвергались термическому анализу с использованием дериватографа Q-1500D при нагреве до 1300 ^{0}C в воздушной атмосфере со скоростью нагрева 7,5 ^{0}C/мин, величина навески 1,5 г.

На кривой ДТА шлака 1 (рисунок 1) проявились довольно слабые экзотермические эффекты с вершинами при 790, 910, 1080 ^{0}C. Такие же слабые и эндотермические эффекты с максимальным развитием при 1030 и 1270 ^{0}C. Оба эти эффекта сопровождаются снижением массы (минимумы при 1040 и 1265 ^{0}C на кривой ДТГ, хотя в целом, начиная с 400 ^{0}C вплоть до ~1000 ^{0}C, масса растет. Рост массы объясняется окислением Fe^{2+} в магнетите. Конечный продукт – Fe_2O_3. Экзотермики с вершинами при 790, 910, 1080 ^{0}C отражают эти окислительные процессы. Снижение массы, отображенное минимумом при 1040 ^{0}C на кривой ДТГ можно объяснить диссоциациативными испарениями ZnS, а при 12650 ^{0}C – разложением Fe_2O_3:

$3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + 0{,}5O_2$. Плавление не выражено обычным пиком. Вероятно, температура плавления 1270 ^{0}C.

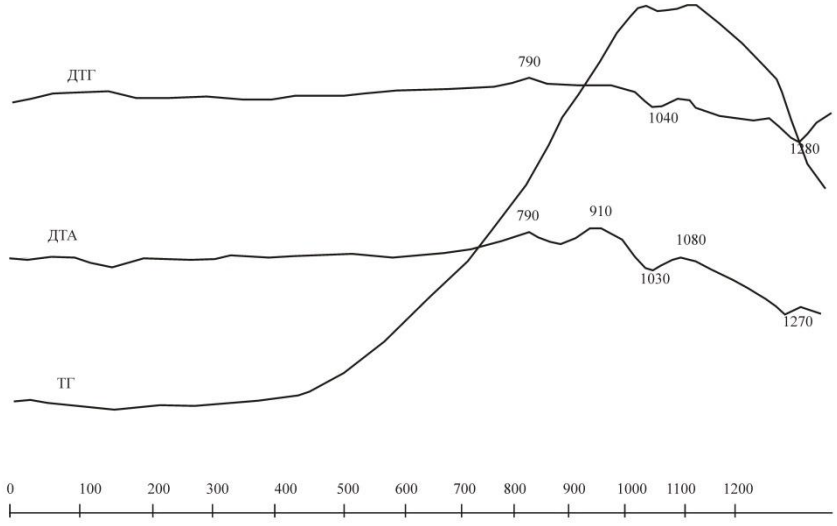


Рисунок 1 – Дериватограмма пробы шлака 1

На кривой пробы шлака 2 (рисунок 2) проявились низкоинтенсивные экзотермические эффекты с вершинами при 775, 985, 1080 ^{0}C. Их можно связать с процессами окисления двухвалентного железа в магнетите и может быть сложных силикатах. Эффекты сопровождаются увеличением массы навески. В ходе окисления магнетита образуется Fe_2O_3. На кривой ДТГ зафиксированы два минимума – при 1050 и 1270 ^{0}C. Первый, как и в предыдущей пробе, может быть связан с испарением ZnS. Возможно разложение оксидов меди. Второй – разложение Fe_2O_3. Пик плавления не проявился. Скорее всего, шлак расплавился при 1270 ^{0}C.

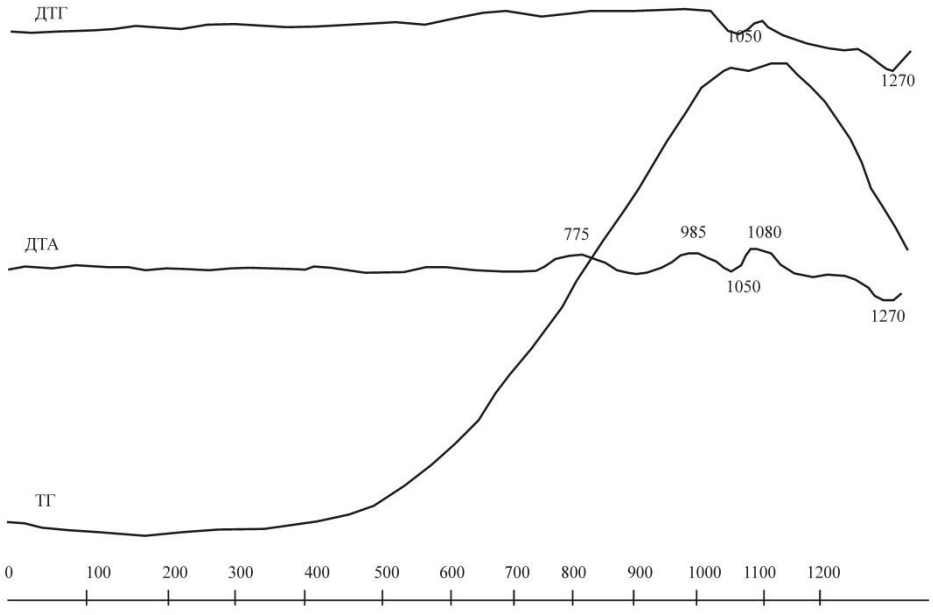


Рисунок 2 – Дериватограмма пробы шлака 2

Для изучения закономерностей изменения температур плавления штейнов в зависимости от содержания меди были проведены плавки различных смесей концентратов, используемых при плавке ПВ на Балхашском медеплавильном заводе.

Плавки смесей шихты проводились при температуре 1350 ^{0}C и выдержке при этой температуре два часа. Условия проведения и результаты экспериментов приведены в таблице 2.

Полученные пробы штейнов подвергали минералогическому и термическому методам анализа.

Минералогический анализ проб штейна показал, что основа пробы – халькозин-борнитовый твердый раствор (Cu_2S – Cu_5FeS_4), в котором встречается небольшое количество тончайшей эвтектики галенита, местами зерна магнетита (Fe_3O_4) и пирротина (Fe_7S_8). В виде тонкой пленки, которая окантовывает зерна этих минералов, заметна металлическая медь.

Термический анализ проб штейнов был осуществлен с использованием прибора «Derivatograph Q-1000». Нагрев проб производился со скоростью 10 ^{0}C/мин в среде осушенного аргона. Величина навески каждой пробы составляла 1,5 г.

Кривые ДТА для проб штейнов несколько повторяются, температуры полиморфных превращений близки, поэтому приводится описание кривых ДТА проб с высоким и низким содержанием меди.

На кривой ДТА пробы №1 (таблица 2) проявились экзотермические эффекты с максимальным развитием при 580, 950, 975 ^{0}C (рисунок 3). Экзотермический эффект, довольно интенсивный, имеем вершина при 700 ^{0}C. На кривой ДТГ зафиксирован небольшой максимум при 610 ^{0}C. Скорее всего, вышеупомянутая экзотермика является суммарным эффектом проявлений нескольких окислительных процессов – PbS, ZnS, возможно Fe^{2+} в Fe_3O_4, может быть сульфидов меди. После ~620 ^{0}C (по кривой ТГ) начинается заметное снижение массы навески, связанное с удалением газовой фазы, образовавшейся в ходе окисления сульфидов. Плавление штейна проходит в интервале 900-1000 ^{0}C. Два эндотермических эффекта на этом отрезке температур (950 с 975 ^{0}C) видимо иллюстрируют поэтапное плавление штейна. Здесь также может быть испарение ZnS. На кривой ДТА, полученной в ходе охлаждения, зафиксированы экзотермики с пиками при 920, 685, 635, 555 ^{0}C. 920 ^{0}C – кристаллизация штейна, 685 ^{0}C – полиморфное обратимое превращение $\gamma Fe_2O_3 \rightarrow \alpha Fe_2O_3$. При 555 ^{0}C – $\beta SiO_2 \rightarrow \alpha SiO_2$. Пик 635 ^{0}C не идентифицирован.

Таблица 2 – Химический анализ проб штейнов плавок медных концентратов

№ пробы	Наименование концентратов	Соотношение	Содержание в штейне, %					
			Cu	Fe	S	As	Pb	Zn
1.	Жезкентский, зыряновский СОФ	1:0,5:0,5	43,2	21,2	23,8	0,07	4,8	2,86
2.	СОФ, Акбастау, КОФ	1:0,5:1	44,08	21,1	24,2	0,06	4,3	2,5
3.	ЖОФ, балхашский, Акбастау	0,5:1:0,3	45,07	19,8	23,9	0,07	4,6	2,9
4.	БерГОК, БелГОК, ВКМХК	1:1:1	45,08	19,5	24,1	0,08	4,7	3,0
5.	ВКМХК, КОФ, СОФ	1:1:1	48,01	18,4	23,8	0,06	4,2	2,95
6.	Зыряновский, жезкентский, ВКМХК	1:1:0,5	49,04	18,1	24,1	0,06	4,0	2,8

7.	Акбастау, ЖОФ, жезкентский	1:0,5:1	50,05	17,9	23,5	0,05	3,95	2,9
8.	Жезкентский, зыряновский, Акбастау, ВКМХК	0,5:0,5:1:1	53,06	14,5	23,0	0,059	4,81	2,82
9.	ЖОФ, Акбастау, БерГОК, БелГОК	0,5:1:0,5:0,5	54,1	14,1	22,4	0,05	4,7	2,6
10.	Жезкентский, зыряновский, ЖОФ, БерГОК	0,5:0,5:0,5:1	55,1	13,8	22,0	0,06	4,6	2,3

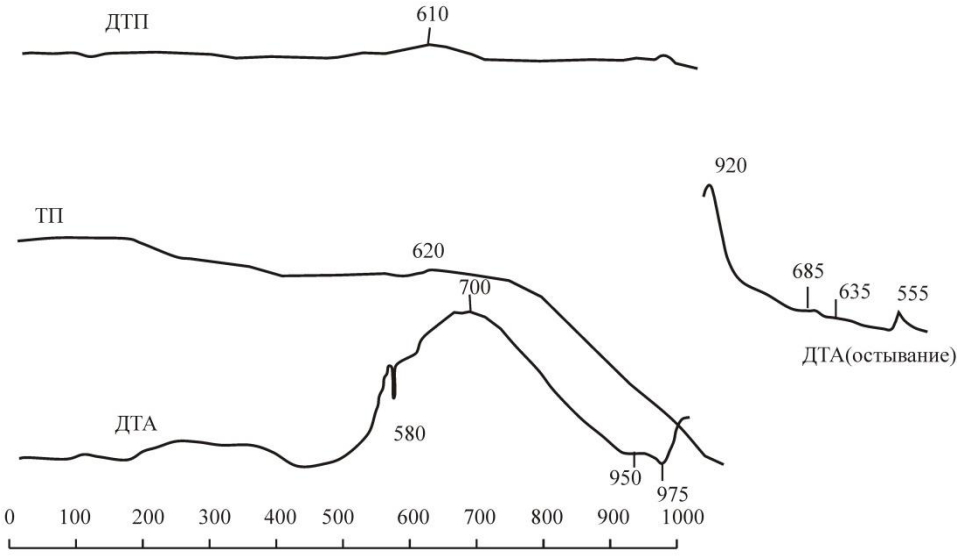


Рисунок 3 – Дериватограмма пробы штейна №1

На кривой ДТА пробы №10 (таблица 2) проявились эндотермические эффекты с максимальным развитием при 400, 580, 860 ^{0}C (рисунок 4). Экзотермический эффект характеризуется вершиной при 800 ^{0}C. Эндотермика с экстремумом при 400 ^{0}C скорее всего не связана с превращениями в штейне. По-видимому, изменение теплосодержания пробы на этом участке нагрева произошло из-за изменения плотности пробы. Острый экзотермический эффект с экстремумом при 580 ^{0}C отражает инверсию кварца: $\alpha SiO_2 \rightarrow \beta SiO_2$. Экзотермический эффект с вершиной при 800 ^{0}C связан с окислительным процессом. Скорее всего, это окисление ZnS, т.к. экзотермика развита на фоне снижения массы навески. Здесь же, возможно, окисляется и PbS. Эндотермика с экстремумом при 860 ^{0}C отражает плавление штейна и, возможно, диссоциативное испарение ZnS, разложение сульфатов меди, образовавшихся в ходе незначительного окисления сульфидов меди.. На кривой ДТА, полученной в ходе охлаждения, проявились две экзотермики с вершинами при 845 и 790 ^{0}C. При 845 ^{0}C может быть полиморфное превращение моноклинной модификации англезита ($PbSO_4$) в ромбическую (переход ромбической в моноклинную в ходе нагрева не проявился), а при 790 ^{0}C – кристаллизация штейнового расплава.

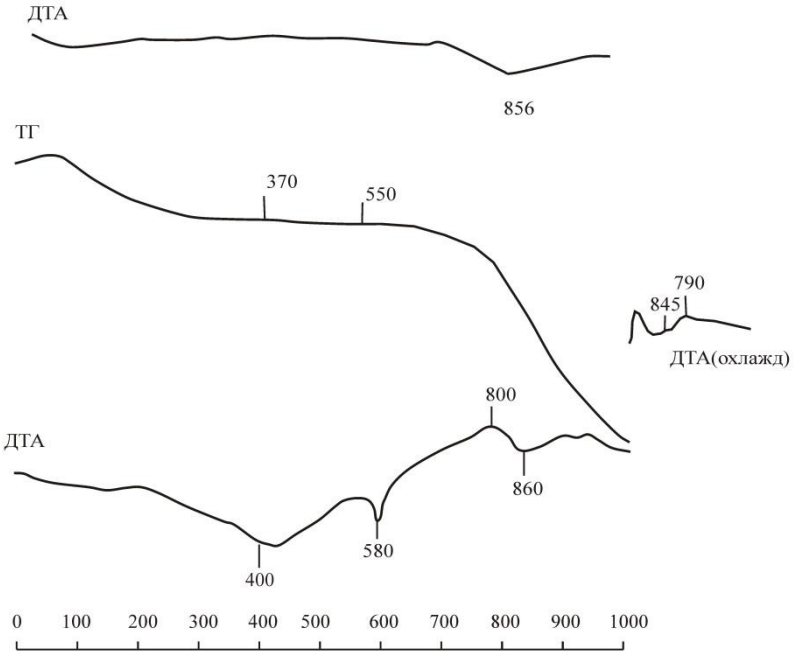


Рисунок 4 – Дериватограмма пробы штейна №10

Выполненные термические анализы проб полученных штейнов свидетельствуют о том, что температуры плавления штейнов с повышенным содержанием меди уменьшаются, результаты исследований приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Температуры плавления штейнов

Проба штейна	Содержание меди, %	Температура плавления, ^{0}C
1	43,2	950
2	44,08	940
3	45,07	940
4	45,08	935
5	48,1	940
6	49,04	935
7	50,05	925
8	53,06	890
9	54,1	880
10	55,1	860

Таким образом, изучено изменение температуры плавления штейнов в зависимости от содержания меди. Определено, что штейны, содержащие 43-45% меди, плавятся при температурах 935-950 ^{0}C, 48-50% меди – при 925-940 ^{0}C, 53-55% меди – при 860-890 ^{0}C, т.е. наблюдается закономерность, которая свидетельствует о том, что повышение содержания меди в штейне снижает его температуру плавления.

Исследование влияния состава шихты плавки ПВ на физико-химические свойства позволяет определить пути интенсификации и решить вопросы управления технологическими процессами.

Литература

1 Гречко А.В. Переработка полиметаллической шихты плавкой в жидкой ванне // Цветная металлургия. – 2005. - №8. - С. 2-4.

2 Шалыгин Л.М., Коновалов Г.В., Колтон Г.А. Перспективное направление автогенной переработки сульфидных руд и концентратов на основе пространственно ориентированного кислородного дутья // Цветные металлы.- 2006. - №6.- С. 12-17.

3 Корепанова Е.С., Федичкин С.А., Беляев В.В., Гуляева Р.И., Селиванов Е.Н. Расслаивание в оксисульфидных системах Me - FeS - FeO (CaO) // Строение и свойства шлаковых расплавов: тр. 11 Российской конф. - Екатеринбург, Челябинск, 2004. - Т.3. - С. 117-180.

4 Комков А.А., Быстров В.П., Рогачев М.Б. Распределение примесей при плавке медного сульфидного сырья в печи Ванюкова // Цветные металлы.-2005. №5. С. 17-25.

5 Быстров В.П., Комков А.А., Федоров А.Н. Процесс Ванюкова - пирометаллургия будущего // Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы: тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. - М., 2009. - С. 18-19.

6 Цымбулов Л.Б., Князев М.В., Цемехман Л.Ш. Опытно-промышленные испытания технологий переработки медных и медно-никелевых сульфидных концентратов в двухзонной печи Ванюкова // Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы: тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. - М., 2009. - С. 22-24.

Перспективы освоения бесфлюсовой автогенной плавки смеси высококремнеземистых и железистых медных концентратов на Балхашском медеплавильном заводе

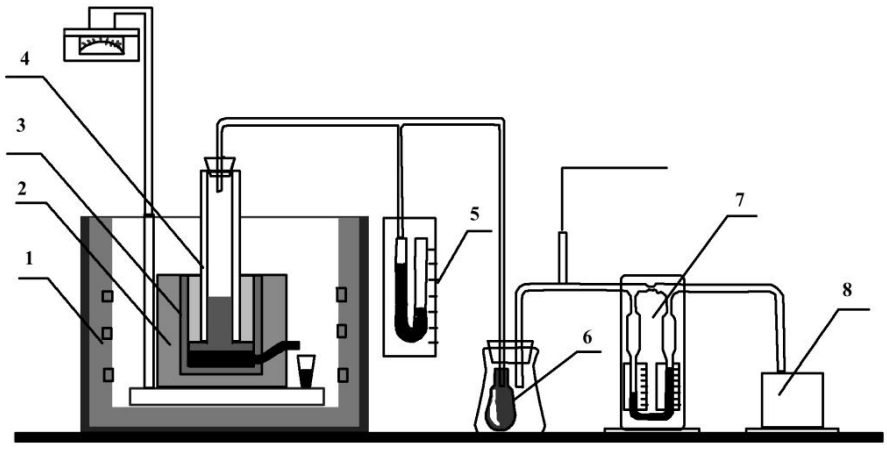
Все казахстанские руды условно можно разделить на две группы по содержанию основных компонентов в концентратах. Это концентраты из жезказганских месторождений, которые в настоящее время перерабатываются в электропечах и концентраты из руд Восточного Казахстана, перерабатываемые с помощью автогенной плавки. Первые отличаются повышенным содержанием меди и диоксида кремния, вторые содержат относительно много железа и серы. Кроме того, в процессе переработки используются различные виды промежуточных продуктов и флюсовые материалы, не содержащие ценные компоненты. Использование сбалансированной смеси таких разных по составу концентратов для переработки автогенным способом плавки может позволить полностью или частично избавиться от применения флюсов, что приведет к сокращению суммарных объемов получаемых шлаков и потерь ценных компонентов с ними. Предварительные исследования показали, что совместное использование медных руд казахстанских месторождений позволит осуществить автогенную плавку без использования флюсов или с минимальной их добавкой с получением штейнов и шлаков удовлетворительного.

В Казахстане практически вся извлекаемая из сырья медь получается пирометаллургическими способами. Все казахстанские руды условно можно разделить на две группы по содержанию основных компонентов в концентратах. Это концентраты из жезказганских месторождений, которые в настоящее время перерабатываются в электропечах и концентраты из руд Восточного Казахстана, перерабатываемые с помощью автогенной плавки. Первые отличаются повышенным содержанием меди и диоксида кремния, вторые содержат относительно много железа и серы. Кроме того, в процессе переработки используются различные виды промежуточных продуктов и флюсовые материалы, не содержащие ценные компоненты. Использование сбалансированной смеси таких разных по составу концентратов для переработки автогенным способом плавки может позволить полностью или частично избавиться от применения флюсов, что приведет к сокращению суммарных объемов получаемых шлаков и потерь ценных компонентов с ними.

В связи с изменением состава перерабатываемых руд в жезказганских концентратах с повышенным содержанием меди уменьшается содержание железа и увеличивается содержание сульфидов цинка, свинца, мышьяка. Уменьшение содержания сульфида железа приводит к напряженному тепловому балансу автогенной плавки, вследствие чего необходимо увеличить степень десульфуризации, что в свою очередь приводит к получению шлаков измененного состава. В то же время имеются трудности и в переработке высококремнистого сырья, которое требует использования значительного количества кальциевистых флюсов и добавления железосодержащих материалов. Кроме того, следует учитывать, что жезказганские концентраты содержат рений. При высокой степени окисления концентратов при автогенной плавке следует ожидать повышенного содержания рения в отходящих газах, чем при электроплавке, что требует пересмотра технологии извлечения рения. Предварительно проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что, используя имеющиеся в Казахстане

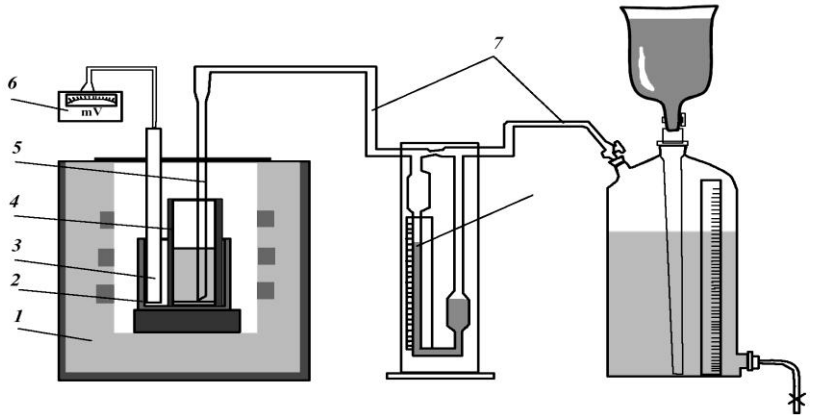
месторождения меди, есть возможность подготовить исходные материалы для пирометаллургической автогенной переработки с минимальным использованием флюсовых материалов при получении штейнов различного состава.

Моделирование автогенной плавки в лабораторных условиях представляет собой сложную задачу. При этом достаточно просто смоделировать химические процессы, проходящие при плавке с окислением кислородсодержащей газовой смесью, продуваемой через предварительно расплавленную в тигле шихту. Лабораторная установка представляет собой силитовую печь с установленным в ней тиглем с навеской шихты 100 г. После расплавления шихты производится продувка расплава с прососом воздуха из атмосферы, позволяющая достаточно полно собрать отходящие газы и возгоны (рисунок 1) или продувка из ресивера или кислородно-воздушной смесью из газометра через алундовую трубку, погруженную в расплав по другой методике (рисунок 2). Эксперименты, проведенные на данной установке, полностью подтвердили расчетные данные по окислительной плавке смеси концентратов, приведенные ниже. При этом расчетный коэффициент использования кислорода не менее 90%. Гораздо сложнее воспроизвести тепловые процессы, связанные с выделением тепла за счет экзотермических реакций окисления сульфидов железа. Для моделирования химических и тепловых превращений при автогенной плавке была расчитана шихта на основе богатого по меди жезказганского концентрата (33,15%) и высокосернистого концентрата Восточно-казахстанского медно-химического комбината (ВКМХК) (66,85%). Данная шихта, максимально приближенная к составу, удовлетворительному для поддержания теплового баланса при автогенной плавке и отвечает отработанным заранее требованиям по содержанию серы, диоксида кремния, железа и оксида кальция (таблица 1). Составы штейна и шлака, полученные при лабораторных плавках на штейн с содержанием меди 58% приведены в таблице 2.



1 - печь силитовая; 2 - графитовый блок; 3 - алундовый стакан; 4- алундовая труба; 5 - манометр; 6 - фильтр; 7 - реометр; 8 - вакуумный насос.

Рисунок 1 - Схема лабораторной установки для моделирования автогенной плавки с прососом расплава



1 - печь силитовая; 2 - алундовый стакан; 3 - термопара Pt-Pt-Rh; 4 - алундовый стакан; 5 - алундовая трубка; 6 - милливольтметр; 7 - резиновый шланг; 8 - реометр; 9 - газометр.

Рисунок 2 - Схема лабораторной установки для моделирования автогенной плавки с продувкой расплава

Таблица 1 – Химический состав используемых медных концентратов, требуемого состава шихты и смеси концентратов в пропорциях 33,15% жезказганского концентрата и 66,85% концентрата ВКМХК, %

Концентрат	Cu	Fe	S	SiO_2	CaO	Pb	Zn
Жезказган	37,50	6,65	14,50	24,20	0,60	1,47	1,20
ВКМХК	15,61	24,23	39,79	7,20	0,19	2,00	2,00
Смесь	23,21	18,12	31,00	13,11	0,33	1,82	1,72
Требуемый состав	25,00	23,00	31,00	15,00	2,00	2,00	2,00

Таблица 2 – Состав штейна и шлака при лабораторных плавках смеси концентратов на штейн с содержанием меди 58%

Продукт	Cu	Fe	S	Zn	Pb	SiO_2	CaO
Штейн, %	58,1	14,8	22,1	1,0	2,1	–	–
Шлак, %	0,8	28,6	0,6	2,6	1,2	29,1	1,0

На рисунке 3 приведены средние отклонения состава расчетной смеси концентратов по основным компонентам от требуемых значений.

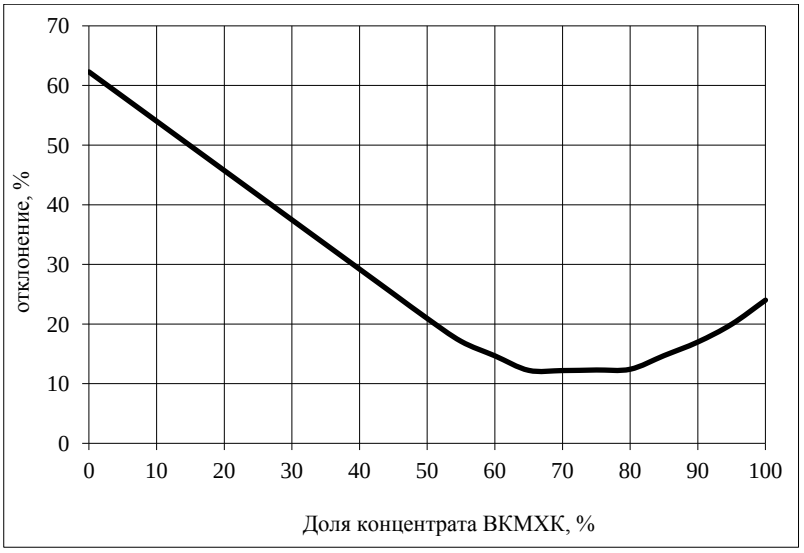


Рисунок 3 - Суммарное отклонение (сумма отклонений от требуемого состава по абсолютной величине) при изменении соотношения жезказганского концентрата и ВКМХК в смеси

На основании приведенных результатов плавок и расчетов удовлетворительным следует считать состав шихты из двух концентратов без добавления флюсов с соотношением 70% (жезказганского к-та) к 30%(к-та ВКМХК) как наиболее полно удовлетворяющий требованиям по содержанию основных компонентов. Шихта, составленная в указанных пропорциях, практически не требует добавления каких-либо флюсов и может позволить получать богатые штейны и шлаки удовлетворительного состава, которые обеспечат достаточно полное разделение штейна и шлака и удовлетворительное извлечение меди и благородных металлов в штейн. Для подтверждения этого были проведены расчеты составов продуктов такой плавки.

Для моделирования химического состава продуктов плавки и средней температуры расплава были проведены расчеты состава штейна и шлака при различных удельных расходах кислорода газовой смеси на единицу веса шихты. Результаты этих расчетов представлены в таблицах 3-5.

Таблица 3 – Состав штейна и шлака при плавке на штейн с содержанием 55%

Продукт	Cu	Fe	S	Zn	Pb	As	SiO_2	CaO
Штейн, %	55,09	16,68	22,79	1,42	2,64	0,09	0,26	–
Шлак, %	0,55	28,20	0,51	2,42	0,53	0,18	33,02	0,83

Таблица 4 – Расчетный химический состав штейна и шлака при плавке на штейн с содержанием меди 58%

Продукт	Cu	Fe	S	Zn	Pb	SiO_2	CaO
Штейн, %	58,08	14,64	22,55	1,13	2,38	0,23	–
Шлак, %	0,58	29,91	0,44	2,44	0,59	31,75	0,80

Таблица 5 − Составы штейна и шлака при плавке на штейн с содержанием меди 62%

Продукт	Cu	Fe	S	Zn	Pb	SiO_2	CaO
Штейн, %	62,01	11,97	22,24	0,79	2,00	0,19	–
Шлак, %	0,62	31,78	0,36	2,36	0,67	30,42	0,77

В результате проведенных расчетов установлено, что при использовании шихты из двух концентратов, приведенных выше, возможно осуществление бесфлюсовой автогенной плавки в печи Ванюкова. При этом расчетный тепловой баланс плавки в автогенном режиме позволит получать штейны с содержанием меди от 55 до 62% при удовлетворительном составе шлака. При плавке такой смеси на штейн с более низким содержанием меди для поддержания достаточно высокой температуры расплава потребуется дополнительное сжигание топлива.

Литература

1 Кожахметов С. М. Актуальные научные проблемы комплексного исследования минеральных ресурсов // Наука третьего тысячелетия: мат. Междунар. конф. - Алматы, 2000. - С. 157-162.

2 Кожахметов С.М. Исследования в области теории и технологии автогенных процессов. Избранные тр.- Алматы, 2005. – 460 с.

3 Warner A.E.M., Newman C.J., Vahed A. et al. // The Carlos Diaz Symposium on Pyrometallurgy. Proc. sixth intern. Copper Cobre conf. - Ontario (Canada), 2007. Vol. III, b.1.

4 Warner A.E.M., Newman C.J., Vahed A. et al. // Ibid. B.2.

5 Ramachandran V., Diaz C., Eltringham T. et al. // Primari Copper Production - A Survey of Operating World Copper Smelters. - Cobre 2003; 5th Intern. conf. Santiago (Chile), 2003.

6 Tarasov A.V., Paretsky V.M. Development of Autogenous Copper Smelting Processes in Russia and CIS Countries. - Cobre 2003; 5th Intern. conf. Santiago (Chile), 2003.

7 Квятковский С.А. Физико-химические закономерности окислительно-восстановительных процессов и усовершенствование технологии автогенной плавки сульфидных медных концентратов: автореф. ... д.т.н. - Алматы: ИМиО, 2007. - 32 с.

Perspective of developing flux-free an autogenous smelting of a high-silica and high-ferrous copper concentrates mix on Balkhash copper-smelting factory

All Kazakhstan ores can be divided on two groups according content of the basic components in concentrates. These are concentrates from Zhezkazgan's deposits, processed nowin electric furnaces, and concentrates from ores of East Kazakhstan, processed by autogenous smelting. The first of them are characterized by high content of copper and silicon dioxide; the seconds contain a lot of iron and sulfur. Besides, in the course of processing various kinds of semi-finished and the flux materials, which don't contain valuable components, are used. Using the balanced mix of concentrates having so different composition for processing by autogenous smelting will allow to completely or partially avoid of flux application that will lead to decreasing of total volumes of slags obtained and valuable components losses with them. Preliminary researches have shown, that combined use of Kazakhstani deposits' copper ores will allow to carry out autogenous smelting without using flux or their minimum additive for obtaining mattes and slags with satisfactory composition.

Content of zinc, lead, arsenic sulphides has been raised, content of iron has been reduced in zhezkazganskie concentrates with increased copper content in connection with change of processing ore composition. Reduce of iron sulphide content conduces to strained thermal balance of autogenous smelting. Therefore, it is necessary to raise desulfurization degree, and it conduces to obtainment of slags with change content. Simultaneously, there are hardships in processing of high-silicon raw materials, demanded usage a lot of calcium flux and addition of iron-content materials. In addition, it should be come into account that zhezkazganskie concentrates include rhenium. Rhenium content in spent gases during autogenous smelting with high degree of concentrate oxidating has been waited higher than content in electric smelting. Therefore, technology of rhenium extraction should be reviewed. Preliminary researches allow to make a conclusion about possibility of preparation of initial materials for pyrometallurgical autogenous processing with minimal usage of flux materials during matte obtaining with different composition.

Simulation of autogenous smelting in laboratory conditions is difficult problems. But simulation of chemical processes, flowing during melting with oxidation of oxygen-bearing gas mixture, blown through preliminary melted charge in crucible are not sophisticated. Laboratory device include silite furnace with fixed crucible with 100 g of charge. Blowing through the melt with air leak from atmosphere, allowing to collect spent gases and fumes in enough complete volume (Fig. 1) has been realized after charge melting. Other way is blowing from receiver by oxygen-air mixture from gasometer through alundum tube, down-dropped in melt (Fig. 2).The experiments, realized at this device completely confirmed calculation data of oxidation melting of concentrate mixture, presented further. Calculated coefficient of oxygen usage is more than 90%. It is more difficult to reproduce processes, connected with heat generation owing to exothermic reactions of iron sulphides oxidation. Charge on the base of rich copper (33.15%) zhezkazganskij concentrate and high-sulfur concentrate of East Kazakhstan copper - chemical plant (EKCCP) (66.85%) has been calculated for simulation of chemical and thermal conversions during autogenous smelting. Presented charge has been maximum approximated to composition, satisfactory for supporting of thermal balance during autogenous smelting and answer to developed earlier requirements of contents of sulphur silicon, silicon dioxide, iron and calcium oxide (Table 1).

The compositions of matte and slag, obtained during laboratory meltings has been adduced in Table 2.

Mean deviations of general positions of content of calculated mixture from desired values have been conduced (Fig. 3).

On the base of results and calculations of melting, the charge composition include 70% of zhezkazganskij concentrate and 30% of EKCCP concentrate, without flux additions is completely satisfied to demands of general components content. Charge, composed in this proportions, practically doesn't demand some fluxes and allow to obtain rich mattes and slags during enough completely matte and slag separation and satisfactory extraction of copper and noble metals in matte. The calculations of compositions of melting products have been realized for confirmation of these.

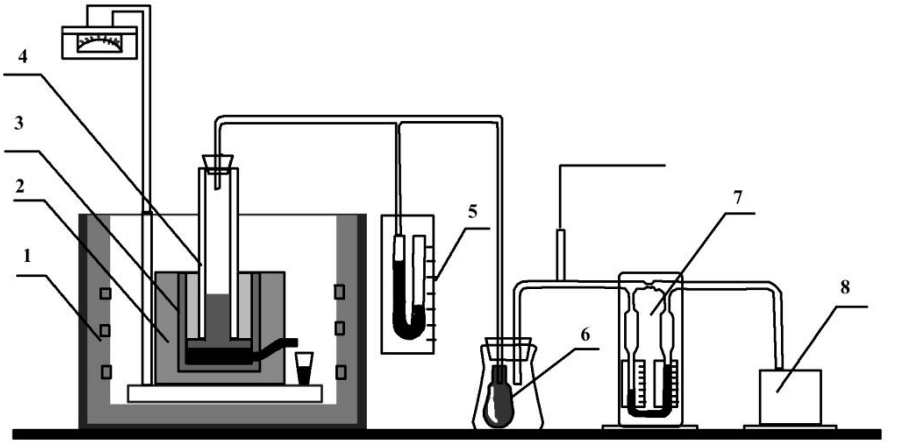


Fig. 1. Design of laboratory device for simulation of autogenous melts with leak of liquid melt:
1 – silite furnace; 2-graphite block; 3-alundum bucket; 4-alundum tube; 5-manometer;
6-filter; 7-rheometer; 8-vacuum pump

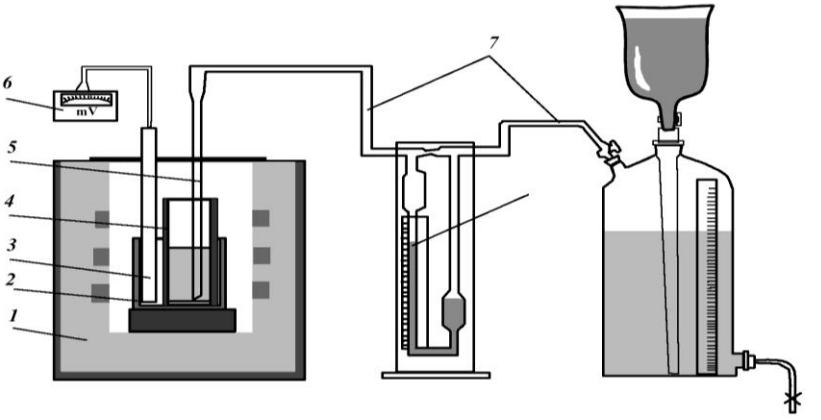


Fig. 2. Design of laboratory device for simulation of autogenous melts with leak of liquid melt:
1-silite furnace; 2-alundum bucket; 3-Pt-Pt Rh thermal couple; 4-alundum bucket;
5-alundum tube, 6-millivoltmeter, 7-rubber tubing

Table 1 – Chemical composition of used copper concentrates, required charge components

and concentrates mixtures in the ratio of 33.15% of Zhezkazgan's deposits to 66.85% of EKCCP, %

Concentrate	Cu	Fe	S	SiO_2	CaO	Pb	Zn
Zhezkazgan	37,50	6,65	14,50	24,20	0,60	1,47	1,20
EKCCP	15,61	24,23	39,79	7,20	0,19	2,00	2,00
Mixture	23,21	18,12	31,00	13,11	0,33	1,82	1,72
Required composition	25,00	23,00	31,00	15,00	2,00	2,00	2,00

Table 2

Table 2 – Matte and slag composition, %, during laboratory matte smelting with 58% of copper content using concentrates mixture

Product	Cu	Fe	S	Zn	Pb	SiO_2	CaO
Matte, %	58,1	14,8	22,1	1,0	2,1	–	–
Slag, %	0,8	28,6	0,6	2,6	1,2	29,1	1,0

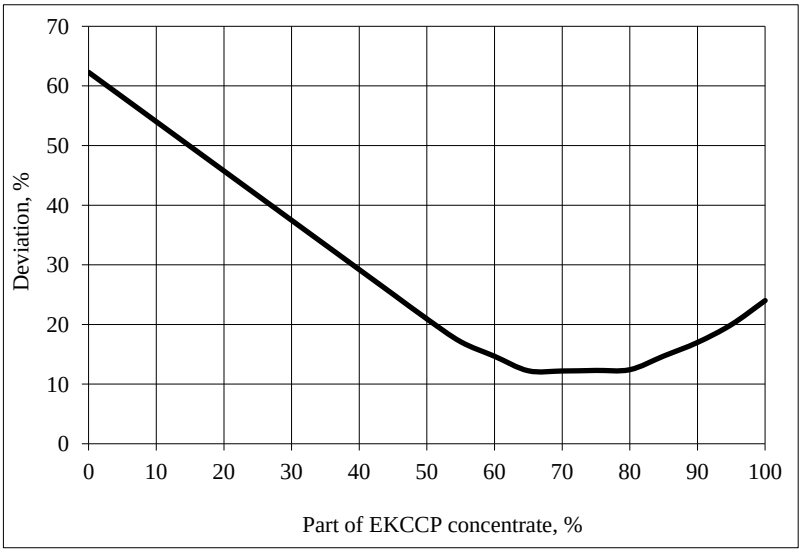


Fig. 3. Total deviation (total deviation from required composition in absolute magnitude) during change of concentrates from Zhezkazgan's and EKCCP in mixture

The calculations of matte and slag compositions with different specific consumption of oxygen in gas mixture on unit of charge mass (Table 3-5) have been realized for simulation of chemical composition of melting products and average temperature of melt. It has been established as results of calculations the possibility of realization autogenous smelting without fluxes in Vanyukov furnace during usage two-component charge, described in the paper. Calculated thermal balance of melting in autogenous conditions allow to obtain matte with copper content since 55 to 62% with satisfactory slag content. Additional fuel consumption has been demanded for supporting of high temperature of melt during melting presented mixture to matte with lower copper content.

Table 3 – Matte and slag compositions, %, during matte smelting with 55% of copper

content

Product	Cu	Fe	S	Zn	Pb	As	SiO_2	CaO
Matte, %	55,09	16,68	22,79	1,42	2,64	0,09	0,26	–
Slag, %	0,55	28,20	0,51	2,42	0,53	0,18	33,02	0,83

Table 4 – Calculated chemical composition of matte and slag, %, during matte smelting with 58% of copper content

Product	Cu	Fe	S	Zn	Pb	SiO_2	CaO
Matte, %	58,08	14,64	22,55	1,13	2,38	0,23	–
Slag, %	0,58	29,91	0,44	2,44	0,59	31,75	0,80

Table 5 – Matte and slag compositions, %, during matte smelting with 62% of copper content

Product	Cu	Fe	S	Zn	Pb	SiO_2	CaO
Matte, %	62,01	11,97	22,24	0,79	2,00	0,19	–
Slag, %	0,62	31,78	0,36	2,36	0,67	30,42	0,77

References

1 Kozhakhmetov S.M. Aktualnye nauchnyeproblemy kompleks- nogo issledovaniya mineralnykh resursov. Materialy Mezhdunar- odnoy Konferentsii «Nauka tretego rysyacheletiya» (Actual science problems of complex researching of mineral resources. Mater, of International conference "Science of third millenium"). Almaty, 2000. pp. 157-162.

2 Kozhakhmetov S.M. Issledovaniya v oblasti teorii i tekhnologii avtogennykh processov: izbrannye trudy (Researches in area of theory and technology of autogenous processes: selectas). Almaty, 2005. 460 p.

3 Warner A.E.M., Newman C.J., Vahed A. and etc. The Carlos Diaz Symposium on Pyrometallurgy. Proc. sixth intern. Copper Cobre conf. Ontario (Canada), 2007. Vol. I1l, b. 1.

4 Warner A. E. M., Newman C. J., Vahed A. and etc. Ibid. B. 2.

5 Ramachandran V., Diaz C., Eltringham T and etc. Primari Copper Production — A Survey of Operating World Copper Smelters. Cobre 2003; 5th Intern. Conf. Santiago (Chile). 2003.

6 Tarasov A. V., Paretskiy V. M. Development of Autogenous Copper Smelting Processes in Russia and CIS Countries. Cobre 2003; 5th Intern, conf. Santiago (Chile). 2003.

7 Kvyatkovskiy S. A. Fiziko-khimicheskie zakonomernosti okislitelno-vosstanovitelnykh processov i usovershenstvovanie technologii avtogennoy plavki sulfidnykh koncentratov: avtoreferat dis... Doctora tekhnicheskikh nauk (Physical-chemical regularity of reductive-oxidative processes and improvement of technology of autogenous melts of sulphide copper concentrates: synopsis of thesis... Doctor of Engineering Science. Almaty: IMiO, 2007. 32 p.

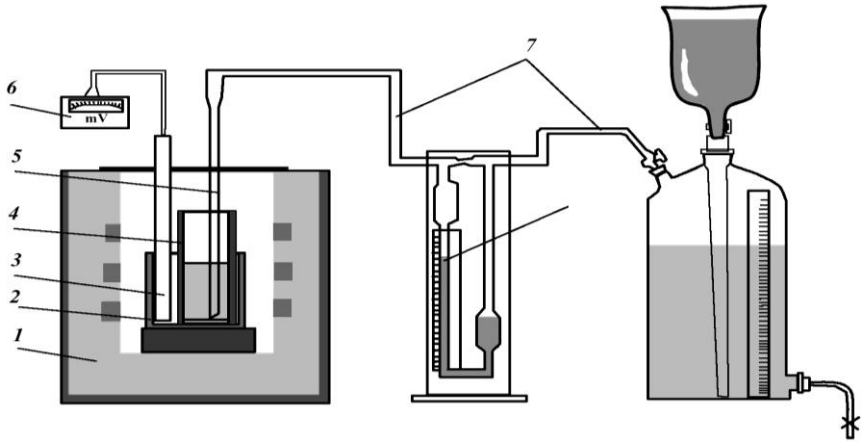
Совершенствование состава шихты ПВ с добавлением богатых высококремнистых медных концентратов

Анализ сырьевой базы цветной металлургии Республики Казахстан, особенно металлургии меди, свидетельствует о значительных изменениях в составе руд и концентратов. Одной из серьезных проблем является увеличение содержания примесей в перерабатываемом сырье − цинка, свинца, мышьяка и других компонентов, в том числе в богатых по меди высококремнистых концентратах.

Существующая технология обогащения пока не позволяет решить задачу достаточно полного отделения медной составляющей руд. Получаемые богатые по меди концентраты содержат все более значительные количества примесей. Одним из путей решения данной задачи является комплексное использование таких концентратов при их пирометаллургической переработке. Однако, существующая на Жезказганском медеплавильном заводе технология переработки богатых по меди концентратов − электроплавка, не решает проблемы комплексности использования сырья с удовлетворительным извлечением полезных компонентов кроме меди и благородных металлов.

Моделирование автогенной плавки в лабораторных условиях представляет собой сложную задачу. Возможно просто смоделировать химические процессы, проходящие при плавке с окислением кислородсодержащей газовой смесью, продуваемой через предварительно расплавленную в тигле шихту. В лабораторных условиях нами были изучены окислительные процессы плавки и распределения металлов при переработке смеси различных медных концентратов.

При этом, лабораторная установка представляла собой силитовую печь с установленным в ней тиглем с навеской шихты 100 г. После расплавления шихты производилась продувка расплава кислородно-воздушной смесью из газометра через алундовую трубку, погруженную в расплав (рисунок 1). Эксперименты, проведенные на данной установке, полностью подтвердили расчетные данные по окислительной плавке смеси концентратов, приведенные ниже. При этом расчетный коэффициент использования кислорода составлял не менее 90%.



1 – печь силитовая; 2 – алундовый стакан; 3 – термопара Pt-Pt-Rh; 4 – алундовый стакан; 5– алундовая трубка; 6 – милливольтметр; 7 – резиновый шланг; 8 – реометр; 9 – газометр.

Рисунок 1 – Схема лабораторной установки для моделирования автогенной плавки с продувкой расплава

Гораздо сложнее изучить тепловые процессы, связанные с выделением тепла за счет экзотермических реакций окисления сульфидов железа, установить оптимальный тепловой баланс, определить удовлетворительное соотношение медных концентратов. Для моделирования химических и тепловых превращений при автогенной плавке была рассчитана шихта на основе богатого по меди концентрата с добавкой высокосернистого концентрата, для поддержания теплового баланса при автогенной плавке (таблицы 1, 2). В таблице 1 приведен требуемый состав шихты, отвечающий отработанным заранее требованиям по содержанию серы, диоксида кремния, железа и оксида кальция.

Таблица 1 – Химический состав используемых медных концентратов, %

Название	Cu	Fe	S	SiO_2	CaO	Pb	Zn	Весовое соотношение, %
ЖОФ	37,5	7,8	16,0	24,5	2,0	2,50	0,76	30,0
Жезкент	17,0	30,0	37,8	1,2	1,4	2,15	3,74	70,0

Таблица 2 – Химический состав смеси концентратов, %

	Cu	Fe	S	SiO_2	CaO	Pb	Zn
Итого	23,15	23,34	31,26	8,19	1,04	2,26	2,85
Требуемый состав	25,00	23,00	31,00	15,00	2,00	2,00	2,00
Разбаланс	1,85	0,34	0,26	6,81	0,96	0,255	0,846
$\Sigma_{разбаланс}$	11,32						

На основании приведенных результатов расчетов удовлетворительным следует считать состав шихты из двух концентратов без добавления флюсов с соотношением 30% (ЖОФ) к 70% (жезкентского концентрата), как наиболее полно удовлетворяющий требованиям по содержанию основных компонентов (рисунок 2).

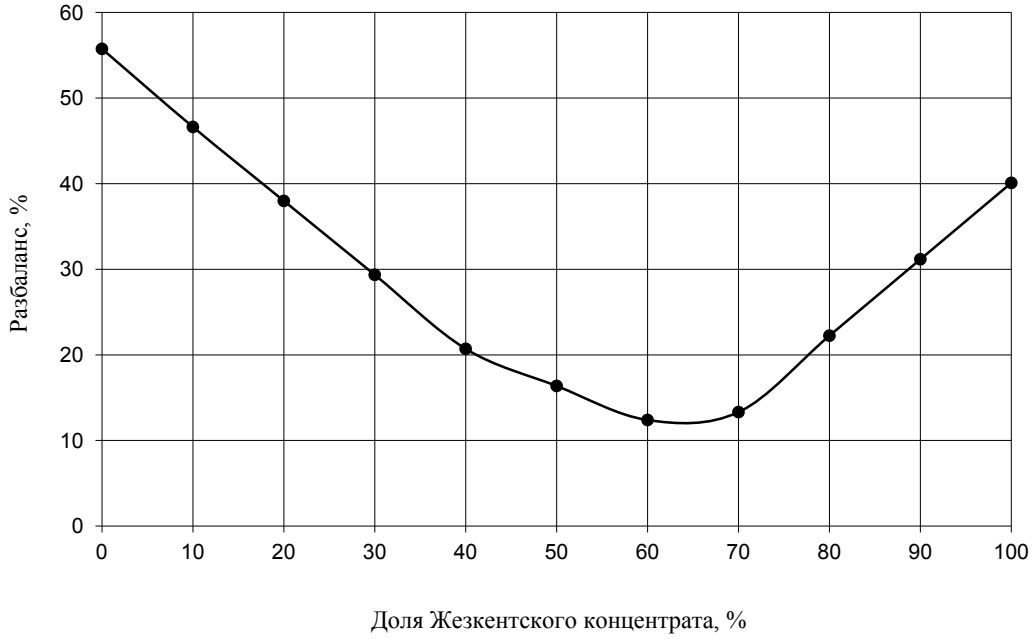


Рисунок 2 – Суммарный разбаланс
(сумма отклонений от требуемого состава
по абсолютной величине) при шихтовании
ЖОФ и жезкентского концентратов

Таким образом, шихта, составленная из этих концентратов, практически не требует добавления каких-либо флюсов и может позволить получать богатые штейны и шлаки удовлетворительного состава, которые обеспечат достаточно полное разделение штейна и шлака и удовлетворительное извлечение меди и благородных металлов в штейн.

ШЛАКИ АВТОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПЛАВКИ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Исследование восстановительных процессов, протекающих при переработке шлаков медного производства

Проведены исследования по получению металлизированной фазы при восстановлении шлаков отражательной плавки, процесса Ванюкова, переточного канала ПВ с использование электрообогреваемого коксового фильтра. Металлизированная фаза, полученная из шлаков отражательной плавки, отличается повышенным содержанием меди, серы, углерода. Микроструктурные исследования металлизированной фазы показали наличие металлического железа и единичных корольков троилита. Науглероживание наиболее интенсивно протекает в первые 30 минут, содержание углерода достигает 5,8%, далее хаметно уменьшение скорости этого процесса. В процессе восстановительных плавок идет интенсивная возгонка таких легколетучих компонентов, как свинец и цинк.

Проведенные ранее исследования по переработке шлаков медного производства с использованием электробогреваемого коксового фильтра показали, что получаемый металлизированный продукт относится к природнолегированному медистому чугуну, богатому свинцом и цинком.

Важная роль в формировании структур чугунов отводится высокоуглеродистым фазам. Двойственность природы этой фазы чугунов (связанный и свободный углерод) вызывает заметные затруднения при описании влияния легирующих элементов на процесс графитизации [1].

Анализируя силы связи, строение и свойства фаз в сталях и сплавах, следует иметь в виду, что железо и многие легирующие элементы относятся к переходным металлам, характерными особенностями которых являются переменная валентность, полиморфизм, большие силы связи, наличие определенной доли ковалентной связи наряду с металлической и др. Легирующие элементы и примеси могут образовывать с железом и друг с другом твердые растворы, химические и металлические соединения, а также присутствовать в сталях и сплавах в свободном виде [2].

Большое значение для сталей и сплавов имеют карбидные фазы как средство повышения многих свойств (прочность, износоустойчивость и др.). Незавершенность d-оболочек переходных металлов делает их восприимчивыми к приобретению электронов. В качестве такого источника электронов могут быть атомы элементов внедрения: C, N, O, H. В связи с этим карбиды в сталях образуют только металлы, расположенные в таблице Д.И. Менделеева левее железа. Карбидообразующие элементы по возрастающей стойкости карбидов можно расположить следующим образом: Fe, Mn, Cr, Mo, W, V, Ta, Nb, Zr, Ti, так как чем левее расположен металл, тем менее достроена его d-оболочка и тем самым больше способность ее воспринимать электроны, т.е. образовывать соединения с углеродом. Металлы IV (Ti, Zr) и V (V, Ta, Nb) групп образуют наиболее тугоплавкие карбиды с решетками ГЦК и ГП, причем Ti и Zr образуют только моно карбиды TiC, ZrC, состав которых может не соответствовать стехиометрическому, а V, Ta, Nb-карбиды типов MC и M_2C с более узкими областями гомогенности.

Устойчивость карбидных фаз, определяющая условия их диссоциации, растворения, выделения и коагуляции, зависит от соотношения количества карбидообразующего элемента и углерода, растворимости в карбиде других элементов, возможности образования соединений друг с другом. В карбидных фазах могут растворяться почти все легирующие элементы, а также неметаллы N и O. Так, в хромо-марганцовистой стали образуется сложный карбид $(Cr, Mn, Fe)_{23}C_6$. В карбидах W и Mo могут растворяться Ni и Co. Карбид хрома Cr_7C_3 растворяет до 38% Fe. В нелегированной стали цементит в действительности имеет состав не Fe_3C, а $(Fe,Mn)_3(C,N,O)$. В легированных сталях в карбиде железа может растворяться ~18-20% Cr, 1-2% W или Mo, ~0,52% V, ~ 0,25% Ti. Если растворяющийся металл образует более стойкие карбиды, чем металл уже образовавшегося карбида, то устойчивость последнего будет уменьшаться и наоборот [3].

Для получения высокопрочных чугунов с шаровидной формой графита в сплав Fe-C вводятся различные легирующие и модифицирующие добавки, выбор которых производится, прежде всего, на основании связей, установленных между свойствами сплавов на пределе растворимости соответствующих элементов в Fe и критериями α (предельная растворимость элемента в основе) и ω (отношение растворимостей элемента в твердой и жидкой фазах основы), извлекаемыми из соответствующих диаграмм состояния Fe-элемент. Отмечено, что анализ влияния различных элементов на структуру и свойства Fe-сплавов, в частности сплавов Fe-C, позволяет разрабатывать и использовать комплексы элементов, оказывающие направленное воздействие на структуру различных фаз и обеспечивать получение сплавов с заданными свойствами [4].

Получение металлизированных сплавов различного состава было проведено с использованием шлаков медного производства, которые отличаются не только различными составами по химическим компонентам, но также физико-химическими свойствами, такими как вязкость, межфазное натяжение, поверхностное натяжение. Вследствие чего для изучения условий получения металлизированного продукта при восстановительной плавке были использованы шлаки основных агрегатов БГМК, химический состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав шлаков, использованных для изучения восстановительных процессов

Шлак	Содержание компонентов, %						
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe	Cu	Pb	Zn
ОП	33,8	2,6	1,96	34,4	1,50	0,38	3,8
ПВ	27,3	5,3	5,53	38,3	0,89	0,35	4,1
ПВ перет.	25,7	1,6	3,0	35,5	7,2	1,25	4,2

Восстановительные плавки шлаков с получением металлизированного продукта проведены в системе печей с силитовым нагревателем и коксовым эильтром. Для сопоставления результатов исследований проведены экспериментальные восстановительные плавки с коксовым фильтром и без него. В случае экспериментов с коксовым фильтром алундовый стакан с расплавом шлака перемещали в разогретую печь с коксовым фильтром. Если плавка проводилась без коксового фильтра, то шлак

измельчался и загружался на слой кокса, находящегося в тигле в силитовой печи, количество кокса во всех опытах было постоянно (100 г), также как и шлака (200 г). Температурный режим в печи не изменялся, т.е. температура при которой выдерживался расплав, во всех опытах была постоянной – 1350°С. Время выдержки изменяли в следующих пределах: 30, 60, 90 мин. Химический анализ продуктов восстановительной плавки приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты химического анализа металлизированной фазы и шлаков после плавки (температура 1350 ^{0}C)

Вес металл.	Содержание в металл. фазе, %					Содержание в шлаке, %		Выдержка,
фазы	C	Fe	Cu	Pb	Zn	Pb	Zn	мин
67,3	0,5	71,7	2,65	0,01	0,09	0,03	0,96	30
65,1	0,4	68,1	2,9	0,032	0,11	0,028	0,87	60
63,4	0,3	67,8	2,3	0,005	0,027	0,025	0,41	90
71,2	4,5	89,5	2,4	0,012	0,02	0,016	0,09	30
70,4	4,4	88,2	2,1	0,005	0,009	0,016	0,09	60
68,8	3,8	86,8	2,2	0,005	0,04	0,025	0,46	90

Из таблицы видно, что легколетучие компоненты, включающие цинк и свинец в процессе восстановительной плавки возгоняются наиболее интенсивно в экспериментах с коксовым фильтром. Металлизированный сплав, получаемый без коксового фильтра, содержит на 10-15% железа меньше, чем металлизированный сплав, получаемый с коксовым фильтром.

Следует отметить, что максимальное количество железа переходит в металлизированный сплав в течение 30 минут, увеличение времени выдержки негативно сказывается на повышении содержания железа в сплаве.

Результаты химических анализов металлизированного продукта при восстановительной плавке шлака отражательной печи приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Состав продуктов плавки шлаков отражательной печи (температура 1350 ^{0}C)

Вес металл.	Содержание в металл. фазе, %					Содержание в шлаке, %		Выдержка,
фазы	Fe	Cu	Pb	Zn	C	Pb	Zn	мин
71,8	74,0	3,0	0,18	0,15	0,6	0,02	0,65	30
68,7	73,5	3,9	0,11	0,4	0,6	0,02	0,52	60
65,4	72,6	4,7	0,028	0,28	0,5	0,025	0,4	90
78,6	90,3	3,2	0,2	0,2	5,7	0,014	0,08	30
74,3	87,4	4,2	0,22	0,42	5,6	0,014	0,08	60
70,9	87,3	4,8	0,1	0,35	4,8	0,012	0,07	90

Как видно из результатов анализа металлизированного сплава, более насыщенный по железу продукт получается в случае плавки шлаков отражательной печи. Металлизированный продукт содержит до 90,3% железа при восстановительной плавке с коксовым фильтром. В результате плавки без коксового фильтра максимальное содержание железа в продукте достигает 74%, а при плавке с коксовым фильтром –

90,3%. Наблюдается тенденция снижения содержания железа с увеличением времени плавки от 30 до 90 мин. Увеличение выдержки расплава в печи сопровождается снижением концентрации оксида углерода, интенсификацией процессов возгонки легколетучих компонентов.

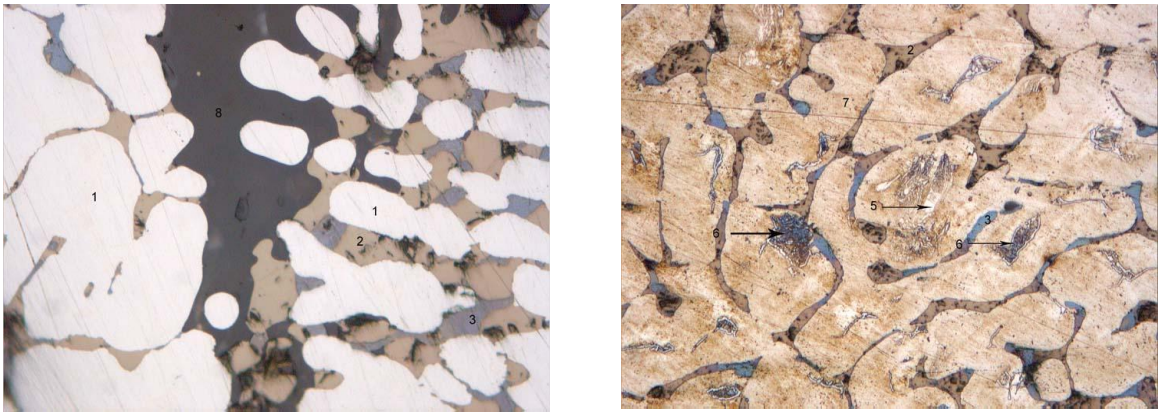
Систематические исследования химического состава переточного шлака печи Ванюкова показывают, что содержания в этом продукте меди, свинца и цинка достигают 7,2; 1,25; 4,2% (таблица 4). Такие повышенные содержания по этим компонентам повлияют на состав металлизированного продукта, получаемого при восстановительной плавке переточного шлака. Результаты химического анализа продуктов плавок металлизированногои переточного шлака приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Состав продуктов восстановительных плавок переточного шлака печи Ванюкова (температура 1350 ^{0}C)

Вес металл. фазы	Содержание в металл. фазе, %					Содержание в шлаке, %		Выдержка, мин
	Fe	Cu	Pb	Zn	C	Pb	Zn	
76,4	71,7	7,5	0,13	0,5	0,25	0,04	0,64	30
74,8	70,7	7,4	0,12	0,42	0,22	0,05	0,63	60
72,2	68,8	7,0	0,13	0,38	0,23	0,055	0,62	90
92,7	87,0	6,5	0,12	4,9	0,20	0,02	0,26	30
89,9	86,5	6,4	0,12	4,3	0,2	0,02	0,24	60
88,9	85,6	6,1	0,11	4,22	0,18	0,01	0,22	90

Результаты химического анализа свидетельствуют о том, что металлизированный продукт восстановительной плавки содержит значительное количество меди (7,5-6,1%), причем наибольшее ее количество переходит в течение 30 мин, увеличение времени выдержки снижает содержание меди и железа в металлизированной фазе, так как восстановительные процессы при увеличении времени выдержки несколько тормозятся. Процесс возгонки свинца и цинка протекает интенсивно, содержание свинца и цинка в металлизированной фазе не превышает 0,13 и 0,25% соответственно. Содержание углерода в металлизированном сплаве достигает 4,9% при плавке с коксовым фильтром.

Микроструктура чугуна, полученного при восстановлении шлаков ПВ, приведена на рисунке 1. Химический состав металлизированной фазы приведен в таблице 5. Следует отметить, что все опыты проводились для навески 200 г усредненного шлака ПВ. В опытах 1-3 коксовый фильтр отсутствовал, в экспериментах 4-6 количество коксового фильтра в каждом из опытов составляло 100 г.



а б

а – до травления, б – после травления. 1 – чугун до травления; 2 – кубанит или твердый раствор с борнитом; 3 – халькозин; 4 – стеклофаза; 5 – феррит; 6 – перлит; 7 – чугун после травления.

Рисунок 1 – Микроструктура чугуна, полученного из шлака ПВ

Таблица 5 – Химический состав металлизированной фазы (температура 1350 ^{0}C)

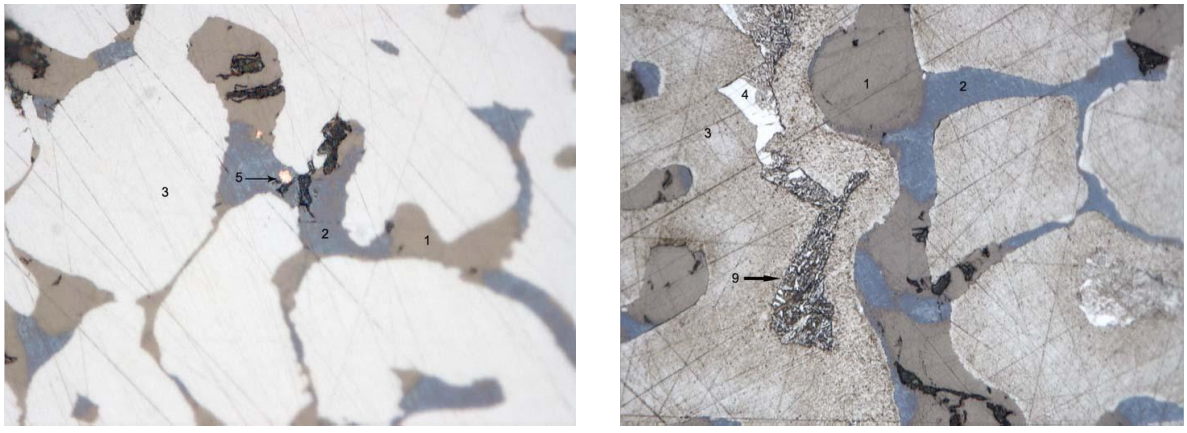
№	Содержание в металл. фазе, %					Выдержка, мин
	Cu	Pb	Zn	FeS	C	
1	2,65	0,01	0,09	0,6	0,4	30
2	2,9	0,032	0,11	5,3	0,4	60
3	2,3	0,005	0,027	-	0,36	90
4	2,4	0,012	0,02	4,7	4,1	30
5	2,1	0,005	0,009	6,2	3,6	60
6	2,2	0,005	0,04	6,0	3,3	90

Из приведенных результатов видно, что науглероживание металлизированного сплава интенсивно начинается при непродолжительной выдержке, так как, видимо, активность восстановительного реагента в этот период наибольшая, у величение времени выдержки смещает процессы карбидообразования в сторону их разложения. Необходимо отметить, что содержание меди в металлизированной фазе в проведенных экспериментах изменяется незначительно, тогда как содержание сульфида железа возрастает в связи с увеличением металлической фазы и возрастания аккумулирующей функции по отношению к сульфидам Выполненные минералогические исследования пробы опыта 4 показали много точечных и единичных более крупных корольков сульфидного состава: металлическое железо и троилит (FeS). Основа пробы – железо металлическое, тип решетки – кубический, параметры кристаллической решетки а = 2,866 Е. Содержится незначительное количество α-SiO_2 и Fe_3C_7, тип кристаллической решетки Fe_3C_7 – гексагональный, параметры а = 2,754 Е, с = 4,349 Е.

Металлизированная фаза, полученная при восстановительной плавке шлака отражательной печи, отличается повышенным содержанием меди, серы и углерода (таблица 6). Эксперименты проведены для навески шлака 200 г, в опытах 4-6 количество коксового фильтра, загружаемого в печь, составляло 100 г. Микроструктура чугуна, полученного при восстановлении шлака ОП, представлена на рисунке 2.

Таблица 6 – Химический состав металлизированных фаз, полученных при плавке шлака отражательной плавки (температура 1350 ^{0}C)

№	Содержание в металл. фазе, %					Выдержка, мин
	Cu	Pb	Zn	FeS	C	
1	3,0	0,18	0,15	5,2	0,54	30
2	3,9	0,11	0,40	5,8	0,61	60
3	4,7	0,028	0,28	5,5	0,73	90
4	3,2	0,2	0,2	7,2	5,8	30
5	4,2	0,22	0,42	7,8	5,0	60
6	4,8	0,1	0,35	7,6	4,8	90



а б

1 – твердый раствор кубанита с борнитом; 2 – твердый раствор халькозина с ковеллином; 3 – чугун после травления; 4 – металлическое железо; 5 – металлическая медь; 9 – структура чугуна после травления.

Рисунок 2 – Микроструктура чугуна до (а) и после (б) травления (восстановление шлака ОП)

Процесс науглероживания активно начинается в первые 30 минут, далее он несколько замедляется, что можно объяснить смещением равновесия в газовой фазе в сторону образования двуоксида углерода. Необходимо отметить, что процесс науглероживания при восстановительной плавке шлаков отражательной печи протекает эффективней, чем при плавке шлаков печи Ванюкова.

Это происходит, на наш взгляд, за счет того, что шлак отражательной плавки обладает некоторыми особенностями, связанными с химической предысторией. Шлак отражательной печи отличается повышенным содержанием оксида кремния и железа, которые, как известно, придают шлаку гомогенно текучее состояние уже при достаточно низких температурах. В таких условиях образование металлизированной фазы протекает более интенсивно.

Проведенные микроструктурные исследования металлизированной фазы показали наличие крупных корольков металлического железа, единичных корольков троилита. Тип решетки металлического железа кубический. Проба содержит небольшое количество включений силикатного состава, предположительно диопсид $CaMgSi_{12}C_6$.

Кроме того, обнаружено незначительное количество α-SiO_2, и Fe_3C_7, кристаллы карбида железа имеют гексагональный тип решетки.

Выполненные исследования по получению металлизированной фазы при восстановлении промышленных шлаков показали, что науглероживание протекает интенсивно при взаимодействии расплава шлака с коксовым фильтром. При этом содержание углерода достигает 5,8% в первые 30 мин., далее, при увеличении продолжительности выдержки в печи с коксовым фильтром, снижается содержание углерода в металлизированной фазе. При выдержке сплава в печи с коксовым фильтром, вне зоны непосредственного контакта с коксом, увеличивается вероятность вторичного окисления сплава и уменьшается содержание углерода в нем.

Максимальное науглероживание металлизированной фазы достигается для шлаков отражательной печи, так как в этих шлаках ниже содержание трехвалентного окисленного железа, т.е. шлаки менее окислены, по сравнению со шлаками автогенных процессов. Но той же причине содержание железа в металлизированной фазе достигает максимальной величины 90,3% в случае восстановительной плавки шлаков отражательной плавки, несколько ниже содержание железа при плавке отвального и переточного шлака печи Ванюкова.

В процессе восстановительных плавок для всех исследуемых продуктов идет интенсивная возгонка легколетучих компонентов, включающих свинец и цинк. Проведенные микроструктурные исследования металлизированной фазы показали наличие в пробах корольков металлического железа, единичных корольков троилита (FeS). Тип решетки железа кубический. В пробах содержится незначительное количество карбида железа с гексагональной кристаллической решеткой. Различные условия восстановительных плавок мало влияют на микроструктуру металлизированной фазы, отмечено лишь количественное изменение соотношения фаз.

Литература

1 Лахтин Ю.М. Основы металловедения. – М.: Металлургия, 1981.

2 Астров Е.И. Взаимодействие железа с легирующими эементами и примесями и элементов друг с другом. – Горький, 1977.

3 Буря А.И., Белозерский Л.Н., Воронцов А.П., Леви А.Г. Исследование структуры и свойств отожженного на феррит чугуна модифицированного различными добавками магния // Технология и организация производства. – 1985. – С. 17.

4 Литовка В.И., Бех Н.И., Бубликов В.Б. и др. Применение комплексных модификаторов взамен никель-магниевой лигатуры при производстве высокопрочного чугуна // Технология и организация производства. – 1981. - №1. – С. 22-24.

Технология восстановительной переработки жидких металлургических шлаков

На сегодняшний день в цветной металлургии сложилась ситуация, когда содержание основного металла в шлаках выше, чем в руде, поэтому потенциальная ценность таких шлаков постоянно возрастает.

Несмотря на очевидную высокую эффективность от переработки и применения обедненных шлаков цветной металлургии в производственно-строительном секторе, их использование сегодня не превышает 10% текущего выхода и вследствие этого интенсивное накопление шлаков продолжается. Это объясняется не только объективными трудностями в создании эффективных технологий переработки шлаков, их апробации, внедрении, требующем, как правило, значительных капиталовложений, но и отсутствием хозяйственного механизма вовлечения в производственный оборот техногенных отходов горно-металлургического комплекса.

Несмотря на освоение в пирометаллургии новых высокопроизводительных автогенных технологий, позволяющих получать более высокие технико-экономические и экологические показатели, необходимость применения новых эффективных, высокопроизводительных, экологически чистых шлакоперерабатывающих устройств не потеряла своего значения. Одним из таких агрегатов является печь с коксовым фильтром [1-8].

В данной статье предлагаются результаты испытаний печи с коксовым фильтром. Для обеспечения интенсивного восстановления оксидов металлов в шлаковых расплавах возникает потребность в подводе в реакционную зону большого количества тепла. Подвод необходим к коксовым частицам, где и происходит основное поглощение тепла. В печи коксовым фильтром выделение тепла происходит при прохождении электрического тока через частицы кокса. Приближаясь к теоретически необходимому, снижается расход кокса, который является телом сопротивления. Это позволяет получать минимальное количество угарного газа, что, несомненно, положительно отразится на стоимости их дальнейшей утилизации.

В коксовом фильтре развивается высокая температура, обеспечивается хороший контакт между шлаком и восстановителем, выделение тепла происходит непосредственно в зоне его поглощения, т.е. создаются оптимальные условия для тепло- и массообмена, что в конечном итоге определяет высокую производительность и низкие эксплуатационные затраты.

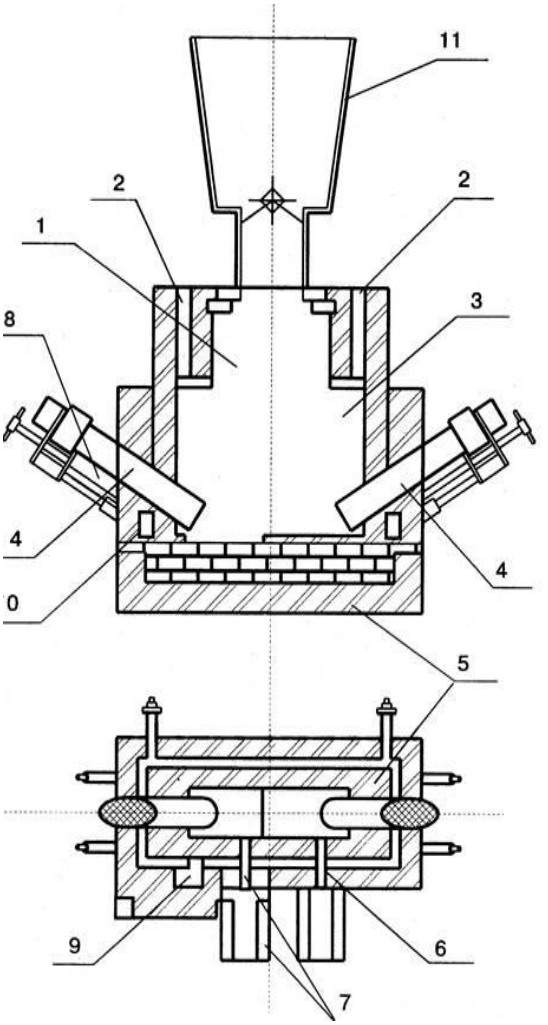
Значительный интерес представляет изучение восстановления переокисленных, богатых цветными металлами шлаков при прямом получении черновой меди, в печи с коксовым фильтром и особенности восстановления оксидов металлов и происходящие при этом фазовые превращения в этих шлаках, влияние высоких температур, развивающихся на фильтре при восстановительных процессах на футеровку. Для изучения этого процесса была создана укрупненная модель печи с коксовым фильтром с площадью пода 0,2 м^2, на которой были отработаны основные параметры будущей технологии (рисунок). Печь состояла из футерованной огнеупорным кирпичом реакционной камеры с наклонно расположенными графитовыми электродами диаметром 0,1 м, бункера с коксом. Мощность трансформатора составляла 100 кВА. Рабочий ток в цепи электродов составлял 800-900 А, напряжение – 50-100 В.

Проведены предварительные испытания этой модели и показана работоспособность

основных ее узлов при восстановительной переработке промышленных шлаковых расплавов.

На ней были изучены свойства коксовой насадки при температурах 500-1600 °С и возможность переработки промышленных шлаков.

Составы исходных шлаков печи Ванюкова (шлак ПВ) и отражательной печи (шлак ОП) подвергнутых переработке и продуктов восстановления приведены в таблицах 1, 2.



1 – рабочая зона; 2 – газоходы; 3 – зона восстановления; 4 – электроды; 5 – футеровка; 6 – шлаковое окно; 7 – шпур для выпуска металлизированной фазы; 8 – электрододержатель; 9 – отверстие для заливки шлака; 10 – кессоны; 11 – косовый бункер.

Электропечь с коксовым фильтром

Таблица 1 – Химический анализ шлаков

Шлак	$Cu_{общ.}$	$Cu_{сульф.}$	$Cu_{окисл.}$	Fe	Zn	Pb	SiO_2	CaO	Fe^{2+}
Переточный ПВ	3,6	3,3	0,28	33,8	6,5	1,0	25,7	3,3	24,6
Отвальный ОП	0,7	0,45	0,15	30,3	7,2	1,4	29,4	6,1	22,7

Таблица 2 – Химический анализ продуктов плавки

Продукты восстановления	SiO_2	CaO	S	Pb	Cu	Fe	Zn	$Cu_{окисл.}$	$Cu_{сульф.}$
Обедненный шлак ПВ	28,0	7,8	1,46	0,6	0,4	32,5	4,5	0,1	0,4
Мет. фаза ПВ	–	–	–	1,5	1,8	73,2	0,5	–	–
Обедненный шлак ОП	29,0	9,7	0,84	0,5	0,3	19,8	1,0	0,1	0,6
Мет. фаза ОП	–	–	0,37	0,4	1,4	61,3	0,4	–	–

При этом, при переработке примышленных шлаков медной отражательной плавки и шлаков печи Ванюкова было получено извлечение меди, свинца и цинка до 90%, причем свинец и цинк переходили в газовую фазу в виде возгонов. Медь концентрировалась в металлизированной фазе, состоящей преимущественно из железа, частично восстановленного из шлака. По остаточному содержанию цветных металлов в шлаке они были пригодны для производства строительных материалов. Расчетный удельный расход электроэнергии составил около 200 кВт·ч на тонну жидкого шлака. Было установлено, что удельное сопротивление коксовой насадки как в присутствии шлака, так и без него составляло 0,02 Ом·м

Результаты экспериментов на укрупненной установке позволили получить основные технологические параметры процесса восстановления шлаков в печи с коксовым фильтром и рекомендовать способ переработки жидких шлаков в печи с коксовым фильтром для промышленного использования.

Литература

1 А.с. СССР 836471. Электропечь для переработки шлаков / А.Н. Квятковский, А.Ф. Курочкин, А.В. Павлов и др.; опубл. 17.06.81

2 А.с. СССР 1285287. Электропечь для переработки шлаков / А.Н. Квятковский, А.В. Павлов, С.М. Кожахметов и др.; опубл. 23.01.87.

3 А.с. СССР 1463782. Способ переработки шлаков медного производства / А.Н. Квятковский, А.В. Павлов, А.Ф. Курочкин и др.; опубл. 30.06.78.

4 А.с. СССР 1547465. Электропечь для переработки шлаков / А.Н. Квятковский, А.В. Павлов, С.М. Кожахметов

5 А.с. РК 4723. Способ переработки сульфидных медных и медно-цинковых концентратов / С.М. Кожахметов, А.Н. Квятковский, Р.З. Жалелев, М.И. Онаев, А.В. Павлов и др.; опубл. 26.2.93

6 Заявка на получение патента РК № 2002/0128.1. Способ переработки сульфидных медных и медноцинковых концентратов / С.А. Квятковский, Э.Б. Кенжалиев, С.М. Кожахметов, Р.З. Жалелев и др.; заявл. 03.02.02.

7 Кожахметов С.М., Квятковский А.Н., Жалелев Р.З., Квятковский С.А., Кенжалиев Э.Б. Теоретические основы непрерывных процессов получения черновой меди // Комплексное использование минерального сырья. – 2001. – №1. – С. 49-55.

8 Квятковский С.А., Кенжалиев Э.Б., Кожахметов С.М., Чокаев М.Т., Жалелев Р.З., Шамгунов С.А. Изучение процесса восстановления сложных оксидов меди // Комплексное использование минерального сырья. – 2002. – №1. – С. 95.

Изучение кинетики и механизма взаимодействия в системе Cu_2O-$CaSO_4$-C в области высоких температур

Пирометаллургические способы обеднения шлаков медного производства основаны на использовании сульфидирующих реагентов (Na_2SO_4, CaS, FeS_2 и т.д.). Представляет особый интерес применение фосфогипса фосфорного производства и некондиционной боратовой руды, основой которых является сульфат кальция.

В связи с этим изучена кинетика и механизм взаимодействия в системе Cu_2O-$CaSO_4$-C при температуре 1250 ^{0}C.

Вероятность направления реакций (1)-(8) в системе Cu_2O-$CaSO_4$-C оценивали путем расчета изобарно-изотермических потенциалов в интервале температур 1000-1400 ^{0}C, представленных на рисунке 1:

$Cu_2O + CaSO_4 + 2C = Cu_2S + CaO + 2CO_2$, (1)
$Cu_2O + C = 2Cu + CO$, (2)
$Cu_2O + 1/2C = 2Cu + 1/2CO_2$, (3)
$Cu_2O + CaS = Cu_2S + CaO$, (4)
$Cu_2O + CO = 2Cu + CO_2$, (5)
$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO$, (6)
$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$, (7)
$CaSO_4 + 4CO = CaS + 4CO_2$. (8)

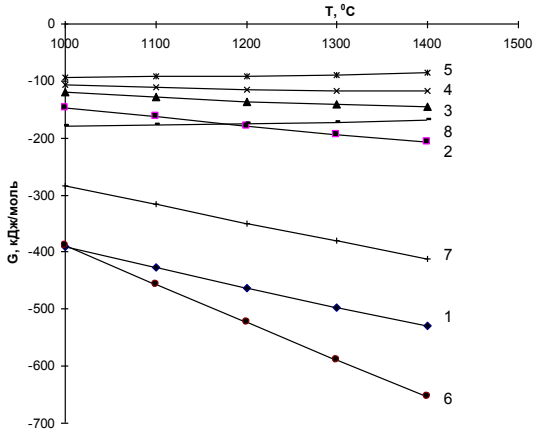
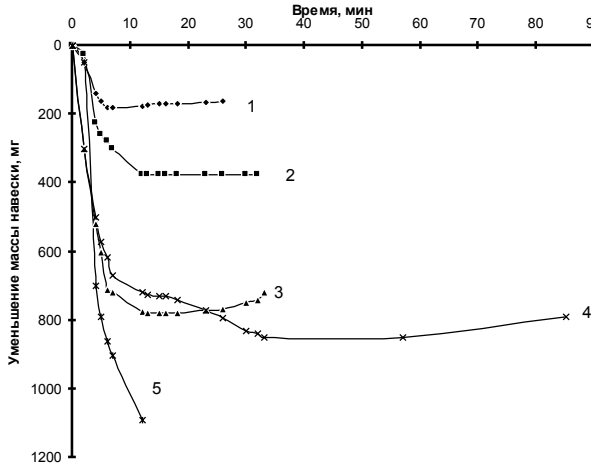


Рисунок 1 – Зависимость стандартных изобарно-изотермических потенциалов для реакций (1)-(8) от температуры (1000-1400 ^{0}C)

Для проведения серии опытов на термогравиметрической установке с автоматической регистрацией убыли исходных смесей и выделения окисленной серы в газовую фазу были приготовлены следующие смеси состава, мг:

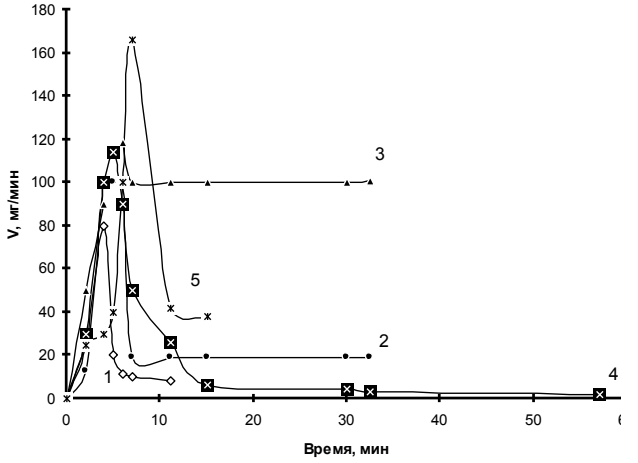
	Cu_2O	$CaSO_4$	C	Кол-во C от массы смеси, %
Смесь 1	1190		50	4,2
Смесь 2	1190		250	21,0
Смесь 3		1132	200	17,7
Смесь 4	1190	1132	200	8,6
Смесь 5	1190	1132	500	21,5

На рисунках 2-4 представлены кривые уменьшения массы исходных смесей 1-5, скорости взаимодействия реагирующих веществ и выделение окисленной серы в зависимости от количества углерода при 1250 ^{0}C.



Количество углерода, %: 1 – 4,2; 2 − 21; 3 − 17,7; 4 − 8,6; 5 − 21,5.

Рисунок 2 – Зависимость уменьшения массы смесей 1-5 от количества углерода при 1250 ^{0}C



Количество углерода, %: 1 − 4,2; 2 − 21; 3 − 17,7; 4 − 8,6; 5 − 21,5.

Рисунок 3 – Зависимость скорости взаимодействия в системе Cu_2O-$CaSO_4$-C от количества углерода при 1250 ^{0}C

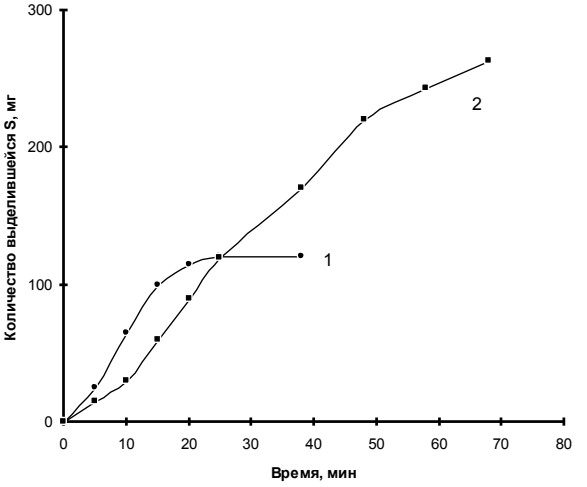


Рисунок 4 – Влияние количества углерода на выделение окисленной серы из смесей: 1 – из смеси 3; 2 – из смеси 4

Из рисунков 2, 3 (кривые 1, 2) видно, что с увеличением количества углерода в 5 раз процесс восстановления оксида меди протекает интенсивно и заканчивается очень быстро – за 12 мин с максимальной скоростью 100 мг/мин. Общая потеря массы образцов 1, 2 составляет, соответственно, 12,9 и 26% со средней скоростью 6,2 и 31,3 мг/мин. Отмечено, что при охлаждении расплава 1 его масса увеличивается на 16% со

средней скоростью 1 мг/мин, видимо, в результате окисления образующейся металлической меди кислородом газовой фазы (10^{-6} O_2).

Рентгенофазовым анализом определено, что основой расплавов 1, 2 является металлическая медь, а в расплаве 1 обнаружены куприт и тенорит.

Следовательно, при недостатке углерода, взятого по стехиометрии, оксид меди восстанавливается не полностью.

Уменьшение массы смеси сульфата кальция с углеродом (рисунки 2, 3, кривая 3) составляет 38,6% за 13 мин с максимальной скоростью 118,3 мг/мин. Затем происходит незначительное увеличение массы навески на 4,5% за 20 мин со скоростью 4 мг/мин.

Отмечено выделение окисленной серы в газовую фазу в количестве 121 мг или 45,5% от общего ее количества. Видимо, наряду с восстановлением сульфата кальция углеродом до CaS параллельно протекает взаимодействие сульфата кальция с его сульфидом согласно реакции:

$CaSO_4 + 1/3CaS = 4/3CaO + 4/3SO_2$. (9)

Результаты рентгенофазового анализа остатка в виде порошка показали, что его основой является сульфид кальция и в малом количестве оксид кальция, сульфат кальция.

Сравнительный анализ данных после проведенных опытов с исходными смесями 4, 5 показал, что с увеличением количества углерода в 2,5 раза процесс сульфидирования оксида меди сульфатом кальция при их соотношении 1,05:1 протекает гораздо интенсивнее.

Продолжительность процесса составляет, соответственно, 85 и 12 мин с максимальной скоростью взаимодействия реагирующих веществ 114 и 166 мг/мин (рисунки 2, 3, кривые 4, 5). Отмечено, что количество выделенной окисленной серы из исходной смеси 4 составило 263 мг или 98,9% от общего ее количества в навеске (рисунок 4, кривая 2).

Выделения диоксида серы из исходной смеси 5 не наблюдалось.

Рентгеноструктурный анализ показал, что основой расплава 4 является металлическая медь, а расплава 5 – сульфид меди.

На основании полученных результатов и фазового анализа установлено, что процесс сульфидирования оксида меди сульфатом кальция при их соотношении 1,05:1 и при недостаточном количестве углерода можно представить согласно следующих реакций:

$Cu_2O + CaSO_4 + 2C = Cu_2S + CaO + 2CO_2$, (1)
$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$, (7)
$CaSO_4 + 1/3CaS = 4/3CaO + 4/3SO_2$, (9)
$Cu_2S+2Cu_2O=6Cu+SO_2$.(10)

При достаточном количестве углерода в системе Cu_2O-$CaSO_4$-C возможно полное сульфидирование оксида меди по реакции:

$Cu_2O + CaSO_4 + 2C = Cu_2S + CaO + 2CO_2$. (1)

Таким образом, для обеднения шлаков медного производства в электропечи с получением медных штейнов предлагается использовать сульфатсодержащие отходы, такие, как фосфогипс фосфорного производства и некондиционную боратовую руду.

Потери цветных металлов со шлаками

Серьёзной проблемой в металлургии тяжелых цветных металлов, определяющей такой показатель, как извлечение металла являются потери цветных металлов со шлаками. Определенные трудности вносит то, что при выборе технологии их переработки, до настоящего времени нет единого мнения о формах существования цветных металлов в шлаках. Представления о растворимых формах потерь цветных металлов со шлаками подразделяли на два типа: физические и химические.

Иногда их объединяли в одну группу растворимых потерь. Это делалось, для того, чтобы подчеркнуть их принципиальное отличие от механических потерь. При этом сохранялось различие между химическими и физическими формами потерями.

В работе А.В. Ванюкова и В.Я. Зайцева [1] была высказана новая точка зрения. Исходя из представлений об ионной природе жидких шлаков, авторы пришли к выводу об идентичности физических и химических потерь, объединяя их, на основе их тождественности, в тип растворимых потерь. Ряд новых данных был получен в области изучения потерь металлов со шлаками методом локального рентгеноспектрального анализа [2-6]. Как известно, этот метод путем анализа быстро закаленных проб позволяет в непосредственном эксперименте определять механические потери и выделять растворимые потери, не разделяя их на физические и химические формы.

В целом предложенный А.В. Ванюковым подход к растворимым потерям металлов со шлаками стал общепринятым до настоящего времени.

Однако, эти представления не согласуются с установленными фактами о неионной природе сульфидных расплавов, образованных переходными металлами. Невозможность электролитической диссоциации сульфидов железа, кобальта, никеля и меди в шлаке и на их металлоподобие указывают не только электрические свойства, показанные С.Е. Вайсбурдом, но и образование электрохимического двойного слоя на границе их с жидким шлаком, отмеченное О.А. Есиным и П.В. Гельдом [7].

Данные по напряжению разложения жидких шлаков, показанные в [8, 9], свидетельствуют о принципиальных различиях в поведении растворенных в шлаке оксидов и сульфидов и об отсутствии электролитической диссоциации сульфидов при растворении в шлаке. Возможность растворения недиссоциированных на ионы сульфидов в жидких шлаках не противоречит их ионной природе. В основных железистых шлаках проявляются полупроводниковые свойства [10, 11], вызванные в основном микрообластями, богатыми частицами железа и кислорода. Об этом же говорит возможность полного смешивания друг с другом расплавов оксида и сульфида железа [12], принимая во внимание, что сульфидный расплав переходных металлов обладает свойствами металла и не диссоциирует на ионы [13]. К этой же группе явлений следует отнести и растворение металлического железа в железо-силикатных расплавах [14]. Авторы показывают, что металлическое железо присутствует в жидком шлаке не в виде коллоида, а в состоянии истинного раствора. Равновесие в шлаке между металлическим, закисным и оксидным железом, определяющее наличие растворенного железа в виде металла, говорит о том, что области его существования в силикатном расплаве – микрогруппировки богатые железом и кислородом.

Из ионной теории жидких шлаков следует, что все химические соединения, растворенные в шлаке, включая сульфиды, растворяются электролитический. В соответствии с этим, было отмечено, что независимо от формы нахождения металла Me

в шлаке – в виде MeO или MeS, в обоих случаях в результате диссоциаций образуется тот же самый катион – Me^{++}, поэтому были приняты во внимание только две формы потерь металла в шлаке: механическая (включения штейна) и растворенная или электрохимическая (растворенные оксиды и сульфиды вместе).

Однако, как это было показано С.Е. Вайсбурдом, оксиды и сульфиды, растворенные в шлаке, ведут себя по-разному: сульфиды переходных металлов не диссоциируют электролитический. Так, ряд экспериментальных фактов приводит к трем разным формам потерь металла: механической, химической (растворенные оксиды, дающие катионы в жидкий шлак) и физической (растворенные сульфиды, которые не дают ионов). Ниже приведен, выполненный нами, термодинамический анализ процессов разделения металлов в шлаковых расплавах на оксиды и сульфиды.

Шлаки цветной металлургии содержат всегда оксид железа. Свойства различных металлических соединений, растворенных в шлаке, определяются известным химическим равновесием гомогенной реакции в жидком шлаке:

$$(FeO) + (MeS) = (FeS) + (MeO), \quad (1)$$

где Me – цветной металл и круглые скобки обозначают гомогенную жидкую шлаковую фазу.

Критерий $M=\Delta c_p^s T M_0$, где c_p^s – изменение теплоемкости реакции (1) в стандартных условиях и $M_0 = \ln(T/298)-1+298/T$, показали, что в большинстве случаев величина M меньше, чем ошибки в значениях ΔH^s и $T\Delta S^s$. Поэтому расчет был выполнен по первому приближению формулы Ульриха.

Шлак получен при 1300 °C и поэтому расчет был выполнен для этой температуры. Однако оксиды рассматриваемых металлов являются твердыми при этой температуре, в то время как будучи растворенными, в шлаке они будут жидкими. Поэтому латентное тепло плавления для оксидов и также их теплоемкость в жидком состоянии принимается вс внимание при расчете.

Изучение гомогенной реакции (1) приводит к следующим результатам. Так как равновесие в сложной системе является сопряженным, то изменение реакции справа смещает равновесие гетерогенной реакции также на право:

$$(FeO) + [MeS] = [FeS] + (MeO), \quad (2)$$

где квадратные скобки обозначают штейновую фазу в гетерогенной системе жидких шлака и штейна. Соответственно концентрация (MeS) низкая, т.е. реакция растворения сульфида в шлаке практически не происходит:

$$[MeS] = (MeS). \quad (3)$$

Металл растворяется в жидком шлаке, и реакция (3) смещается вправо. Так, формы цветных металлов, растворенные в жидком шлаке, определяются сопряженным равновесием реакций (1), (2) и (3). То же самое верно также для систем, где сера замещается другими металлоидами, т.е. если вместо сульфидов в системе будут селениды, теллуриды, арсениды, силициды и т.д.

Результаты оценки представлены в таблице, где параллельно с величинами констант равновесия K, даны также величины соотношения (MeS)/(MeO), найденные из

$$\frac{(MeS)}{[MeS]} = \frac{K_\gamma}{K} \cdot \frac{(FeS)}{(FeO)}$$

где химические сплавы представляют концентрацию $K_\gamma=\Pi_\gamma$; γ_i – коэффициент активности компонента i. Величины (MeS)/(MeO) характеризуют соотношение металла Me в сульфидной (также селенидной, теллуридной, арсенидной и т.д.) форме к металлу

в оксидной форме в жидком шлаке. Величина $K_\gamma \cdot [(FeS)/(FeO)]$ оценивалась как близкая к 0,01.

Равновесные параметры реакции (1) при 1300 ^{0}C

Реакция	K	(MeS)/[MeS]
FeO + CoS = FeS + CoO	$8{,}2 \cdot 10^{-2}$	0,12
FeO + ZnS = FeS + ZnO	$9{,}3 \cdot 10^{-2}$	0,11
FeO + PbS = FeS + PbO	$4{,}8 \cdot 10^{-2}$	0,21
FeO + Cu_2S = FeS + Cu_2O	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	$0{,}5 \cdot 10^{3}$

Результаты расчетов представлены в таблице вместе с данными по кобальту, распределение которого между шлаком и штейном хорошо известно. Только 10% цинка, растворенного в шлаке, существует в форме сульфида, а 90% его ошлаковано. Таким образом, цинк в своем поведении сходен с кобальтом, кобальт известен как металл, существующий в шлаке в равновесии со штейном главным образом в оксидной форме. Свинец, растворенный в шлаке, на 20% находится в сульфидной форме. И наоборот, медь содержится в шлаке только в сульфидной форме. Этот факт также известен и мы использовали его в начале наших расчетов.

Эти выводы подтверждаются нашими исследованиями с применением сканирующего электронного микроскопа и рентгеноспектрального микроанализа. Этими данными было показано, что цинк, как и кобальт, существует в жидком шлаке главным образом в оксидной форме. Аналогичное поведение характерно и для свинца.

В соответствии с нашими расчетами все цветные металлы и также железо представлены в микровключениях в виде сульфидов; основной компонент - медь, а цинк и свинец представлены в очень небольших количествах.

Таким образом, физические потери цинка и свинца очень малы, они в основном растворены в шлаке, образуя химические потери. Другая картина наблюдается в случае оценки поведения меди в шлаковых расплавах, для которой характерны в основном физические формы потерь.

Как показано нашими исследованиями с применением сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения и спектрального микроанализа, в этих областях сосредоточены сульфиды, видимо не диссоциировавшие на ионы [15]. Известно, что растворимость сульфидов возрастает с ростом содержания железа в шлаке. Возможность растворения в шлаках других металлов, в частности меди и золота, показана в работах Раддла и Ванюкова.

Таким образом, на основании выполненной оценки природы потерь цветных металлов со шлаками идентифицированы три формы потерь: механические (включения штейна в жидком шлаке), химические (оксиды металлов) и физические (сульфиды металлов, растворенные в жидком шлаке), а проведенный нами термодинамический расчет обменной реакции между оксидными и сульфидными компонентами шлака позволил определить соотношение этих форм цветных металлов в шлаке. В частности показано, что цинк представлен в шлаке в основном в виде химических потерь и частично (10-20%) в виде физически растворенных сульфидов.

Литература

1 Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. – М.: Россия, 1969. – 406 С.

2 Старых В.Б. Формы потерь никеля и кобальта в исходных и обедненных отвальных шлаках шахтной плавки Южно-Уральского никелевого комбината: автореф. дисс. … к.т.н. – Л., 1979. – 20 с.

3 Кукоев В.А. Исследование вещественного состава шлаков медного производства методом электронно-зондового микроанализа с целью выбора и обоснования способов их обеднения. автореф. дисс. … к.т.н. – М., 1979. – 21с.

4 Старых В.Б., Цемехман Л.Ш. и др. Изучение соотношения механических и растворимых потерь цветных металлов со шлаками методами рентгеноспектральногс микроанализа и количественной микроскопии // Пирометаллургические процессы Б технологии никеля и кобальта: сб. научн. тр. Гипроникель. – Л., 1978. – Вып. 8(72). – С. 12-15.

5 Старых В.Б., Русаков М.Р. Формы содержания цветных металлов Б отвальных шлаках шахтной плавки окисленных никелевых руд //Бюл. ЦНИИ. Цветная металлургия. – 1979. – № 2. – С. 18-21.

6 Мироевский Г.Н. Разработка научных основ и новых высокоэффективных технологий переработки медных, никелевых и медно-никелевых концентратов, промежуточных и техногенных продуктов: автореф. дисс. … д.т.н. – М., 2002. – 130 с.

7 Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. – Свердловск: Россия, 1962. – Т. 1. – 671 с.

8 Вайсбурд С.Е.. Хейфец В.Л. //Ж. прикл. хим. – 1959. – Т. 32, №10. – С. 2153-2155.

9 Хейфец В.Л., Вайсбурд С.Е. Физичесая химия расплавленных солей и шлаков. – М.: Россия, 1962. – С. 417-423.

10 Inouye H., Tomlinson J.V., Chipman J. // Trans. Farad. Soc. – 1953. – Vol. 49, №7. – P. 796-801.

11 Заимских Н.В., Есин О.А. // Ж. прикл. хим. – 1953. – Т. 26, №1. – 1957. – С. 70-76.

12 Ольшанский Я.И. // Докл. АН СССР. – 1950. – Т. 70. – №2. – С. 245-248.

13 Вайсбурд С.Е. Физико-химические свойства и особенности строение сульфидных расплавов. – М.: Россия, 1996. – 304 с.

14 Шурыгин П.М. // Труды УПИ. Вып 67. – Свердловск: Россия, 1957. – С. 59.

15 Vaisburd S., Berner A., Brandon D.G., Kozhakhmetov S., Kenzhaliyev E. and Zhalelev R. Slags & mattes in Vanyukov's process for extraction of copper // Metallurgical anc materials transactions B, 2002. – Vol. 33B.

Изучение влияния добавок смеси оксида бора и кальция на процесс восстановительной переработки шлака ПВ автогенной плавки

Проведены исследования по восстановлению шлаков печи Ванюкова с использованием кокса в качестве восстановителя и добавок смеси оксидов бора и кальция. Самый высокий выход чугуна (более 98 %) получен при введении в шлак 3% оксида бора и 3% оксида кальция.

При введении добавок снижается также содержание свинца до 0,005% и цинка до 0,14% в отработанном шлаке. Оптимальная добавка оксидов бора и кальция находится в пределах 1-3% каждого.

В связи с тенденцией снижения содержания полезных компонентов в рудах, ухудшением условий их залегания, усложнением состава сырья все большее значение приобретает промышленное освоение новых сырьевых источников, в частности, за счет использования и переработки отвальных шлаков медеплавильного производства.

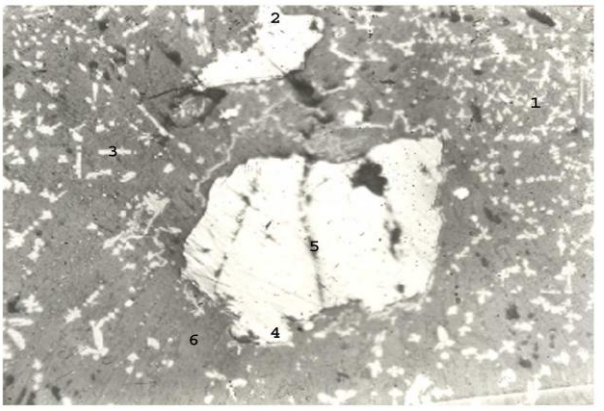
В настоящее время шлаки автогенных процессов не всегда подвергаются обеднению по цветным металлам, а складируются в отвалах.

Концентрация мелкодисперсных капелек штейна в шлаках ПВ составляет 3-8% от общего содержания меди в шлаке. Важной задачей цветной металлургии является сокращение потерь цветных металлов со шлаками.

При восстановлении шлаков медеплавильного производства часто используются различные флюсовые добавки, влияющие на физико-химические свойства расплава (вязкость, плавкость, поверхностное и межфазовое натяжение, жидкотекучесть). Вовлечение в процесс обеднения шлаков медеплавильного производства флюсующих добавок диктуется необходимостью получения шлаков с минимальным содержанием меди и благородных металлов. При введении в расплав добавок можно добиться наиболее полного извлечения цветных металлов в металлизированную фазу и возгонки летучих металлов и серы, которые улавливаются специальными фильтрами [1-5]. В предлагаемой работе приведены результаты лабораторных исследований по определению влияния смеси добавок оксида бора и оксида кальция на структуру и свойства металлизированных продуктов полученных в процессе восстановительной плавки шлаков печи Ванюкова Балхашского медьзавода.

В опытах по восстановлению использован шлак ПВ состава, %: 26,6 SiO_2; 3,4 CaO; 5,1 Al_2O_3; 0,89 Cu; 0,35 Pb; 4,1 Zn; 34,8 Fe.

На рисунке 1 приведена микроструктура шлака ПВ, из которой видно, что структура его состоит из магнетита, халькозина, делафоссита, металлической меди, металлического свинца и фаялита.



1 – магнетит; 2 – халькозин; 3 – делафоссит; 4 – металлическая медь; 5 – металлический свинец; 6 – фаялит.

Рисунок 1 – Микрофотография пробы шлака ПВ, свет отраженный, увеличение ×210

Микроструктурный анализ показал, что основной формой присутствующих в шлаке цветных металлов является сульфидная. В шлаках обнаруживается присутствие металлических меди и свинца.

Кроме того, в шлаке ПВ присутствует оксид натрия в количестве 0,12-0,15%.

Для получения достоверных исследовательских данных, чтобы избежать ошибок, связанных с неоднородностью материала, необходимо осуществлять усреднение состава шлака. Восстановление шлака ПВ проводилось при температуре 1320 °С с введением добавок смеси оксида бора и оксида кальция.

В опытах на дно алундовых тиглей загружался кокс (150 г), а сверху кокса – шлак (300 г). В первый тигель загружен шлак без добавки, а в последующие тигли вводятся оксиды бора и кальция в возрастающем количестве: 1-5%. Одновременно в печь загружалось 5-6 тиглей, что обеспечивало одинаковые условия проведения экспериментов для навесок одной серии с однотипными добавками.

Тигли с пробами помещались в печь с силитовыми нагревателями. После достижения в печи температуры 1320 °С фиксировалось начато эксперимента. Выдержка проб в печи составляла при данной температуре – 60 минут. Охлаждение проб проводилось на воздухе.

Пробы после эксперимента извлекались из тиглей, затем их разделяли на металлическую и шлаковую составляющие, которые после соответствующей обработки сдавались на химический анализ. Результаты анализа представлены в таблице.

Результаты химического анализа проб чугуна и восстановленного шлака ПВ с добавкой оксида бора и кальция

Кол-во добавки B_2O_3 и CaO, %	Извлечение меди в чугун, %	Содержание в чугуне, %			Вес чугуна, г	Содержание в шлаке, %		
		Cu	Pb	Zn		Cu	Pb	Zn
1 и 1	98,0	3,15	0,005	0,07	82,9	0,053	<0,005	0,14
2 и 2	98,3	2,93	0,016	0,09	89,5	0,043	0,012	0,19
3 и 3	98,7	2,56	0,008	0,10	103,0	0,033	0,007	0,16
4 и 4	97,9	2,98	0,013	0,12	87,7	0,056	0,014	0,29
5 и 5	98,8	2,76	0,023	0,29	95,3	0,031	0,010	0,17

Без добавки	96,8	3,65	0,043	0,32	70,8	0,085	0,038	0,74
ПВ исх.	–	–	–	–	–	0,89	0,35	4,1

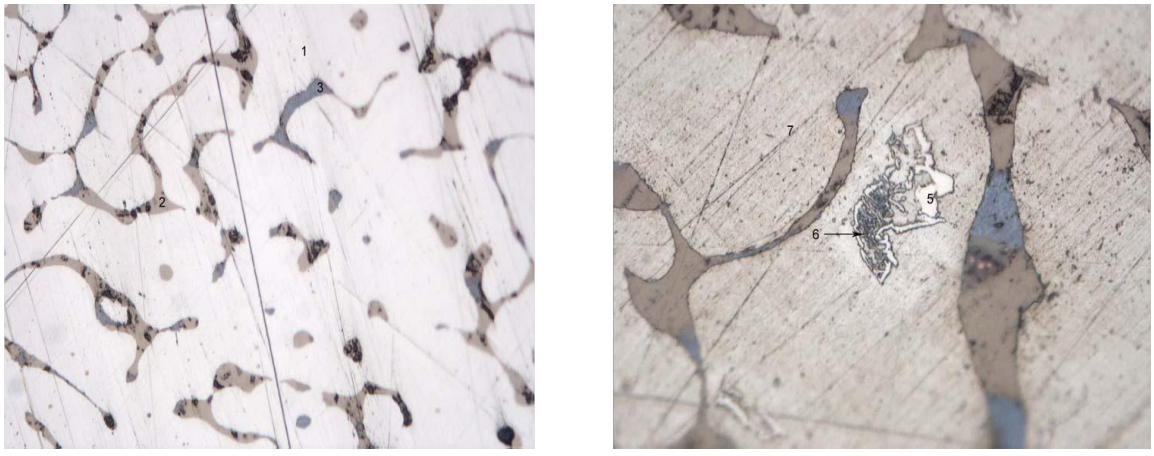
Из таблицы видно, что введение добавок оксидов в количестве 1 и 2% позволяет снизить содержание цинка в чугуне до 0,07-0,09%, и одновременно снизить содержание цинка в восстановленном шлаке, т.к. извлечение его из шлака связано с вытеснением цинка из силикатов, ферритов и алюмосиликатов более основным оксидом кальция и с последующим восстановлением свободной окиси цинка восстановителем. Образующееся в восстановительной стадии процесса металлическое железо вытесняет цинк из его сульфида и способствует более полной отгонке этого металла.

Проведены минералогические исследования проб чугунов, полученных после восстановительной плавки шлака ПВ с введением добавок оксидов бора и кальция. Пробы исследовались в проходящем и отраженном свете под микроскопом МИМ-8 с увеличением ×320 и на металлографическом комплексе Leika с увеличением до ×500.

Минералогический анализ чугунов, полученных после восстановительной плавки шлака ПВ с введением добавок 2% B_2O_3 и 2% CaO (рисунок 2), показал, что основная составляющая пробы – сплав железа, имеет разные размеры зерен от крупнозернистого до мелкозернистого, остальные минералы – сопутствующие.

Присутствует также твердый раствор кубанита и борнита $CuFe_2S_3$-Cu_3FeS_4, цвет коричневато-розовый, который заполняет пустоты между зернами чугуна в тесном срастании с халькозином Cu_2S и иногда с мелкими включениями металлической меди.

После травления выявились отдельные зерна с перлитной структурой, зерна обрамлены ферритовыми ободками, просматриваются также отдельные мелкие зерна феррита. Углерод не обнаружен.



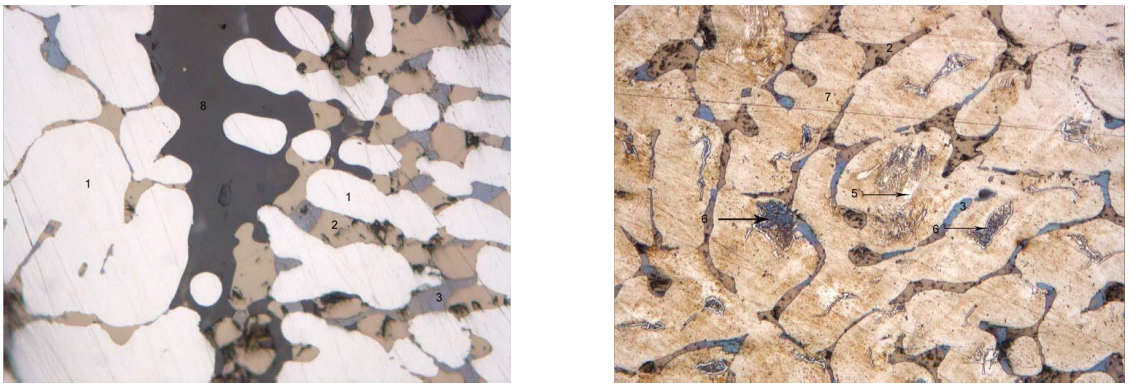
а б

а – до травления, б – после травления. 1 – чугун до травления; 2 – кубанит или твердый раствор с борнитом; 3 – халькозин; 5 – феррит; 6 – перлит; 7 – чугун после травления.

Рисунок 2 – Микроструктура чугуна с добавкой в шлак 2% B_2O_3 и 2% CaO

Минералогический анализ чугунов, полученных после восстановительной плавки шлака ПВ с введением добавок 4% B_2O_3 и 4% CaO, показал, что основная составляющая пробы – сплав железа, присутствует твердый раствор кубанита и борнита $CuFe_2S_3$-Cu_5FeS_4, также халькозин Cu_2S и металлическая медь Cu (рисунок 3).

В полированном шлифе наблюдается присутствие очень крупного шлакового включения (предположительно стекла), в котором присутствуют точечные вкрапления чугуна. После травления шлифа спиртовым раствором 4% азотной кислоты результат аналогичен результату, полученному при введении добавок 2% B_2O_3 и 2% CaO.



а б

а – до травления, б – после травления. 1 – чугун до травления; 2 – кубанит или твердый раствор с борнитом; 3 – халькозин; 4 – стеклофаза; 5 – феррит; 6 – перлит; 7 – чугун после травления.

Рисунок 2 – Микроструктура чугуна с добавкой в шлак 4% B_2O_3 и 4% CaO

Рентгеновская дифрактометрия (рентгенофазовый анализ) выполнена на установке D8 ADVANCE (Bruker AXS) с использованием Cu K_α-излучения.

Исследованы пробы чугуна полученные при восстановлении шлака ПВ с добавками оксидов бора и кальция (таблица).

Во всех исследованных пробах чугуна наблюдается только хорошо окристаллизованное железо. Фаз, содержащих, помимо железа, другие элементы не обнаружено. Это может быть связанно с тем, что примесные элементы (Cu, S, C, Pb, Zn) внедрены в основную решетку материала в малом количестве (<3 ат. %) и образуют либо соответствующие соединения железа в количестве, недостаточном для обнаружения данным методом, либо твердый раствор.

Таким образом, проведенные исследования по восстановлению шлаков отражательной печи, печи Ванюкова и переточного шлака в печи с силитовыми нагревателями с использованием кокса в качестве восстановителя позволили сделать следующие выводы.

Самый высокий выход чугуна (более 98%) получен при введении в шлак 3% оксида бора и 3% оксида кальция. При введении добавок снижается также содержание свинца до 0,005% и цинка до 0,14% в отработанном шлаке.

Оксиды железа, восстанавливаясь до металла, образуют основу донного сплава. В состав донной фазы входят медь и в незначительных количествах свинец и цинк. Сульфиды, являясь невосстанавливаемой коксом частью цветных металлов, при осаждении также переходят в состав металлизированный фазы. Отмечается некоторое количество оксидов кремния, кальция и алюминия в составе сплава.

Колебания составов металлизированной фазы зависят от химического и фазового составов исходных шлаков, температурных условий восстановления, времени

пребывания расплавов в восстановительной зоне и условий контакта их с футеровкой печи. Сплавы имеют высокую отражательную способность, сильно магнитные.

Повышение температуры расплава до 1320-1350 ^{0}C позволяет получать металлизированный продукт в виде монолитного слитка, выход которого составляет 75-88% при концентрации свинца 0,01-0,04%.

Все виды восстановленных шлаков содержат свинец в количествах, не превышающих 0,04%.

Для интенсивного восстановления шлака, разделения фаз (шлака и металла) и достижения высокой степени извлечения металлов температура в печи должна быть не менее 1300 °C.

Удовлетворительная степень извлечения цветных металлов из шлака достигается только в том случае, когда восстанавливается часть оксида железа, образуя сплав, являющийся извлекающей фазой для сульфидных форм Cu, Zn, Pb и металлической меди.

Восстановление исследуемых шлаков с использованием добавки смеси оксидов бора и кальция позволяет увеличить выход металлизированного продукта и снизить содержание свинца в нем до 0,005%. Оптимальная добавка оксидов бора и кальция находится в пределах 1-3% каждого.

Литература

1 Купряков Ю.П. Шлаки медеплавильного производства и их переработка. – М., 1987.

2 Мечев В.В. О некоторых закономерностях при твердофазных взаимодействиях // Цветные металлы. – 2000. – №8. – С. 86.

3 Омарова А.С., Кожахметов С.М. и др. Тезисы докладов научно-практической конференции «Комплексное использование минеральных ресурсов Казахстана». – Алматы, 1997. – С. 52.

4 Омарова А.С., Кожахметов С.М и др. Тезисы докладов научно-практической конференции «Комплексное использование минеральных ресурсов Казахстана». – Алматы, 1997. – С. 53.

5 Жалелев Р.З., Чокаев М.Т. и др. Сборник научных работ по проблемам БГМК, посвященный 10-летию независимости РК. – С. 47.

Исследование влияния добавок оксидов бора и кальция на процесс восстановления шлака отражательной печи

Исследования по восстановлению шлаков отражательной печи в печи с силитовыми нагревателями с использованием добавок оксида бора и смеси оксидов бора и кальция с использованием кокса в качестве восстановителя показали, что введение добавки B_2O_3 позволяет получить извлечение меди ~90%, начиная с 4% B_2O_3 и с ее увеличением извлечение меди существенно не меняется.

Использование добавок оксидов кальция и бора с увеличением их количества позволяет эффективно концентрировать медь в металлизированном продукте. При содержании 3% оксидов бора и кальция содержание меди в восстанвленном шлаке снижается до 0,043%.

В металлургической промышленности при восстановительной плавке шлаков медеплавильного производства часто используются различные флюсовые добавки, влияющие на физико-химические свойства расплава. Изменяя такие свойства шлаков, как вязкость, плавкость, поверхностное и межфазовое натяжение, жидкотекучестъ путем введения в расплав добавок, можно добиться наиболее полного извлечения цветных металлов в металлизированную фазу и возгонки летучих металлов и серы, которые улавливаются специальными фильтрами [1-5]. В предлагаемой работе приведены результаты лабораторных исследований по определению влияния добавок оксида бора и смеси оксидов бора и кальция на процесс восстановительной плавки шлака отражательной печи Балхашского медьзавода.

В опытах по восстановлению использован шлак отражательной плавки (ОП) состава, %: 30,7 SiO_2; 2,9 CaO; 4,9 Al_2O_3; 34,4 Fe; ($0,6_{супьф.}$+$0,3_{окисл.}$) Cu; ($0,59_{сульф.}$+$0,06_{окисл.}$) Pb; ($5,23_{сульф.}$+$0,2_{окисл.}$) Zn.

Из приведенных данных видно, что медь, свинец и цинк в шлаке присутствуют в виде сульфидов и оксидов, причем сульфидная составляющая значительно превышает оксидную.

По данным спектрального анализа в шлаке отражательной плавки содержат количестве ~0,001% висмут, серебро, кобальт и никель, из которых никель и кобальт

Минералогический анализ шлака ОП показал:

– проба магнитная; основа пробы – сильно ожелезненная фаза темно-бурого цвета, возможно минерал группы амфиболов

– по всему полю полированного шлифа расположены мелкие зерна серого цвета, размер зерен до 2 микрон, также встречаются некрупные скопления тех же зерен размером до 10-15 микрон, предположительно – это магнетит;

– присутствуют также небольшие включения сульфидов, возможно халькопирит и пирротин, встречаются единичные более крупные корольки халькозин-борнитового состава с преобладанием борнита, в которые входят также небольшие корольки металлической меди и, предположительно, сфалерита.

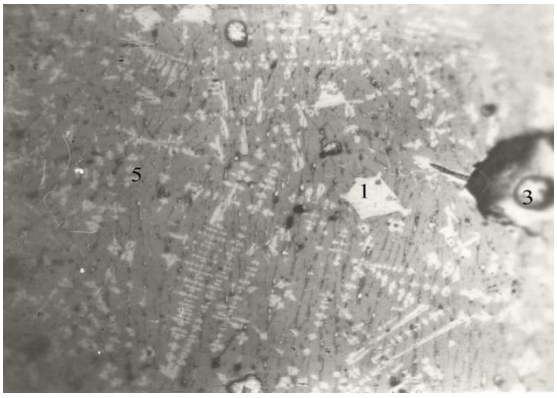
По данным спектрального анализ в шлаке ОП содержится около 0,001% кобальта, никеля, серебра, висмута, >0,1 магния и 0,01 марганца.

На рисунке 1 приведена микрофотография шлака отражательной печи до восстановления, из которой видно, что шлак представлен в виде магнетита, халькозина, металлической, меди, амфибола и фаялита.

Проведенный микроструктурный анализ проб подтвердил, что основной формой

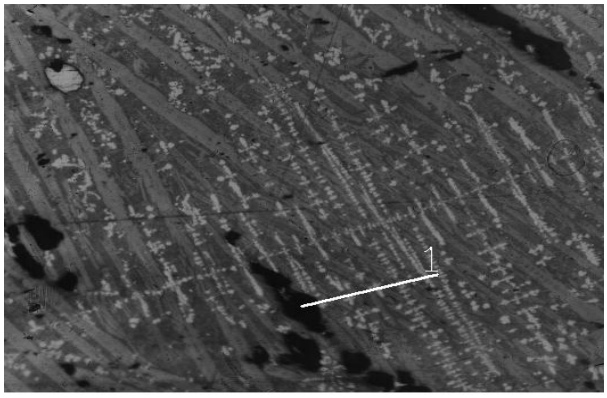
присутствующих в шлаке цветных металлов является сульфидная. В шлаках обнаруживается иногда присутствие металлических меди и свинца. Кроме того, в шлаках ОП присутствует оксид натрия в количестве 0,12-0,15%.

Для получения достоверных исследовательских данных, чтобы избежать ошибок, связанных с неоднородностью материала, необходимо осуществлять усреднение состава шлака.



1 – магнетит; 2 – халькозин; 3 – металлическая медь; 4 – амфибол; 5 – фаялит.

Рисунок 1 – Микрофотография шлака отражательной печи



1 – делафоссит.

Рисунок 2 – Восстановленный шлак отражательной печи

Практика показывает, что для шлаков, полученных при переработке сырья даже одним и тем же процессом, характерна неоднородность состава, причиной которой являются колебания качества перерабатываемого сырья, изменения временных, температурных характеристик процесса, связанных, например, с нестабильностью работы агрегата и т.д.

С этой целью было применено дробление шлака в шаровой мельнице, полученные куски не превышали 15 мм. В измельченном материале присутствует пылевая фаза и мелочь размером до 1 мм. Измельченные шлаки усредняли, используя методы квартования и пирамиды.

При проведении экспериментов использован оксид бора (B_2O_3) марки ОСЧ-12-3 (температура плавления 290 °С, температура кипения ~2100 °С) и оксид кальция марки «Ч» (CaO) (температура плавления 2614 °С, температура кипения ~2850 °С).

В опытах на дно алундовых тиглей загружался кокс (50 г), а поверх кокса – шлак (100 г).

В первый тигель загружен шлак без добавки оксида бора, а в последующие тигли вводится оксид бора в возрастающем количестве: 4, 6, 8, 10%. Одновременно в печь загружалось 5-6 тиглей, что обеспечивало одинаковые условия проведения экспериментов для навесок одной серии с однотипными добавками.

Тигли с пробами помещали в печь с силитовыми нагревателями. После достижения температуры 1350 °С фиксировалось начало эксперимента. Выдержка проб в печи составляла при данной температуре 30 минут. После чего тигли вынимали из печи и охлаждали на воздухе. Визуальный осмотр тиглей после процесса восстановления показал, что стенки тиглей становятся тоньше из-за активного взаимодействия их с оксидом бора.

При этом расплав шлака пропитывает стенки тиглей, образуя темные пятна на внешней стороне алундовых контейнеров. В результате взаимодействия с материалом тигля в 2-4 раза увеличивается содержание оксида алюминия в восстановленном шлаке. Пробы извлекали из тиглей, и разделяли на металлическую и шлаковую составляющие.

Металлическая фракция, выделенная в процессе восстановления, не сливается в один слиток, а образуется 2-3 слитка диаметром 15-20 мм. При этом до половины веса выделившегося металла представляет собой мелкие корольки и пластины, которые аннализировались химическим методом. Результаты анализа приведены в таблицах 1 и 2.

Следует учитывать, что оксид кальция содержится в исходном шлаке. По данным химического анализа в шлаке ОП содержится ~2,9%.

Введение добавки B_2O_3 позволяет получить извлечение меди ~90%, начиная с 4% B_2O_3 и с ее увеличением извлечение меди существенно не меняется.

Таблица 1 – Распределение компонентов по продуктам восстановительной плавки шлака ОП с добавками оксида бора

Кол-во добавки B_2O_3, %	Извлечение меди в чугун, %	Содержание в чугуне, %			Вес чугуна, г	Содержание в шлаке, %		
		Cu	Pb	Zn		Cu	Pb	Zn
4	88,8	4,16	–	–	17,3	0,089	0,067	0,98
6	90,1	3,82	0,26	0,48	19,1	0,080	0,072	0,98
8	85,8	4,31	0,19	0,73	16,1	0,115	0,10	1,62
10	90,8	3,5			21,0	0,074	0,061	1,25
0	83,3	4,01	0,12	0,39	16,8	0,135	0,061	1,14
Исходный шлак ОП	–	–	–	–	–	0,81	0,54	5,4

Таблица 2 – Распределение компонентов по продуктам восстановительной плавки ОП печи с добавками оксидов бора и кальция

Кол-во добавки B_2O_3 и CaO, %	Извлечение меди в чугун, %	Содержание в чугуне, %				Вес чугуна, г	Содержание в шлаке, %		
		Cu	Pb	Zn	Fe		Cu	Pb	Zn
1 и 1	92,8	8,0	0,094	0,20	92,3	9,4	0,058	<0,01	0,26
2 и 2	92,3	4,2	–	–	–	17,7	0,062	<0,01	0,31
3 и 3	94,6	3,5	0,18	0,40	89,2	21,9	0,043	0,047	0,42
4 и 4	94,6	3,19	0,11	0,28	89,2	24,0	0,043	<0,01	0,33
Без добавок	88,8	4,0	0,12	0,39	84,4	11,7	0,135	0,060	1,14
Исходный шлак ОП		–	–	–	–	–	0,81	0,54	5,4

При 4% добавки B_2O_3 45% металла представляют собой корольки, не слившиеся с основной массой чугуна. При дальнейшем увеличении содержания B_2O_3 уменьшаются потери металла в виде мелких корольков. При этом использование добавки B_2O_3 позволяет увеличить выход меди на ~7% по сравнению с восстановлением без добавки.

Проведены эксперименты восстановительной плавки шлака отражательной печи с добавками смеси оксидов бора и кальция.

Условия экспериментов аналогичные описанным выше при введении добавок оксида бора.

Как видно из полученных результатов, восстановительная переработка способствует значительному обеднению по меди. Степень восстановления железа и перехода его в металлизированную фазу в данных экспериментах составила выше 90%. При этом металлизированная фаза находилась не только в донной части тиглей после восстановления, но и в виде шаровидных корольков, расположенных по всему объему восстановленного шлака и в виде тонкой пленки на поверхности шлака. Наиболее полный переход металлизированной фазы в донную часть наблюдается в случае применения больших добавок оксида бора и в случае больших совместных добавок оксида бора и оксида кальция. Однако, во всех опытах количество взвешенной части металлизированной фазы достаточно велико. Для ее осаждения необходимо либо дальнейшее повышение температуры, либо применение механического воздействия – перемешивания, вибрации или «промывки» шлакового расплава.

Таким образом, проведенные исследования по восстановлению шлаков отражательной печи с использованием добавок оксида бора и смеси оксидов бора и кальция с использованием кокса в качестве восстановителя позволили сделать следующие выводы. Введение добавок оксидов бора и кальция практически не влияет на возгонку свинца и цинка из шлака во всем интервале изменения их концентраций, а извлечение меди возрастает на 3-4% по сравнению с процессом восстановления без добавок.

Использование добавок оксидов кальция и бора с увеличением их количества позволяет эффективно концентрировать медь в металлизированном продукте. При содержании 3% оксидов бора и кальция содержание меди в восстанвленном шлаке снижается до 0,043%.

Восстановление исследуемых шлаков с использованием добавки смеси оксидов бора и кальция позволяет повысить извлечение меди, увеличить выход металлизированного продукта и снизить содержание свинца в нем до 0,05%.

Литература

1 Купряков Ю.П. Шлаки медеплавильного производства и их переработка. – М., 1987.

2 Григорян Б.С. Исследование закономерностей процесса безотвальной переработки шлаков медеплавильного производства. – Алма-Ата, 1975.

3 Мечев В.В. О некоторых закономерностях при твердофазных взаимодействиях // Цветные металлы. – 2000. – №8. – С. 86.

4 Омарова А.С., Кожахметов С.М. и др. Кинетика взаимодействия сульфидов металлов с магнетитом и оксидом бора в области высоких температур // Комплексное использование минеральных ресурсов Казахстана: тез. докл. науч.-практ. конф. – Алматы, 1997. – С. 52.

5 Омарова А.С., Кожахметов С.М. и др. Исследование снижения потерь ценных металлов со шлаками медного производства // Комплексное использование минеральных ресурсов Казахстана: тез. докл. науч.-практ. конф. – Алматы, 1997. – С. 53.

Исследование плавки жезказганского высококремнистого концентрата, богатого по меди, с получением обогащенного штейна

В настоящее время производство цветных металлов имеет тенденцию ежегодного роста. Известно, что в различных странах высококремнистые концентраты с повышенным содержанием меди перерабатываются различными пирометаллургическими способами, включая электроплавку, шахтную и отражательную плавки. Такие способы можно считать эффективными при незначительном содержании в концентратах примесей свинца, цинка, мышьяка. При увеличении содержания ценных примесей в сырье традиционные способы переработки сырья не обеспечивают их удовлетворительное извлечение.

Целью данных исследований явилось получение богатых штейнов при плавке жезказганских медных концентратов с повышенным содержанием меди и диоксида кремния состава, мас.%: 37,5 Cu; 6,65 Fe; 24,2 SiO_2; 0,6 CaO; 14,5 S; 1,47 Pb; 1,2 Zn; 13,88 прочие. Основные минералогические фазы концентрата: Cu_5FeS_4, $CuFeS_2$, Cu_2S, FeS_2, SiO_2.

Серию опытов проводили на термогравиметрической установке с автоматическим регулированием температуры в реакционной зоне печи и регистрацией уменьшения массы исходной навески и выделения окисленной серы в газовую фазу при медленном нагреве (20-1300 °С). Вес исходного концентрата – 6000 мг. Атмосфера в реакционной зоне – аргон, кислород.

Термогравиметрические кривые по уменьшению массы исследуемых концентратов в аргоне и кислороде, а также количества выделенной серы представлены на рисунках 1, 2 (кривые 1, 2).

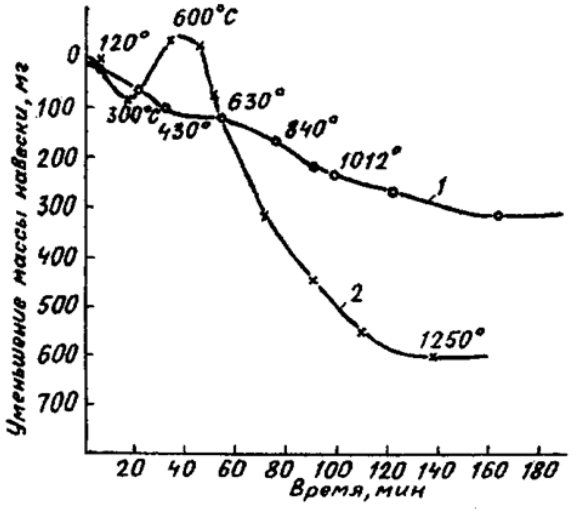


Рисунок 1 – Уменьшение массы исследуемых концентратов при медленном нагреве

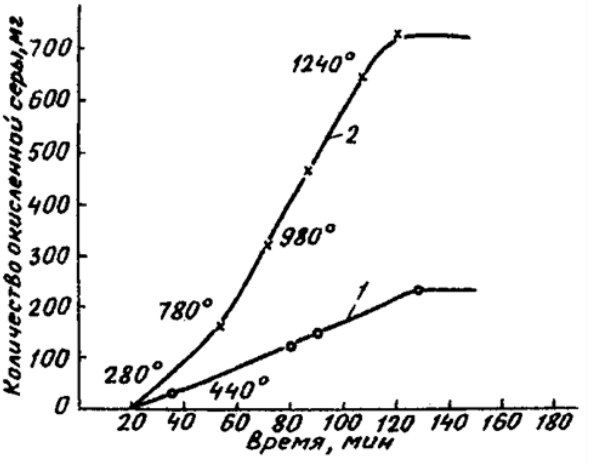


Рисунок 2 – Выделение окисленной серы при медленном нагреве концентрата

Сравнительный анализ полученных результатов показал, что процессы диссоциации высших сульфидов и окисления образующейся серы протекают гораздо интенсивнее в атмосфере кислорода. Из рисунка 1 (кривая 1) видно, что при медленном нагреве

медного концентрата в атмосфере аргона уменьшение массы навески в интервале 120-630 °С незначительное. Вероятно, это связано с диссоциацией неустойчивого сульфида железа (FeS_2), который может существовать лишь до температуры 745 °С. Выше этой температуры он разлагается с отделением 50% содержащейся в нем серы по реакции:

$$2FeS_2 \rightarrow 2FeS + S_2. \quad (1)$$

Затем в интервале температур 630-1018 ^oC отмечено значительное уменьшение массы исходного концентрата. Это, видимо, объясняется диссоциацией не только пирита, но и халькопирита, борнита, согласно реакций:

$$4CuFeS_2 \rightarrow 2Cu_2S + 4FeS + S_2, \quad (2)$$

$$2Cu_5FeS_4 \rightarrow 5Cu_2S + 2FeS + S. \quad (3)$$

Отмечено, что начало выделения серы в газовую фазу произошло при температуре 280 °С (рисунок 2, кривая 1). Количество выделенной серы составляет 239 мг или 27,5% от общего ее содержания в концентрате.

После окончания опытов при осмотре тиглей на дне были обнаружены штейн и плотный шлак. Получены следующие результаты при их взвешивании: штейна 2637 мг или 44,0% от веса концентрата; шлака – 2893 мг или 48,2% от веса концентрата; потери с газами – 470 мг или 7,8% от веса концентрата.

Расчетным путем по количеству выделенной серы определено, что основой богатого штейна является сульфид меди с незначительным включением металлической меди и сульфида железа.

При плавке высококремнистого концентрата в атмосфере кислорода (рисунки 1, 2, кривая 2) установлено, что в интервале температур 120-300 °С незначительное уменьшение массы навески связано, вероятно, с диссоциацией пирита.

Затем до температуры 600 °С увеличение массы навески объясняется окислением пирита согласно реакции:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2. \quad (4)$$

Значительное уменьшение массы навески характерно для диссоциации халькопирита, борнита, пирита с последующим окислением серы до диоксида серы с выделением в газовую фазу. Начало выделения серы также отмечено при 280 °С и протекает, видимо, до 1240 °С.

Количество выделенной серы 725 мг или 83,3% от общего ее содержания в навеске.

Образующийся сульфид железа при диссоциации высших сульфидов по реакциям (1)-(3) окисляется кислородом газовой фазы до оксида железа, при взаимодействии которого с диоксидом кремния появляется в шлаке $2FeO \cdot SiO_2$ по реакции:

$$2FeS + 3O_2 = 2FeO + 2SO_2, \quad (5)$$

$$2FeO + SiO_2 = 2FeO \cdot SiO_2. \quad (6)$$

После окончания опытов на дне тигля обнаружены штейн и пористый шлак. Ниже приведены данные после взвешивания штейна и шлака. Штейна получено 2142 мг или 35,7% от веса концентрата, шлака – 3290 мг или 55,0% от веса концентрата, потери с газами составил 560 мг или 9,3% от веса концентрата.

Исходя из количества выделенной серы определено, что основой богатого штейна является медь, в незначительном количестве присутствуют сульфиды меди и железа.

Микроструктурным анализом в богатом штейне определены следующие соединения: халькозин-борнитовый твердый раствор (Cu_2S-Cu_5FeS_4), металлическая медь, которая представлена крупными включениями и отдельными зернами, в малом количестве металлическое железо и магнетит.

В шлаке определены фазы: стекло светло-серого цвета с показателем преломления η~1,540 и стекло темно-бурого цвета с показателем преломления η~1,60, присутствуют в малом количестве α-SiO_2, ферриты кальция в виде мелких зерен и иголок оранжево-красного цвета.

Важно отметить, что разделение продуктов плавки протекает при температуре 1250 °С.

Ниже приведен химический состав полученных штейнов при плавке высококремнистого концентрата с повышенным содержанием меди в атмосфере аргона и кислорода:

– в атмосфере аргона, %: Cu – 63,2; S – 18,7; Fe – 5,2;

– в атмосфере кислорода, %: Cu – 77,6; S – 17,4; Fe – 0,19.

Из сопоставления полученных результатов при плавке одного и того же концентрата в нейтральной и окислительной атмосферах следует, что во втором случае увеличение содержания меди в штейне ведет к уменьшению его выхода до 35,7%.

Таким образом, окисление сульфида железа штейна и его перевод в шлак повысят содержание меди в штейне. При плавке жезказганского медного концентрата с оборотным конвертерным шлаком и известняком допускаются значительные потери меди со шлаком. По-видимому, можно снизить эти потери и повысить содержание меди в штейне при замене известняка сульфатом кальция, который будет способствовать разрушению магнетита и окислению сульфида железа.

С целью определения рациональной переработки жезказганского высококремнистого концентрата, богатого по меди, с получением обогащенного штейна и отвального кальциево-силикатного шлака необходимо провести укрупненно-лабораторные исследования по плавке этого концентрата в нейтральной атмосфере в присутствии сульфата кальция, получаемого при нейтрализации серной кислоты известняком и при очистке серосодержащих газов с использованием извести.

Современное состояние теории восстановления металлов и механизм восстановления оксидов меди и железа

Многочисленные исследования в области карботермического восстановления и попытки их обобщения не привели к созданию целостной системы взглядов, охватывающей все физико-химические стадии процессов восстановления. Чуфаров Г.И. показал, что скорость реакции газификации углерода его диоксидом быстро нарастает с температурой. Взаимодействие кокса с CO при парциальном его давлении $1{,}013 \cdot 10^3$ Па и температуре 1300 °С практически заканчивается через 2-3 секунды, в то время как при 900 °С оно далеко от завершения по прошествии нескольких минут. Эта реакция особенно чувствительна к изменению температур в интервале 900-1100 °С. Поэтому следует ожидать, что скорости восстановления оксида железа отделенными от него титаном и коксом с повышением температуры будут сближаться. Проведение опытов при температуре 1000 °С подтвердило это предположение. Степень восстановления оксида железа титаном и углеродом при атмосферном давлении мало отличается друг от друга.

Сопоставление результатов различных экспериментов показало, что для ответа на поставленный вопрос целесообразно рассмотреть энергетические особенности стадий процесса восстановления оксида металла, отделенными от него титаном или углеродом при разрежении и атмосферном давлении. В случае восстановления, например, оксида железа титаном при атмосферном давлении реакция протекает по схеме:

$2FeO = 2Fe + O_2$,

$O_2 + Ti = TiO_2$.

При этом за счет эндотермичности процесса диссоциации, температура исследуемой навески оксида должна снижаться, и устанавливается такой, при которой количество поглощенного тепла становится равным подведенному через газовую фазу. Экзотермический процесс окисления титана кислородом увеличивает его температуру и реакционную способность.

Наложение вакуума на эту систему увеличивает общую скорость восстановления за счет снижения диффузионного сопротивления газовой фазы. Температура возрастает за счет большой скорости окисления титана, и снижается из-за более интенсивной диссоциации оксида железа и меньшего подвода тепла через газовую фазу, вследствие снижения ее теплопроводности.

Г.И. Чуфаровым [1-2] была предложена адсорбционно-каталитическая схема восстановления оксидов металлов, по которой первой стадией процесса восстановления является адсорбция газа-восстановителя на реакционной поверхности оксида металла, второй –- взаимодействие восстановителя с кислородом оксида металла, третьей – десорбция газообразных продуктов реакции с поверхности.

В случае углетермического восстановления оксида металла, поставщиком газа восстановителя (CO) является реакция взаимодействия углекислого газа с углеродом.

С появлением адсорбционно-каталитической схемы (далее адсорбционной) двухстадийная схема была признана несостоятельной. Основанием для этого послужили весьма небольшие значения давления диссоциации оксидов металлов и связанные с этим якобы малые скорости их разложении, а также необязательность протекания стадии диссоциации оксида при его восстановлении.

На установке «Сетарам» проведены эксперименты по восстановлению оксида меди и железа с помощью кокса и металлического титана.

Лабораторная установка позволяла непрерывно определять массу и скорость изменения массы образца в зависимости от температуры. Проведенными исследованиями установлена ступенчатость протекания процесса. Интерес представляет сравнение процесса восстановления оксида двухвалентной меди металлическим нелетучим восстановителем (в данном случае железом) и углеродистым восстановителем, способным с помощью реакции газификации повышать в системе парциальное давление оксида углерода.

Анализ полученных результатов показал также, что лимитирующей стадией процесса углетермического восстановления не могут быть реакции, протекающие на оксиде железа в газовой фазе, и что таковой является взаимодействие диоксида углеродом.

Результаты опытов по восстановлению меди отделенным от него углеродом в атмосфере аргона при температуре 1050-1300 °С и железа при температуре 1000 °С показали, что за три часа восстановилось около 30% оксида меди и железа до металла. Это свидетельствует о том [3-4], что скорость диссоциации оксида меди и железа значительная величина. Таким образом, этот опыт иллюстрирует принципиальную возможность восстановления оксидов меди и железа по механизму диссоциации. Учитывая, что абсолютное значение давления кислорода в системе весьма мало ($1 \cdot 10^{-8}$) по сравнению с парциальным давлением инертного газа ($1{,}013 \cdot 10^{5}$П а), можно предположить, что основной лимитирующей стадией в этой реакции является диффузия кислорода от оксида меди к титану. В связи с этим последующая серия опытов была произведена при разрежении в системе до $6 \cdot 10^{3}$ Па, так как известно, что даже неглубокий вакуум резко снижает диффузионное сопротивление в газовой фазе. Полученные результаты показали, что в вакууме скорость восстановления значительно возросла. За 3 часа удалось полностью восстановить оксид меди и железа до металла.

Интересно в этой связи, рассмотреть влияние вакуума на процесс восстановления оксида меди металлическим титаном и коксом. Оказалось, что в вакууме скорость восстановления оксида меди коксом снижается. Особенно это заметно в области температур до 1050 °С.

По-видимому, это объясняется снижением количества молекул восстановителя в газовой фазе и относительно низкой скоростью взаимодействия кислорода, получающегося от диссоциации оксида меди с оксидом углерода и непосредственно с навеской твердого углерода.

Проведенные эксперименты по восстановлению оксида меди и железа свидетельствуют о возможности осуществления восстановления оксида меди по диссоциационному механизму и значительном увеличении скорости процесса восстановления при использовании углеродсодержащего восстановителя и обеспечении условий для развития реакции газификации углерода.

Литература

1 Чуфаров Г.И., Титаевская Е.П. Адсорбционно-каталитическая теория восстановления оксидов металла // Механизм и кинетика восстановления оксидов металлов. – М., 1970. – С. 139-148.

2 Чуфаров Г.И., Журавлева М.Г. Состояние теории восстановления оксидов металлов // Проблемы металлургии. – М., 1953. – С. 15-32.

3 Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. – Свердловск: Металлургиздат, 1962. – Т. 1. – 671 с.

4 Гельд П.В., Есин О.А. О диссоциации окислов в процессе их восстановления // Известия АН СССР. – 1946. – № 6. – С. 899-912.

On the processing and complex utilization of non-ferrous metallurgy slag

Studies on the reduction technologies of over-oxidized, rich-in-non-ferrous metals slag through treatment in electrical furnaces equipped with a coke filters are of particular interest due to continuous processes development and their implementation in the metallurgy of heavy non-ferrous metals. For above-mentioned purposes a laboratory model of metallurgical furnace equipped with a coke filter has been developed and initial feasibility and baseline parameterization of technology to be implemented, have been established

This laboratory model has been pre-tested and operating performance of main its units have been demonstrated in processes of synthetic and technological molted slag reduction.

Treatment of different slags produced by copper smelting gave rise to removal of more than 90 % of copper, lead and zinc, the lead and zinc having passed into a gas phase in form of dusts, which then were recovered. The copper was concentrated at a metallic phase mainly constituted by the iron partially reduced from the slag. Such slag by residual content of non-ferrous metals is suitable for building materials production.

Proposed technology is mostly suitable to be implemented in liquid slag processing at metallurgical smelting facilities, when power consumption does not exceed 250-300 kWh/t of slag.

Структура и фазовые превращения металлизированных продуктов процессов восстановления шлаков

Проведены термические и микроструктурные исследования металлизированных продуктов, полученных при восстановлении шлаков отражательной печи и процесса Ванюкова. Термограммы металлизированных продуктов имеют эндотермические эффекты, связанные с превращениями $Fe_{\alpha} \rightarrow Fe_{\gamma}$. Микроструктурными исследованиями установлено, что цементационную часть между крупными зернами железа выполняют сульфиды: халькозин Cu_2S, кубанит $CuFe_2S_3$, борнит Cu_5FeS_4. В структуре сплава зерна железа представлены пластинчатым перлитом и цементитом.

Современный технический прогресс тесно связан с созданием новых конструкционных материалов. Разработка и усовершенствование технологии получения новых сплавов направлены на создание материалов с определенным комплексом структурно-чувствительных свойств.

Быстрый рост потребностей в новых сплавах приводит к усовершенствованию методов их производства. Полученные металлизированные сплавы при восстановительной плавке шлаков отражательной печи, ПВ, переточных шлаков ПВ обладают определенными механическими и эксплуатационными свойствами. Металлизированные сплавы содержат примесные материалы, атомы которых значительно влияют на свойства сплавов. Структурные превращения компонентов металлизированных сплавов, возникающих при нагреве или охлаждении сплава могут быть обратимыми и необратимыми, что также влияет на свойства сплавов. Определенную текстуру сплавов возможно получить при затвердевании металла, а также при его пластической деформации. Исследование закономерностей получения сплавов определенного состава, влияния различных факторов на получаемую структуру сплава позволит эффективно решить проблему создания новых сплавов и функциональных материалов на основе меди, производимой на предприятиях в Казахстане.

Физические и механические свойства сплавов зависят не только от строения, состава, относительного количества фаз, а в большей степени от формы, размера, взаимного расположения кристаллов разных фаз в сплаве, т.е. от структуры которая определяется кинетикой, атомным механизмом ее образования и зависит от фазового равновесия. В большинстве случаев если размеры кристаллов на несколько порядков меньше размеров тела и решетка кристаллов ориентирована беспорядочно, то свойства тела, определяемые макроскопически, будут одинаковыми во всех направлениях, в большинстве случаев стремятся получить такие металлические изделия. В некоторых случаях желательно иметь поликристаллическое тело с явно выраженной анизотропией, решетки всех или большинства кристаллов в котором должны быть ориентированы в пространстве одинаково. Такую преимущественную ориентировку кристаллов можно получить при затвердевании металла, а также при его пластической деформации, электролизе и т.д.

Исследования влияния различных факторов на структурные превращения в металлах и их сплавах отражены в технической литературе и свидетельствуют о том, что кристаллическая структура сплавов, распределение, форма, размер кристаллов зависят от условий образования, главным образом от температуры и времени.

Получены сведения о характере изменения вязкости серого чугуна при нагреве и охлаждении: при определенной температуре на политерме вязкости наблюдаются

отклонения, связанные с перестройкой структуры расплава (полное растворение графита, распад микрокомплексов), что и приводит к гистерезису политерм. Структура твердого чугуна зависит от максимальной температуры нагрева расплава при выплавке и времени выдержки при этой температуре, т.е. состояние расплава перед затвердеванием имеет существенное влияние на структуру твердого чугуна. Нагрев чугуна выше температуры на 100°С, а также нагрев до температуры и выдержка 1 ч благоприятно сказываются на формировании структуры отливок. Нагрев расплава до температуры, превышающей, приводит к уменьшению объемной доли графита, увеличению объемной доли цементита, возрастает дисперсность графитных включений и цементита. Увеличение времени выдержки расплава при температуре оказывает такое же влияние на структуру твердого чугуна, как и повышение температуры расплава на 100°С [1].

Сообщается, что графит в чугунах кристаллизуется по единому дендритному механизму, определяемому кинетикой процесса кристаллизации. Морфология любого типа графита в чугуне будет определяться переохлаждением, при его кристаллизации колонии по структуре сложных полидендритных образований различаются только по разветвленности, количеству и размерам графитных дендритов [2].

Исследовали влияние повторного плавления и изоляцию во время вторичного плавления на структурную наследственность карбида в высокохромистом чугуне. Оценивали микроструктуру и свойства. Результаты показали, что структурная связь карбида уменьшается с увеличение времени повторного плавления: изоляция может улучшить структурную связь карбида, но чем больше продолжительность плавления, тем толще структура карбида и ниже его свойства [3].

Изучение влияния температуры на скорость затвердевания металлизированных продуктов, полученных при восстановительной плавке шлаков отражательной печи, проводилось для проб, более насыщенных по железу (90,3%) и углероду (5,7%). Исследуемая проба подвергалась термическому анализу на приборе «Derivatograph Q-1500D». Нагрев проб проходил в атмосфере осушенного аргона со скоростью 7,5 ^{0}С/мин до 1350 ^{0}С, далее проба охлаждалась до затвердевания. На кривой ДТА пробы отмечены экзотермические эффекты с вершинами 530, 650, 860, 965, 1010, 1050, 1090 и 1220 ^{0}С. Максимальное развитие эндотермических эффектов пришлось на температуры: 480, 735, 820, 900, 985, 1170, 1270 ^{0}С. Все термические эффекты отличаются малой интенсивностью. После ~300 ^{0}С термогравиметрическая кривая (ТГ) показывает увеличение массы пробы, что связано с окислительными процессами. Скорее всего, имеет место окисление сульфидов железа и меди, а также окисление железа и/или доокисление его оксидов. Данный сплав многокомпонентен, поэтому здесь использовался способ выделения из сложной, многокомпонентой диаграммы более простых, известных, двух- или трехкомпонентных диаграмм. Этот путь позволяет трактовать отмеченные на термограмме точки превращений. Так, эндотермический эффект с эстремумом при 735 ^{0}С может отражать превращение $Fe_\alpha + Fe_3C \rightarrow Fe_\gamma$ в системе железо-углерод, а кроме того, превращение в системе Fe-Cu-S. Рассматривая сечение этой диаграммы Cu_2S-$CuFeS_2$, можно увидеть, что оно включает две диаграммы: Cu_2S-Cu_5FeS_4 и Cu_5FeS_4-$CuFeS_2$. Исходя из первой диаграммы, при этой температуре образуется ряд твердых растворов, компонентами которых являются Cu_2S и Cu_5FeS_4.

Следующий далее эндотермический эффект с экстремумом при 820 ^{0}С возможно возник вследствие превращения $Fe_\alpha + Fe_\gamma \rightarrow Fe_\gamma$ в системе железо-углерод. Два перегиба при 900 и 985 ^{0}С можно отнести к системе Fe-S. При 900 ^{0}С идет превращение

$Fe_\alpha + FeS_\gamma \rightarrow Fe_\gamma + FeS_\gamma$, а при 985 ^{0}C – превращение $Fe_\gamma + FeS_\gamma \rightarrow Fe_\gamma + L$, где L – жидкая фаза, т.е. жидкая фаза появляется еще до 1000 ^{0}C. Это было подтверждено экспериментально, путем нагрева данной пробы до 1000 ^{0}C со скоростью 10 ^{0}C/мин. После нагрева стенки алундового тигля были пропитаны небольшим количеством расплава.

Эндотермический эффект с максимальным развитием при 1170 ^{0}C может отражать фазовый переход в системе FeO-SiO_2, а именно – $2FeO \cdot SiO_2 + FeO \rightarrow FeO + L$, где L – жидкая фаза. Последний эндотермический эффект имеет максимальное развитие при 1270 ^{0}C. Скорее всего, это и есть температура плавления анализируемого сплава (рисунок 1).

Микрофотография пробы такого сплава до травления и после приведены на рисунке 2.

Проба до травления представлена крупнозернистым сплавом Fe, цементирующую часть выполняют сульфиды. Из сульфидов присутствуют кубанит $CuFe_2S_3$, халькозин Cu_2S, борнит Cu_5FeS_4 и незначительное количество металлической меди Cu. После травления 5% раствором HNO_3 в спирте проявилась структура сплава Fe в виде включений пластинчатого перлита с цементитом, приуроченных к центральной части зерен.

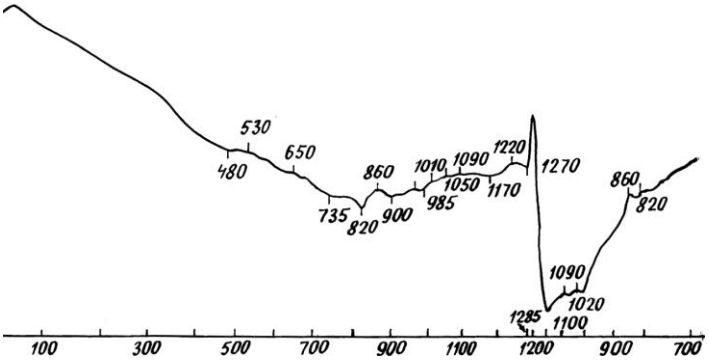
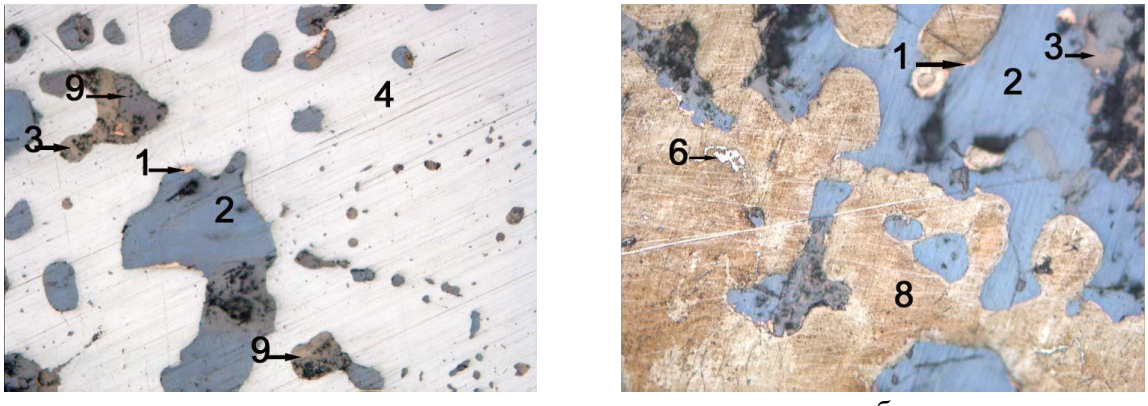


Рисунок 1 – Кривая ДТА пробы металлизированного сплава, содержащего 90,3% железа



а б

а – до травления, б – после травления. 1 – металлическая медь; 2 – халькозин; 3 – кубанит; 4 – сплав Fe-C до травления; 5 – металлическая медь; 6 – цементит; 7 – перлит; 8 – сплав Fe-C после травления; 9 – борнит.

Рисунок 7 – Микроструктура металлизированного продукта, полученного из шлака ОП

При охлаждении сплава, растет величина переохлаждения, т.е. понижается температура превращения γ-Fe → α-Fe и увеличивается число зародышей, образующихся в единице объема. Зерен α-Fe зарождается много и часть растет внутри зерен γ-Fe. При пониженной температуре модули упругости γ-Fe и α-Fe достаточно высоки, пластическая деформация идет в меньшей степени и некоторая часть упругой энергии сохраняется. В таких условиях развитие превращения γ → α облегчается только благодаря сохранению строго определенной взаимной ориентировки кристаллов γ- и α-фазы. На микрофотографии темные места соответствуют γ-фазе, из которой получились светлые пластины аллотропической разновидности α-Fe.

Затвердевание металлизированных продуктов, полученных при восстановительной плавке шлаков отражательной печи, сопровождается образованием зерен перлита и вторичного цементита, которые закономерно ориентированы по отношению к зернам фазы, ранее существовавшей γ-Fe.

Изучение структуры и фазовых превращений выполнялось для металлизированных продуктов восстановления шлаков ПВ. Изучаемые пробы подвергались термическому анализу по ранее описанной методе.

На кривой ДТА для пробы, содержащей 89,5% железа и 4,5% углерода, зафиксированы эндотермические эффекты с вершинами при 650, 860, 1100, 1195 ^{0}C. Эндотермические эффекты имеет максимальное развитие при 690, 760, 810, 940, 950, 1035, 1170, 1270 ^{0}C. На кривой ДТГ зафиксированы минимумы при 640 и 710 ^{0}C. Экзотермические эффекты связаны с процессами окисления сульфидов меди и железа, а также с окислением железа и его оксидов. На кривой ДТА проявился эндотермический эффект с максимальным развитием при 760 ^{0}C. Возможно, это суммарный эффект от прохождения нескольких процессов – разложение сульфатов, эвтектоидного превращения в системе Fe-C, а также магнитного превращения в той же системе. Не исключены и превращения в системе Cu-Fe-S.

Эндотермические эффекты с максимальным развитием при 810 ^{0}C являются проявлением превращения в системе железо-углерод. Здесь сплав, после эвтектоидного превращения, состоящий из феррита и аустенита становится полностью аустенитным. Эндотермические эффекты с экстремумами при 1035 и 950 ^{0}C могут отражать превращения в системе FeS-Cu_2S. 950 ^{0}C – температура эктектического превращения, а при 1035 ^{0}C происходит пересечение линии ликвидус, т.е. образование жидкой фазы. Также может быть превращение Cu_4FeS_3 + FeS → L в системе Cu-Fe-S. Эндотермические эффекты с экстремумом при 1170 ^{0}C являются проявлением перехода в системе FeO-SiO_2 и соответствуют превращению $2FeO{\cdot}SiO_2$ + FeO → L + FeO (L – жидкая фаза). Эндотермический эффект с максимальным развитием при 1270 ^{0}C – окончательное расплавление металлизированного сплава (рисунок 3).

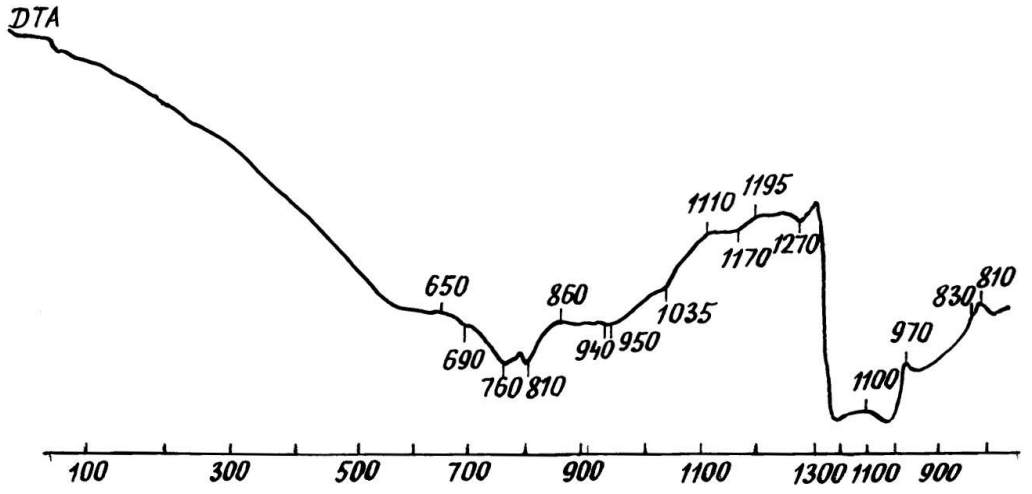


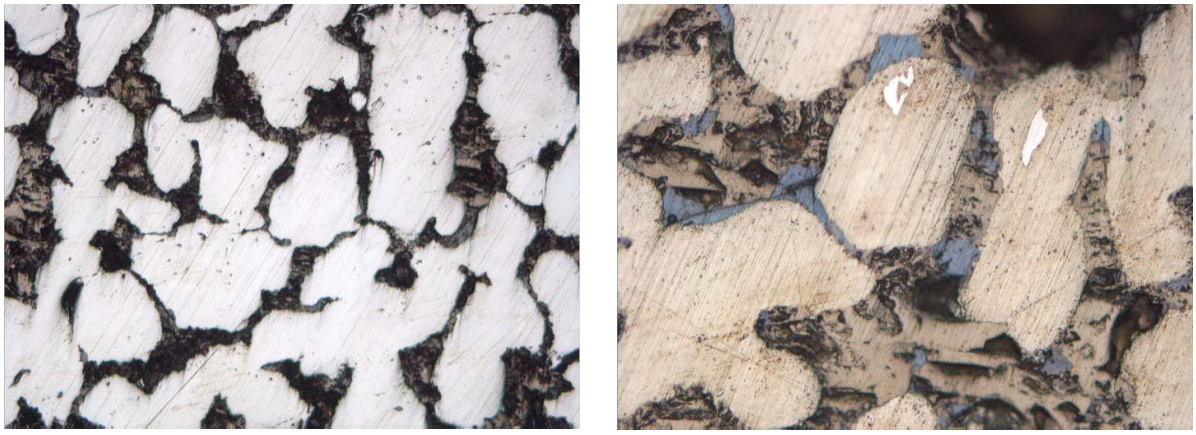
Рисунок 3 – Кривая ДТА пробы
металлизированного сплава, содержащего 89,5% железа

Отмечено, что фаза чугуна крупнозернистая. Из сульфидов присутствуют $CuFe_2S_3$ – кубанит, Cu_2S – халькозин, Cu_5FeS_4 – борнит, металлическая медь. После травления в сплаве выражены структурные особенности – единичные мелкие включения цементита. В соответствии с диаграммой равновесия при переохлаждении содержание углерода увеличивается, на поверхности кристаллов избыточного аустенита начинается зарождение графита, поверхность которого представляет собой плоскость гексагонального базиса решетки графита. Таким образом, получается аустенитно-графитовая структура.

Микроструктура сплава, полученного при затвердевании, приведена на рисунке 4.

Термическими исследованиями установлены температуры структурных превращений, определены температуры плавления металлизированных сплавов. В зависимости от содержания примесей изменяется структура и температуры плавления. Наиболее высокие температуры плавления отмечены для металлизированных сплавов, полученных из шлаков отражательной печи.

Исследования микроструктуры металлизированных сплавов свидетельствуют о том, что при затвердевании сплавов, содержащих повышенное содержание углерода происходит образование смеси феррита и цементита, называемой перлитом. Присутствующие в пробах сульфидные фазы (Cu_2S, Cu_5FeS_4, $CuFe_2S_3$) распределяются по границам зерен сплава Fe-S, что в значительной степени влияет на механические свойства металлизированных сплавов, полученных при восстановительных плавках шлаков медного производства.



а б

а – до травления, б – после травления.

Рисунок 4 – Микроструктура металлизированного сплава, включающего 89,5% Fe, 4,5% C

Литература

1 Савина Л.Г., Баум Б.А., Тягунов Г.В., Костина Т.К., Шмакова К.Ю. Оптимизация структуры чугуна за счет термовременной обработки расплава // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1999. – №6. – С. 51-52.

10 Марукович Е.И., Стеценко В.Ю. Механизм формообразования графита при кристаллизации чугуна // Литейное производство. – 2000. – №11. – С. 18-19.

21 Hou Yan-pin., Liu Gen-speng., Jia Peng. Влияние повторного плавления на свойства наследственности высокохромистого чугуна // Hebei gongye daxul xuebao. – 2004. – №1. – С. 32-35.

Совершенствование процессов обеднения шлаков медного производства

Изучено влияние интенсифицирующих добавок оксидов кальция и бора на процесс восстановления шлаков медного производства с целью получения товарной продукции и усовершенствования работы плавильного агрегата ПВ, заключающееся в установлении в шлаковый сифон двух электродов, работающих на постоянном токе, что позволит получить высокие технико-экономические показатели.

Как известно, переработка медных сульфидных концентратов в агрегате ПВ сопровождается образованием большого количества шлаков, переработка которых позволит расширить рудную базу путем получения сплавов железа, силикатной основы для производства строительных материалов. Кроме того, попутно возможно выделение металлов-спутников, таких как свинец и цинк. Переработка жидкотекучих шлаков ПВ с использованием коксового фильтра исследована в недостаточной степени и некоторые технологические показатели нуждаются в серьезном уточнении.

В частности, не выяснены закономерности поведения примесных металлов, пути их выделения, оптимальные режимы, влияние различных компонентов шлака на разделение металлов с использованием коксового фильтра, возможности получения шлака, пригодного для производства строительных материалов.

Вопросом утилизации шлаков, использования их в производстве строительных материалов уделяется значительное внимание.

Проведен анализ поведения свинца, мышьяка и цинка при восстановительном обеднении богатых медных шлаков в печи Ванюкова с использованием математической модели. Математическая модель процесса включает расчет материального и теплового баланса и термодинамическую модель распределения примесей [1].

На заводах в Раахе и Коверхаре (Финляндия) получают 975 тыс. т шлака. В Раахе 68 тыс. т шлака образуется после десульфуризации и 63 тыс. т составляет ковшевой шлак. 366 тыс. т используют при строительстве дорог, 109 тыс. т идет в цементную промышленность., 136 тыс. т – на производство удобрений и 210 тыс. т утилизируют на самих заводах. Кроме того, 350 тыс. т шлака от производства феррохрома и 25 тыс. т от электросталеплавильного производства используют в дорожном и гражданском строительстве. Основной проблемой при утилизации шлака (его объемное расширение) при производстве строительных работ является повышенное содержание MgO (116-16,6%) в доменном шлаке и CaO (53,8-55,8%) в сталеплавильном шлаке [2].

Представлена равновесная модель распределения цинка, свинца и мышьяка в процессе Ванюкова (ПВ) при переработке медного сульфидного сырья. Показана адекватность модели практическим данным, полученным на печи ПВ ПО «Балхашцветмет», как по распределению примесей между шлаком и штейном, так и по выходу их в газовую фазу. Полученные результаты позволяют утверждать, что равновесный подход применим не только к описанию поведения «основных компонентов (Cu, S, O), но и к поведению примесей, имеющих значительно меньшие концентрации в исходных материал и продуктах плавки. Практическое значение разработанной модели состоит в том, что совмещенная с прогнозируемой моделью и тепловым балансом плавки, она дает возможность предсказывать близкое к реальному распределение примесей по продуктам плавки в различных условиях и выбирать исходя из этого оптимальные режимы [3].

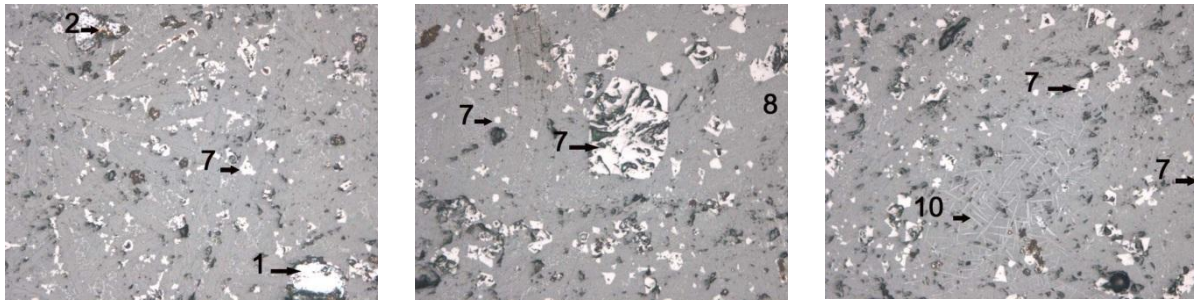
На основании теоретического анализа и поисковых экспериментов установлена возможность глубокого разделения меди и никеля с помощью борной лигатуры. Предложен ряд технологических решений, требующих обсуждения и экспериментальной проверки [4].

Для выявления закономерностей извлечения цветных металлов из шлаков медного производства и получения оптимального состава шлаков, пригодных для производства строительных материалов была использована проба усредненного шлака Балхашского медеплавильного завода, химический состав которой приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав шлака ПВ отобранного на БМЗ в 2008 г.

Наименование	Содержание, %								
	Cu	Zn	Pb	Fe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	As	S
Проба шлака ПВ	0,77	5,9	0,84	38,3	24,4	4,7	1,6	0,23	1,2

Проведен минералогический анализ пробы шлака ПВ, который показал наличие следующих фаз: халькозин-борнитовый твердый раствор (Cu_5FeS_4-Cu_2S) – в виде небольших корольков; металлическая медь – редкие точечные включения в халькозиновых корольках; делафоссит $CuFeO_2$ – в виде тонких, мелких иголок, образующих небольшие скопления; магнетит $FeFe_2O_4$ – в виде крупных зерен и мелких дендритоподобных сростков; фаялит Fe_2SiO_4 – тонкокристаллический; диопсид $CaMgSi_2O_6$ – минерал группы пироксенов, двуосный положительный 2V(+), N~1,646 (небольшое количество); стекло бесцветное с N~1,642. Микрофотографии шлака ПВ представлены на рисунке 1.



1 – халькозин-борнитовый твердый раствор; 2 – металлическая медь; 7 – магнетит; 8 – фаялит; 10 – делафоссит.

Рисунок 1 – Микроструктуры шлака ПВ, ×300

Проба шлака ПВ подвергалась восстановлению на коксовом фильтре. При этом, чтобы связать диоксид кремния при удалении восстановленного железа, а также снижения температуры плавления шлака, уменьшения вязкости шлака, вводили оксид кальция.

Выполнена серия экспериментов по восстановлению шлака с добавлением оксида кальция в шлак ПВ (таблица 1) на лабораторной печи с использованием коксового фильтра. Коксовый фильтр в количестве 50 г для навески шлака 200 г загружали на дно алундового тигля. В печь помещались одновременно 4 тигля: в первый тигель

загружали шлак без добавки оксида кальция, а в последующие тигли вводился оксид кальция в количестве, %: 2, 6, 10. В опытах использовали оксид кальция марки «ч». Перед взвешиванием порошок оксида кальция прокаливали до удаления влаги. Навески шлака и оксида кальция тщательно перемешивались, истирались и нагревались до температуры 1350 ^{0}C. Далее пробы выдерживались в течение 40 мин, охлаждались на воздухе. Пробы полученного расплава разделяли на металлическую и шлаковую составляющие, взвешивали, подвергали химическому анализу. Результаты анализов проб металлизированной фазы, шлака приведены в таблицах 2, 3.

Как следует из полученных данных, содержание железа уменьшается в шлаке с увеличением добавки оксида кальция, содержание железа в шлаке понижается с 12,7 до 4,6% и остается практически постоянным при достижении величины добавки оксида кальция 6%. В металлизированной фазе содержание железа возрастает от 86,9 до 90,8%, также возрастает содержание меди, углерода, количество свинца и цинка изменяется мало и колеблется на одном уровне (для свинца 0,011-0,007%. для цинка 0,2-0,16%). С увеличением веса добавки оксида кальция наблюдается последовательный рост глубины удаления из шлака цветных металлов по сравнению с процессом восстановления, который осуществлялся с использованием только коксового фильтра, наиболее эффективно возгоняется свинец, содержание свинца в шлаке снижается с 0,072% до 0,016% (при введении добавки оксида кальция 6%). В металлизированной фазе также наблюдается резкое снижение содержания свинца с 0,011% до 0,007%. Следует отметить, что содержание цинка в металлизированной фазе изменяется незначительно, тогда как в шлаке идет более интенсивная возгонка цинка и содержание его снижается от 1,56 до 0,21%.

Таблица 2 – Химический анализ металлизированной фазы восстановительной плавки шлаков ПВ

Добавка CaO, %	Состав металлизированной фазы, %					
	вес, г	Fe	Cu	C	Pb	Zn
0	76,8	86,9	1,9	2,1	0,011	0,2
2	78,2	88,3	1,9	2,2	0,01	0,18
6	77,9	90,8	2,0	2,0	0,007	0,16
10	77,5	90,9	2,0	2,1	0,007	0,22

Таблица 3 – Химический анализ шлака восстановительной плавки шлаков ПВ

Добавка CaO, %	Состав шлака, %							
	вес, г	Fe	CaO	Al_2O_3	SiO_2	Pb	Cu	Zn
0	77,2	12,7	4,14	12,1	63,21	0,072	0,11	1,56
2	79,6	10,1	9,0	11,8	61,3	0,021	0,129	0,79
6	79,5	4,6	21,6	11,8	61,3	0,016	0,132	0,38
10	92,3	4,6	27,3	10,18	52,8	0,09	0,054	0,21

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что введение добавки оксида кальция в процесс восстановления шлака ПВ уменьшает содержание свинца и цинка в металлизированной фазе за счет процесса возгонки этих металлов. При этом создается

возможность выделения свинца и цинка в отдельный промпродукт, из которого впоследствии легко из извлечь.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что по сравнению с начальным содержанием свинца, меди, цинка в металлизированной фазе и шлака существенно снижается, происходит обеднение продуктов плавки по свинцу и цинку и концентрация их возгонах восстановительной плавки.

С целью интенсификации процессов возгонки легко летучих компонентов, снижения температуры плавления шлаков, восстановления, получения, обеднения шлаков предложено процесс вводить оксид бора в различных соотношениях.

Проведена серия экспериментов по обеднению шлаков автогенной плавки ПО «Балхашцветмет» с добавкой оксида бора для компенсации выводимого из шлака в металлическую фазу железа, а также для поддержания удовлетворительной температуры плавления шлаков после восстановления не менее 1250 ^{0}C. Оксид бора вводили в количестве, %: 2, 6, 10. Восстановительные плавки проводили по ранее описанной методике, при тех же условиях и для шлака, химический состав которого приведен в таблице 1. Результаты химического анализа продуктов обеднения шлаков приведены в таблицах 4, 5.

Таблица 4 – Химический анализ металлизированной фазы процесса обеднения шлаков ПВ

Добавка B_2O_3, %	Состав металлизированной фазы, %					
	вес, г	Fe	Cu	C	Pb	Zn
0	76,8	86,9	1,9	2,1	0,011	0,2
2	79,8	89,4	2,0	2,2	0,009	0,2
6	80,1	92,2	2,1	2,4	0,007	0,18
10	80,9	94,6	2,1	2,4	0,006	0,12

Таблица 5 – Химический анализ шлака процесса обеднения шлаков ПВ

Добавка B_2O_3, %	Состав шлака, %							
	вес, г	Fe	CaO	Al_2O_3	SiO_2	Pb	Cu	Zn
0	77,2	12,7	4,14	12,1	63,21	0,072	0,11	1,56
2	78,9	9,8	4,04	11,9	61,9	0,05	0,09	0,6
6	80,0	7,8	4,1	11,75	61,0	0,012	0,06	0,15
10	80,4	6,4	4,02	11,7	60,7	0,007	0,03	0,09

Анализ закономерностей обеднения шлака с использованием коксового фильтра показал, что введение оксида бора значительно интенсифицирует процесс обеднения шлаков. Содержание цветных металлов в шлаках обеднения резко снижается: для свинца от 0,072 до 0,007%, для меди от 0,11 до 0,03%, для цинка от 1,56 до 0,09%.

Металлизированная фаза при увеличении содержания оксида бора обогащается по железу, углероду, меди, содержания свинца и цинка резко уменьшаются. Содержание свинца снижается от 0,011 до 0,006%, цинка от 0,2 до 0,12. Влияние добавки оксида бора в сравнении с влиянием оксида кальция более эффективно и позволяет получить высокие степени обеднения по цветным металлам, при этом процесс возгонки свинца и цинка протекает наиболее активно. Однако, введение такого компонента как оксид бора не совсем экономически выгодно.

Обеднение шлаков автогенной плавки ПВ с добавлением оксида бора позволило получить результаты, которые свидетельствуют о глубоком процессе извлечения железа и меди в сплав, свинца и цинка в возгоны. Введение оксида бора в количестве 0-10% в процесс восстановления значительно интенсифицирует обеднение шлака автогенной плавки. Содержание свинца в шлаках обеднения снижается от 0,072 до 0,007%, для цинка от 1,56 до 0,09%. Металлизированная фаза при увеличении содержания оксида бора обогащается по железу, меди, при этом содержание свита снижается о г 0,013 до 0,006%, цинка от 0,2 до 0,12%.

Процесс деметаллизации конвертерных шлаков при введении добавки оксида бора интенсифицирует переход свинца и цинка в возгоны. Увеличение добавки оксида бора снижает содержание свинца в шлаке от 0,08 до 0,007%, цинка от 1,6 до 0,7%, меди от 0,14 до 0,08%. Металлизированная фаза, полученная при восстановлении конвертерного шлака, обогащается по железу до 94,0%, по меди до 4,5%, содержание свинца уменьшается от 0,03 до 0,008%, цинка от 0,25 до 0,12%.

Полученные результаты свидетельствуют о необходимости внесения определенных изменений в конструкцию агрегата ПВ, которые позволят сократить энергетические затраты, исключить процесс настылеобразования, получить обедненный по цветным металлам шлак. Для решения этих задач предлагается шлаковый сифон снабдить двумя электродами, работающими на постоянном токе, при этом обеспечивается обеднение шлака по цветным металлам.

Введение интенсифицирующих добавок позволит получить наиболее бедные по цветным металлам шлаки. Наиболее предпочтительным является введение оксида кальция, так как оксид бора вводить в процесс обеднения экономически неэффективно.

Литература

1 Камкин Р.И. Анализ поведения примесей при восстановительном обеднении шлаков в печи Ванюкова //Дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции. – М: МИСиС, 2007. – С. 21.

2 Kallio R., Makikyro M. The utilization and status of steel industry slags: a perspective from Finland //J. Solid Waste Technol. and Manag. – 2005. – 31, №3. – С. 130-135.

3 Комков А.А., Быстров В.П., Рогачев М.Б. Распределение примесей при плавке медного сульфидного сырья в печи Ванюкова //Цветные металлы. – 2006. - №5. – С. 17-25.

4 Мечев В.В., Власов О.А. О разделении меди и никеля с помощью борных шлаков //Цветные металлы. – 2006. – №1. – С. 27-30.

Изучение влияния кинетических закономерностей окисления сульфидной фазы на оптимизацию процесса получения медистых чугунов

Изучение физико-химических свойств металлизированных фаз, полученных при восстановлении шлаков медного производства, показало наличие в продукте сернистых соединений, которые значительно ухудшают свойства товарных сплавов. Исследование кинетических закономерностей окисления сульфидной составляющей шлаков позволило определить оптимальные режимы удаления серы из шлаков медного производства до остаточного содержания 0,014-0,022%.

Проблема утилизации шлаков медного производства с изучением черных и цветных металлов в товарные продукты очень важна в условиях истощения сырьевой базы, ухудшения экологической обстановки, необходимостью исключения влияния на окружающую среду токсичных компонентов.

Перспективным направлением решения этой проблемы является восстановление шлаков медного производства с использованием коксового фильтра и получением медно-железистых сплавов, а также шлаков, пригодных для изготовления строительных материалов.

Анализ структуры физико-химических свойств металлизированных фаз, полученных при восстановлении шлаков ОП, ПВ медного производства показал, что в сплавах присутствуют сульфидные фазы. Сульфидная составляющая представлена следующими соединениями: Cu_2S, Cu_5FeS_4, $CuFe_2S_3$. Отмечено, что сульфидные включения имеют массивную форму, располагаются в центральной части слитка, формируя зону нестабильного состояния. Сульфидные соединения, обладая ничтожной растворимостью в твердом железе, выделяются на границах зерен металла в виде легкоплавких соединений придавая хрупкость сплаву при горячей обработке. В холодном состоянии такой металл обладает пониженной механической прочностью. Возникает необходимость в разработке методов удаления серы из металлизированных фаз, получаемых при восстановительной плавке шлаков ОП, ПВ, переточных шлаков ПВ. Сульфидная часть металлизированных фаз характеризуется прочностью сульфидов Cu_2S и FeS. Полнота разложения сульфидов зависит от равновесного давления в газовой фазе. Упругость диссоциации сульфидов может служить количественной мерой его прочности. Функциональную связь свойств сульфидов с концентрацией реагирующих веществ в расплавах вскрывает полное выражение константы равновесия. Окисление сульфидной составляющей металлизированных фаз приведет к очистке основного металла от сульфидов меди и железа [1]. Вследствие чего изучение процессов окисления сульфидной составляющей металлизированных фаз, образованных при восстановлении шлаков ОП, ПВ, позволит определить пути получения сплавов с определенным комплексом функциональных свойств.

Физико-химические закономерности протекания окисления сульфидов в свете современных тенденций их промышленного осуществления имеют некоторые пробелы касающиеся механизма и кинетики этих процессов. При выборе условий кинетического исследования гетерогенных реакций окисления следует учесть, что любая реакция протекает, если обеспечены условия термодинамической устойчивости ее продуктов. Однако, поскольку в области начала окисления скорость гетерогенной реакции экспоненциально связана с температурой, то существует некоторый относительно небольшой интервал температур, в котором она быстро меняется до значений

фиксируемых экспериментально [2]. Пороговая температура окисления существенно зависит от степени развитости поверхности твердого тела, чувствительности метода регистрации.

Ранее было показано, что расплавленные сульфиды меди и железа окисляются в две стадии, что сопровождается различным количество выделившегося SO_2 [3]. Скорость окисления сульфидов существенно зависит от состава газовой фазы, а процесс окисления лимитируется в области максимальной скорости поверхностными явлениями. Очевидно, что состав газовой фазы, т.е. содержание в ней диоксида серы существенно повлияет на процесс окисления сульфидов меди и железа.

Реакции окисления сульфидов металлов сопровождаются весовыми изменениями в образцах. Наиболее часто применимым методом их количественного контроля является непрерывный регистрирующий, связанный с определением окисленной серы в газовой фазе.

Скорость окисления сульфидов меди и железа в области внутренней диффузии кислорода в порах продукта не может быть строго количественно оценена, поскольку структура слоя твердого продукта зависит от многих факторов, таких как скорость нагрева, температура опыта, концентрация газообразного реагента, содержание примесей и скорость испарения реагента [4].

Для исследования кинетических закономерностей окисления сульфидной составляющей была объективно выбрана модернизированная установка, позволяющая строго фиксировать состав газовой фазы, расход воздуха. Установка, схема которой представлена на рисунке 1, включает реакционный сосуд, в качестве которого использовалась алундовая труба. Для создания нейтральной атмосферы в реакционном сосуде система заполнялась аргоном. Печь нагревалась до определенной температуры, затем аргон заменялся воздухом, который подавался так, чтобы поверхность расплава омывалась струей газа, истекающего из трубки заданного диаметра, количество окисленной серы в отходящих газах автоматически определялось с помощью кондуктометрического анализа.

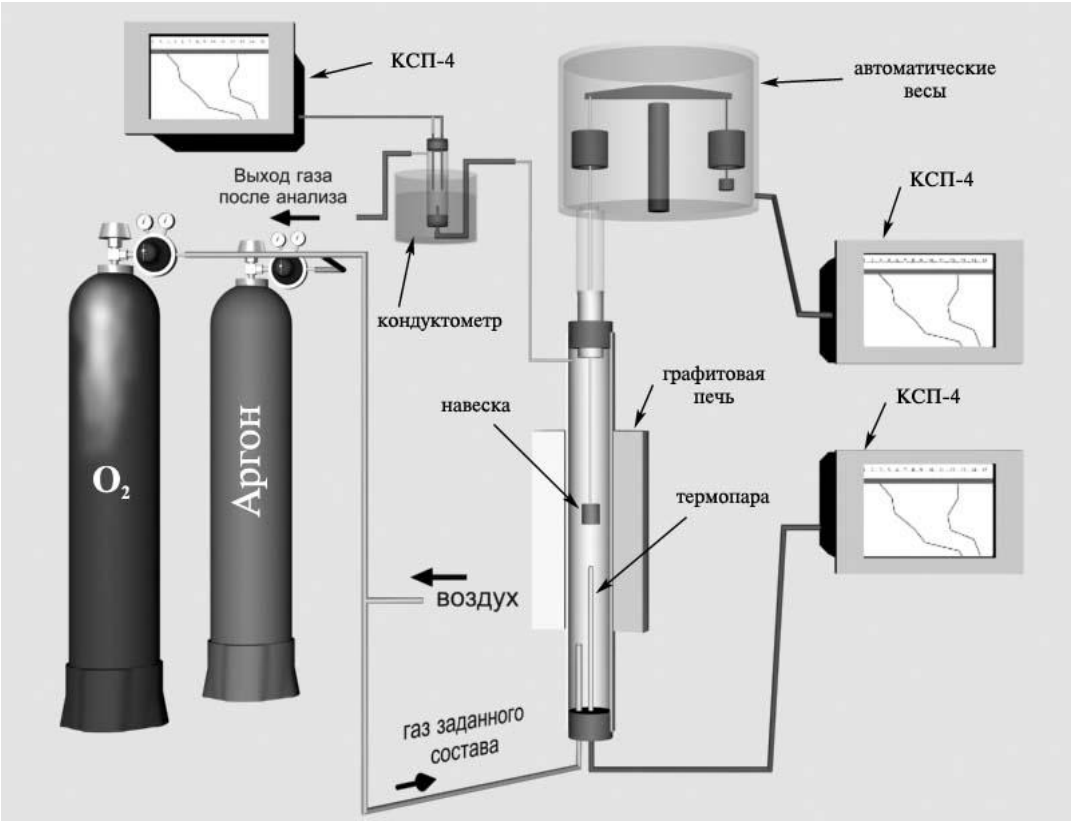
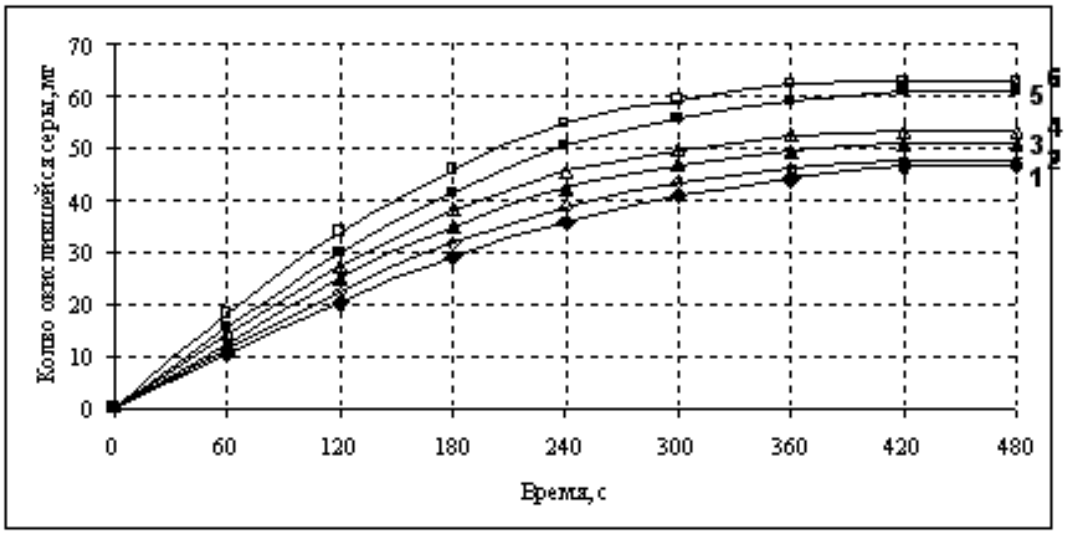


Рисунок 1 – Автоматизированный комплекс для исследования кинетики процессов окисления сульфидной составляющей шлаков медного производства

Определение количества окисленной серы в газовой фазе основано на измерении электропроводности 3%-ного раствора перекиси водорода, поглощающего окисленную серу в виде SO_2 при непрерывном пропускании анализируемого газа через раствор. При этом изменение электропроводности раствора связано с образованием серной кислоты.

Для выявления влияния SO_2 на окисление сульфидной составляющей были проведены эксперименты при температурах 1200, 1250 ^{0}C. Навеска шлака составляла 4 г. Давление в системе атмосферное, расход дутья (воздух) 500 мл/мин. Результаты экспериментов представлены на рисунке 2. В экспериментах использован шлак ОП, содержащий, %: Fe 34,4; SiO_2 33,8; Cu 1,5; S 1,6.



1 – 1200 ^{0}C; 2 – 1250 ^{0}C; 3 – 1200 ^{0}C, добавка Cu 1%; 4 – 1250 ^{0}C, добавка Cu 1%; 5 – 1200 ^{0}C, добавка Cu 10%; 6 – 1250 ^{0}C, добавка Cu 10%.

Рисунок 2 – Зависимость количества окислившейся серы для шлаков ОП

Анализируя полученные данные можно отметить, что скорость выделения окислившейся серы при температуре 1200 ^{0}C наиболее высока в первую минуту опыта и достигает величины 0,163 мг/с. По истечении времени скорость выделения окислившейся серы постепенно снижается и на седьмой минуте она равна 0,11 мг/с. К этому времени кривая зависимости достигает максимального значения и далее проходит параллельно оси абсцисс, что свидетельствует о прекращении процесса окисления сульфидной составляющей. Количество окислившейся серы на первой минуте равно 9,8 мг, на седьмой минуте достигает 46,7 мг.

Повышение температуры до 1250 ^{0}C влияет на количество выделившейся серы, в первые 60 с выделяется 14,8 мг окислившейся серы, за 420 с количество ее достигает 47,8 мг, далее процесс окисления прекращается. Скорость выделения окислившейся серы при температуре 1250 ^{0}C наиболее высока в первую минуту и составляет 0,246 мг/с, на седьмой минуте скорость резко снижается и равна величине 0,113 мг/с. Следует отметить, что скорость при температуре 1250 ^{0}C несколько выше, также как и количество окислившейся серы.

Как было показано ранее, присадка металлической меди значительно влияет на процесс окисления сульфидов. Известно, что металлы, обладая сильно делокализованными электронами, значительно влияют на повышение скорости окисления сульфидных соединений. Делокализация обусловлена тем, что количество низких по энергии орбиталей у меди значительно больше числа имеющихся валентных электронов. Вследствие чего принудительная металлизация шлака в окислительных условиях может изменить физико-химические свойства шлака и отразиться на закономерностях его окисления. Для изучения влияния степени металлизации шлака на процесс окисления сульфидной составляющей были проведены лабораторные эксперименты на установке описанной ранее при температурах 1200, 1250 ^{0}C, количество добавленной меди составляло 1 и 10%. Опыты проводились с навеской 4 г.

Установлена зависимость количества окислившейся серы от времени при использовании шлака ОП.

При введении в систему добавки меди в количестве 1%, при температуре 1200 ^{0}C скорость выделения окислившееся серы возрастает в первую минуту до 0,173 мг/с и по прохождении семи минут падает до 0,106 мг/с. Скорость процесса при введении 1% меди повышается в сравнении со скоростью процесса без добавки меди на величину 0,01мг/с. Количество окислившейся серы на первой минуте равно 10,4 мг, на седьмой минуте достигает 50,9 мг. Повышение температуры до 1250 ^{0}C и добавки меди в количестве 10% повышает скорость окисления серы до 0,253 мг/с за первые 60 с, далее скорость уменьшается до величины 0,127 мг/с, что превышает показатели при температуре 1200 ^{0}C. Количество окислившейся серы на первой минуте равно 15,2 мг, а на седьмой минуте 53,4 мг. Введение добавки меди до 10% значительно интенсифицирует процесс окисления сульфидной составляющей шлаков ОП. При температуре 1200 ^{0}C скорость выделения окислившейся серы составляет 0,245 мг/с, в конце эксперимента 0,145 мг/с. Количество окислившейся серы за первую минуту равно 14,7 мг, за семь минут оно достигает 60,9, далее выделение окислившейся серы превращается, кривая проходит параллельно оси абсцисс. Повышение температуры до 1250 ^{0}C и введение добавки меди в количестве 10% позволяет увеличить эти показатели. Так, скорость выделения SO_2 на первой минуте равна 0,303 мг/с, на седьмой минуте 0,149 мг/с. Количество окислившейся серы на первой минуте 18,2 мг, а по достижении семи минут 62,9 мг.

Как показывает анализ полученных экспериментальных данных, введение меди в пробу шлака способствует интенсификации процесса окисления. Введение добавки меди влияет на изменение концентрации точечных и протяженных дефектов, изменяет диффузионную подвижность составных частей решетки и зависящие от нее свойства, реакционная способность сульфидной составляющей и скорость окисления возрастают.

Простейшая возможность активировать реакционные смеси в процессах окисления – это повышение температуры. Оно приводит к более интенсивному массопереносу и инициирует процессы, имеющие диффузионную природу. Однако высокотемпературное воздействие может привести к ряду нежелательных эффектов, в частности, к отжигу неравновесных дефектов в активных фазах. При высоких температурах становится невозможным эстафетный механизм диффузии, при котором массоперенос осуществляется большими группами атомов со скоростью, значительно превышающей скорость массопереноса за счет диффузии отдельных атомов.

Влияние SO_2 на окисление сульфидной составляющей шлаков ПВ проведено для проб, содержащих, %: Fe – 38,3; SiO_2 – 27,3; Cu – 0,89; S – 2,15.

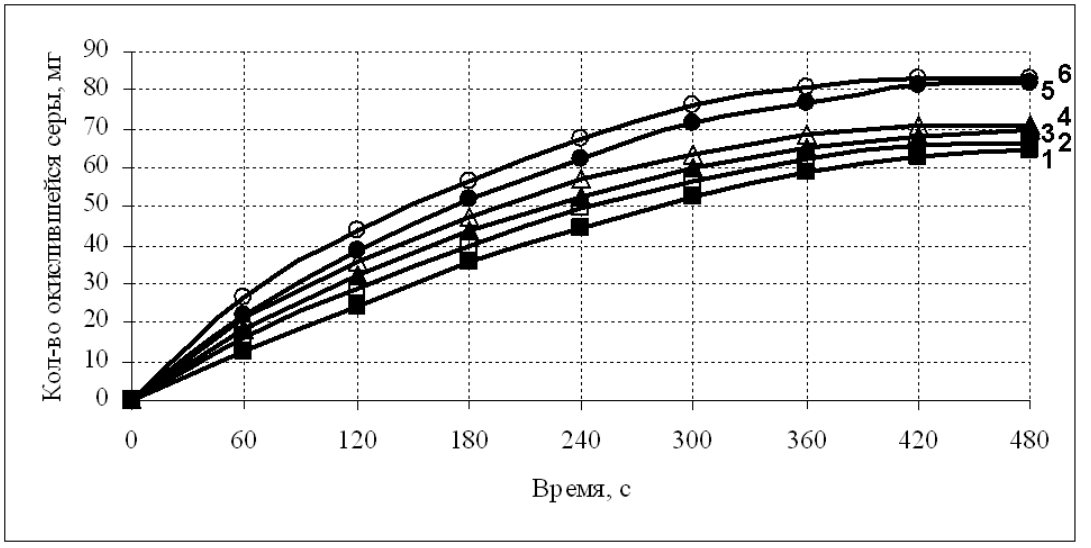
Полученные закономерности свидетельствуют о том, что скорость процесса выделения серы на первой минуте равна 0,278 мг/с, на седьмой минуте составляет 0,153 мг/с, количество окислившейся серы в первую минуту равно 16,7 мг, а при достижении равновесия на седьмой минуте это количество окислившейся серы составляет 64,5 мг. Повышение температуры до 1250 ^{0}C увеличивает скорость выделения окислившейся серы на первой минуте до 0,296 мг/с, на седьмой минуте до 0,158 мг/с. Количество окислившейся серы в первую минуту составляет 17,8 мг, на седьмой минуте 66,6 мг (рисунок 3).

Введение в изучаемую систему добавки меди интенсифицирует процесс окисления сульфидной составляющей шлака ПВ. При добавке меди 1% при температуре 1200 ^{0}C

скорость в первую минуту равна 0,345 мг/с, на седьмой минуте 0,166 мг/с. Количество окислившейся серы при этих условиях на первой минуте составляет 20,7 мг, на седьмой минуте 69,8 мг.

Увеличение температуры процесса окисления сульфидной составляющей до 1250 ^{0}C позволило получить следующие результаты: на первой минуте скорость выделения SO_2 равна 0,405 мг/с, количество выделившейся серы составляет 24,3 мг, на седьмой минуте скорость резко падает до 0,168 мг/с, количество окислившейся серы равно 70,7 мг.

Как следует из полученных данных, скорость выделения серы на первой минуте составляет 0,58 мг/с, количество окислившейся серы 34,8 мг, на седьмой минуте скорость падает до 0,17 мг/с, количество окислившейся серы 82 мг. Увеличение температуры до 1250 ^{0}C позволило зафиксировать скорость 0,448 мг/с на первой минуте, количество окислившейся серы 26,9 мг, на седьмой минуте скорость 0,197 мг/с, количество окислившейся серы 83,1 мг.



1 – 1200 ^{0}C; 2 – 1250 ^{0}C; 3 – 1200 ^{0}C, добавка Cu 1%; 4 – 1250 ^{0}C, добавка Cu 1%; 5 – 1200 ^{0}C, добавка Cu 10%; 6 – 1250 ^{0}C, добавка Cu 10%.

Рисунок 3 – Зависимость количества окислившейся серы для шлаков ПВ

Из приведенных закономерностей следует, что наибольшее количество окисленной серы выделяется в первые 7 минут, значительно интенсифицирует процесс окисления сульфидной составляющей введение меди до 10%. Химические анализы показывают, что шлаки ПВ после окисления содержат 0,02-0,021% серы. Если анализировать полученные результаты, то, очевидно, что при введении меди в количестве 10% в процесс окисление шлаков ПВ протекает практически полностью.

Регрессионное уравнение после преобразований и замены основного уровня планирования и шага варьирования, т.е. максимального отклонения от основного уровня имеет вид:

$y = 0{,}91612 – 0{,}0008575t + 0{,}4433C_{Cu} + 0{,}0008585tC_{Cu}$,

описывает совместное влияние температуры и концентрации присадок на изменение максимальной скорости окисления шлака. Используемый кинетический метод исследования не предполагает изучение констант скорости реакции и микромеханизма отдельных реакций, но позволит получить относительную характеристику факторного влияния на изучаемый процесс окисления и отражает изменение механизма окисления в зависимости от изучаемых факторов. Зависимость максимальной скорости мг/с·см^2 от температуры практически прямая линия в исследуемом диапазоне температур, так как она изменяется при 1200 ^{0}С 1,36 мг/с·см^2, а при 1200 ^{0}С 1,361 мг/с·см^2. Введение меди в процесс окисления значительно влияет на максимальную скорость окисления и изменяется при температуре 1200 ^{0}С 14,621 мг/с·см^2, 1250 ^{0}С – 15,009 мг/с·см^2 (рисунок 4).

Таким образом, установлено, что максимальная скорость окисления сульфидной составляющей шлаков ОП, ПВ переточных шлаков ПВ значительно увеличивается с ростом величины добавок металлической меди. Температура в исследуемом диапазоне не оказывает значительного влияния на максимальную скорость процесса окисления сульфидной составляющей шлаков медного производства.

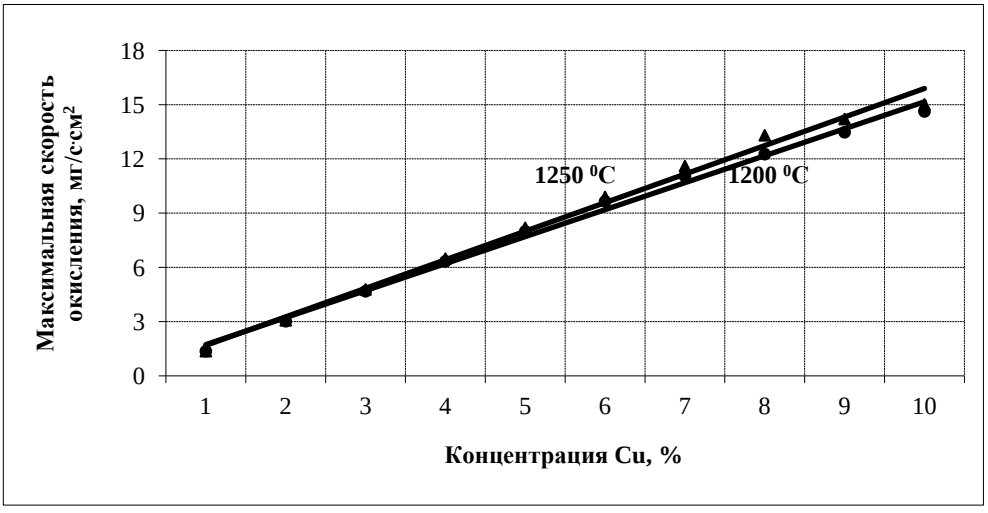


Рисунок 4 – Зависимость максимальной скорости окисления сульфидов шлаков медного производства от содержания металлической меди

Введение добавки меди в количестве 1% в процесс окисления сульфидной составляющей позволяет повысить скорость выделения окислившейся серы и увеличить ее количество в среднем 5-7 мг.

Добавка меди в количестве 10% в систему, включающую шлак ОП, ПВ, переточный шлак ПВ значительно ускоряет окисление сульфидной составляющей и позволяет удалить серу практически полностью.

Выполненный химический анализ остаточной серы в исследуемых шлаках после окисления показал, что содержание серы в пробах не превышает 0,014-0,022%. Соответственно получение железистых сплавов, при восстановлении шлаков медного производства позволит получить продукцию с низким содержанием серы, что расширяет область применения сплавов.

Использование железистых сплавов, извлеченных из шлаков ОП, ПВ возможно на предприятиях цветной металлургии при изготовлении изделий предназначенных для истирания полиметаллических руд, кроме того в качестве реагента в осадительной свинцовой плавке, а также в автогенной плавке медного сульфидного сырья.

Литература

1 Kalio R., Makikytio M.J. Состояние и перспективы утилизации металлургических шлаков в Финляндии // Solid Waste Technol. and Manag. – 2005. – 31, №3. – С. 130-135.

2 Квятковский А.Н., Кожахметов С.М., Квятковский С.А. Электропечь с коксовым фильтром для переработки шлаков медной и свинцовой промышленности // Комплексное использование минерального сырья. – 1998. − №4. – С. 55-59.

3 Пат. 13679 РК. Способ извлечения металлов из жидких шлаков /Спицын В.А., Комендантский Ю.В., Бобров В.М.; опубл. 2003, Бюл. №11.

4 Хосен Ри, Ри Э.Х., Соболева Я.В., Попова Е.В., Дзюба Г.С. Исследования некоторых структурно-чувствительных параметров комплексно-легированных жидких чугунов и установление корреляционной связи между их свойствами в жидком и твердом состояниях // Тезисы докл. 2-й межвуз. науч.-техн. конф. – Екатеринбург, 2000. – 315 с.

Использование печи с коксовым фильтром для переработки металлургических шлаков

В связи с ростом использования автогенных процессов плавки для переработки медных и полиметаллических концентратов важность проблемы переработки шлаков возрастает. Постоянное изменение и усложнение состава сырья, перерабатываемого на медеплавильных заводах Казахстана, оказывает существенное влияние, как на технологию, так и на состав продуктов, в том числе – шлаков. Изучение влияния изменяющегося состава шлаков на их свойства и поведение металлов, находящихся в шлаках является важной научной задачей.

На решение задачи обеднения шлаков цветной металлургии направлены усилия ученых многих стран. В настоящее время в мире используются различные способы переработки как жидких, так и твердых шлаков – обеднение в электропечах, фьюмингование, вельцевание, продувка инертными и восстановительными газами, восстановление жидких шлаков науглероженным чугуном, карбидом кальция, различные методы сульфидирования металлов в шлаках, «промывки» шлаков бедными штейнами, применение специальных флюсов для улучшения разделения шлака и фазы, содержащей цветные металлы. На разработку новых, более эффективных технологий переработки шлаков цветной металлургии, направлены усилия ученых-металлургов Канады, Японии, России, Австралии, Финляндии, Чили и других стран. Однако до сих пор не создано технологии обеднения шлаков удовлетворяющей всем современным требованиям по комплексности.

Данная работа направлена на создание технологии и металлургического агрегата для глубокой безотходной переработки шлаков медеплавильных заводов. Разрабатываемая технология базируется на использовании процесса восстановления шлаков на электрообогреваемом коксовом фильтре [1-7].

Для проведения исследований по восстановительной переработке шлаков были использованы промышленные шлаки, получаемые в ПО «Балхашцветмет» (таблицы 1-2).

Таблица 1 – Содержание железа и шлакообразующих в отвальных шлаках

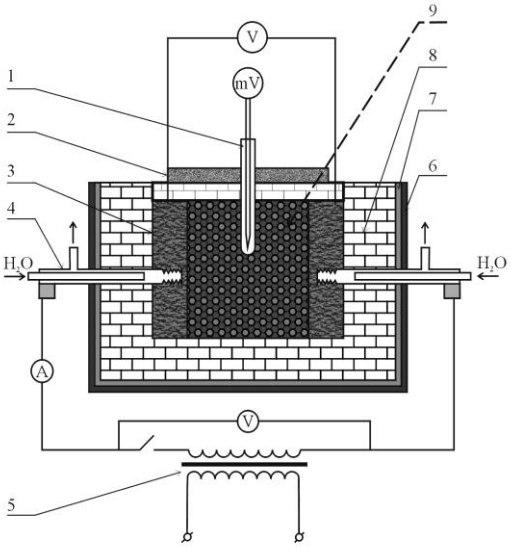
Шлак	SiO_2	Al_2O_3	CaO	$Fe_{общ.}$	$Fe_{окисл.}$	$Fe_{сульф.}$
ПВ	26,3	2,1	2,9	35,9	20,8	11,4
ОП	31,0	4,35	3,2	33,6	29,5	1,5

Для моделирования процесса восстановления промышленных шлаков на коксовом фильтре использовались различные методики, в том числе проведение восстановления шлаков в горизонтальных трубчатых печах, в высокочастотных индукционных печах, в которых можно было проводить восстановление шлаков при высоких температурах, характерных для печи с коксовым фильтром и в лабораторной модели печи с коксовым фильтром.

Таблица 2 – Содержание свинца меди и цинка в отвальных шлаках

Шлак	$Pb_{общ.}$	$Pb_{окис.}$	$Pb_{сульф.}$	$Zn_{общ.}$	$Zn_{окис.}$	$Zn_{сульф.}$	$Cu_{общ.}$	$Cu_{окис.}$	$Cu_{сульф.}$
ПВ	1,5	0,05	1,4	5,8	1,5	4,3	0,9	0,2	0,7
ОП	0,75	0,02	0,073	7,6	2,0	5,6	1,0	0,4	0,6

Нами также была создана лабораторная модель печи с коксовым фильтром, предназначенная для изучения процессов глубокого обеднения шлаков и восстановления металлов из оксидных расплавов (рисунок 1).



1 – термопара; 2 – крышка; 3 – графитовый блок; 4 – токоподвод; 5 – трансформатор; 6 – кожух; 7 – электроизоляция; 8 – теплоизоляция; 9 – кокс.

Рисунок 1 – Схема лабораторной модели печи с коксовым фильтром

Модель состоит из вертикальной высокотемпературной печи с коксовым фильтром. При этом исходный шлак расплавляется в отдельной электропечи с нагревателями из карбида кремния.

Противоположные стенки шахты печи с коксовым фильтром изготовлены из графитовых блоков, выполняющих роль электродов подводящих электроэнергию в восстановительную зону. Две другие стенки выложены шамотовым, а подина хром-магнезитовым кирпичом.

Между кирпичной кладкой и стальным корпусом помещается асбестовая прокладка, а шахта печи заполняется коксиком. Водоохлаждаемые токоподводы, выполненные из стальных трубок, изолируются от корпуса алундовыми втулками и асбестом. Электрический ток к печи с коксовым фильтром подводится от трансформатора ТДФЖ-2000, измерение температуры производится платина-платинородиевой термопарой и оптическим пирометром. Для улучшения физико-химических свойств шлака и полного разделения шлака от сплава в некоторые плавки добавлялось до 10% CaO.

Шлаки предварительно расплавляли в электропечи печи и затем заливали в печь с коксовым фильтром. Температура коксовой насадки составляла 1400-1600^{0}С. Время выдержки шлака в печи с коксовым фильтром варьировалось от 10 с до 2 мин. Температура в печи с коксовым фильтром регулировалась изменением напряжения, подаваемого к электродам. При достижении рабочей температуры в печи с коксовым фильтром напряжение на электродах изменялась в пределах 30-40 В, а сила тока составляла 700-800 А. Размер рабочей зоны печи составлял 100Ч100Ч100 мм. Сечение графитовых электродов 100Ч100 мм. Удельный расход электроэнергии составлял от 50

до 200 кВт·ч на тонну переработанного шлака. Удельное сопротивление коксовой насадки при рабочей температуре около 1450 ^{0}C как со шлаком, так и без него составляло около 0,02 Ом·м.

Состав продуктов восстановления (обедненный шлак, металлизированная фаза) устанавливался с применением химического, минералогического и рентгенофазового анализов.

Химический состав шлаков и металлизированной фазы, полученных при восстановлении в печи с коксовым фильтром, приведены в таблицах 3-4.

По результатам анализов исходного и восстановленных шлаков определялось изменение содержания меди, цинка, свинца и железа в шлаковых расплавах.

Таблица 3 – Химический состав шлака ПВ после восстановления

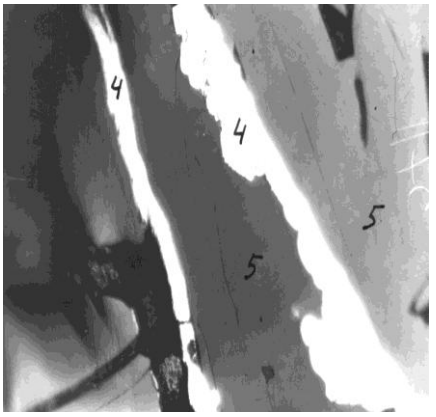
Добавка CaO, %	Fe, %	CaO, %	Al, %	SiO_2, %	Pb, %	Cu, %	Zn, %
0	26,9	3,4	3,35	27,7	0,061	0,1	1,65
2	25,4	6,1	8,0	39,8	0,022	0,135	0,81
4	22,4	8,1	3,5	39,7	0,028	0,087	0,72
6	23,9	9,8	0,3	37,0	0,017	0,130	0,94
8	17,9	12,9	0,1	42,2	0,010	0,063	0,29
10	19,4	13,2	9,8	37,2	0,010	0,065	0,55

Таблица 4 – Химический состав металлизированного сплава

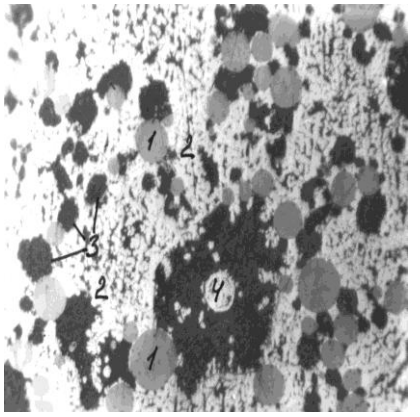
Fe, %	Cu, %	Pb, %	Zn, %	C, %	S, %
83,7	4,57	0,025	0,031	0,85	5,6
84,5	4,75	0,069	0,027	0,61	4,0
83,7	4,19	0,044	0,026	0,47	6,3
85,2	4,09	<0,005	0,02	0,42	5,5
83,7	5,2	0,013	0,023	0,5	5,3
85,2	4,11	0,45	0,25	-	-
86,7	4,09	0,02	0,31	0,36	2,9

Экспериментальные данные по восстановлению шлаков свидетельствуют о высокой степени снижения содержания цветных металлов в шлаковых расплавах. Особенно интенсивно процесс обеднения шлаков по меди протекает при температурах выше 1400 ^{0}C. По-видимому, применительно к меди, основное количество которой находилось в шлаках в сульфидной и окисленной формах, в процессе экспериментов имело место параллельное протекание процессов восстановления и отстаивания. Как известно, скорости этих процессов в значительной степени определяются температурой шлакового расплава и его физико-химическими свойствами.

Минералогический анализ проб восстановления шлаков показал, что структура и состав шлаков не претерпели значительных изменений (рисунок 2). Отмечено некоторое снижение содержания растворенных оксидных и сульфидных форм цветных металлов, что объясняется восстановлением в первом случае и отстаиванием во втором.



Верх пробы шлака



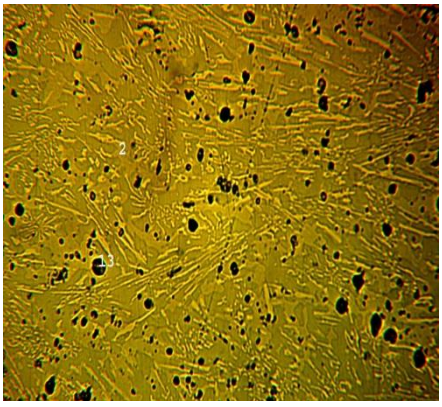
Низ пробы шлака

1 – халькозин; 2 – металлическая медь; 3 – металлическое железо; 4, 5 – силикаты.

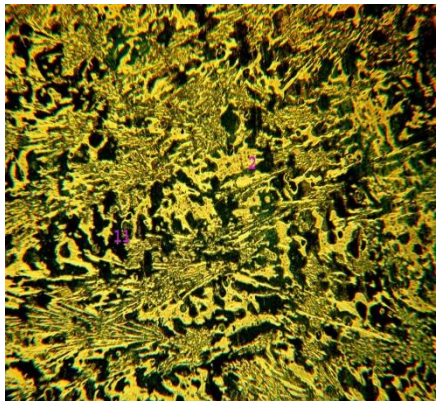
Рисунок 2 – Микрофотографии проб шлака ПВ
после восстановления на коксовом фильтре

Наряду с этим снижение содержания свинца и цинка идет за счет их возгонки.

В металлизированной фазе, основой которой является железо, концентрируется значительное количество сульфидов, в основном меди, железа и цинка (рисунок 3).



а



б

а – до травления; б – после травления. 2 – металлическое железо; 13 – сульфидные включения.

Рисунок 3 – Микрофотографии металлизированной фазы, увеличение ×210

Взвешивались исходные навески шлака, восстановленный шлак и сплав. Собрать возгоны для анализа не представилось возможным. Анализ распределения металлов показывает, что шлак довольно глубоко был очищен от меди (извлечение в сплав 95%), свинца (извлечение в возгоны 95%) и цинка (извлечение в возгоны 86,4%). При этом железо перешло в сплав и являлось его основой.

Извлечение Cu, Pb, Zn из окисленных форм было гораздо выше, чем из сульфидных. Анализ содержания основных шлакообразующих (SiO_2, CaO, Al_2O_3) показал, что SiO_2 осталось в шлаке без значительных изменений. Количество Al_2O_3 увеличилось за счет растворения футеровки (шамотной засыпки). Часть CaO, по-видимому, превратилось в

CaC_2. Кроме того, отмечено появление Cr, Mg, Ti, в шлаке, Cr и Mg в сплаве, что также является свидетельством взаимодействия расплава с футеровкой.

Для выбора основных электрических параметров электропечи с коксовым фильтром важное значение имеет величина удельного сопротивления коксового слоя в рабочем диапазоне температур. Электропроводность кускового кокса определялось в печи с коксовым фильтром без заливки шлака. Определение удельной электропроводности кокса осуществлялась методом снятия вольт-амперных характеристик и расчета по формуле $\rho=(R\cdot S)/\ell$, где S – сечение электрода, ℓ – расстояние между электродами, R – электрическое сопротивление слоя кокса (определялось по величине силы тока и напряжения при заданной температуре). При температуре до 1000^0C электрическое сопротивление нестабильно и зависит от условий контакта между кусками кокса. При нагреве коксовой насадки её удельное сопротивление постепенно снижается и при температуре более 1200 ^{0}C достигает 0,02 Ом·м и при дальнейшем нагреве кокса меняется незначительно при температуре до 1400 ^{0}C и более. Как уже было сказано выше, наличие шлака в печи практически не влияет на удельное сопротивление коксовой насадки и общее сопротивление печи с коксовым фильтром.

Таким образом, для двух видов шлаков, использованных в экспериментах, оптимальной температурный диапазон процесса восстановления шлака на коксовом фильтре находится в пределах 1450-1600 ^{0}C. При этом нижний предел связан с уменьшением скорости процессов восстановления оксидов и расслаивания образующихся фаз, верхний температурный предел ограничен возможностями применяемой хромомагнезитовой футеровки.

Для поддержания минимальной температуры коксовой насадки 1450 ^{0}C в процессе восстановления шлаков необходимо поддерживать удельный расход электроэнергии не менее 0,2 кВт·ч на кг перерабатываемого шлака (200 кВт·ч на тонну шлака). При меньшем расходе электроэнергии тепловыделение за счет прохождения электрического тока не успевает компенсировать потери тепла из-за эндотермических восстановительных реакций и необходимости некоторого перегрева шлака. При этом температура в рабочей зоне печи с коксовым фильтром начинала резко снижаться.

Проведенные исследования по восстановлению шлаков и эксперименты на печи с коксовым фильтром позволили сделать следующие выводы, необходимые для проектирования промышленной печи с коксовым фильтром:

– для интенсивного восстановления шлака, разделения фаз (шлака и металла) и достижения высокой электропроводности коксовой насадки температура в печи должна быть не менее 1600 ^{0}C;

– высокотемпературная зона, расположенная между электродами, не должна иметь контакта с футеровкой печи, для предотвращения её расплавления и перехода компонентов футеровки в шлак;

– удовлетворительная степень извлечения цветных металлов из шлака достигается только в том случае, когда восстанавливается часть оксида железа, образуя сплав, являющийся извлекающей фазой для сульфидных форм Cu, Zn, Pb и металлической меди;

– наиболее трудно удаляемой из шлака частью цветных металлов является их сульфидная форма. Поэтому её содержание должно быть в шлаках минимальным, что может быть достигнуто повышением степени окисленности шлаков при плавке и условиями, способствующими уменьшению содержания штейновых капель в самом

плавильном агрегате (температура расплава, продувка инертным газом, оптимальный состав шлака и др.);

– удельное сопротивление коксовой насадки при рабочей температуре 1450 ^{0}C и более составляет около 0,02 Ом·м. При дальнейшем повышении температуры удельное сопротивление коксовой насадки меняется незначительно. Наличие шлака в печи при температурах выше 1450 ^{0}C также практически не влияет на удельное сопротивление кокса.

– для поддержания рабочей температуры коксовой насадки (1450-1600 ^{0}C) во время восстановления шлака удельный расход электроэнергии должен быть не менее 200 кВт·ч на тонну перерабатываемого шлака.

Таким образом, определены основные температурные и электрические параметры переработки промышленных шлаков БМЗ в печи с коксовым фильтром.

Литература

1 А.с. 1285287. СССР. Электропечь для переработки шлаков / А.Н. Квятковский, А.В. Павлов, С.М. Кожахметов и др.; опубл. 23.01.87.

2 А.с. 1463782. СССР. Способ переработки шлаков медного производства / А.Н. Квятковский, А.В. Павлов, А.Ф. Курочкин и др.; опубл. 30.06.78.

3 А.с. 4723 РК. Способ переработки сульфидных медных и медно-цинковых концентратов. / С.М. Кожахметов, А.Н. Квятковский, Р.З. Жалелев, М.И. Онаев, А.В. Павлов и др.; опубл. 26.02.93.

4 Кожахметов С.М., Квятковский А.Н., Жалелев Р.З., Квятковский С.А., Кенжалиев Э.Б. Теоретические основы непрерывных процессов получения черновой меди // Комплексное использование минерального сырья. – 2001. – № 1. – С. 49-55.

5 Кожахметов С.М., Квятковский А.Н., Жалелев Р.З., Квятковский С.А., Кенжалиев Э.Б. Перспективы непрерывного процесса получения черновой меди // Химическая наука, как основа развития химической промышленности Казахстана XXI веке: тез. докл. Междунар. симп. – Алматы, 2001. – С. 58-60.

6 Вайсбурд С., Кожахметов С.М., Брандон Д., Кенжалиев Э.Б. Физико-химические свойства шлака и штейна плавки печи Ванюкова // Там же. – С. 33.

7 Квятковский С.А., Кенжалиев Э.Б., Кожахметов С.М., Чокаев М.Т., Жалелев Р.З., Шамгунов С.А. Изучение процесса восстановления сложных оксидов меди //Комплексное использование минерального сырья. – 2002. – №1. – С. 95.

Переработка шлаков медного производства

Проблема переработки шлаков медного производства в настоящее время занимает центральное место в цветной металлургии и требует настоятельного решения в связи с необходимостью улучшения экологической обстановки и расширения сырьевой базы.

Реальным путем создания безотходной технологии переработки жидких шлаков металлургического производства с остановкой накопления шлаков в отвалах и коренным сохранением окружающей среды может быть способ восстановления в печи, где глубокое извлечение из шлаков цветных металлов и железа сочетается с экологичностью процесса и простым аппаратурным оформлением [1].

На основе проведенных минералогических исследований сделан вывод о том, что наиболее оптимальной технологией переработки шлаков медного производства является их обработка восстановительно-сульфидирующими композициями с использованием тепла расплавленного состояния [2].

Шлаки медного производства возможно успешно перерабатывать при восстановлении их на коксовом слое, разогреваемом электрическим током. Продукты такого процесса – металлизированная фаза и отвальный шлак, пригодный для производства строительных материалов [3-5].

С целью исследования процессов деметаллизации шлаков Балхашского медеплавильного завода на коксовом фильтре проведены серии экспериментов, выявлены закономерности влияния различных факторов на состав и физико-химические свойства металлизированных фаз, полученных при восстановлении шлаков процесса Ванюкова (ПВ). В экспериментах использованы шлаки ПВ Балхашского медеплавильного завода содержащие, %: 0,7-0,9 Cu, 24-28 SiO_2, 0,4-0,8 Pb, 4-6 Zn, 37-39 Fe, 1-1,3 S_2.

Восстановление шлаков ПВ проведено в печах с силитовыми нагревателями с использованием коксового фильтра. Коксовый фильтр находился в алундовом стакане. Заранее расплавленный шлак заливался на слой кокса. Количество кокса во всех опытах составляло 100 г, навеска шлака 200 г. Температура в печи с коксовым фильтром была постоянной – 1350 ^{0}C. Время соприкосновения шлака и коксового фильтра изменялось – 30, 60, 90 минут. Продукты восстановления: металлизированная фаза и отвальный шлак, анализировались на содержание металлов. Зависимости изменения содержания металлов в металлизированной фазе представлены на рисунке 1.

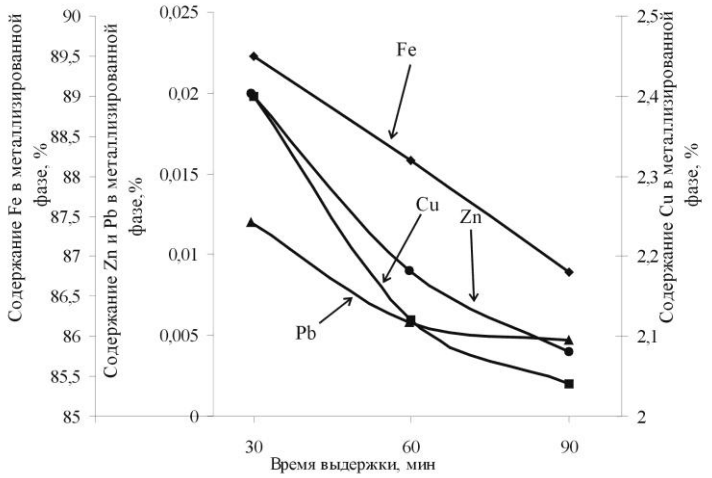


Рисунок 1 – Зависимость изменения содержания металлов
в металлизированной фазе от времени выдержки расплава на коксовом фильтре

Следует отметить, что максимальное количество железа и меди переходит в металлизированную фазу в первые 30 минут, дальнейшая выдержка расплава при температуре 1350 ^{0}C ведет к снижению содержания этих металлов. Свинец и цинк при восстановлении на коксовом фильтре легко улетучиваются и этот процесс интенсифицируется при увеличении времени выдержки. В металлизированной фазе содержание свинца при выдержке 30 минут равно 0,012%, цинка 0,02%, в шлаке свинца 0,016%, цинка 0,09%, а при выдержке 90 минут снижается до 0,005% свинца, 0,009% цинка.

Исследование влияния температуры на процесс восстановления шлаков с использованием коксового фильтра проведено в интервале 1250-1450 ^{0}C для шлаков ПВ. Установлено, что повышение температуры способствует увеличению содержания железа, меди, свинца и цинка в металлизированной фазе до определенного предела (рисунок 2).

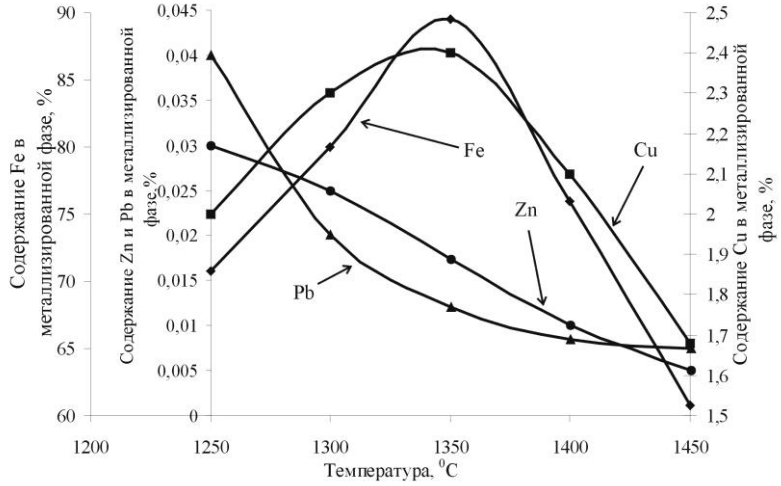


Рисунок 2 – Зависимость изменения содержания металлов
в металлизированной фазе от температуры

Процесс науглероживания металлизированной фазы наиболее интенсивно протекает при температуре 1350 ^{0}C, повышение температуры процесса восстановления ведет к снижению константы скорости процессов образования CO и CO_2 и увеличению констант реакций прямого восстановления. Анализ поведения свинца и цинка свидетельствует о том, что скорость процесса возгонки этих металлов значительно увеличивается с ростом температуры. Так при температуре 1250 ^{0}C содержание свинца в металлизированной фазе равно 0,04%, а при 1450 ^{0}C снижается до 0,01%. Содержание цинка в металлизированной фазе при 1250 ^{0}C составляло 0,03%, при достижении 1450 ^{0}C оно равнялось 0,005%.

Микроструктурные исследования проб металлизированных фаз показали наличие точечных, единичных корольков металлического железа и троилита FeS, кроме того, обнаружены зерна цементита Fe_3C. Наибольшее количество цементита наблюдается в пробах полученных при 1300, 1350 ^{o}C. Повышение температуры до 1400-1450 ^{o}C снижает содержание в пробах цементита и появляется структура состава Fe_xC, где x>3.

Степень перегрева расплава при восстановительной плавке шлаков печи очень сильно влияет на содержание углерода в металлизированной фазе. В начальный период при температурах 1250-1350 ^{o}C происходит резкое увеличение содержания углерода в металлизированном продукте, содержание углерода изменяется от 3,9 до 4,5%. Далее повышение температуры в интервале 1350-1450 ^{o}C приводит практически к потере углерода в составе металлизированной фазы. Содержание углерода уменьшается от 4,5 до 0,5%.

Вместе с уменьшением содержания углерода в металлизированной фазе наблюдается снижение содержания железа, так как повышение температуры от 1350 до 1450 ^{o}C создает условия для окисления железа и переход его в оксид с дальнейшей возгонкой FeO. Содержание железа в интервале температур 1250-1350 ^{o}C увеличивается от 70,8 до 89,5%, повышение температуры от 1350 до 1450 ^{o}C снижает содержание железа от 89,5 до 60,8% в металлизированной фазе.

Физические и механические свойства сплавов зависят не только от строения, состава, относительного количества фаз, а в большей степени от формы, размера, взаимного расположения кристаллов разных фаз в сплаве, т.е. от структуры которая определяется кинетикой, атомным механизмом ее образования и зависит от фазового равновесия. В большинстве случаев если размеры кристаллов на несколько порядков меньше размеров тела и решетка кристаллов ориентирована беспорядочно, то свойства тела, определяемые макроскопически, будут одинаковыми во всех направлениях, в большинстве случаев стремятся получить такие металлические изделия. В некоторых случаях желательно иметь поликристаллическое тело с явно выраженной анизотропией, решетки всех или большинства кристаллов в котором должны быть ориентированы в пространстве одинаково. Такую преимущественную ориентировку кристаллов можно получить при затвердевании металла, а также при его пластической деформации, электролизе и т.д. [6-8].

Изучение влияния температуры на скорость затвердевания металлизированных продуктов, полученных при восстановительной плавке шлаков ПВ, проводилось для проб, более насыщенных по железу (89,5%) и углероду (4,5%) и с минимальным содержанием железа (87,0%) и углерода (0,2%). Исследуемая проба подвергалась термическому анализу на приборе «Derivatograph Q-1500D». Нагрев проб проходил в

атмосфере осушенного аргона со скоростью 7,5 ^{0}C/мин до 1350 ^{0}C, далее проба охлаждалась до затвердевания.

На кривой ДТА для пробы, содержащей 89,5% железа, зафиксированы эндотермические эффекты с вершинами при 650, 860, 1100, 1195 ^{0}C. Эндотермические эффекты имеют максимальное развитие при 690, 760, 810, 940, 950, 1035, 1170, 1270 ^{0}C. На кривой ДТГ зафиксированы минимумы при 640 и 710 ^{0}C. Экзотермические эффекты связаны с процессами окисления сульфидов меди и железа, а также с окислением железа и его оксидов. На кривой ДТА проявился эндотермический эффект с максимальным развитием при 760 ^{0}C. Возможно, это суммарный эффект от прохождения нескольких процессов – разложение сульфатов, эвтектоидного превращения в системе Fe-C, а также магнитного превращения в той же системе. Не исключены и превращения в системе Cu-Fe-S.

Эндотермические эффекты с максимальным развитием при 810 ^{0}C являются проявлением превращения в системе железо-углерод. Здесь сплав, после эвтектоидного превращения, состоящий из феррита и аустенита становится полностью аустенитным. Эндотермические эффекты с экстремумами при 1035 и 950 ^{0}C могут отражать превращения в системе FeS-Cu_2S. 950 ^{0}C – температура эктектического превращения, а при 1035 ^{0}C происходит пересечение линии ликсидус, т.е. образование жидкой фазы. Также может быть превращение Cu_4FeS_3 + FeS $\rightarrow$ L в системе Cu-Fe-S. Эндотермические эффекты с экстремумом при 1170 ^{0}C являются проявлением перехода в системе FeO-SiO_2 и соответствуют превращению $2FeO \cdot SiO_2$ + FeO $\rightarrow$ L + FeO (L – жидкая фаза). Эндотермический эффект с максимальным развитием при 1270 ^{0}C – окончательное расплавление металлизированной фазы (рисунок 3).

Исследование влияния температуры на скорость затвердевания металлизированных фаз, полученных после плавок переточных шлаков ПВ, проводилось для пробы содержащей железа 87,0 и углерода 0,2%.

На кривой ДТА для сплава, содержащего 87% железа, зафиксированы экзотермические эффекты с пиками при 460, 675, 930, 1220 ^{0}C. Все эти превращения связаны с окислительными процессами, которые все же имеют место при нагреве в атмосфере аргона. Эндотермические эффекты имеют максимальное развитие при 760, 800, 955, 970, 1050, 1165, 1240 ^{0}C.

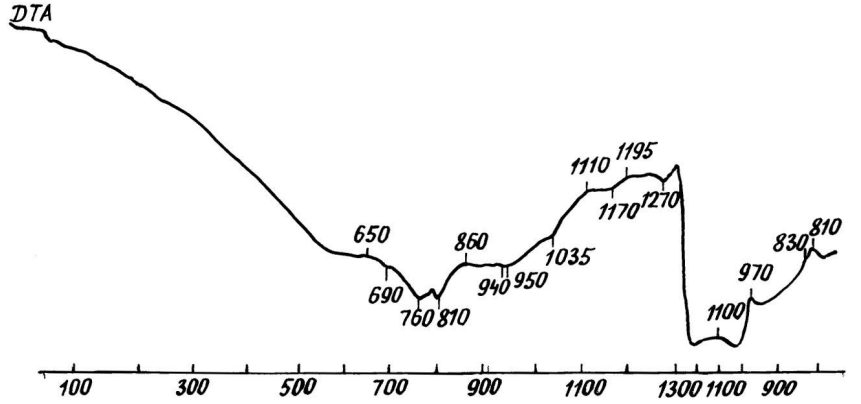


Рисунок 3 – Кривая ДТА пробы металлизированной фазы, содержащей 89,5 железа и 4,5% углерода, полученной при восстановлении шлака ПВ

Перегиб при 760 ^{0}C может быть проявлением перехода феррита из ферромагнитного в парамагнитное состояние (точка Кюри). Эндотермический эффект при 800 ^{0}C соответствует температуре исчезновения феррита и образованию аустенита в системе железо-углерод. Эндотермические эффекты с максимальным развитием при 950 и 1050 ^{0}C соответствуют проявлениям превращений в системе FeS-Cu_2S. Кроме того, при 1050 ^{0}C может идти превращение Cu_4FeS_3 + Cu $\rightarrow$ L + Fe_γ, где L – жидкая фаза. Это превращение относится к системе Cu-Fe-S, здесь же при 955 ^{0}C идет превращение FeS + $Cu_3Fe_4S_6$ $\rightarrow$ L. При 970 ^{0}C возможно превращение в системе Fe-S по схеме Fe_γ + FeS_γ $\rightarrow$ Fe_γ + L. Эндотермический эффект при 1165 ^{0}C обусловлен переходом в системе FeO-SiO_2. Температура плавления всей фазы составляет 1240 ^{0}C (рисунок 4).

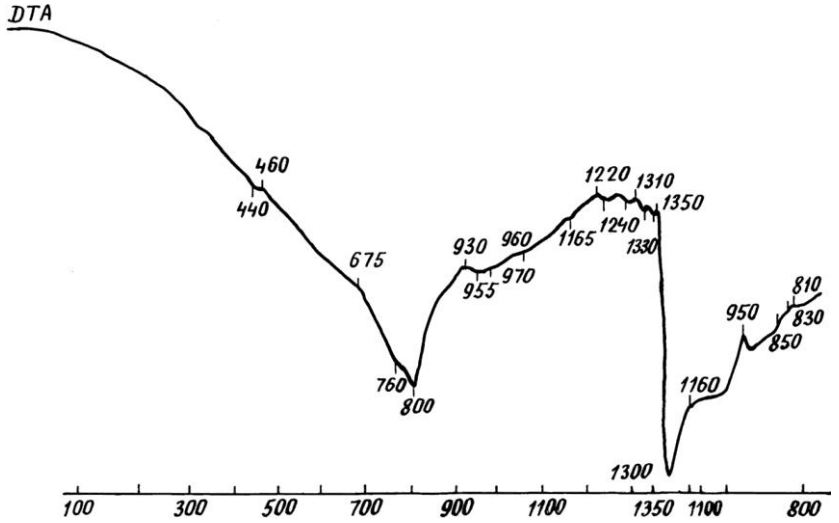
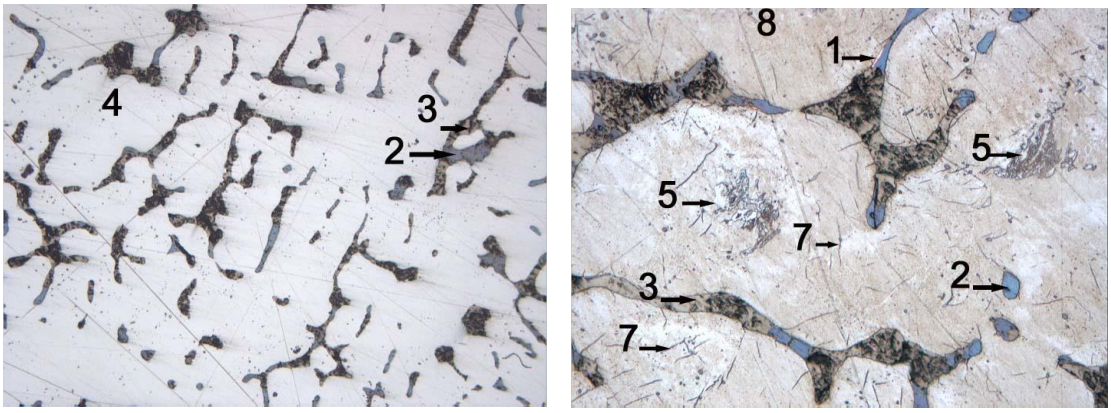


Рисунок 4 – Кривая ДТА пробы металлизированной фазы, содержащей 87,0 железа и 0,2% углерода, полученной при восстановлении шлаков ПВ

Проведены минералогические исследования проб металлизированных фаз. Отмечено, что фаза чугуна крупнозернистая. Из сульфидов присутствуют $CuFe_2S_3$ – кубанит, Cu_2S – халькозин, Cu_5FeS_4 – борнит, металлическая медь. После травления в сплаве выражены структурные особенности – единичные мелкие включения цементита. В соответствии с диаграммой равновесия при переохлаждении содержание углерода увеличивается, на поверхности кристаллов избыточного аустенита начинается зарождение графита, поверхность которого представляет собой плоскость гексагонального базиса решетки графита с получением аустенитно-графитовой структуры.

Проба, включающая железо 89,5%, углерод 4,5% приведена на рисунке 5.



а б

а – до травления, б – после травления. 1 – металлическая медь; 2 – халькозин; 3 – кубанит; 4 – сплав Fe-C до травления; 5 – металлическая медь; 7 – перлит; 8 – сплав Fe-C после травления.

Рисунок 5 – Микроструктура металлизированной фазы, полученной из шлака ПВ и содержащей 89,5% железа, 4,5% углерода

Сульфидные включения имеют массивную форму, располагаются в центральной части слитка, формируя зону нестабильного состояния, обладая ничтожной растворимостью в твердом железе, выделяются на границах зерен металла в виде легкоплавких соединений, придавая хрупкость сплаву при горячей обработке. В холодном состоянии такой металл обладает пониженной механической прочностью. Возникает необходимость в разработке методов удаления серы из металлизированных фаз, получаемых при восстановительной плавке шлаков ПВ. Сульфидная часть металлизированных фаз характеризуется прочностью сульфидов Cu_2S и FeS. Полнота разложения сульфидов зависит от равновесного давления в газовой фазе. Упругость диссоциации сульфидов может служить количественной мерой его прочности. Функциональную связь свойств сульфидов с концентрацией реагирующих веществ в расплавах вскрывает полное выражение константы равновесия. Окисление сульфидной составляющей металлизированных фаз приведет к очистке основного металла от сульфидов меди и железа [9]. Вследствие чего изучение процессов окисления сульфидной составляющей металлизированных фаз, образованных при восстановлении шлаков ПВ, позволит определить пути получения сплавов с определенным комплексом функциональных свойств.

Поскольку в области начала окисления скорость гетерогенной реакции экспоненциально связана с температурой, то существует некоторый относительно небольшой интервал температур, в котором она быстро меняется до значений фиксируемых экспериментально [10]. Пороговая температура окисления существенно зависит от степени развитости поверхности твердого тела, чувствительности метода регистрации.

Процесс окисления сульфидов меди и железа в соответствии с адсорбционно-диссоциационным механизмом сопровождается диссоциацией промежуточных комплексов, десорбцией газообразных оксидов серы, кристаллохимическими превращениями, предполагает возможность протекания низкотемпературных, твердофазных превращений взаимодействия в системе металл – сера – кислород.

Для исследования кинетических закономерностей окисления сульфидной составляющей была объективно выбрана модернизированная установка, позволяющая строго фиксировать состав газовой фазы, расход воздуха. Установка, схема которой представлена на рисунке 6, включает реакционный сосуд, в качестве которого использовалась алундовая труба. Для создания нейтральной атмосферы в реакционном сосуде система заполнялась аргоном. Печь нагревалась до определенной температуры, затем аргон заменялся воздухом, который подавался так, чтобы поверхность расплава омывалась струей газа, истекающего из трубки заданного диаметра, количество окисленной серы в отходящих газах автоматически определялось с помощью кондуктометрического анализа.

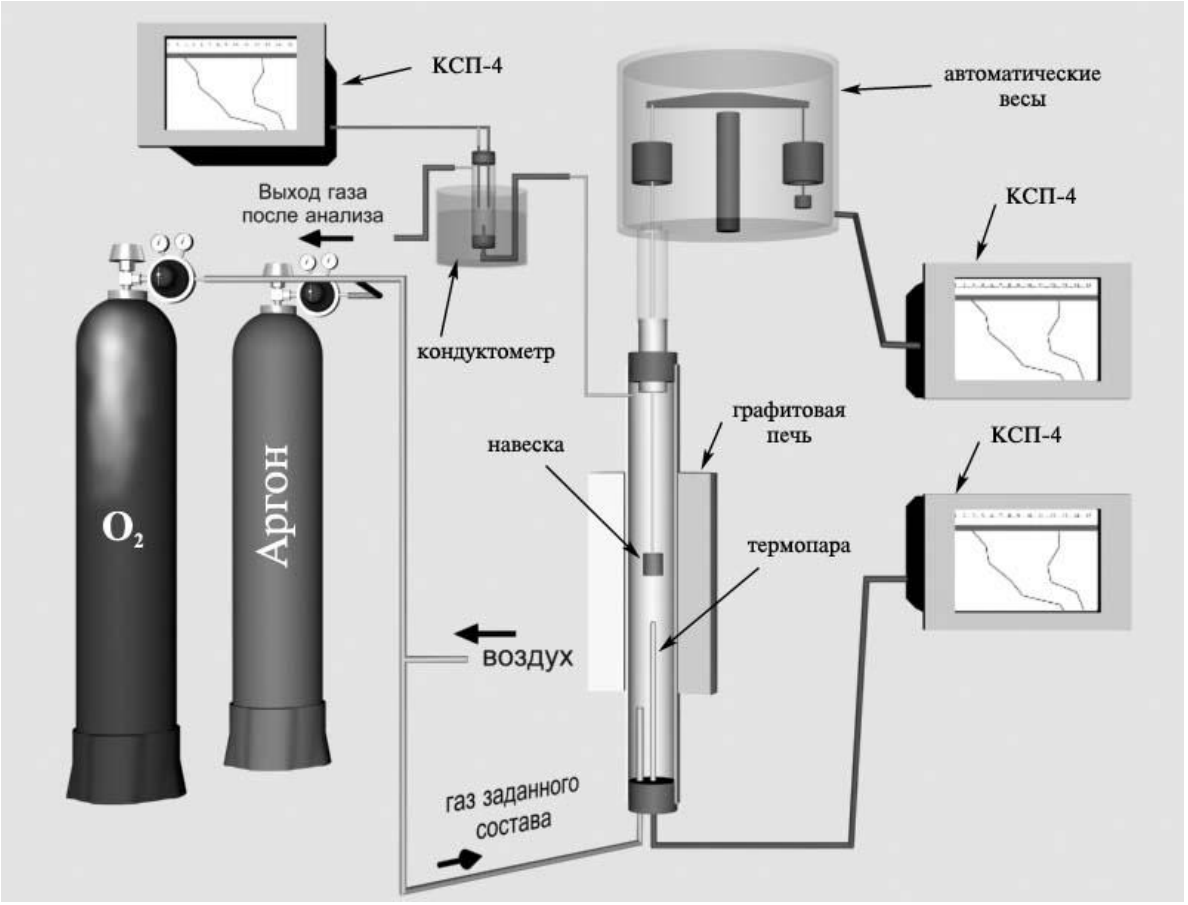


Рисунок 6 – Автоматизированный комплекс для исследования кинетики процессов окисления сульфидной составляющей шлаков медного производства

Определение количества окисленной серы в газовой фазе основано на измерении электропроводности 3%-ного раствора перекиси водорода, поглощающего окисленную серу в виде SO_2 при непрерывном пропускании анализируемого газа через раствор. При этом изменение электропроводности раствора связано с образованием серной кислоты.

Изучение кинетических закономерностей окисления сульфидной составляющей металлизированной фазы восстановления шлаков ПВ проведено для проб, содержащих, %: Fe – 38,3; SiO_2 – 27,3; Cu – 0,89; S – 2,15.

Полученные закономерности свидетельствуют о том, что скорость процесса выделения серы на первой минуте равна 0,278 мг/с, на седьмой минуте составляет 0,153 мг/с, количество окислившейся серы в первую минуту равно 16,7 мг, а при достижении равновесия на седьмой минуте это количество окислившейся серы составляет 64,5 мг. Повышение температуры до 1250 ^{0}C увеличивает скорость выделения окислившейся серы на первой минуте до 0,296 мг/с, на седьмой минуте до 0,158 мг/с. Количество окислившейся серы в первую минуту составляет 17,8 мг, на седьмой минуте 66,6 мг (рисунок 7).

Введение в изучаемую систему добавки меди интенсифицирует процесс окисления сульфидной составляющей шлака ПВ. При добавке меди 1% при температуре 1200 ^{0}C скорость в первую минуту равна 0,345 мг/с, на седьмой минуте 0,166 мг/с. Количество окислившейся серы при этих условиях на первой минуте составляет 20,7 мг, на седьмой минуте 69,8 мг (рисунок 8).

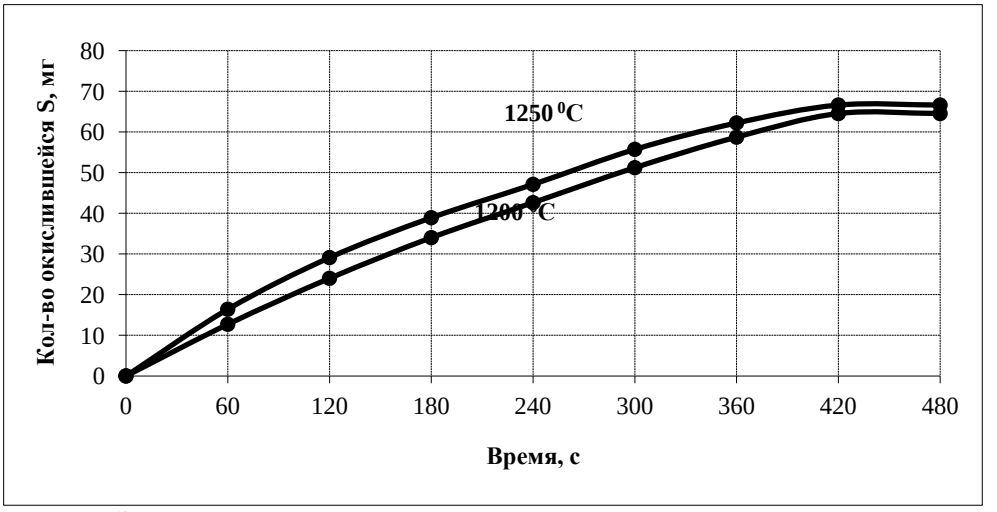


Рисунок 7 – Зависимость количества окислившейся серы от времени для шлаков ПВ

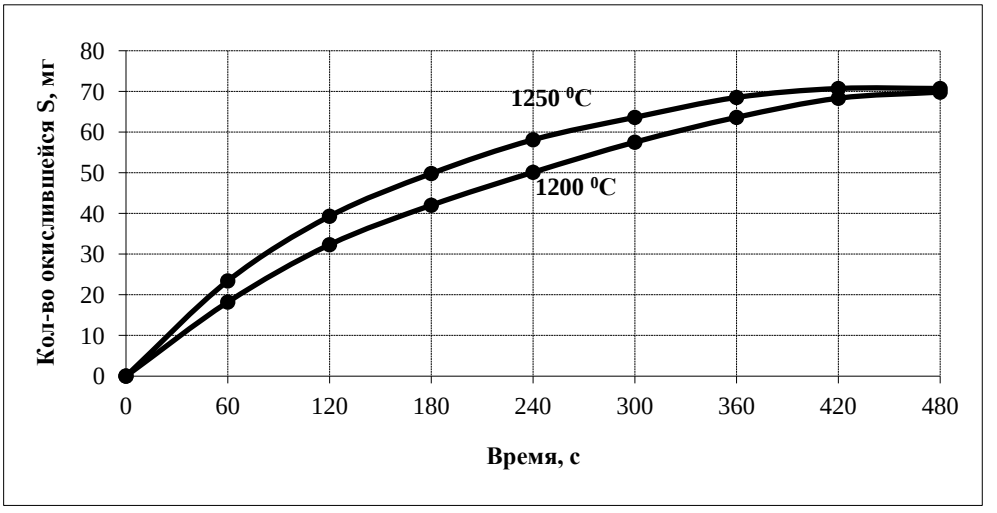


Рисунок 8 – Зависимость количества окислившейся серы от времени при добавке 1% меди

Увеличение температуры процесса окисления сульфидной составляющей до 1250 ^{0}C позволило получить следующие результаты: на первой минуте скорость выделения SO_2 равна 0,405 мг/с, количество выделившейся серы составляет 24,3 мг, на седьмой минуте скорость резко падает до 0,168 мг/с, количество окислившейся серы равно 70,7 мг.

Результаты исследований при введении добавки меди 10% в процесс окисления шлаков ПВ приведены на рисунке 9. Как следует из полученных данных, скорость выделения серы на первой минуте составляет 0,58 мг/с, количество окислившейся серы 34,8 мг, на седьмой минуте скорость падает до 0,17 мг/с, количество окислившейся серы 82 мг. Увеличение температуры до 1250 ^{0}C позволило зафиксировать скорость 0,448 мг/с на первой минуте, количество окислившейся серы 26,9 мг, на седьмой минуте скорость 0,197 мг/с, количество окислившейся серы 83,1 мг.

Из приведенных закономерностей следует, что наибольшее количество окисленной серы выделяется в первые 7 минут, значительно интенсифицирует процесс окисления сульфидной составляющей введение меди до 10%. Химические анализы показывают, что шлаки ПВ после окисления содержат 0,02-0,021% серы. Если анализировать полученные результаты, то, очевидно, что при введении меди в количестве 10% в процесс окисления шлаков ПВ протекает практически полностью.

Зависимость максимальной скорости окисления сульфидной составляющей от температуры и концентрации металлической меди создает возможность применить метод полного многофакторного эксперимента.

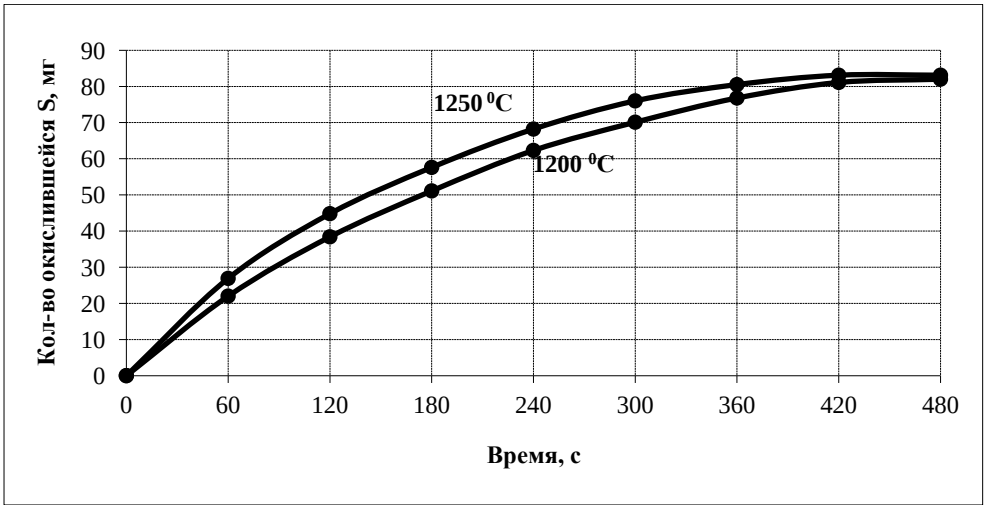


Рисунок 9 – Зависимость количества окислившейся серы от времени при добавке 10% меди

Ранее был выполнен расчет, составлено регрессионное уравнение и рассчитаны эмпирические коэффициенты. Зависимость максимальной скорости окисления от температуры в соответствии с этими расчетами показала, что температура в диапазоне 1200-1300 ^{0}C не оказывает значительного влияния на максимальную скорость процесса окисления. Зависимость максимальной скорости окисления от температуры носит прямолинейный характер и свидетельствует о том, что в системе существуют другие факторы, влияние которых на изучаемый процесс окисления сульфидной составляющей значителен.

Регрессионное уравнение после преобразований и замены основного уровня планирования и шага варьирования, т.е. максимального отклонения от основного уровня имеет вид:

$$y = 0{,}91612 - 0{,}0008575t + 0{,}4433C_{Cu} + 0{,}0008585tC_{Cu},$$

описывает совместное влияние температуры и концентрации присадок на изменение максимальной скорости окисления шлака. Используемый кинетический метод исследования не предполагает изучение констант скорости реакции и микромеханизма отдельных реакций, но позволит получить относительную характеристику факторного влияния на изучаемый процесс окисления и отражает изменение механизма окисления в зависимости от изучаемых факторов. Зависимость максимальной скорости мг/с·см^2 от температуры практически прямая линия в исследуемом диапазоне температур. Введение меди в процесс окисления значительно влияет на максимальную скорость окисления и изменяется при температуре 1200 ^{0}C 14,621 мг/с·см^2, 1250 ^{0}C – 15,009 мг/с·см^2 (рисунок 10).

Таким образом, установлено, что максимальная скорость окисления сульфидной составляющей шлаков ПВ значительно увеличивается с ростом величины добавок металлической меди. Температура в исследуемом диапазоне не оказывает значительного влияния на максимальную скорость процесса окисления сульфидной составляющей шлаков медного производства.

Выполненные исследования позволяют определить пути оптимизации деметаллизации жидких шлаков ПВ с использованием коксового фильтра. Необходимым является проведение процесса плавки с глубоким окислением шлаков с целью исключения попадания сульфидных соединений в шлак ПВ, так как образование халькозина, кубанита, борнита, переход их в металлизированную фазу резко снижает механическую прочность сплавов, сокращает область их применения. Оптимальным температурным интервалом процесса восстановления шлаков на коксовом фильтре следует считать 1300-1350 ^{0}C, продолжительность соприкосновения шлака и коксового фильтра минимальна, что достаточно для полного извлечения железа, меди в металлизированную фазу.

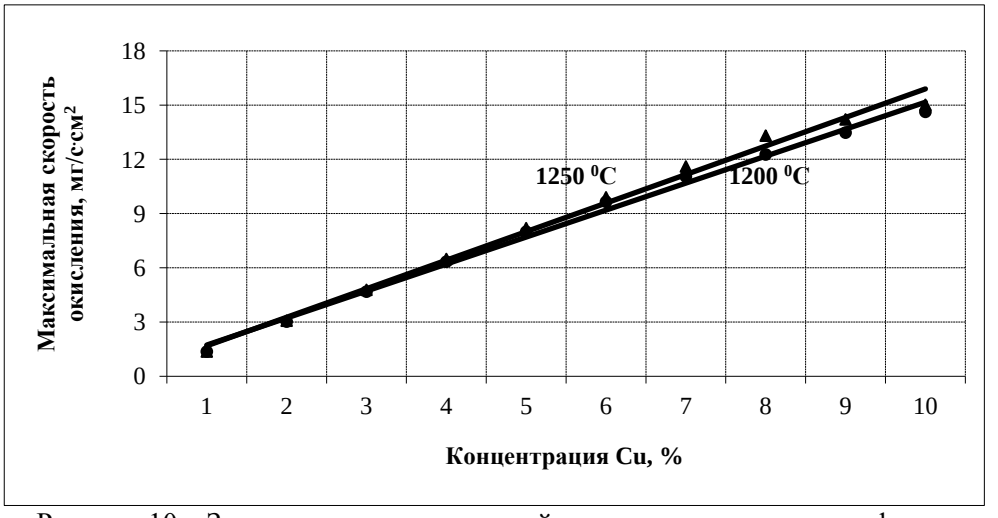


Рисунок 10 – Зависимость максимальной скорости окисления сульфидов шлаков медного производства от содержания металлической меди

Получаемые продукты после восстановления жидких шлаков на коксовом фильтре – металлизированная фаза; возгоны, содержащие цинк, свинец; отвальные шлаки, пригодные для производства строительных материалов. Металлизированная фаза богатая железом (80-90%) может успешно использоваться на предприятиях цветной металлургии в качестве реагента в свинцовой плавке, автогенной плавке медно-сульфидного сырья.

Литература

1 Квятковский А.Н., Кожахметов С.М., Квятковский С.А. Электропечь с коксовым фильтром для переработки шлаков медной и свинцовой промышленности // Комплексное использование минерального сырья. – 1998. − №4. – С. 55-59.

2 Шаабидов Ш.А., Якубов М.М., Юсупходжаев А.А. Минералогические исследования включений меди в шлаках и разработка эффективной технологии уменьшения потерь металлов с отходами производства // Условия формирования, закономерности размещения и прогнозирование месторождений полезных ископаемых: мат. междунар. конф. – Ташкент, 2006. – С. 16-21.

3 Пат. 13679 РК. Способ извлечения металлов из жидких шлаков /Спицын В.А., Комендантский Ю.В., Бобров В.М.; опубл. 2003, Бюл. №11.

4 Kim H. Goo, Sohn H.Y. Поведение тяжелых металлов и железа при обеднении медных конвертерных шлаков в восстановительных условиях //Can. Met. Quart. – 1997. – 36. − №1. − С. 31-37.

5 Пат. 5868872 США. Способ извлечения металлов и вторичного шлака из первичного шлака /Krofchak D., Dresler W.; опубл. 02.02.99, №815508.

6 Хосен Ри, Ри Э.Х., Соболева Я.В., Попова Е.В., Дзюба Г.С. Исследования некоторых структурно-чувствительных параметров комплексно-легированных жидких чугунов и установление корреляционной связи между их свойствами в жидком и твердом состояниях // Тезисы докл. 2-й межвуз. науч.-техн. конф. – Екатеринбург, 2000. – 315 с.

7 Савина Л.Г., Барышев Е.Е., Шмакова К.Ю., Савин О.В., Маурин Н.И., Ячнев Л.Н. Влияние микроструктуры чугуна на особенности температурных зависимостей его вязкости в жидком состоянии // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: тез. докл. 9-й Всеросс. конф. – Екатеринбург, 1998. – 295 с.

8 Савина Л.Г., Баум Б.А., Тягунов Г.В., Костина Т.К., Шмакова К.Ю. Оптимизация структуры чугуна за счет термовременной обработки расплава // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1999. – №6. – С. 51-52.

9 Kalio R., Makikytio M.J. Состояние и перспективы утилизации металлургических шлаков в Финляндии // Solid Waste Technol. and Manag. – 2005. – 31, №3. – С. 130-135.

10 Олейникова Н.В., Чекушин В.С. Термодинамика восстановления меди из кислородных и сульфидных соединений // Вестник Сибирского Государственного аэрокосмического университета. – 2006. – №5. – С. 188-193.

Использование различных методов для снижения потерь цветных металлов со шлаками автогенной плавки

В связи с ростом использования автогенных процессов плавки для переработки медных и полиметаллических концентратов важность проблемы снижения потерь цветных металлов со шлаками возрастает. Постоянное изменение и усложнение состава сырья, перерабатываемого на медеплавильных заводах Казахстана, оказывают существенное влияние, как на технологию, так и на состав продуктов, в том числе – шлаков. Изучение влияния изменяющегося состава шлаков на их свойства и поведение металлов, находящихся в шлаках является важной научной задачей.

На решение задачи обеднения шлаков цветной металлургии направлены усилия ученых многих стран. В настоящее время в мире используются различные способы переработки как жидких, так и твердых шлаков – обеднение в электропечах, фьюмингование, вельцевание, продувка инертными и восстановительными газами, восстановление жидких шлаков науглероженным чугуном, карбидом кальция, различные методы сульфидирования металлов в шлаках, «промывки» шлаков бедными штейнами, применение специальных флюсов для улучшения разделения шлака и фазы, содержащей цветные металлы. На разработку новых, более эффективных технологий переработки шлаков цветной металлургии направлены усилия ученых-металлургов Канады, Японии, России, Австралии, Финляндии, Чили и других стран. Однако до сих пор не создано технологии обеднения шлаков удовлетворяющей всем современным требованиям по комплексности.

Данная работа направлена на разработку рекомендаций по снижению потерь цветных металлов со шлаками, касающихся поиска оптимального состава шлака, температуры плавки и на создание технологии и металлургического агрегата для глубокой безотходной переработки шлаков медеплавильных заводов. Разрабатываемая технология базируется на использовании процесса восстановления шлаков на электрообогреваемом коксовом фильтре [1-3].

На основании проведенных исследований процесса углетермического восстановления оксидов металлов разработана и испытана технология и оригинальная высокопроизводительная печь с коксовым фильтром для переработки шлаков цветной металлургии. Использование данной технологии в цветной металлургии позволит резко сократить объемы отвальных шлаков, хранение которых является серьезной экологической проблемой.

Особенность предлагаемого процесса глубокого восстановления жидких шлаков на коксовом фильтре - высокая температура в реакционной зоне, достигающая 1600-1900 ^{0}C, при которой скорость углетермического восстановления оксидов металлов весьма значительна. Процесс протекания реакций за счет хорошего массообмена при фильтрации шлака через кокс происходит очень глубоко. Все эти благоприятные факторы, с учетом небольшого отрезка времени пребывания шлака в печи, малого расхода кокса и количества образующихся газов, создают условия значительного энергосбережения и, в конечном итоге, высокой производительности при достаточно полном извлечении из шлака цветных металлов и железа.

Испытания электропечи в различном масштабе подтвердили высокую производительность печи при относительно малых энергетических затратах, а также возможность автоматизации и механизации процесса переработки жидкого шлака.

Литература

1 Квятковский С.А. О восстановительной переработке металлургических шлаков // Цветные металлы. – 2008. – №3. – С. 29-31.

2 Ин. пат. №20578 РК. Печь для непрерывной плавки сульфидных медных материалов в жидкой ванне / Квятковский С.А., Кожахметов С.М., Соколовская Л.В., Шамгунов А.С., Иманбакиев В.Г., Семенова А.С., Оспанов Е.А., Байгуатов Д.И., Медиханов Д.Г., Камирдинов Г.Ш.; опубл. 15.12.08, Бюл. №12.

3 Пат. 19924 РК. Способ извлечения металлов из жидких шлаков / Квятковский С.А., Кожахметов С.М., Соколовская Л.В., Сатанов А.С., Шамгунов А.С.; опубл. 15.08.08, Бюл. №8.

Закономерности изменения содержания металлов в шлаке автогенной бесфлюсовой плавки смеси медных концентратов

Изучены закономерности влияния температуры и степени окисления сульфидов автогенной плавки смеси концентратов в интервале 1250-1320 ^{0}C на содержание в шлаках меди, железа, свинца, цинка и мышьяка. Установлено, что степень окисления сульфидов железа с повышением температуры возрастает с 65 до 75%. При этом содержание металлов в шлаке возрастает на 5-8%.

Отличительной особенностью автогенных процессов плавки сульфидных медных концентратов при образовании богатых штейнов является повышенное содержание меди и цветных металлов в шлаках. Получение богатых штейнов (55-65% Cu) путем повышения степени десульфуризации шихты кроме увеличения содержания меди в штейне увеличивает выход шлака [1].

Основным показателем устойчивого ведения процесса плавки медного концентрата в печи Ванюкова является температура расплава в печи, которая контролируется косвенным методом по температуре отходящих газов, температуре воды на сливе из кессонов и визуально по характеру брызг фурменной зоны расплава. В настоящее время проблема стабильного и качественного ведения процесса плавки не решена. Предлагается разработать интеллектуальную систему автоматического управления процессами плавки в печи Ванюкова, позволяющую повысить объем и качество производимого штейна [2].

Качественные и количественные показатели автогенных плавок определяются выходом расплавов – штейна и шлака, их составами, а также объемом и составом газовой фазы. Техническая реализация автогенной плавки возможна различными способами: взвешенная плавка, кислородно-факельная плавка, плавка в жидкой ванне. Реализация плавки медных или медно-никелевых шихт в печи Ванюкова позволит обеспечить глубокую утилизацию серосодержащих газов, получать штейны с оптимальным содержанием меди и никеля, а шлаки с отвальным содержанием цветных металлов [3].

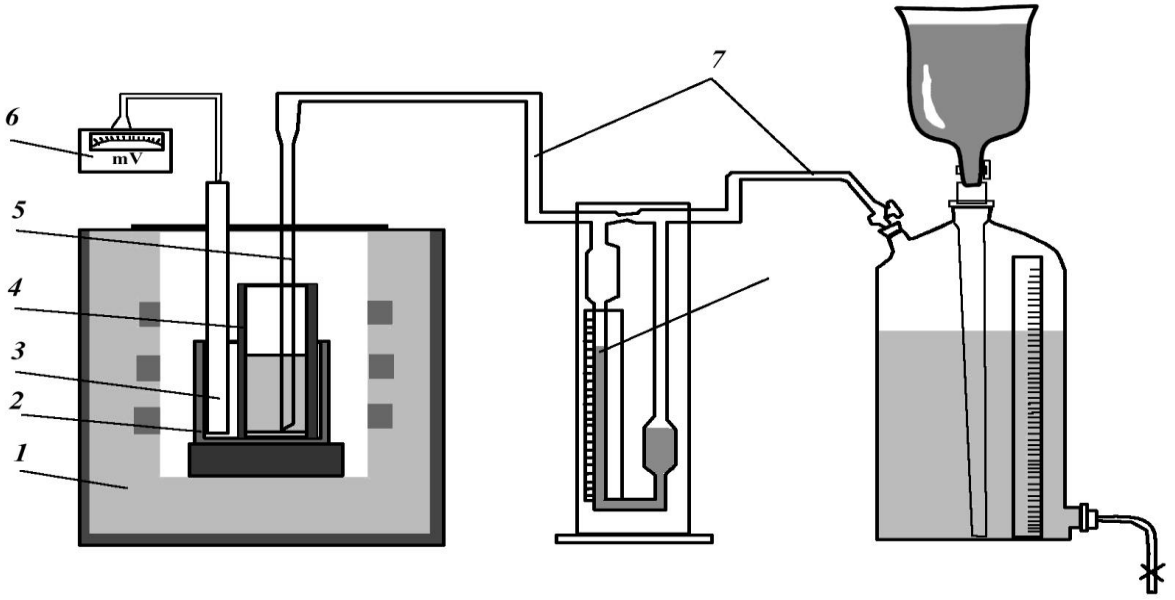
Предложены расчетные формулы для единого выражения степени извлечения и содержания ценного компонента по переделам и процедур их комбинирования по технологической схеме в целом. В качестве основных инструментов комплексного энтропийно-информационного анализа различных металлургических процессов производства цветных металлов с целью их усовершенствования использован новый метод оценки комплексной неопределенности технологической схемы, позволяющий установить ее надежность на основе фундаментальных закономерностей теории информации. Полученные информационные формулы для расчета уровневой и комплексной неопределенности и завершенности технологических переделов и схем могут быть использованы не только в металлургической, но и в любой другой технологии [4].

Разнообразный состав сырьевых материалов, содержащих большое количество железа и кремния, используемых на Балхашском медном заводе (БМЗ), значительно влияет на технико-экономические показатели работы технологического комплекса.

Для уточнения закономерностей плавки сложного сырья проведены исследования по определению влияния температуры автогенной бесфлюсовой плавки смеси медных

концентратов на состав шлаков. Получение богатых штейнов осуществляли при плавке в лабораторных условиях смеси концентратов, используемых на БМЗ.

Каждая из смесей проплавлена при температурах в интервале 1250-1320 ^{0}C. Для выяснения закономерностей влияния степени окисления сульфидов в автогенной бесфлюсовой плавке на содержание металлов в шлаке при получении богатых штейнов использована лабораторная установка для моделирования автогенной плавки с продувкой расплава. Лабораторная установка включает силитовую печь с установленным в ней тиглем с навеской 30 г. После достижения заданной температуры производили продувку расплава воздухом или кислородом из газометра через алундовую трубку, погруженную в расплав. Схема лабораторной установки для моделирования плавки представлена на рисунке 1.



1 – печь силитовая; 2 – алундовый стакан; 3 – термопара Pt-Pt-Rh; 4 – алундовый стакан; 5 – алундовая трубка; 6 – милливольтметр; 7 – резиновый шланг; 8 – реометр; 9 – газометр.

Рисунок 1 − Схема лабораторной установки для моделирования автогенной плавки с продувкой расплава

Исследования закономерностей влияния степени окисления на содержание металлов в шлаке при получении богатых по меди штейнов проведены при изменении температуры от 1250 до 1320 ^{0}C.

Для определения этих зависимостей во всех экспериментах использована шихта оптимального для бесфлюсовой плавки.

Пробы продуктов проведенных плавок подвергали химическому анализу, результаты которого приведены в таблице 1.

Как известно, отличительной особенностью автогенной плавки медных концентратов при получении богатых штейнов с использованием кислородсодержащего дутья является образование шлаков с повышенным содержанием меди. Результаты, полученные при автогенной плавке смеси концентратов без дутья, свидетельствуют о том, что повышение содержания меди в штейне от 48 до 55% влечет за собой увеличение содержания меди в шлаке при температуре 1320 ^{0}C от 0,92 до

1,3%. Свинец, цинк, мышьяк с увеличением содержания меди в штейне от 48 до 55% переходят в другие продукты плавки, их содержание в шлаке уменьшается.

Содержание компонентов шлака SiO_2, Al_2O_3, CaO при увеличении содержания меди в штейне изменяется в сторону уменьшения. При одном содержании меди в штейне (55%) с ростом температуры содержание SiO_2 в шлаке увеличивается от 25,4 до 27,6%, CaO – от 1,62 до 2%, Al_2O_3 – от 4,7 до 5,4%.

Изменение температуры процесса автогенной плавки смеси концентратов влияет на состав получаемых шлаков. Повышение температуры плавки сульфидных медных концентратов предопределяет возможность максимальной интенсификации процесса. Увеличение температуры плавки от 1250 до 1320 ^{0}C при постоянном составе штейна способствует снижению содержания меди в шлаке в среднем на 0,2-0,08%. При получении штейнов, содержащих 48% меди и изменении температуры от 1250 до 1320 ^{0}C, содержание меди в шлаке уменьшается от 1,0 до 0,92%, при содержании меди в штейне 50% – от 1,2 до 1,0%, при содержании меди в штейне 55% – от 1,48 до 1,3%.

Таблица 1 – Химический состав проб шлаков плавок медных концентратов

Наим-е конц-ов	Сод-е Cu в штейне, %	Тем-ра плавки, ^{0}C	Состав шлаков, мас.%								
			Cu	Fe	S	As	SiO_2	Pb	CaO	Zn	Al_2O_3
ВКМХК КОФ СОФ	48	1250	1,00	36,10	1,27	0,23	27,20	1,00	2,00	7,60	5,19
		1260	0,98	36,50	1,20	0,20	27,45	0,90	2,00	7,60	5,20
		1270	0,97	36,90	1,18	0,19	27,70	0,85	2,15	7,58	5,25
		1280	0,95	37,30	1,17	0,18	28,20	0,80	2,20	7,60	5,25
		1290	0,95	37,80	1,10	0,16	28,78	0,72	2,20	7,61	5,37
		1300	0,94	38,10	1,09	0,15	29,06	0,60	2,28	7,52	5,48
		1310	0,93	38,40	1,07	0,12	29,25	0,45	2,30	7,60	5,52
		1320	0,92	38,60	1,02	0,11	29,50	0,38	2,35	7,55	5,60
Акбастау ЖОФ Жезкент	50	1250	1,20	35,80	1,32	0,24	26,95	0,88	1,89	7,20	5,00
		1260	1,18	35,90	1,29	0,22	27,10	0,84	1,90	7,15	5,00
		1270	1,14	36,10	1,17	0,21	27,40	0,80	1,94	7,14	5,09
		1280	1,13	36,60	1,08	0,19	27,80	0,78	1,96	7,14	5,18
		1290	1,10	36,90	1,02	0,19	28,40	0,70	1,96	7,10	5,25
		1300	1,08	37,40	1,02	0,16	28,70	0,62	2,05	7,10	5,35
		1310	1,02	37,80	0,96	0,11	29,10	0,52	2,16	7,08	5,39
		1320	1,00	38,00	0,91	0,09	29,40	0,40	2,28	7,02	5,45
Жезкент Зыряновск ЖОФ БерГОК	55	1250	1,48	34,50	0,96	0,18	25,40	0,70	1,62	6,20	4,70
		1260	1,48	34,80	0,93	0,16	25,70	0,65	1,65	6,20	4,80
		1270	1,44	35,20	0,90	0,14	26,10	0,62	1,70	6,18	4,80
		1280	1,40	35,80	0,88	0,12	26,40	0,57	1,77	6,16	4,90
		1290	1,40	36,10	0,84	0,10	26,80	0,49	1,80	6,14	5,00
		1300	1,36	36,80	0,81	0,09	27,00	0,39	1,86	6,12	5,20
		1310	1,34	37,00	0,78	0,08	27,30	0,28	1,94	6,10	5,30
		1320	1,30	37,02	0,70	0,06	27,60	0,14	2,00	6,10	5,40

Также происходит процесс концентрирования таких компонентов как железо и шлаковые составляющие. Содержание железа в шлаке повышается от 36,1 до 38,6% при получении штейна с 48% меди. Содержание железа в шлаке увеличивается от 34,5

до 37,02% при получении штейна с 55% меди. Содержание свинца в шлаках при повышении температуры плавки от 1250 до 1320 ^{0}C значительно снижается в среднем на 0,6-0,7%, тогда как содержание цинка изменяется мало – уменьшается на 0,1-0,2%. Такое изменение содержания свинца и цинка свидетельствует об изменении механизма перехода их в газовую фазу, в частности, о взаимодействии продуктов диссоциации металла и серы с газовой фазой.

Следует отметить, что содержание мышьяка снижается при росте температуре от 1250 до 1320 ^{0}C на 0,1-0,2%, что объясняется интенсификацией процесса возгонки. Содержание шлаковых компонентов при увеличении температуры возрастает: для SiO_2 – 1,8-2,0%, CaO – 0,2-0,4%, Al_2O_3 – 0,4-0,45%.

Термический анализ проб штейна и шлака был проведен с использованием прибора синхронного испытания ДТА-ДСК-ТГ-ДТГ – STA 449 F3 Jupiter, совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C. Обработка данных производилась с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus и АЁOLOS 32. Нагрев проб осуществлялся в среде аргона со скоростью 10 ^{0}C/мин.

На рисунке 2 приведены термические кривые пробы штейна, содержащего 55,3% меди. Кривая ДТА не дает информации относительно эффекта плавления. На кривой dДТА проявился довольно слабый эндотермический эффект с максимальным развитием при 990 ^{0}C, который можно идентифицировать как проявление плавления. Не исключается предположение о том, что плавление может начинаться уже в области развития эндотермического эффекта с экстремумом при 574 ^{0}C (кривая ДТА). В первую очередь этот пик традиционно связывают с полиморфным превращением кварца. Кристаллизация штейна в ходе охлаждения зафиксирована при 779 ^{0}C.

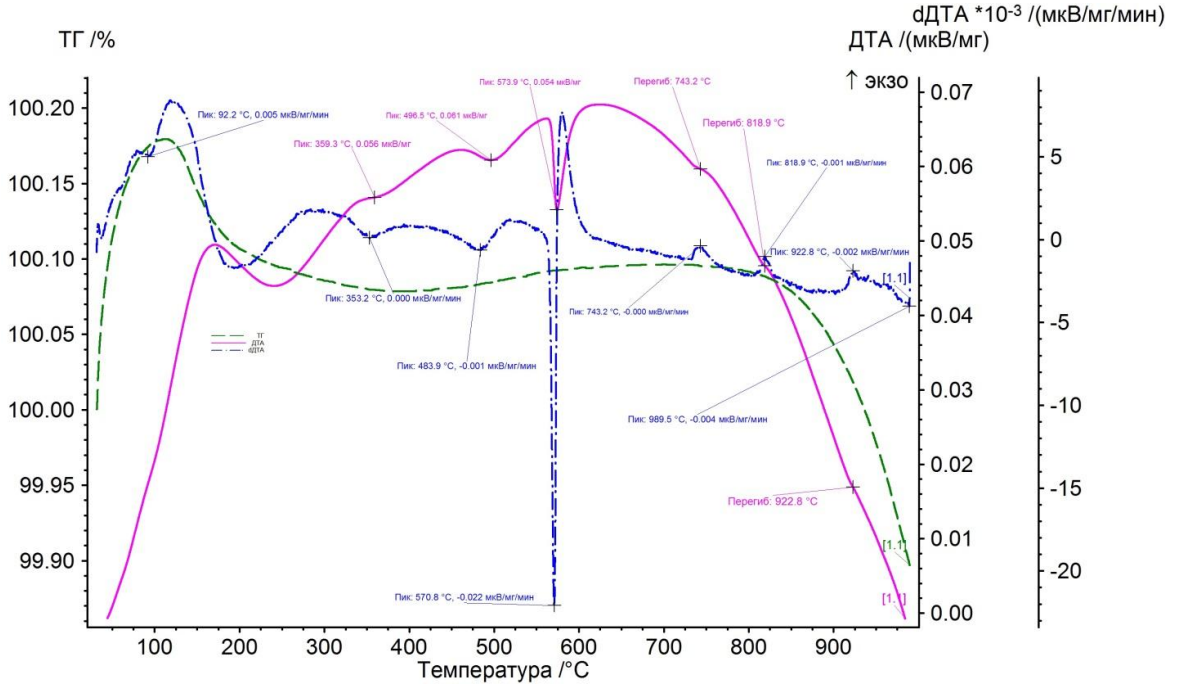


Рисунок 2 – Термические кривые пробы штейна, содержащего 55,3% меди

На кривой ДТА пробы шлака, содержащего 1,13% меди, проявились эндотермические эффекты с максимальным развитием при 955, 1046, 1104, 1290^{0}C (рисунок 3). На кривой ДТГ зафиксированы минимумы при 164 и 1003^{0}C. Все эндотермические эффекты проявились на фоне снижения массы навески, что видно из хода кривой ТГ. Пики в области температур 850-1050^{0}C развиты на фоне минимума при 1003^{0}C на ДТГ. Их можно связать с процессами разложения. Из рисунка видно, что в области развития вышеназванных эффектов повышается выделение диоксида серы. Т.е. эти пики можно связать с разложением небольшого количества сульфатов. Одновременно, пик с экстремумом при 973^{0}C может отражать плавление геденбергита $FeO{\cdot}CaO{\cdot}2SiO_2$. При 1046^{0}C может плавиться $5FeO{\cdot}3CaO{\cdot}6SiO_2$, при 1104^{0}C – $3FeO{\cdot}CaO2{\cdot}SiO_2$. Окончательный этап плавления отражает эндотермический эффект с максимальным развитием при 1290^{0}C. Следует отметить, что в области развития этого эффекта также возрастает выделение диоксида серы, молекулярного и атомарного кислорода.

Решающее влияние на содержание примесей в шлаке оказывает степень окисленности системы. Существенно меньше влияет состав штейна на содержание в шлаке других компонентов. Особое внимание следует уделить содержанию в расплавах магнетита. Хорошо известно, что даже в шлаках с высоким содержанием железа в отсутствии магнетита содержание растворенной меди невелико, тогда как при насыщении системы магнетитом оно возрастает в 4-5 раз. Снижение содержания растворенных компонентов в шлаке зависит от обеспечения условий для минимального образования магнетита в процессах обработки сырья и создания наиболее благоприятных условий для его восстановления.

Степень окисления сульфидов в условиях автогенных способов влияет не только на полноту физико-химических превращений, но и определяет тепловой баланс процесса.

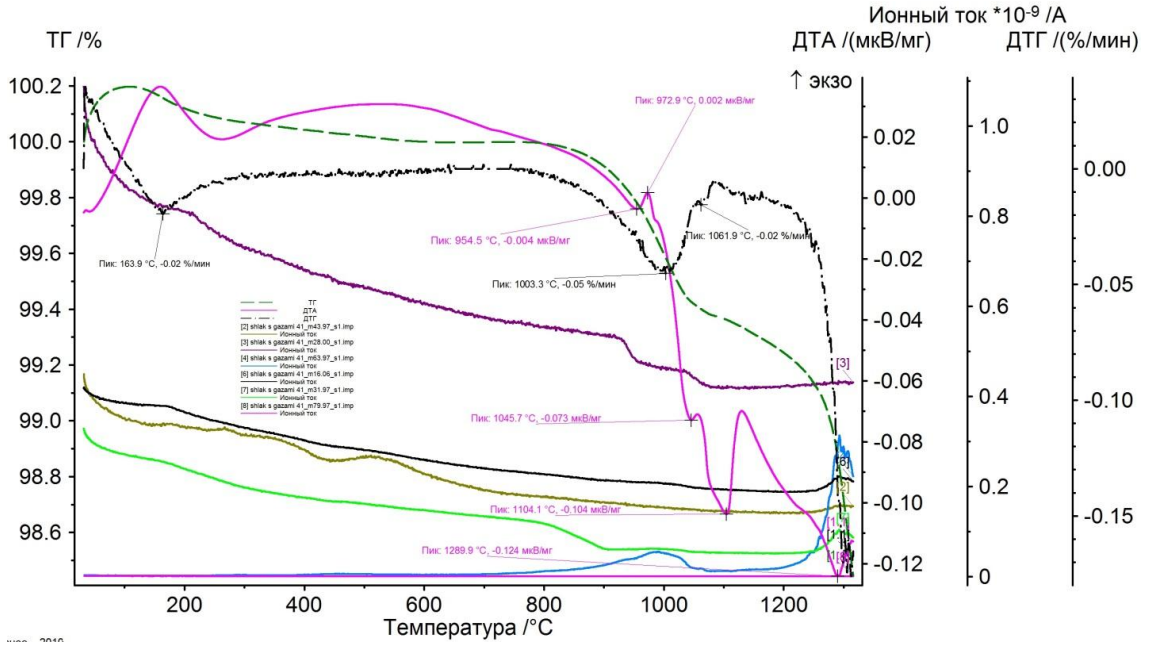


Рисунок 3 – Термические кривые пробы шлака, содержащего 1,13% меди

Основными сульфидными составляющими медных концентратов являются сернистые соединения цветных металлов и железа. Степень десульфуризации сульфидной шихты и приход тепла за счет экзотермических эффектов окислительных процессов определяются в первую очередь окислением этих сернистых соединений. Сложный гетерогенный физико-химический процесс окисления сульфидов, химизм и механизм которого носит изменчивый характер и зависит от условий ведения процесса, индивидуальных свойств и состава сульфидов, является определяющим при выборе оптимальных технологических параметров комплексной переработки медного сульфидного сырья с целью отработки бесфлюсовой автогенной плавки смесей высокожелезистых и высококремнистых концентратов Казахстана.

На базе проведенных лабораторных экспериментов проведены расчеты основных показателей автогенной промышленной плавки в ПВ оптимальной по составу бесфлюсовой шихты состава, %: меди – 18; железа – 30; серы – 30; цинка – 1; свинца – 0,7; мышьяка – 0,5; оксида кремния – 14,0; оксида кальция – 1,5. Производительности 100 т/ч, содержание кислорода в дутье принимались 90%. Результаты расчетов представлены в таблице 2.

Следует отметить, что при увеличении количества дутья и температуры плавки от 1250 до 1320 ^{0}C наблюдаются закономерности изменения содержания цветных металлов в шлаке, а именно, содержание меди в шлаке возрастает от 0,48 до 0,56%, железа – от 44,83 до 47,3%, свинца – от 0,24 до 0,31%. Содержание остальных компонентов уменьшается: мышьяка от 0,26 до 0,15%, диоксида кремния от 29,43 до 27,1%, оксида кальция от 3,18 до 2,92%. Поведение цинка при повышении температуры несколько отличается от этих закономерностей. Практически содержание цинка в шлаке мало изменяется (1,35-1,4%), что свидетельствует о том, что наряду с процессом окисления сульфида цинка одновременно протекают процессы его термической диссоциации, взаимодействия продуктов диссоциации с кислородсодержащей газовой фазой. Как было показано ранее, процесс окисления цинка в области высоких концентраций кислорода в основном лимитируется диффузионными факторами.

Моделирование автогенных плавок при интенсивной подаче кислородсодержащего дутья позволило получить штейны и шлаки оптимального состава, т.е. соотношение $(C_{Cu(шлака)})=0{,}01[C_{Cu(штейна)}]$ подтверждается результатами экспериментов. Полученные соотношения свидетельствуют о протекании плавок в оптимальном режиме с высокими технологическими показателями. Результаты расчетов изменения температуры плавки от степени окисления приведены на рисунке 4.

Таблица 2 – Расчетный состав продуктов автогенной плавки

Продукт плавки	Тем-ра, ^{0}C	Расход кислорода, нм^3/ч	Содержание, мас.%								
			Cu	Fe	S	O_2	Zn	Pb	As	SiO_2	CaO
Шихта	–	–	18,00	30,00	30,00	–	1,00	0,70	0,50	14,00	1,50
Штейн	1250	17450	48,25	24,13	23,67	1,52	0,81	1,16	0,09	0,37	–
Шлак			0,48	44,83	0,68	12,91	1,36	0,24	0,26	29,43	3,18
Штейн	1260	17680	49,15	23,46	23,59	1,48	0,75	1,13	0,09	0,36	–
Шлак			0,49	45,16	0,66	13,02	1,38	0,25	0,25	29,10	3,15
Штейн	1270	17930	50,15	22,71	23,50	1,43	0,69	1,09	0,09	0,35	–
Шлак			0,50	45,51	0,63	13,14	1,39	0,26	0,23	28,76	3,11
Штейн	1280	18170	51,14	21,96	23,41	1,38	0,63	1,05	0,09	0,34	–

Шлак			0,51	45,84	0,61	13,25	1,40	0,28	0,22	28,44	3,07
Штейн	1290	18410	52,29	21,08	23,31	1,32	0,58	1,01	0,09	0,33	–
Шлак			0,52	46,21	0,58	13,37	1,39	0,28	0,20	28,09	3,03
Штейн	1300	18670	53,57	20,09	23,19	1,26	0,53	0,97	0,09	0,31	–
Шлак			0,54	46,59	0,55	13,50	1,38	0,29	0,18	27,73	2,99
Штейн	1310	18920	54,83	19,11	23,08	1,19	0,48	0,92	0,09	0,30	–
Шлак			0,55	46,95	0,52	13,62	1,37	0,30	0,17	27,41	2,96
Штейн	1320	19170	56,12	18,12	22,96	1,13	0,44	0,87	0,09	0,28	–
Шлак			0,56	47,30	0,49	13,74	1,35	0,31	0,15	27,1	2,92

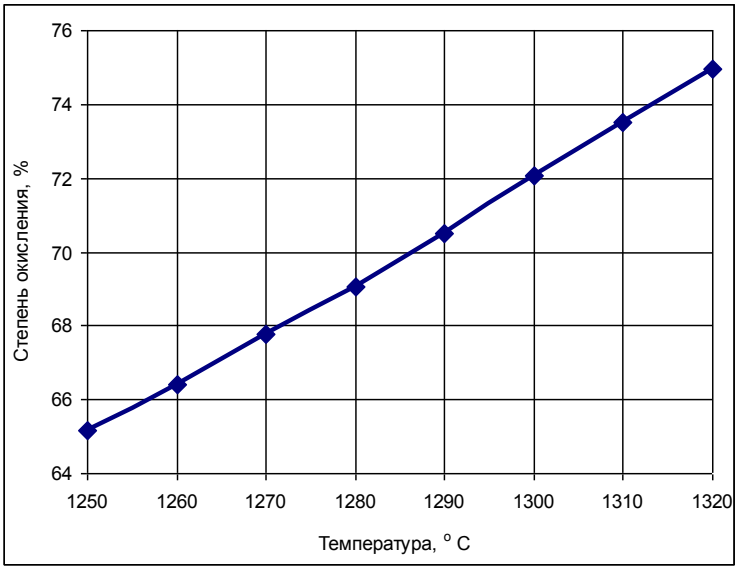


Рисунок 4 – Зависимость температуры автогенной плавки от степени окисления

Изменение степени окисления в автогенной бесфлюсовой плавке определялось по соотношению окисленного и сульфидного железа.

Повышение температуры плавок от 1250 до 1320 ^{0}С значительно влияет на степень окисления. Наблюдается повышение расхода кислорода от 17450 до 19170 нм^3/ч, количества шлака от 43,6 до 45,54 т/ч, при этом количество штейна сокращается от 34,1 до 29,22 т/ч. Степень окисления при повышении температуры от 1250 до 1320 ^{0}С увеличивается от 65,16 до 74,95%.

Получение обогащенного медью штейна будет сопровождаться увеличением количества шлаков, уменьшением выхода штейнов, при этом наблюдается повышение содержания металлов в шлаках и увеличение степени окисления.

Литература

1 Кожахметов С.М. Исследования в области теории и технологии автогенных процессов. – Алматы, 2005. – С. 248-250.

2 Семенова И.Н., Кирпиченков И.А. Разработка системы управления температурным режимом плавки в печи Ванюкова // Цветные металлы. – 2009. – №5. – С. 59-62.

3 Беркутов Ю.В. Проблемы автогенных процессов в металлургии меди, никеля и пути и решения // Записки горного института. – 2009. – 182. – С. 146-147.

4 Кажикенова С.Ш. Оценка качества автогенных процессов медеплавильного производства // Цветная металлургия. – 2009. – №5. – С. 26-32.

Получение медно-железистых сплавов из шлаков медеплавильного производства

Проблема расширения сырьевой базы, комплексного использования минерального сырья, сохранения окружающей среды от воздействия токсичных соединений актуальна и своевременна для предприятий медной промышленной при создании эффективной технологии переработки жидких текущих шлаков.

Как было показано ранее, использование электрообогреваемого коксового фильтра позволяет обеднить шлак, извлечь цветные металлы, получить медно-железистый сплав, шлаки пригодные для производства строительных материалов [1].

Большое значение для формирования медно-железистых сплавов имеют карбидные фазы, устойчивость которых определяется соотношением количества карбидообразующего элемента и углерода, растворимостью в карбиде других элементов, возможностью образования соединений друг с другом.

На формирование сплавов и получение шлаков оптимального состава в значительной степени оказывают добавки.

Специфическими свойствами обладают соединения бора вследствие больших размеров и изменения конфигурации атомов в структурах боридов, что влияет на свойства железистых сплавов. Кроме того, соединения бора, в частности, его оксид, значительно снижают температуру плавления и вязкость шлаков.

Оптимизировать процесс обеднения шлаков возможно также при введении оксида кальция, который связывает диоксид кремния, снижает температуру плавления и вязкость шлаков.

Как известно, переработка медных сульфидных концентратов в агрегате ПВ сопровождается образованием большого количества шлаков, переработка которых позволит расширить рудную базу путем получения сплавов железа, силикатной основы для производства строительных материалов. Кроме того, попутно возможно выделение металлов-спутников, таких как свинец и цинк. Переработка жидкотекучих шлаков ПВ с использованием коксового фильтра исследована в недостаточной степени и некоторые технологические показатели нуждаются в серьезном уточнении.

В частности, не выяснены закономерности поведения примесных металлов, пути их выделения, оптимальные режимы, влияние различных компонентов шлака на разделение металлов с использованием коксового фильтра, возможности получения шлака, пригодного для производства строительных материалов.

Вопросом утилизации шлаков, использования их в производстве строительных материалов уделяется значительное внимание.

Проведен анализ поведения свинца, мышьяка и цинка при восстановительном обеднении богатых медных шлаков в печи Ванюкова с использованием математической модели. Математическая модель процесса включает расчет материального и теплового баланса и термодинамическую модель распределения примесей [2].

На заводах в Раахе и Коверхаре (Финляндия) получают 975 тыс. т шлака. В Раахе 68 тыс. т шлака образуется после десульфуризации и 63 тыс. т составляет ковшевой шлак. 366 тыс. т используют при строительстве дорог, 109 тыс. т идет в цементную промышленность., 136 тыс. т – на производство удобрений и 210 тыс. т утилизируют на самих заводах. Кроме того, 350 тыс. т шлака от производства феррохрома и 25 тыс. т от

электросталеплавильного производства используют в дорожном и гражданском строительстве. Основной проблемой при утилизации шлака (его объемное расширение) при производстве строительных работ является повышенное содержание MgO (116-16,6%) в доменном шлаке и CaO (53,8-55,8%) в сталеплавильнои шлаке [3].

Проведено исследование вещественного состава твердых медно-никелевых шлаков от конвертирования медного концентрата комбината «Североникель» при различных способах их обработки (промывка горячим штейном с последующей продувкой кислородом, продувка мазутно-кислородной горелкой и комбинированная продувка мазутно-кислородной горелкой с последующей продувкой кислородом), которое показало, что наиболее оптимальным способом обеднения шлаков является промывка штейном. Однако данный способ на сегодняшний день в связи с низким объемом производства нецелесообразен. Продувка шлака кислородно-мазутной фурмой позволяет снизить содержание меди в шлаке и, как показали промышленные испытания, улучшить их дробимость [4] .

Исследовано влияние добавок извести на растворимость меди в шлаках системы $FeO-Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$, содержащих 15% Al_2O_3. Исследование проводили путем взаимодействия шлака с медью при 1300 ^{0}C под атмосферой $CO-CO_2$ с парциальным давлением кислорода 10^{-7}, $5\cdot10^{-8}$, $8\cdot10^{-9}$ и 10^{-9} атм. Растворимость меди в указанных шлаках увеличивается с ростом парциального давления кислорода. Так, содержание Cu_2O в шлаке повысилось с 1,6 до 4% при увеличении парциального давления кислорода с 10^{-9} до 10^{-7}атм. Добавка 9% извести в шлак повышает коэффициент активности $CuO_{0,5}$ с 3,32 до 4,43. Полученные значения коэффициента активности $CuO_{0,5}$ в изученных шлаках значительно больше приведенных ранее (2,75). Отношение FeO/SiO_2 в шлаке не влияет на коэффициент активности $CuO_{0,5}$ [5].

Предложены определительные уравнения для количественных характеристик, описывающих неравномерность распределения различных добавок к жидким металлам по их структурным составляющим: коэффициенту межструктурного распределения и коэффициенту относительного обогащения разупорядоченной зоны. Показаны условия разделения всех добавок на три типа (горофильные, горофобные и инактивные) с помощью предложенных количественных характеристик явления внутренней адсорбции в расплавах. Рассмотрены особенности процессов молекулярной диффузии в структурно микронеоднородных жидкостях в рамках квазиполикристаллической модели. Заключено, что диффузионные переносы вещества (также как и процессы вязкого течения) локализованы в основном в разупорядоченной зоне жидких фаз. С учетом явления внутренней адсорбции в расплавах получены соотношения, связывающие величину экспериментально определяемого (усредненного по всему объему жидкости) коэффициента диффузии какого-либо компонента с коэффициентом его диффузии в разупорядоченной зоне. Из анализа температурных зависимостей величин, определяющих коэффициент диффузии в структурно микронеоднородных жидких металлах, получены критериальные выражения, отвечающие трем типам межструктурного распределения в нем различных добавок. С помощью разработанных принципов и привлечения литературных данных по энергиям активации диффузии различных элементов в жидком железе проведена классификация последних по типам их распределения между разупорядоченной зоной и кластерами жидкого железа [6].

На основании теоретического анализа и поисковых экспериментов установлена возможность глубокого разделения меди и никеля с помощью борной лигатуры.

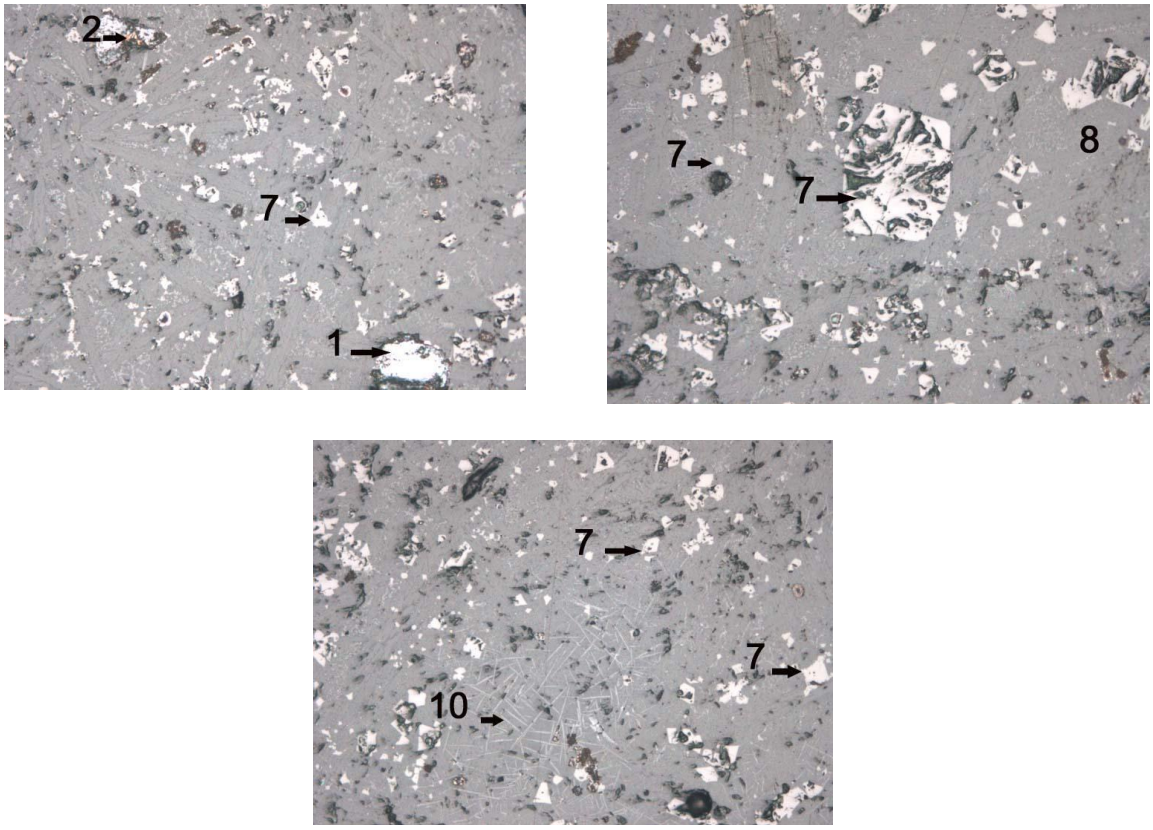
Предложен ряд технологических решений, требующих обсуждения и экспериментальной проверки [7].

Для выявления закономерностей извлечения цветных металлов из шлаков медного производства и получения оптимального состава шлаков, пригодных для производства строительных материалов была использована проба усредненного шлака Балхашского медеплавильного завода, химический состав которой приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав шлака ПВ отобранного на БМЗ в 2008 г.

Наименование	Содержание, %								
	Cu	Zn	Pb	Fe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	As	S
Проба шлака ПВ	0,77	5,9	0,84	38,3	24,4	4,7	1,6	0,23	1,2

Проведен минералогический анализ пробы шлака ПВ, который показал наличие следующих фаз: халькозин-борнитовый твердый раствор (Cu_5FeS_4 – Cu_2S) – в виде небольших корольков; металлическая медь – редкие точечные включения в халькозиновых корольках; делафоссит $CuFeO_2$ – в виде тонких, мелких иголок, образующих небольшие скопления; магнетит $FeFe_2O_4$ – в виде крупных зерен и мелких дендритоподобных сростков; фаялит Fe_2SiO_4 – тонкокристаллический; диопсид $CaMgSi_2O_6$ – минерал группы пироксенов, двуосный положительный 2V(+), N~1,646 (небольшое количество); стекло бесцветное с N~1,642. Микрофотографии шлака ПВ представлены на рисунке.



1 – халькозин-борнитовый твердый раствор; 2 – металлическая медь; 7 – магнетит; 8 – фаялит; 10 – делафоссит.

Рисунок 1 – Микроструктуры шлака ПВ, ×300

Проба шлака ПВ подвергалась восстановлению на коксовом фильтре. При этом, чтобы связать диоксид кремния при удалении восстановленного железа, а также снижения температуры плавления шлака, уменьшения вязкости шлака, вводили оксид кальция.

Выполнена серия экспериментов по восстановлению шлака с добавлением оксида кальция в шлак ПВ (таблица 1) на лабораторной печи с использованием коксового фильтра. Коксовый фильтр в количестве 50 г для навески шлака 200 г загружали на дно алундового тигля. В печь помещались одновременно 4 тигля: в первый тигель загружали шлак без добавки оксида кальция, а в последующие тигли вводился оксид кальция в количестве, %: 2, 6, 10. В опытах использовали оксид кальция марки «ч». Перед взвешиванием порошок оксида кальция прокаливали до удаления влаги. Навески шлака и оксида кальция тщательно перемешивались, истирались и нагревались до температуры 1350 ^{0}С. Далее пробы выдерживались в течение 40 мин, охлаждались на воздухе. Пробы полученного расплава разделяли на металлическую и шлаковую составляющие, взвешивали, подвергали химическому анализу. Результаты анализов проб металлизированной фазы, шлака приведены в таблицах 2, 3.

Таблица 2 – Химический анализ металлизированной фазы восстановительной плавки шлаков ПВ

Добавка CaO, %	Состав металлизированной фазы, %					
	вес, г	Fe	Cu	C	Pb	Zn
0	76,8	86,9	1,9	2,1	0,011	0,2
2	78,2	88,3	1,9	2,2	0,01	0,18
6	77,9	90,8	2,0	2,0	0,007	0,16
10	77,5	90,9	2,0	2,1	0,007	0,22

Таблица 3 – Химический анализ шлака восстановительной плавки шлаков ПВ

Добавка CaO, %	Состав шлака, %							
	вес, г	Fe	CaO	Al_2O_3	SiO_2	Pb	Cu	Zn
0	77,2	12,7	4,14	12,1	63,21	0,072	0,11	1,56
2	79,6	10,1	9,0	11,8	61,3	0,021	0,129	0,79
6	79,5	4,6	21,6	11,8	61,3	0,016	0,132	0,38
10	92,3	4,6	27,3	10,18	52,8	0,09	0,054	0,21

Как следует из полученных данных, содержание железа уменьшается в шлаке с увеличением добавки оксида кальция, содержание железа в шлаке понижается с 12,7 до 4,6% и остается практически постоянным при достижении величины добавки оксида кальция 6%. В металлизированной фазе содержание железа возрастает от 86,9 до 90,8%, также возрастает содержание меди, углерода, количество свинца и цинка изменяется мало и колеблется на одном уровне (для свинца 0,011-0,007%. для цинка 0,2-0,16%). С увеличением веса добавки оксида кальция наблюдается последовательный рост глубины удаления из шлака цветных металлов по сравнению с процессом восстановления, который осуществлялся с использованием только коксового фильтра, наиболее эффективно возгоняется свинец, содержание свинца в шлаке снижается с 0,072% до 0,016% (при введении добавки оксида кальция 6%). В металлизированной

фазе также наблюдается резкое снижение содержания свинца с 0,011% до 0,007%. Следует отметить, что содержание цинка в металлизированной фазе изменяется незначительно, тогда как в шлаке идет более интенсивная возгонка цинка и содержание его снижается от 1,56 до 0,21%.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что введение добавки оксида кальция в процесс восстановления шлака ПВ уменьшает содержание свинца и цинка в металлизированной фазе за счет процесса возгонки этих металлов. При этом создается возможность выделения свинца и цинка в отдельный промпродукт, из которого впоследствии легко из извлечь.

Литература

1 Квятковский А.Н., Кожахметов С.М., Квятковский С.А. Электропечь с коксовым фильтром для переработки шлаков медной и свинцовой промышленности // Комплексное использование минерального сырья. – 1998. –№4. – С. 55-59.

2 Камкин Р.И. Анализ поведения примесей при восстановительном обеднении шлаков в печи Ванюкова // Дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции. – М: МИСиС, 2007. – С. 21.

3 Kallio R., Makikyro M. The utilization and status of steel industry slags: a perspective from Finland // J. Solid Waste Technol. and Manag. – 2005. – 31, №3. – С. 130-135.

4 Максимов Д.Б., Румянцев Д.В., Деревцов И.В., Ерцева Л.Н., Цемехман Л.Ш. Исследование процесса обеднения твердых свернутых шлаков медного производства комбината «Североникель» // Цветные металлы. – 2006. –№5. – С. 25-29.

5 See J.B., Rankin W.J. Effect of Al_2O_3 and CaO on solubility of cooper in silica-unsaturated iron silicate slags at 1300 ^{0}C // Trans. Inst. Mining and Met. – 1983. – C92. – С. 9-13.

6 Новохатский И.А., Кисунько В.З., Усатюк И.И., Погорелов А.И. // Известия АН СССР. Металлургия.– 1983. –№1. – С. 27-32.

7 Мечев В.В., Власов О.А. О разделении меди и никеля с помощью борных шлаков // Цветные металлы. – 2006. –№1. – С. 27-30.

Исследование распределения меди и свинца в оксидно-сульфидных системах, образующихся при переработке сбалансированных смесей на основе концентратов Казахстана

При переработке смесей сульфидных медных концентратов Казахстана установлено, что при повышении содержания меди в штейне от 45 до 55%, извлечение меди в штейн снижается в среднем на 0,3-0,7%, извлечение в шлак – увеличивается на 0,2-0,3%, в пыль – на 0,1-0,4%; извлечение свинца в штейн при увеличении расхода кислородсодержащего дутья снижается на 4-25%, извлечение свинца в шлак возрастает на 4-14%, в пыль – возрастает на 0,5-14%.

Развитие автогенных процессов для переработки сложных по составу и трудновскрываемых концентратов Казахстана происходит по пути создания комплексной технологии с полной утилизацией твердых и газообразных отходов производства. Высокая температура автогенных процессов, интенсивный барботаж, большая поверхность контакта конденсированных и газообразных фаз, существование в агрегатах различных температурных зон являются причиной сложного характера физико-химических превращений в плавильных агрегатах.

Изучение физико-химических особенностей автогенных процессов переработки сбалансированных смесей на основе концентратов Казахстана, максимальное приближение параметров физико-химических закономерностей к реальным условиям переработки сульфидного сырья определяется исследованием распределения металлов в оксидно-сульфидных системах.

Все казахстанские руды условно можно разделить на две группы по содержанию основных компонентов в концентратах. Это концентраты из жезказганских месторождений, которые в настоящее время перерабатываются в электропечах, и концентраты из руд Восточного Казахстана, которые плавят в автогенном агрегате. Первые отличаются повышенным содержанием меди и диоксида кремния, вторые содержат относительно много железа и серы. Кроме того, в процессе переработки используются различные виды промежуточных продуктов и флюсовые материалы, не содержащие ценных компонентов. Использование автогенного способа плавки сбалансированной смеси разных по составу концентратов может позволить полностью или частично избавиться от применения флюсов, что приведет к сокращению суммарных объемов получаемых шлаков и потерь ценных компонентов с ними. Предварительные исследования показали, что совместное использование медных руд казахстанских месторождений позволит осуществить автогенную плавку без использования флюсов или с минимальной их добавкой с получением штейнов и шлаков удовлетворительного состава [1].

Проведены полупромышленные испытания по переработке пиритных концентратов и огарков с различным содержанием меди и благородных металлов процессом плавки в печи Ванюкова. В основу технологии положен сократительный окислительный процесс с переводом основного количества Fe в шлаки; Cu и драгоценных металлов – в железистый штейн; Pb и Zn – в возгоны с отгонкой S и As в газы. Плавка осуществляется в расплаве, в который подается кислород или обогащенный кислородом воздух. Железистый штейн содержит до 5% Cu, что позволяет получить шлаки с содержанием до 0,1% Cu, 0,1-0,15% Pb. В железистый штейн извлекаются, %: 80-88 Cu; 82-89 Au; 75-84 Ag. В возгоны извлекаются 54,2% Zn, до 92% Pb. В

технологические газы извлекается 91-92% S при содержании в газах 40-45% SO_2. Значительным преимуществом данной технологии является решение вопроса утилизации As, а также отсутствие высокотоксичных хвостовых пульп цианирования, требующих последующего обезвреживания. Мышьяк из промывного отделения сернокислотного производства выводится в виде трисульфида, малорастворимого природного соединения [2].

Исходя из особенностей сульфидного сырья, перерабатываемого на уральских предприятиях (относительно невысокое содержание меди и повышенное содержание цинка и серы), плавку концентратов ведут на штейн с содержанием 45-50% Cu. Для плавки шихты (концентрат, флюсы и оборотные материалы), содержащей 13-15% Cu, в печь вводят кислород в количестве 200-250 $м^3$, воздух – 20÷55 $м^3$ и природный газ – до 15-25 $м^3$ на 1 т концентрата. Наметилась общая тенденция к повышению содержания меди в штейне, реализуемая путем увеличения количества вводимого в печь кислорода и, соответственно, полноте окисления сульфида железа [3].

Предложена технология пирометаллургической переработки смешанных оксидно-сульфидных концентратов Удоканского месторождения. Данная технология заключается в одностадийной плавке концентратов на белый матт, непрерывном конвертировании белого матта с последующим огневым и электролитическим рафинированием черновой меди. Технология преполагает подбор нестандартного состава шлака, обеспечивающего минимальные потери меди [4].

Переработку сложных по составу концентратов Казахстана в условиях автогенных плавок предлагается проводить для смесей, плавка которых обеспечит эффективное вскрытие сырья, получение оптимальных технико-экономических показателей. Закономерности распределения меди рассматривались в системе штейн-шлак-кислород в условиях интенсивного перемешивания всех фаз и непосредственного их контакта. Выявление закономерностей распределения меди по продуктам плавки проведено для оптимальных составов шихт, которые представлены в таблице, на основании лабораторных экспериментов.

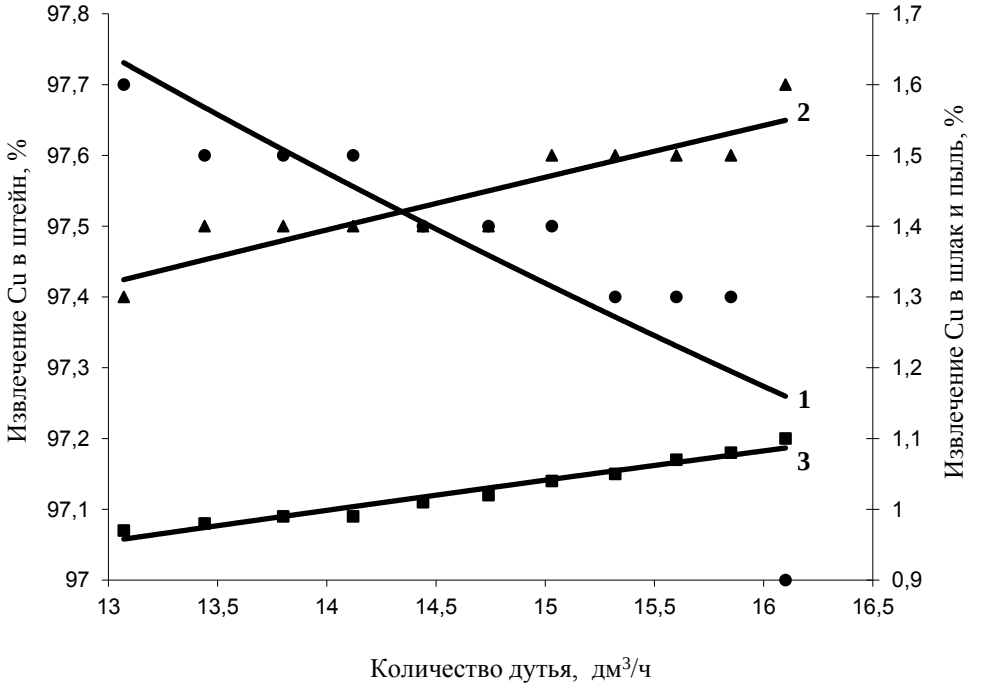
Состав шихт смесей концентратов

Наименование концентратов	Соотношение в смеси, %	Содержание, %								
		Cu	Fe	S	Zn	Pb	As	SiO_2	CaO	пр.
Акбастау Жезкент ЖОФ	28:28:44	21,56	21,28	27,50	2,75	1,40	0,12	12,75	1,59	11,06
Жезкент Зыряновск ЖОФ БерГОК	35:2,5:60:2,5	28,48	17,74	25,69	1,96	1,75	0,16	12,65	1,59	9,97
ЖОФ Балхаш Акбастау	25:5:70	12,00	24,57	27,77	4,08	0,81	0,13	14,71	1,73	14,21

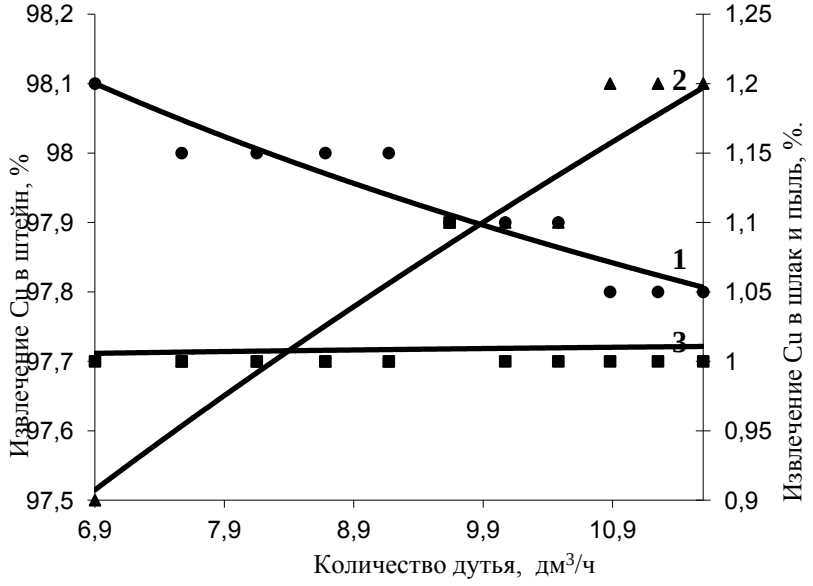
Автогенные плавки сбалансированных смесей концентратов проводились в алундовых тиглях (навеска 100 г), шихта нагревалась до температуры 1300 ^{0}C и

выдерживалась при этой температуре 30 минут, расплав продувался кислородом, расход дутья фиксировался.

По результатам исследований распределения меди по продуктам плавки смеси концентратов Акбастау, жезкентский, ЖОФ следует отметить, что при повышении содержания меди в штейне от 45 до 55% и расходе дутья от 13,07 до 16,1 л/ч происходит снижение извлечения меди от 97,7 до 97,0%, тогда как в пыли извлечение возрастает от 0,97 до 1,1% при постоянном содержании меди 15%. В условиях проведения автогенных плавок содержание меди в шлаке мало изменяется (0,74-0,76%), тогда как извлечение ее возрастает от 1,4 до 1,6% (рисунок 1). В связи с тем, что в составе шихты, включающей смесь концентратов жезкентский, зыряновский, ЖОФ, БерГОК содержание меди увеличивается на 6,92%, количество расходуемого дутья уменьшается. Содержание меди в штейнах возрастает от 45 до 55%, при этом расход кислорода изменяется от 6,9 до 11,6 л/ч. Извлечение меди в штейн уменьшается от 98,1 до 97,8%, в шлак – возрастает от 0,9 до 1,2% при постоянном ее содержании 1,0%, извлечение меди в пыль не изменяется и соответствует 1,0%, также как и ее содержание, достигающее 20% (рисунок 2).



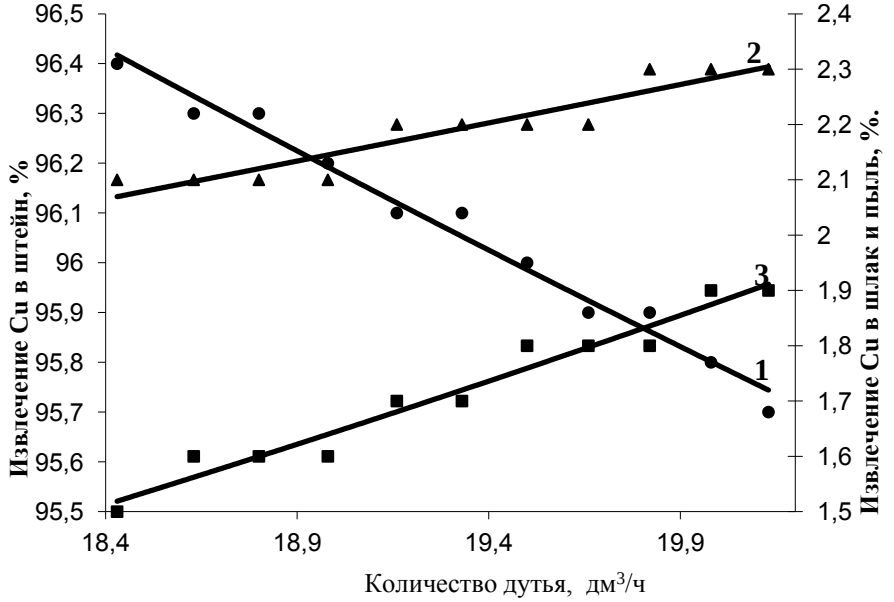
1 (●)– штейн; 2 (▲) – шлак; 3 (■) – пыль.
Рисунок 1 – Распределение меди по продуктам плавок смеси концентратов Акбастау, жезкентского, ЖОФ



1 (●)– штейн; 2 (▲) – шлак; 3 (■) – пыль.

Рисунок 2 – Распределение меди по продуктам плавок смеси концентратов жезкентского, зыряновского, ЖОФ, Березовского ГОКа

Автогенные плавки смеси концентратов ЖОФ, балхашского, Акбастау на богатые по меди штейны показали, что при повышении содержания меди в штейнах от 45 до 55%, извлечение меди падает от 96,4 до 95,7%, при этом расход кислородосодержащего дутья возрастает от 18,43 до 20,13 л/ч. Извлечение меди в шлак увеличивается от 2,1 до 2,3% при почти неизменном содержании ее в шлаке (0,4-0,5%), извлечение меди в пыль повышается от 1,5 до 1,9%, содержание меди в пыли не изменяется и соответствует величине 10% (рисунок 3).



1 (●)– штейн; 2 (▲) – шлак; 3 (■) – пыль.

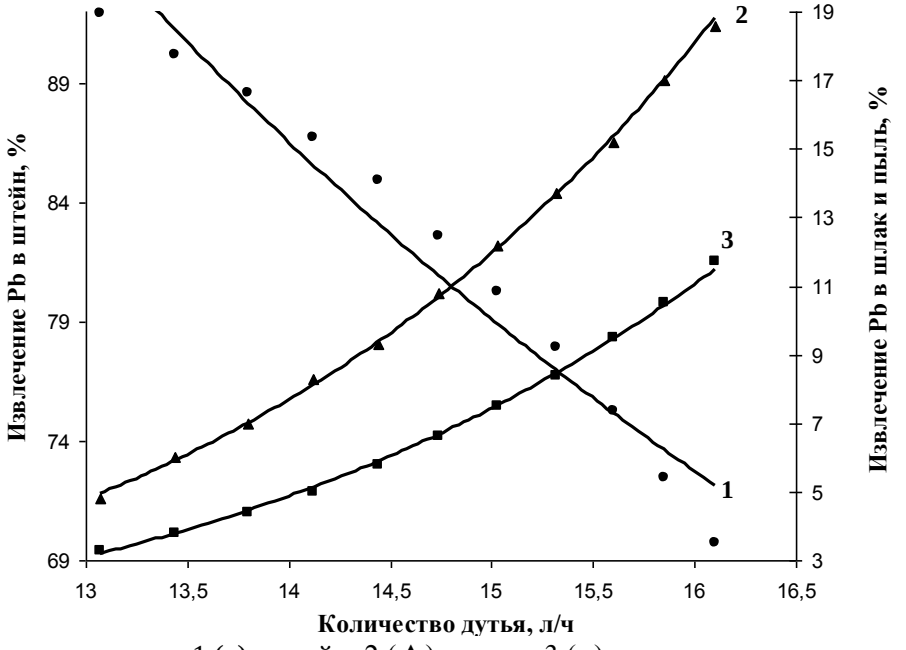
Рисунок 3 – Распределение меди по продуктам плавок смеси концентратов ЖОФ, балхашского, Акбастау

В целом, при работе на богатых по меди штейнах происходит снижение извлечения меди в основной продукт автогенной плавки в среднем на 0,3-0,7%, повышаются потери меди с пылями на 0,1-0,4%.

Поведение сульфида свинца в условиях автогенной плавки отличается многостадийной реакционной схемой. В окислительной плавке при переработке сбалансированных смесей концентратов при окислении PbS возможно образование $PbSO_4$, $PbO{\cdot}PbSO_4$, $2PbO{\cdot}PbSO_4$, $4PbO{\cdot}PbSO_4$, PbO, Pb. При таком количестве образующихся химических соединений и сложности состава частиц идентифицировать перечисленные продукты при их совместном присутствии сложно. Большое количество продуктов окисления PbS описывается схемами, включающими: реакции окисления PbS непосредственно кислородом до всех перечисленных продуктов; реакции взаимодействия сульфидной и оксидной фаз; реакции сульфатизации оксидной фазы серным ангидридом; реакции разложения сульфатов свинца.

Исследование распределения свинца в реальных оксидно-сульфидных системах, образующихся при переработке сбалансированных смесей концентратов, проведены по методике, описанной ранее, результаты приведены на рисунках 4-6.

Проведение плавок сбалансированных смесей концентратов, включающих Акбастау, жезкентский, ЖОФ, позволило установить, что с увеличением количества кислорода от 13,07 до 16,1 л/ч содержание свинца в штейне несколько уменьшается от 2,75 до 2,56%, извлечение в штейн падает значительно – от 91,9 до 69,7%. В шлаках содержание свинца возрастает от 0,17 до 0,53%, извлечение в шлаки увеличивается от 4,8 до 18,6%. Содержание свинца в пылях автогенных плавок повышается от 3,28 до 10,29, извлечение свинца в пыль – от 3,3 до 11,7%. Следует отметить, что процесс возгонки свинца и его соединений интенсифицируется с увеличением расхода кислородсодержащего дутья (рисунок 4).



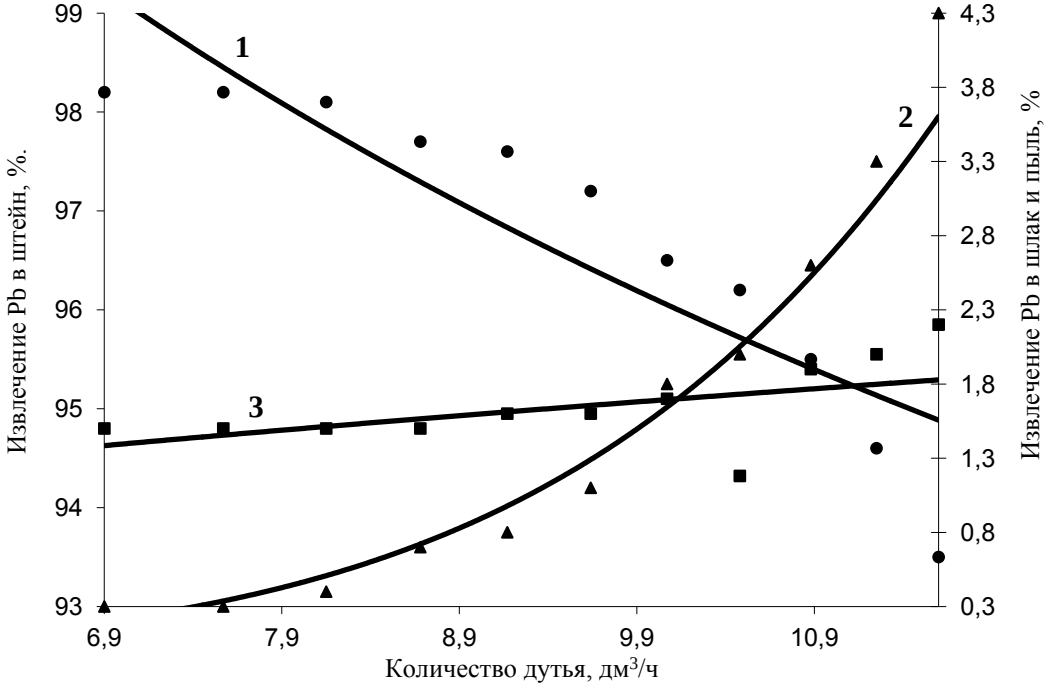
1 (●)– штейн; 2 (▲) – шлак; 3 (■) – пыль.

Рисунок 4 – Распределение свинца по продуктам плавок смеси концентратов Акбастау, жезкентского, ЖОФ

В результате плавок смеси концентратов жезкентского, зыряновского, ЖОФ, БерГОК установлено, что содержание свинца в штейнах возрастает от 2,77 до 3,23%, извлечение в штейн падает от 98,2 до 93,5%, при этом расход кислородсодержащего дутья увеличивается от 6,9 до 11,6 л/ч. Содержание свинца в шлаках плавки смесей этих концентратов повышается от 0,01 до 0,2%, извлечение свинца в шлаки изменяется от 0,3 до 4,3%. В пылях автогенных плавок содержание свинца возрастает от 1,91 до 2,74%, при этом извлечение в пыли увеличивается незначительно – от 1,5 до 2,2% (рисунок 5).

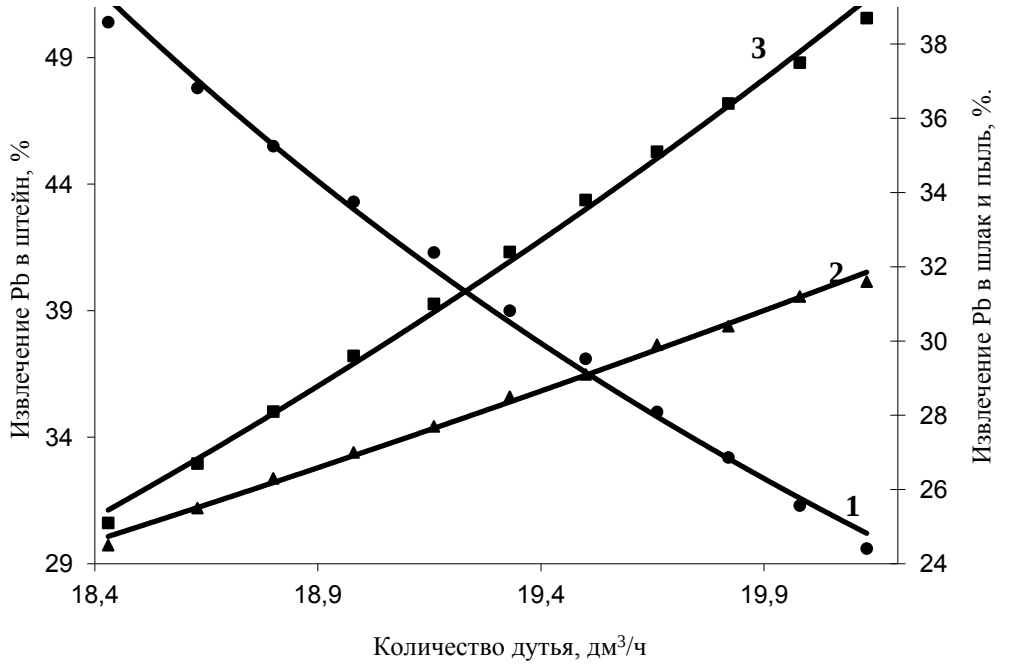
При плавках смеси концентратов ЖОФ, балхашский, Акбастау и увеличении подачи кислородсодержащего дутья от 18,43 до 20,13 л/ч происходит снижение содержания свинца в штейнах от 1,59 до 1,15%, извлечение свинца в штейны колеблется от 50,4 до 29,6%. В шлаках автогенных плавок смеси концентратов ЖОФ, Балхашский, Акбастау содержание свинца возрастает незначительно – от 0,31 до 0,38%, извлечение в шлак свинца изменяется от 24,5 до 31,6%. В пылях автогенных плавок при повышении расхода кислородсодержащего дутья и получении богатых по меди штейнов происходит увеличение содержания свинца от 11,06 до 13,42%, извлечение свинца в пыли при этом возрастает от 25,1 до 38,7% (рисунок 6).

Анализируя закономерности распределения свинца по продуктам плавки смесей концентратов, можно отметить, что при увеличении расхода дутья процесс возгонки свинца и его соединений интенсифицируется, извлечение свинца в пыли значительно возрастает; кроме того, идет накопление свинца в шлаках автогенных плавок за счет активного образования оксида свинца.



1 (●)– штейн; 2 (▲) – шлак; 3 (■) – пыль.

Рисунок 5 – Распределение свинца по продуктам плавок смеси концентратов жезкентского, зыряновского, ЖОФ, Березовского ГОКа



1 (•)– штейн; 2 (▲) – шлак; 3 (■) – пыль.

Рисунок 6 – Распределение меди по продуктам плавок смеси концентратов ЖОФ, балхашского, Акбастау

Таким образом, выполненные исследования свидетельствуют о том, что при работе на богатых по меди штейнах, где ее содержание растет, а также увеличивается расход дутья, извлечения меди несколько снижается. В этих же условиях извлечение свинца в штейн значительно уменьшается (в 1,5-2 раза); вместе с тем извлечение меди и свинца в шлак и пыли возрастает за счет процессов возгонки, что является важным практическим выводом для работы плавильного агрегата при плавке смеси концентратов Казахстана.

Литература

1 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Оспанов Е.А., Бекенов М.С., Камирдинов Г.Ш. Перспективы освоения бесфлюсой автогенной плавки смеси высококремнеземистых и железистых медных концентратов на Балхашском медеплавильном заводе // Цветные металлы. – 2010. – №4. – С. 63-65.

2 Дюдин Ю.К., Тарасов Г.С., Руднев Б.П. Комплексная переработка огарков и пиритных концентратов // Горный журнал. – 2010. – №2. – С. 49-50.

3 Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Толокнов Д.А. Осаждение магнетита при плавке медно-цинковых концентратов в печи Ванюкова // Цветная металлургия. – 2010. – №7. – С. 3-9.

4 Добрынин А.А., Малькова М.Ю., Парецкий В.М. Современное решение по металлургической переработке концентратов Удоканского месторождения медистых песчаников // Цветные металлы. – 2010. – №9. – С. 17-20.

Физико-химические закономерности распределения металлов при автогенных плавках медных концентратов

Состав конденсированных продуктов автогенной плавки смеси концентратов в значительной степени влияет на содержание меди в шлаке, температуру, механизм плавления шихты, степень окисленности системы. С увеличением содержания меди в штейнах шлаки при плавке получаются более богатыми, при этом возрастает как содержание растворенной меди, так и количество меди в виде включений штейна. Существенное влияние оказывает степень окисленности системы, которая характеризуется содержанием Fe_3O_4 как в шлаке, так и в штейне или парциальным давлением кислорода в газовой фазе. При насыщении расплава магнетитом содержание растворенной меди возрастает в 3-4 раза. Уменьшение содержания кремнезема в шлаке при постоянном содержании магнетита приводит к уменьшению содержания в шлаках растворенной меди. Однако влияние содержания магнетита в шлаке оказывается превалирующим при рассмотрении вопроса влияния компонентов конденсированных продуктов автогенной плавки на содержание металлов в шлаке [1].

Для выяснения влияния состава конденсированных продуктов автогенных бесфлюсовых плавок с использованием кислородсодержащего дутья была проведена серия экспериментов для концентратов, используемых на Балхашском медеплавильном заводе. В лабораторных плавках использованы концентраты Акбастау, ЖОФ, жезкентский, зыряновский. БерГОК в различных соотношениях. Составы шихт для автогенных плавок при различных соотношениях концентратов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав шихты автогенных плавок

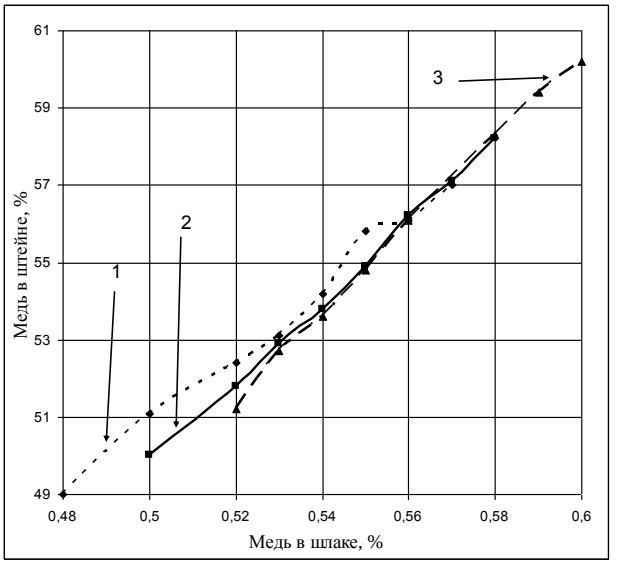
Смесь концентратов	Соотношение	Содержание, %						
		Cu	Fe	S	SiO_2	CaO	Zn	Pb
Акбастау, ЖОФ жезкентский	1:0,5:1	21,77	27,74	30,97	5,58	1,3	3,1	2,1
Жезкентский, зыряновский, ЖОФ, БерГОК	0,5:0,5:0,5:1	22,26	26,296	30,694	6,028	1,62	3,7	2,4
ЖОФ, балхашский, Акбастау	0,5:1,0:0,3	24,82	30,42	24,13	10,7	2,21	3,8	2,6

Первая серия экспериментов проведена для смеси концентратов Акбастау, ЖОФ, жезкентского в соотношении 1:0,5:1, смеси концентратов жезкентского, зырыновского, ЖОФ, БерГОК в соотношении 0,5:0,5:0,5:1, а также для шихты, включающей концентраты ЖОФ, балхашский, Акбастау в соотношении 0,5:1:0,3.

Температура всех плавок изменялась от 1250 до 1320 ^{0}C с интервалом 10 ^{0}C, расход кислорода при этом увеличивался от 17,5 до 19,4 л на одну плавку при навеске смеси концентратов 100 г. Следует отметить, что расплав продувался по достижении температуры плавки в течение 10-15 минут. Зависимости изменения содержания меди в шлаке и штейне приведены на рисунке 1, где отмечено, что с повышением содержания меди в штейне растет содержание меди в шлаке.

Продукты плавок анализировались с использованием термического анализа на приборе синхронного испытания ДТА-ДСК-ТГ-ДТГ – STA 449 F3 Jupiter,

совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C. Обработка данных производилась с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus и АЁOLOS 32. Нагрев проб осуществлялся в среде аргона со скоростью 10 ^{0}C/мин.



Смеси концентратов: 1 – Акбастау, ЖОФ, жезкентский; 2 – жезкентский, зырыновский, ЖОФ, БерГОК; 3 – ЖОФ, балхашский, Акбастау.

Рисунок 1 – Зависимость содержания меди в шлаке от содержания меди в штейне

На рисунке 2 приведены термические кривые одной из проб шлака, содержащего 1,13% меди, где проявились эндотермические эффекты с максимальным развитием при 955, 1046, 1104, 1290 ^{0}C. На кривой ДТГ зафиксированы минимумы при 164 и 1003 ^{0}C. Эндотермические эффекты обозначены на фоне снижения массы навески, что видно из хода кривой ТГ. Пики в области температур 850-1050 ^{0}C развиты на фоне минимума при 1003 ^{0}C на ДТГ. Их можно связать с процессами разложения. Из рисунка видно, что в области развития вышеназванных эффектов повышается выделение диоксида серы. Т.е. эти пики можно связать с разложением небольшого количества сульфатов. Одновременно, пик с экстремумом при 973 ^{0}C может отражать плавление геденбергита $FeO{\cdot}CaO{\cdot}2SiO_2$. При 1046 ^{0}C может плавиться $5FeO{\cdot}3CaO{\cdot}6SiO_2$, при 1104 ^{0}C – $3FeO{\cdot}CaO2{\cdot}SiO_2$. Окончательный этап плавления отражает эндотермический эффект с максимальным развитием при 1290 ^{0}C. Следует отметить, что в области развития этого эффекта также возрастает выделение диоксида серы, молекулярного и атомарного кислорода.

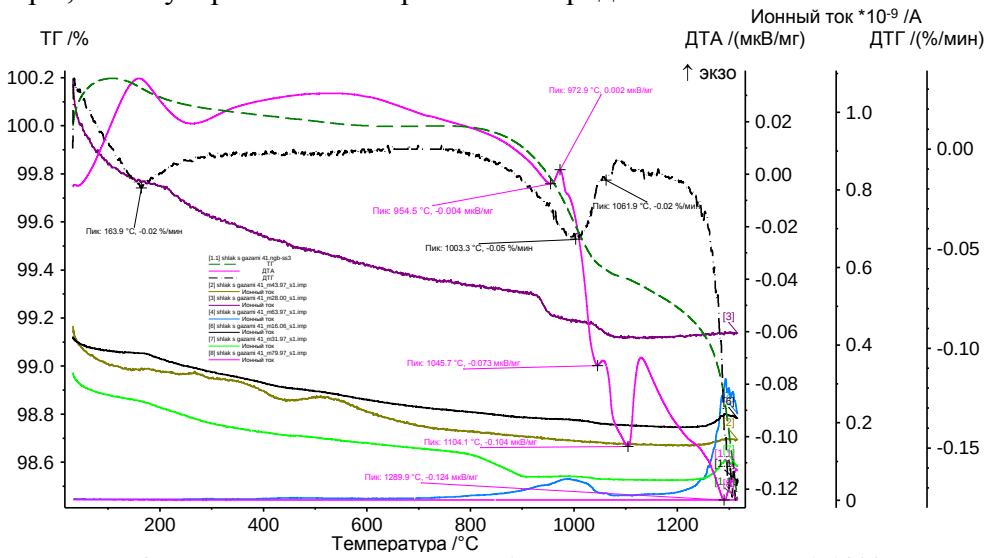
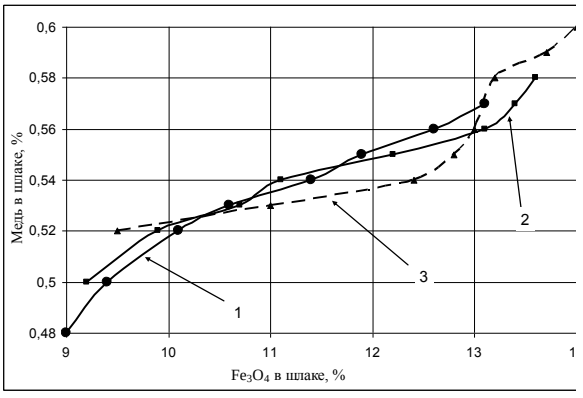


Рисунок 2 – Термические кривые пробы шлака, содержащего 1,13% меди

В реальных условиях автогенных бесфлюсовых плавок минимальное содержание растворенных в шлаках металлов обеспечивается условиями минимального образования магнетита, т.е. созданием благоприятных условий для его восстановления. Зависимость растворимости меди в шлаке от концентрации магнетита приведены для трех смесей концентратов на рисунке 3. На графике зависимости явно просматривается влияние содержания магнетита на содержание растворенной меди, которое возрастает с увеличением концентрации магнетита в шлаке.

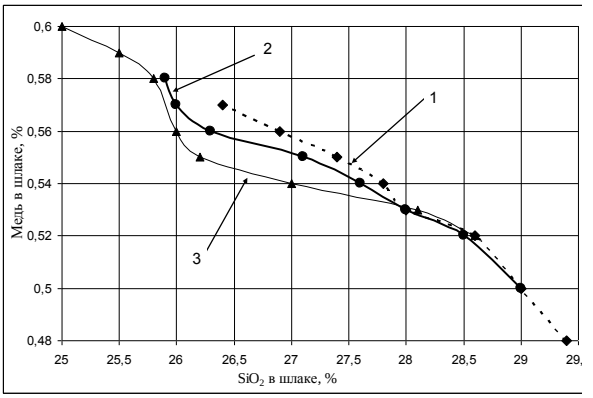
Следует отметить, что, несмотря на значительное увеличение содержания магнетита на 4-5% содержание меди в шлаке возрастает умеренно на 0,08-0,1%, что свидетельствует о том, что степень восстановления магнетита сульфидами, прежде всего FeS, достаточно высока, вследствие чего растворимость меди в шлаке не превышает допустимых норм.

Результаты изучения влияния кремнезема на содержание меди в шлаках проведено при плавках смесей концентратов, приведены на рисунке 4.



Смеси концентратов: 1 – Акбастау, ЖОФ, жезкентский; 2 – жезкентский, зыряновский, ЖОФ, БерГОК; 3 – ЖОФ, Балхашский, Акбастау.

Рисунок 3 – Зависимость содержания меди в шлаке от содержания магнетита в шлаке



Смеси концентратов: 1 – Акбастау, ЖОФ, жезкентский; 2 – жезкентский, зыряновский, ЖОФ, БерГОК; 3 – ЖОФ, Балхашский, Акбастау.

Рисунок 4 – Зависимость содержания меди в шлаке от содержания кремнезема в шлаке

Установлено, что с повышением содержания меди в шлаке содержание кремнезема в шлаке уменьшается, снижение кислотности шлака, видимо, не способствует образованию силиката железа $5(FeO)_2 \cdot SiO_2$ в должной степени, так как содержание магнетита в системе растет, а вместе с ним и содержание меди в шлаке.

В реальных условиях бесфлюсовой автогенной плавки с увеличением содержания кремнезема уменьшается содержание магнетита и в исследуемых системах основная роль принадлежит степени окисленности в процессе.

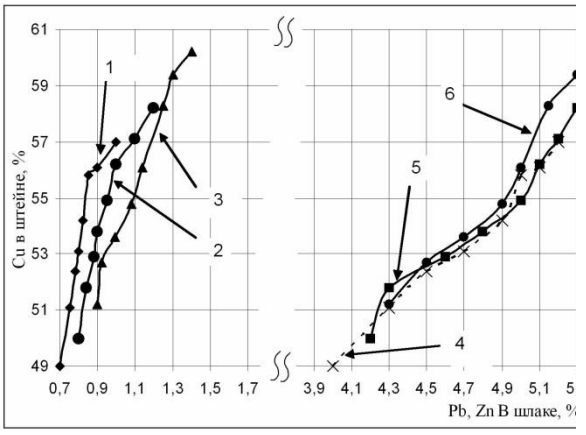
Изучение влияния состава конденсированных продуктов автогенной бесфлюсовой плавки позволило установить, что при повышении содержания меди в штейне увеличивается содержание в шлаке свинца и цинка (рисунок 5).

Проведение исследований зависимости изменения концентрации цинка и свинца от содержания в шлаках SiO_2 показало, что повышение кислотности снижает содержание растворенных в шлаках свинца и цинка (рисунок 6).

В условиях автогенных процессов вследствие протекания окислительных реакций в газовой фазе неизбежно высокое содержание SO_2. Наибольшее количество сернистого ангидрида образуется при окислении в системе металл-сера-кислород, когда в качестве металла выступают медь, железо, цинк. Так как минералы этих металлов являются составляющими медных сернистых концентратов, то их окисление определяет общую степень десульфуризации сульфидной шихты и приход тепла за счет экзотермических процессов.

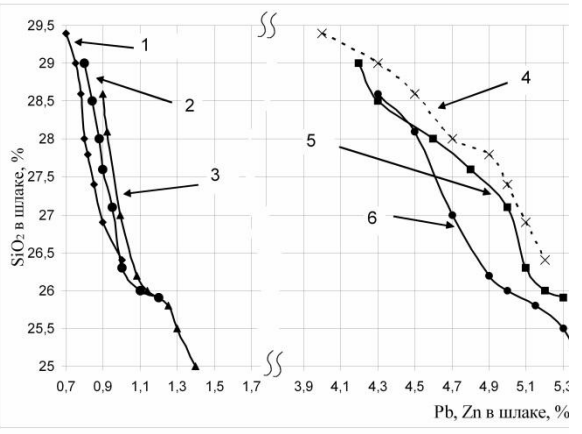
Изучение процессов распределения металлов между штейновой и шлаковой фазами позволило установить зависимость перехода меди, железа, цинка, свинца в шлак от концентрации сернистого газа [2].

Для исследований влияния состава газовой фазы использована установка, позволяющая фиксировать состав газовой фазы. Схема установки представлена на рисунке 7, где в качестве реакционного сосуда использовали алундовую трубу, в которой создавали нейтральную атмосферу аргоном. Определение количества SO_2 в газовой фазе основано на измерении электропроводности 3%-го раствора перекиси водорода, поглощающего окисленную серы при непрерывном пропускании анализируемого газа через раствор. Изменение электропроводности раствора связано с образованием серной кислоты.



Смеси концентратов: 1, 4 – Акбастау, ЖОФ, жезкентский; 2, 5 – жезкентский, зыряновский, ЖОФ, БерГОК; 3, 6 – ЖОФ, Балхашский, Акбастау. 1-3 – свинец; 4-6 –цинк.

Рисунок 5 – Зависимость содержания свинца, цинка в шлаке от содержания меди в штейне



Смеси концентратов: 1, 4 – Акбастау, ЖОФ, жезкентский; 2, 5 – жезкентский, зыряновский, ЖОФ, БерГОК; 3, 6 – ЖОФ, Балхашский, Акбастау. 1-3 – свинец; 4-6 – цинк.

Рисунок 6 – Зависимость изменения содержания свинца и цинка в шлаках от содержания кремнезема в шлаке

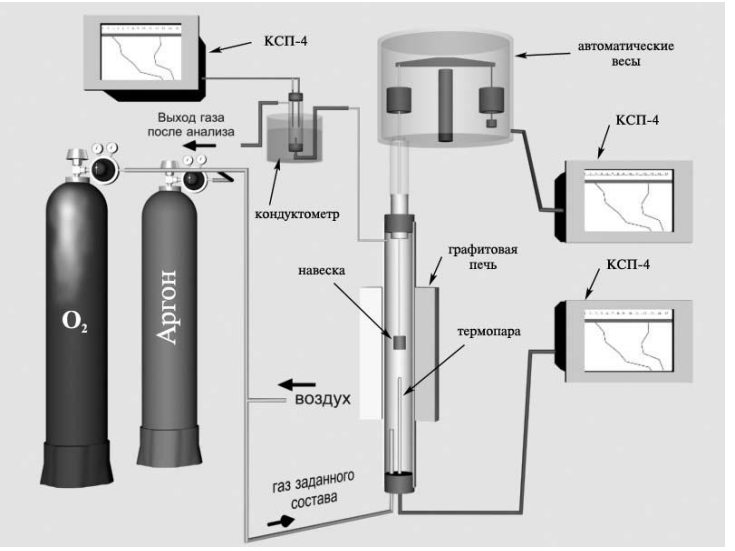
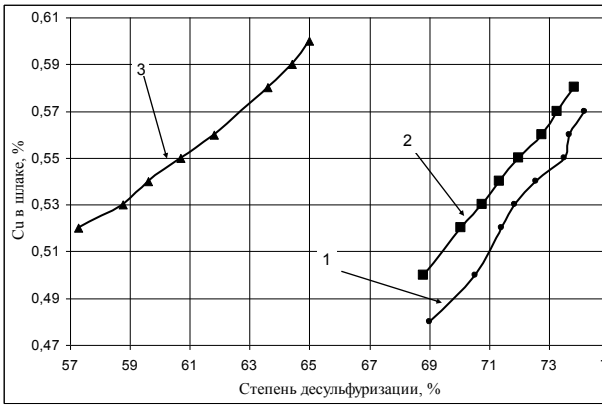


Рисунок 7 – Автоматизированный комплекс для исследования влияния состава газовой фазы на содержание металлов в шлаке

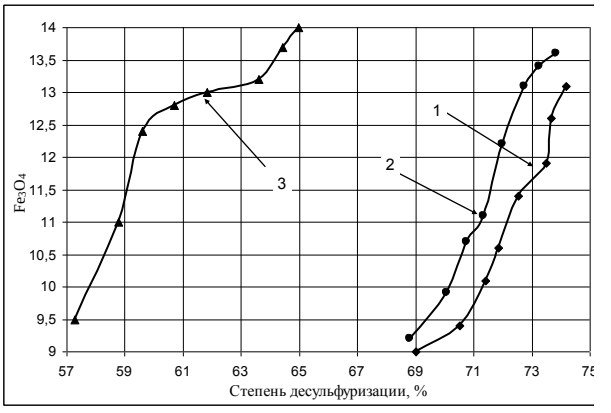
Для установления зависимостей изменения содержания металлов в шлаке были проведены эксперименты для смесей шихты медных концентратов, давление в системе атмосферное, расход дутья 500 мл/мин, в качестве которого использован воздух. Навеска шихты составляла 4 г. Влияние концентрации сернистого газа в газовой фазе изучалось в зависимости от состава шлака при изменении температуры плавки от 1250 до 1320 ^{0}С (рисунки 8, 9).

Как следует из представленных зависимостей, при увеличении степени десульфуризации при плавке шихты любого состава отмечается повышение содержания меди в шлаке и повышение магнетита.



Смеси конц-ов: 1 – Акбастау, ЖОФ, жезкентский (1:0,5:1); 2 – ЖОФ, БерГОК, жезкентский, зярыновский, (0,5:1:0,5:0,5); 3 – ЖОФ, балхашский, Акбастау (0,5:1:0,3).

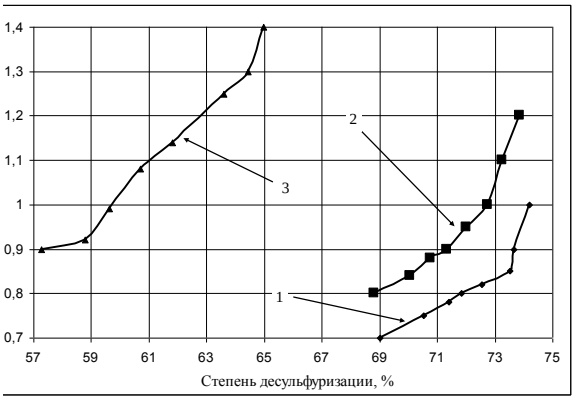
Рисунок 8 – Зависимость содержания меди в шлаке от степени десульфуризации



Смеси конц-ов: 1 – Акбастау, ЖОФ, жезкентский (1:0,5:1); 2 – ЖОФ, БерГОК, жезкентский, зярыновский, (0,5:1:0,5:0,5:); 3 – ЖОФ, балхашский, Акбастау (0,5:1:0,3).

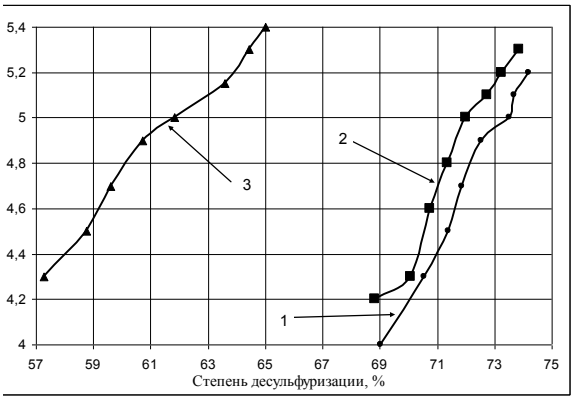
Рисунок 9 – Зависимость содержания магнетита в шлаке от степени десульфуризации

Результаты исследования зависимостей влияния степени десульфуризации на содержание цинка и свинца в шлаках автогенных плавок свидетельствуют о тенденции накопления этих металлов в шлаках (рисунки 10, 11).



Смеси конц-ов: 1 – Акбастау, ЖОФ, жезкентский (1:0,5:1); 2 – ЖОФ, БерГОК, жезкентский, зярыновский, (0,5:1:0,5:0,5:); 3 – ЖОФ, балхашский, Акбастау (0,5:1:0,3).

Рисунок 10 – Зависимость содержания свинца в шлаке от степени десульфуризации



Смеси конц-ов: 1 – Акбастау, ЖОФ, жезкентский (1:0,5:1); 2 – ЖОФ, БерГОК, жезкентский, зярыновский, (0,5:1:0,5:0,5:); 3 – ЖОФ, балхашский, Акбастау (0,5:1:0,3).

Рисунок 11 – Зависимость содержания цинка в шлаке от степени десульфуризации

Таким образом, с целью проведения более эффективных плавок необходимо создать условия, уменьшающие образование магнетита и способствующие ускорению его восстановления сульфидами, в частности, используя температуру, барботаж.

Литература

1 Кожахметов С.М. Исследования в области теории и технологии автогенных процессов. – Алматы: ИМиО РК, 2005. – 456 с.

2 Комков А.А., Камкин Р.И. Математическая модель поведения примесей в условиях восстановительной барботажной обработки медеплавильных шлаков // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2010. – №1. – С. 24-30.

Распределение цинка и железа в оксидно-сульфидных системах, образующихся при переработке сбалансированных смесей на основе медных концентратов Казахстана

Изучение распределения цинка по продуктам плавки сбалансированных смесей концентратов Казахстана позволило установить, что при плавках на богатые по меди штейны (45-55%) извлечение его в штейн при повышении расхода дутья на 2-5 л/ч на навеску смеси концентратов 100 г, снижается на 10-40%, в шлак и пыль возрастает на 10-40% и 1-8%, соответственно. Так, при плавке смеси концентратов Акбастау, жезкентского, ЖОФ в соотношении 28:28:44% показано, что извлечение цинка в штейн снижается от 73,2 до 33%, в шлак извлечение цинка возрастает от 25,2 до 63,5%, извлечение цинка в пыли увеличивается от 1,6 до 3,2%.

Определено, что извлечение железа при тех же условиях в оксидно-сульфидные продукты изменяется следующим образом: в штейн уменьшается на 10-35%, в шлак - увеличивается на 10-20%, извлечение железа в пыль почти не изменяется. Показано, что при плавках смеси концентратов ЖОФ, балхашского, Акбастау в соотношении 25:5:70% при повышении расхода дутья от 18,43 до 20,13 л/ч извлечение железа в штейн уменьшается от 25,6 до 15,1%; извлечение железа в шлак увеличивается от 72,8 до 83,3%; в пыль извлечение не меняется и равно 1,5%.

Введение. Переработка медных сульфидных концентратов предполагает вовлечение в производство разнообразного сырьевого материала, состав которого резко изменился в последние годы не в лучшую сторону, в концентратах увеличилось содержание кремния, цинка, свинца, мышьяка, уменьшилось содержание железа. При таком составе сырьевых ресурсов возрастает расход флюсов на плавку, ухудшается тепловой баланс автогенной плавки медных сульфидных концентратов. В связи с этим научные изыскания направлены на усовершенствование автогенных плавок для создания высокоэффективных технологий глубокой переработки металлургического сырья.

Сульфидное сырье с относительно невысоким содержанием меди и повышенным содержанием цинка и серы, плавят на штейн с содержанием 45-50% Cu. Для плавки шихты (концентрат, флюсы и оборотные материалы), содержащей 13-15% Cu, в печь вводят кислород в количестве 200-250 $м^3$, воздух – 20÷55 $м^3$ и природный газ – до 15-25 $м^3$ на 1 т концентрата. Наметилась общая тенденция к повышению содержания меди в штейне, реализуемая путем увеличения количества вводимого в печь кислорода и, соответственно, полноте окисления сульфида железа [1].

Предложен комплексный способ переработки медных сульфидных концентратов, включающий сушку концентрата и плавку в печи. При этом плавку ведут в цилиндрической реакционной камере печи при барботировании и вращении расплава кислородсодержащими струями в соотношении серы и кислорода как 1:(1-1,1). После плавки разделяют расплав на шлак и штейн в коллекторе. Технический результат заключается в создании непрерывного высокопроизводительного способа переработки медно-никелевых сульфидных концентратов с получением богатых штейнов и понижением содержания кобальта в шлаке [2].

Предложена технология пирометаллургической переработки смешанных оксидно-сульфидных концентратов Удоканского месторождения. Данная технология заключается в одностадийной плавке концентратов на белый матт, непрерывном конвертировании белого мата с последующим огневым и электролитическим

рафинированием черновой меди. Технология предлагает подбор нестандартного состава шлака, обеспечивающего минимальные потери меди [3].

С использование метода многомерного регрессионного анализа выявлена зависимость распределения меди и примесей между штейновой и шлаковой фазами от состава многокомпонентной шихты при шахтной плавке. Определены оптимальные интервалы содержания компонентов шихты. С использованием полученных уравнений регрессии $Y/Z_{(n=25-28)}=f(X_{1-8})$ предложен способ приготовления оптимальной шихты, позволяющий увеличить выход меди и снизить содержание примесей в штейне, повысить производительность пирометаллургического передела и качество черновой меди [4].

Рассмотрено состояние медеплавильной индустрии с точки зрения охраны окружающей среды и утилизации отходов. Показана перспективность автогенных процессов – взвешенной плавки и плавки в жидкой ванне. Подчеркнута необходимость расширения природоохранных мероприятий на пирометаллургических предприятиях [5].

Для моделирования поведения мышьяка и разработки базы данных использованы опубликованные данные по коэффициентам его активности в расплавленных меди, шлаке и штейне. Рассчитано распределение мышьяка между компонентами при плавке и конвертировании, проанализировано влияние на него таких факторов как составы штейна и шлака, парциальное давление SO_2, содержание мышьяка в концентрате и температура расплавов. Показаны условия перехода мышьяка в газовую фазу при периодическом и непрерывном конвертировании, а также преимущество первого в отношении удаления мышьяка в газовую фазу [6].

Разработана математическая модель поведения свинца, цинка и мышьяка при восстановительной переработке шлака в печи Ванюкова. Термодинамическая модель рассматривает влияние температуры, парциального давления кислорода, соотношения фаз на распределение между ними примесей. Показаны условия возгонки цинка и перехода мышьяка в донную фазу [7].

Исследования, проведенные на виртуальной модели объекта управления, показали, что применение системы поддержки принятия решений (СППР) для предварительного выбора управляющих воздействий позволяет повысить технико-экономические показатели технологического процесса, в частности сократить потери меди с отвальными шлаками на 0,01% и увеличить извлечение меди в штейн на 0,5-1% [8].

Создание комплексной технологии переработки медного сульфидного сырья Казахстана на основе автогенного процесса Ванюкова в условиях ухудшения состава исходных материалов и современных требований по охране окружающей среды требует детального изучения закономерностей распределения цветных металлов между продуктами [9, 10]

Как следует из анализа выполненных исследований по созданию комплексной технологии переработки медного сульфидного сырья в процессе Ванюкова, недостаточно полно изучены физико-химические закономерности распределения металлов в условиях автогенной плавки смесей некондиционных концентратов, не определены пути осуществления процессов плавок без флюсов, недостаточно изучено влияние физико-химических свойств конденсированных продуктов, температуры, степени окисления, состава конденсированных и газообразных продуктов, не

исследовано распределение меди, свинца, цинка, железа по продуктам плавки смесей концентратов.

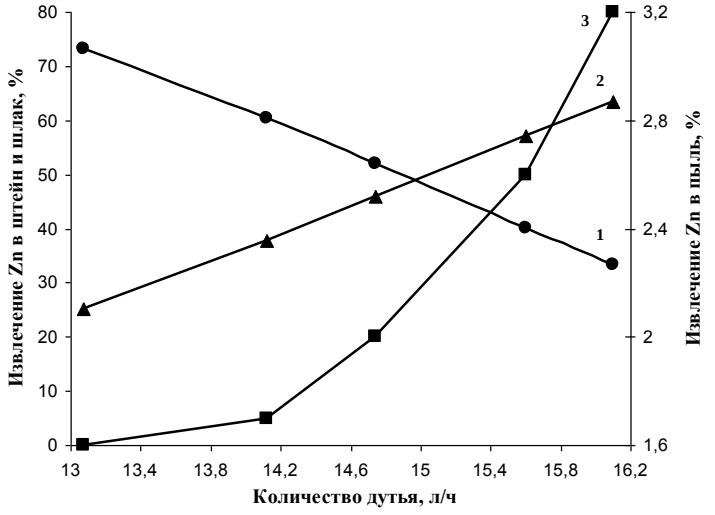
Экспериментальная часть. Лабораторные автогенные плавки сбалансированных смесей концентратов проводились в алундовых тиглях (навеска 100 г), шихта нагревалась до температуры 1300 ^{0}C и выдерживалась при этой температуре 30 минут, расплав продувался кислородом, расход дутья фиксировался, пробы полученных штейнов и шлаков анализировались с использованием химического, рентгенофазового, термического методов анализа.

Обсуждение результатов. *Поведение соединений цинка в условиях автогенной плавки*. Поведение цинка при плавке комплексных медных концентратов, как известно, определяется температурными зависимостями свободной энергии образования оксидов ипротеканием процесса окисления сульфида цинка в условиях окислительной плавки медных концентратов в жидкой ванне.

Переход сфалерита в оксид цинка с изменением типа решетки приводит к изменениям величины элементарной ячейки и обуславливает тот факт, что молярные объемы ZnS и ZnO существенно различаются. По мере повышения температуры процесса увеличивается влияние внутридиффузионного торможения. Для сульфида цинка обычные факторы дополняются влиянием возгонки ZnS. Как известно, окисление сульфида цинка с применением активированного комплекса можно представить в виде следующей совокупности стадий: хемосорбция кислорода на поверхности; разложение хемисорбированного комплекса; быстрое взаимодействие SO с кислородом.

В условиях бесфлюсовой автогенной плавки при значительном наличии в шихте цинка происходит окисление сфалерита и степень возгонки сульфида цинка невелика. Для изучения распределения цинка в реальных оксидно-сульфидных системах, образующихся при плавке смеси концентратов, проведена серия экспериментов, позволяющих выявить закономерности изменения извлечения в продукты плавки.

Как свидетельствуют выполненные исследования по распределению цинка при автогенной плавке сбалансированных смесей на основе концентратов Казахстана, основная часть металла при плавке переходит в штейн при условии, что количество кислородсодержащего дутья не превышает 16 л/ч на исследуемую навеску. Цинк распределяется по продуктам плавки в зависимости от израсходованного кислородсодержащего дутья. При плавке смеси концентратов Акбастау, жезкентского, ЖОФ в соотношении 28:28:44, содержащей, %: 21,56 Cu, 21,28 Fe, 27,50 S, 2,75 Zn, 1,40 Pb, 0,12 As, 12,75 SiO_2, 1,59 CaO и изменении количества кислорода на плавку от 13,07 до 16,10 л/ч содержание цинка в штейне уменьшается от 4,3 до 2,4%, а в шлаке увеличивается от 1,8 до 3,82. При этом содержание цинка в пылях возрастает от 3,09 до 5,49%. Соответственно извлечение цинка в штейн уменьшается от 73,2 до 33,3%, в шлак возрастает от 25,2 до 65,5%, в пыли повышается от 1,6 до 3,2% (рисунок 1).

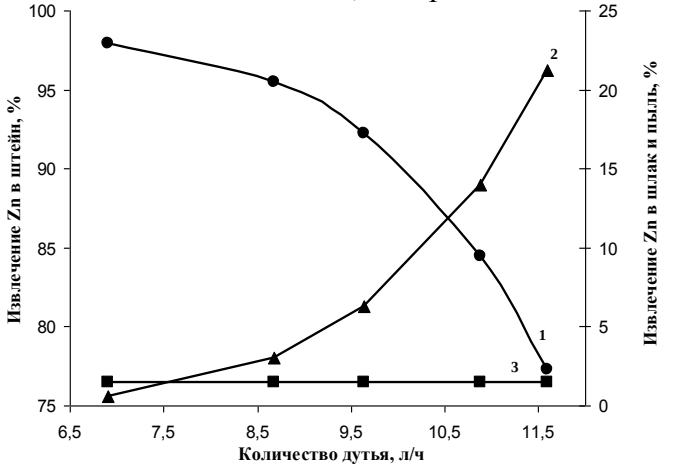


1 (●)– штейн; 2 (▲) – шлак; 3 (■) – пыль.

Рисунок 1 – Распределение цинка по продуктам плавок смеси концентратов Акбастау, жезкентского, ЖОФ

Плавка смеси концентратов жезкентского, зыряновского, ЖОФ, БерГОК в соотношении 35:2,5:60:2,5, содержащей, %: 28,48 Cu, 17,74 Fe, 25,69S, 1,96Zn, 1,75Pb, 0,16As, 12,65 SiO_2, 1,59 CaO и изменении количества кислорода на плавку от 6,9 до 11,6 л/ч показала, что содержание цинка в штейне снижается от 3,09 до 2,99%, в шлаке повышается от 0,06 до 1,14%, в пылях изменяется мало – от 2,13 до 2,11%. Извлечение цинка в штейн уменьшается от 97,9 до 77,3%, при этом извлечение цинка в шлак по мере повышения израсходованного количества дутья возрастает от 0,6 до 21,2%, извлечение цинка в пыль не изменяется и соответствует 1,5% (рисунок 2).

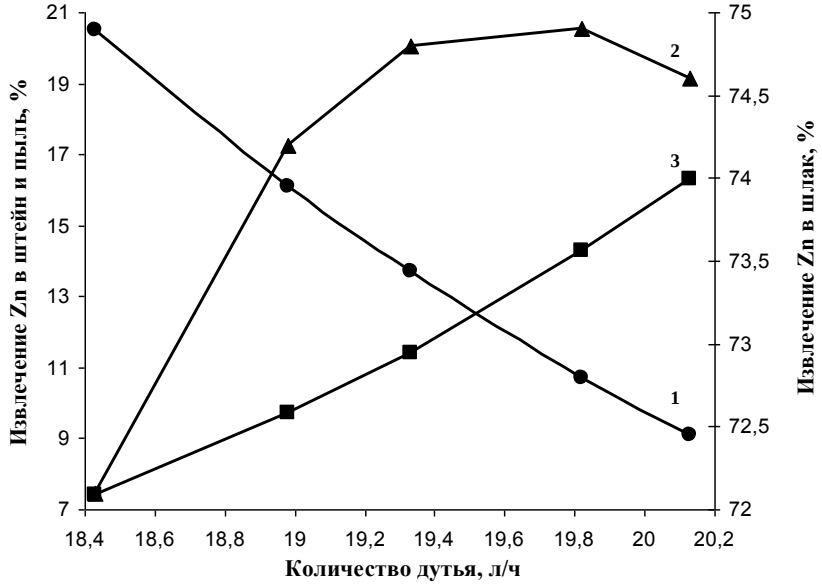
Совсем иные закономерности распределения цинка при плавке смеси концентратов ЖОФ, балхашского, Акбастау в соотношении 25:5:70, содержащей, %: 12,00 Cu, 24,57 Fe, 27,77S, 4,08Zn, 0,81Pb, 0,13As, 14,71SiO_2, 1,73CaO связаны с тем, что смесь бедна по меди (содержание 12%) и требуется значительное количество кислородсодержащего дутья для получения богатых по меди штейнов, содержащих ее 45% и более.



1 (●)– штейн; 2 (▲) – шлак; 3 (■) – пыль.

Рисунок 2 – Распределение цинка по продуктам плавок смеси концентратов жезкентского, зыряновского, ЖОФ, БерГОК

Соответственно, расход кислородсодержащего дутья превышает количество дутья при плавках смесей концентратов Акбастау, жезкентского, ЖОФ и жезкентского, зыряновского, ЖОФ, БерГОК, более богатых по меди (содержании меди в смесях 21,56 и 28,48%, соответственно). Значительное увеличение количества кислородсодержащего дутья влияет на распределение цинка по продуктам плавки, большая часть цинка переходит в шлак. При увеличении количества кислородсодержащего дутья от 18,43 до 20,13 л/ч содержание цинка в штейне уменьшается от 3,25 до 1,77%, в шлаке изменяется незначительно от 5,21 до 5,06%, в пылях возрастает от 16,3 до 29,49%. Извлечение цинка в штейн уменьшается от 20,5 до 9,1%, тогда как извлечение цинка в шлак несколько возрастает от 72,1 до 74,6%, извлечение цинка в пыли увеличивается от 7,4 до 16,3% (рисунок 3).



1 (●)– штейн; 2 (▲) – шлак; 3 (■) – пыль.

Рисунок 3 – Распределение цинка по продуктам плавок смеси концентратов ЖОФ, балхашского, Акбастау

Поведение железа при автогенной плавке. Железо в автогенной плавке является элементом переменной степени окисления. Поэтому в зависимости от содержания железа в шихте, температуры окисления и кислородного потенциала среды продукты окисления минералов железа могут иметь различный состав в соответствии со степенью окисления железа. Степень влияния содержания железа в природных минералах на скорость окисления минерала достоверно может быть оценена на начальном этапе окисления процессами, протекающими в кинетической области.

Сравнение влияния различных факторов на скорость окисления сернистого железа позволяет заключить, что окисление сернистого железа протекает в диффузионном режиме, определяемом в основном газовой диффузией. К различным факторам следует отнести незначительное изменение скорости от температуры, существенная зависимость скорости от таких факторов, как линейная скорость подачи кислородсодержащего дутья и концентрация кислорода в газовой фазе.

Сорбированный расплавом кислород первоначально образует метастабильные сульфидно-кислородные комплексы типа $(FeS)_mO_n$, которые неустойчивы и при

изменении термического состояния разлагаются с образованием оксида железа и сернистого газа, в отдельных случаях монооксида серы, существование которого экспериментально установлено при вымораживании газообразных продуктов окисления сульфидов. Метастабильные продукты окисления сульфида железа, такие как сульфидно-кислородный комплекс $(FeS)_mO_n$ и монооксид серы SO образуют более устойчивые формы – магнетит и сернистый газ SO_2.

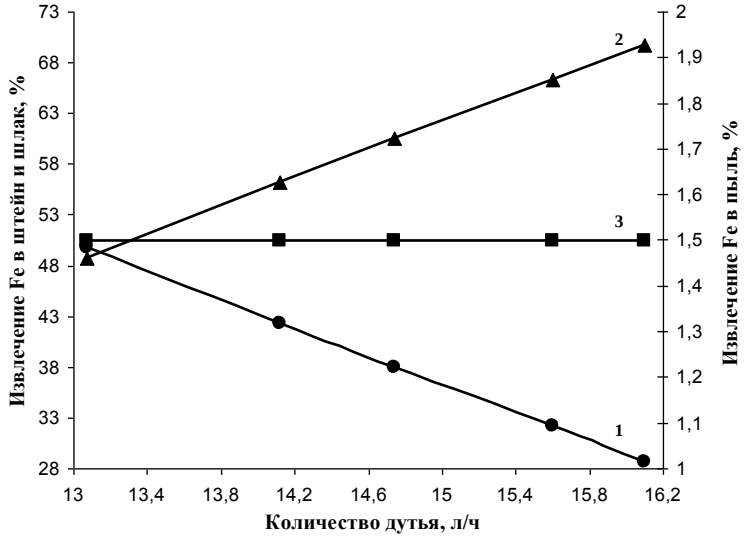
Исследование распределения железа в реальных оксидно-сульфидных системах проведено для смесей медных концентратов Казахстана в оптимальных соотношениях с изменением расхода кислородсодержащего дутья.

Проведение лабораторных плавок смесей концентратов позволило установить ряд закономерностей. Отмечается, что железо распределяется по продуктам плавки более или менее равномерно и разница в содержании железа в штейне, шлаке, пылях в среднем не превышает 5-6%. Значительное влияние на содержание железа в продуктах плавки оказывает количество израсходованного кислородсодержащего дутья. Так, при плавке смеси концентратов Акбастау, жезкентского, ЖОФ в соотношении 28:28:42 и изменении расхода дутья от 13,07 до 16,1 л/ч содержание железа в штейне уменьшается от 22,64 до 16,03%, в пылях от 22,85 до 20,42%. При этом содержание железа в шлаке возрастает от 26,09 до 32,51%, что объясняется интенсификацией процесса окисления сернистого железа с образованием оксида железа. Извлечение железа в штейн снижается от 49,8 до 28,7%, а в шлак значительно увеличивается – от 48,7 до 69,7%, извлечение железа в пыль не изменяется и остается равным 1,5% (рисунок 4).

Проведение плавок смеси концентратов жезкентского, зыряновского, ЖОФ, БерГОК в соотношении 35:2,5:60:2,5 показало, что при изменении количества дутья от 6,9 до 11,6 л/ч содержание железа в шлаке возрастает от 10,7 до 27,3, при этом в штейне содержание железа падает от 23,59 до 14,95%, в пылях уменьшается от 19,26 до 18,94%. Извлечение железа при таком изменении количества кислородсодержащего дутья в штейн уменьшается от 82,5 до 42,7%, в шлак извлечение железа увеличивается от 16,0 до 55,8%, при постоянном извлечении железа в пыли 1,5% (рисунок 5).

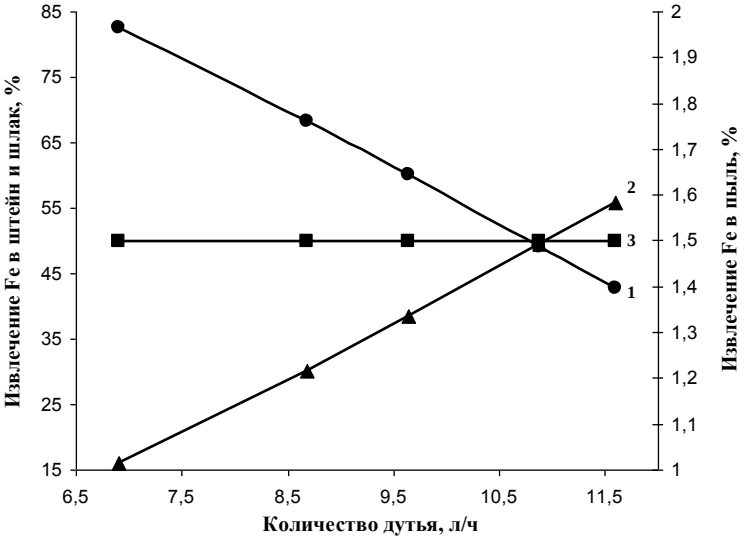
Железо в продуктах плавки смеси концентратов ЖОФ, балхашского, Акбастау в соотношении 25:5:70 распределяется следующим образом. При повышении расхода кислородсодержащего дутья от 18,43 до 20,13 л/ч содержание железа в штейне уменьшается от 24,49 до 17,75%, тогда как в шлаке оно несколько возрастает – от 31,8 до 34,21%, в пылях уменьшается от 20,55 до 16,35%. Извлечение железа в штейн снижается от 25,6 до 16,35%, в шлак возрастает от 72,8 до 83,3%, извлечение в пыли не изменяется и составляет 1,5% (рисунок 6).

Выводы. Выполненные исследования по изучению распределения цинка по продуктам плавки смесей концентратов свидетельствуют о том, что извлечение цинка в шлак и пыль в значительной степени зависит от количества кислородсодержащего дутья, чем больше расход дутья, тем извлечение цинка в шлак и пыли выше. Очевидно, что в условиях автогенных плавок смесей концентратов создаются такие условия, когда в зависимости от окислительного потенциала газовой фазы имеет место изменение соотношения скоростей одновременно протекающих процессов окисления, диссоциации и возгонки сульфида цинка. При этом образование значительного количества оксида цинка, основная масса которого переходит в шлак, свидетельствует о повышенном окислительном потенциале газовой фазы.



1 (•)– штейн; 2 (▲) – шлак; 3 (■) – пыль.

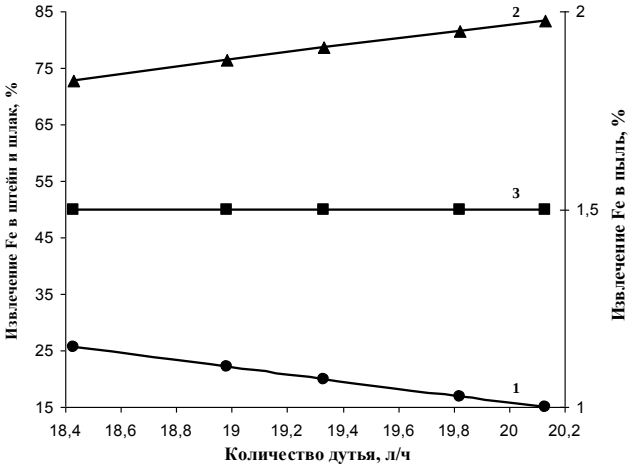
Рисунок 4 – Распределение железа по продуктам плавок смеси концентратов Акбастау, жезкентского, ЖОФ



1 (•)– штейн; 2 (▲) – шлак; 3 (■) – пыль.

Рисунок 5 – Распределение железа по продуктам плавок смеси концентратов жезкентского, зыряновского, ЖОФ, БерГОК

Следует отметить, что железо распределяется по всем продуктам автогенных бесфлюсовых плавок, повышение количества кислородсодержащего дутья влияет на снижение извлечения железа в штейн, при этом наблюдается значительное увеличение извлечения железа в шлаковый расплав, чем большее количества кислородсодержащего дутья израсходовано в процессе плавки, тем большего извлечения железа в шлак достигается.



1 (•)– штейн; 2 (▲) – шлак; 3 (■) – пыль.

Рисунок 6 – Распределение железа по продуктам плавок смеси концентратов ЖОФ, балхашского, Акбастау

Особо можно отметить влияние содержания железа на формирование шлака и переокисление шлакового расплава, что способствует повышению растворимости меди в шлаках. Вследствие этого при выборе состава сбалансированной шихты на основе концентратов Казахстана необходимо подбирать концентраты таким образом, чтобы среднее содержание железа в шихте было оптимальным в интервале 25-27%.

Литература

1 Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Толокнов Д.А. Осаждение магнетита при плавке медно-цинковых концентратов в печи Ванюкова // Цветная металлургия. – 2010. – №7. – С. 3-9.

2 Пат. 2500544 РФ. Способ переработки сульфидных медно-никелевых концентратов / Теляков Н.М., Салтыкова С.Н., Теляков А.Н., Гузенков О.И., Мирвалиев С.А.; опубл. 27.09.10.

13 Добрынин А.А., Малькова М.Ю., Парецкий В.М. Современное решение по металлургической переработке концентратов Удоканского месторождения медистых песчаников // Цветные металлы. – 2010. – №9. – С. 17-20.

4 Мальцев Г.И., Радионов Б.К., Вершинин С.В. Влияние состава шихты на содержание в штейне меди и примесей // Цветная металлургия. – 2010. – №10. – С. 33-38.

5 Chen Shu-ping, Wu Zeng-ling, Lan Bi-bo, Guo Qi-zhang. Технологические направления в пирометаллургии меди // Copper. Eng. – 2010. – №4. – С. 44-49.

6 ChenChunlin, ZhangLing, JahanshahiSharif. Термодинамическое моделирование поведения мышьяка при плавке медных концентратов // Met. andMater. Trans. – 2010. – 41, №6. – С. 1175-1185.

7 Комков А., Камкин Р. Восстановительная переработка медеплавильного шлака: термодинамический анализ поведения примесей // J. Miner., MetalsandMater. Soc. – 2011. – 63, №1. – С. 73-76.

8 Горенский Б., Лапина Л.А. Применение СППР для исследования и управления процессом плавки в печи Ванюкова // Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности: тр. 9 Междунар. конф. – СПб., 2010. – С. 110-112.

9 Кожахметов С.М., Соколовская Л.В., Квятковская М.Н., Семенова А.С., Иманбакиев В.Г. Закономерности изменения содержания металлов в шлаке автогенной бесфлюсовой плавки смеси медных концентратов // Комплексное использование минерального сырья. – 2010. – №6. – С. 24-33.

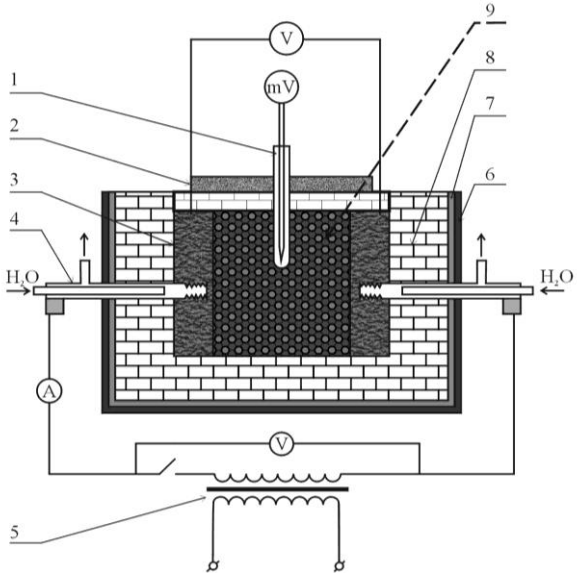
10 Квятковский С.А., Кожахметов С.М., Соколовская Л.В., Шамгунов А.С., Семенова А.С. Переработка шлаков медного производства // Инновационные разработки и совершенствование технологий в горно-металлургическом производстве: мат. V Межд. конф. – Усть-Каменогорск, 2009. – Т.II. – С. 110-119.

Технология переработки шлаков медеплавильного производства в печи с коксовым фильтром

Особенностью автогенных процессов плавки сульфидного медного сырья является высокая производительность с непрерывным выпуском большого количества продуктов плавки в единицу времени. В связи с этим необходима разработка высокоэффективного способа обеднения жидких шлаков с достаточной степенью извлечения металлов.

Таким требованиям, по-видимому, может отвечать способ переработки шлаков с применением коксового фильтра [1, 2]. Сущность способа заключается в фильтрации жидкого шлака через разогретый слой кокса. При этом за короткое время достигается глубокое восстановление цветных металлов и железа из шлакового расплава. Для поддержания высоких скоростей прохождения восстановительных процессов осуществляется подогрев кокса с помощью электрической энергии. Причем выделение тепла происходит непосредственно в зоне эндотермических восстановительных реакций. Применение коксового фильтра обеспечивает хороший контакт между шлаком и коксом, высокую скорость массообмена и теплообмена и, в конечном счете, высокую производительность, сочетающуюся с глубоким обеднением шлаков по ценным металлам. Последнее позволяет успешно стыковать автогенную плавку с восстановлением жидких шлаков, выходящих непосредственно из плавильного агрегата. В этом случае не будет нарушаться ритмичность общего процесса, поскольку обеднение на коксовом фильтре технологически и конструктивно позволяет проводить восстановление шлаков непрерывно.

Изучение процесса восстановления промышленных шлаков процесса Ванюкова (ПВ) на Балхашском медеплавильном заводе (БМЗ) было проведено в лабораторной печи с коксовым фильтром (рисунок).



1 – термопара; 2 – крышка; 3 – графитовый блок; 4 –токоподвод; 5 – трансформатор; 6 – кожух; 7 –электроизоляция; 8 – теплоизоляция; 9 – кокс.

Лабораторная печь с коксовым фильтром

Для этого шлаки предварительно расплавляли в силитовой печи и затем заливали в печь с коксовым фильтром. Температура коксовой насадки составляла 1600 ^{0}C. Температуру замеряли вольфрам-рениевой термопарой.

Время выдержки шлака в печи с коксовым фильтром варьировалось от 10 с до 2 мин. Температура в печи с коксовым фильтром регулировалась изменением напряжения, подаваемого к электродам. При достижении рабочей температуры в печи с коксовым фильтром напряжение на электродах изменялась в пределах 30-40 В, а сила тока составляла 700-800 А. Размер рабочей зоны печи – 100Ч100Ч100 мм. Сечение графитовых электродов 100Ч100 мм. Удельный расход электроэнергии составлял от 50 до 200 кВт·ч на тонну переработанного жидкого шлака. Удельное сопротивление коксовой насадки при рабочей температуре около 1450 ^{0}C как со шлаком, так и без него составляло около 0,02 Ом·м. Продукты восстановления (обедненный шлак, металлизированная фаза) подвергались химическому, минералогическому и рентгенофазовому анализам.

Для изучения процессов обеднения были выбраны шлак из перетока между печью и шлаковым электромиксером печи Ванюкова, содержащий повышенное количество меди и отвальный шлак печи Ванюкова, химические составы которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав шлаков

Вид шлака	$Cu_{общ.}$	$Cu_{сульф.}$	$Cu_{окисл.}$	Fe	Zn	Pb	SiO_2	CaO
Переточный ПВ	3,6	3,3	0,28	33,8	6,5	1,0	25,7	3,2
Отвальный ПВ	0,7	0,46	0,25	30,1	7,3	1,2	29,5	6,0

Химические составы шлаков, прошедших обработку в печи с коксовым фильтром, и металлизированной фазы приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Химический анализ продуктов плавки

Продукты восстановления	SiO_2	CaO	S	Pb	Cu	Fe	Zn
Обедненный переточный шлак ПВ	28,4	7,4	1,2	03	0,3	32,5	0,7
Металлизированная фаза переточного шлака ПВ	–	–	–	1,5	1,8	73,2	0,5
Обедненный отвальный шлак ПВ	29,0	9,7	0,84	0,5	0,2	19,8	0,9
Металлизированная фаза отвального шлака ПВ	–	–	0,37	0,4	1,4	61,3	0,4

Минералогический анализ проб восстановленных шлаков показал, что их структура и состав не претерпели значительных изменений. Отмечено некоторое снижение содержания растворенных оксидных и сульфидных форм цветных металлов, что объясняется восстановлением в первом случае и отстаиванием во втором. Кроме того, наблюдается уменьшение содержания свинца и цинка в продуктах восстановительной плавки за счет их возгонки.

В металлизированной фазе, основой которой является железо, концентрируется значительное количество сульфидов, в основном меди, железа и цинка.

При проведении экспериментов в печи с коксовым фильтром определялись ее электрические характеристики и температурный режим процесса обеднения. Для выбора основных электрических параметров электропечи с коксовым фильтром важное значение имеет величина удельного сопротивления коксового слоя в рабочем диапазоне температур. Удельное сопротивление кускового кокса определялось в печи с коксовым фильтром без заливки шлака. Определение удельного сопротивления кокса осуществлялось методом снятия вольт-амперных характеристик и расчета по формуле $\rho=(R\cdot S)/\lambda$, где S – сечение электрода; λ – расстояние между электродами; R – электрическое сопротивление слоя кокса (определялось по величине силы тока и напряжения при заданной температуре). При температуре до 1000 ^{0}C электрическое сопротивление нестабильно и зависит от условий контакта между кусками кокса. При нагреве коксовой насадки её удельное сопротивление постепенно снижается и при температуре более 1200 ^{0}C достигает 0,02 Ом·м и при дальнейшем нагреве кокса меняется незначительно при температуре до 1400 ^{0}C и более. Как уже было сказано выше, наличие шлака в печи практически не влияет на удельное сопротивление коксовой насадки и общее сопротивление печи с коксовым фильтром.

Таким образом, для шлаков, использованных в экспериментах, оптимальный температурный диапазон процесса восстановления на коксовом фильтре находится в пределах 1450-1600 ^{0}C. При этом нижний температурный предел связан с уменьшением скорости процессов восстановления оксидов и расслаивания образующихся фаз, верхний – ограничен возможностями применяемой хромомагнезитовой футеровки.

Удельное сопротивление коксовой насадки уменьшается при ее нагреве до 1400 ^{0}C. Выше этой температуры значение удельного сопротивления составляет 0,02 Ом·м и с дальнейшим ростом температуры меняется незначительно. Для поддержания минимальной температуры коксовой насадки (1450 ^{0}C) в процессе восстановления шлаков необходимо поддерживать удельный расход электроэнергии не менее 0,2 кВт·ч на кг перерабатываемого шлака (200 кВт·ч на тонну шлака). При меньшем расходе электроэнергии тепловыделение за счет прохождения электрического тока не успевает компенсировать потери тепла из-за эндотермических восстановительных реакций и необходимости некоторого перегрева шлака. По результатам проведенных работ можно сделать следующие выводы.

Установлено, что в промышленных шлаках сложного состава, характерных для плавки Ванюкова, цветные металлы (медь, свинец, цинк) примерно на 80-90% находятся в отдельной фазе штейновых включений в сульфидной форме и являются, по сути, механическими включениями.

Определено, что данная сульфидная фаза может быть отделена от оксидной шлаковой основы только при высокой температуре – более 1400 ^{o}C, не достижимой на существующем промышленном оборудовании.

Установлено, что при восстановительной обработке шлака с образованием металлизированной фазы как сульфидная, так и оксидная формы цветных металлов после восстановления могут быть удалены в металлизированную фазу.

Основными факторами, влияющими на интенсификацию углетермического восстановления оксидов металлов, в том числе из шлаковых расплавов, являются, прежде всего температура углеродных (коксовых) частиц, принудительное перемешивание, а также изоляция системы от атмосферного кислорода.

Удовлетворительная степень извлечения цветных металлов из шлака достигается только в том случае, когда восстанавливается часть оксида железа, образуя сплав, который является извлекающей фазой для сульфидных форм Cu, Zn, Pb и металлической меди.

Наиболее трудноудаляемой из шлака частью цветных металлов является их сульфидная форма. Поэтому её содержание должно быть в шлаках минимальным, что может быть достигнуто повышением степени окисленности шлаков при плавке и условиями, способствующими уменьшению содержания штейновых капель в самом плавильном агрегате (температура расплава, продувка инертным газом, оптимальный состав шлака и др.).

Удельное сопротивление коксовой насадки при рабочей температуре 1450 °С и более составляет около 0,02 Ом·м. При дальнейшем повышении температуры удельное сопротивление коксовой насадки меняется незначительно. Наличие шлака в печи при температурах выше 1450 °С также практически не влияет на удельное сопротивление кокса.

Для поддержания рабочей температуры коксовой насадки (1450-1600 °С) во время восстановления шлака удельный расход электроэнергии должен быть не менее 200 кВт·ч на тонну перерабатываемого шлака.

Литература

1. А.с. СССР. 1463782. Способ переработки шлаков медного производства. / С.А. Квятковский, А.Н. Квятковский, А.В. Павлов, А.Ф. Курочкин, М.И. Онаев; опубл. 07.03.1989, Бюл. №9. – 3 с.

2. Предварительный патент №13679. РК. Способ извлечения металлов из жидких шлаков. / С.А. Квятковский, В.А. Спицын, В.М. Бобров, Ю.В. Комендантский; опубл. 14.11.2003, Бюл. №11. – 3 с.

Пути сокращения выхода отвальных шлаков и получения богатых по меди штейнов при автогенной плавке медьсодержащего сырья на Балхашском медеплавильном заводе

В настоящее время автогенные процессы являются основным направлением совершенствования производства тяжелых цветных металлов, улучшают комплексность использования сырья и охрану окружающей среды. Поэтому сегодня в мире уделяется большое внимание усовершенствованию и развитию этих процессов плавки сульфидного сырья.

Среди автогенных процессов плавки сульфидного сырья в жидкой ванне штейно-шлакового расплава процесс Ванюкова (ПВ) отмечается высокими технологическими параметрами. Процесс и агрегат ПВ представляют собой новую технологию и конструкцию печи для высокоэффективной плавки, протекающей автогенно, за счет использования теплотворной способности компонентов шихты.

Теоретические основы плавки сульфидного сырья в жидкой ванне разработаны в Московском институте стали и сплавов на кафедре металлургии тяжелых и цветных металлов под руководством профессора А.В. Ванюкова. Полупромышленные испытания и промышленное освоение процесса осуществлялось на Балхашском и Норильском ГМК и Рязанском заводе РОЭМЗ института Гинцветмет при его непосредственном руководстве. Процесс был предложен А.В. Ванюковым в 1949 г. и в течение многих лет изучался и совершенствовался. С 1988 г. процесс плавки в жидкой ванне получил название «Процесс Ванюкова», печь для его осуществления «Печь Ванюкова» с аббревиатурой «ПВ».

В настоящее время в России, Казахстане и Китае промышленно эксплуатируются несколько агрегатов ПВ различного назначения.

Полупромышленные испытания ПВ впервые были проведены на БГМК в 1974 г. В проведении испытаний принимали участие сотрудники Московского института стали и сплавов, Института металлургии и обогащения АН КазССР, Минцветмета КазССР. В процессе испытаний ПВ, проведенных с 1974 по 1979 гг., были разработаны основные элементы конструкции печи и получены основные технологические характеристики плавки и выданы исходные данные институту «Гипроцветмет» для проектирования промышленных агрегатов.

Промышленное освоение процесса плавки высокожелезистых медных концентратов в жидкой ванне расплава – процесса Ванюкова (ПВ) в Казахстане было начато на Балхашском медеплавильном заводе в 1985-1987 гг., когда были введены в промышленную эксплуатацию комплексы ПВ-1 и ПВ-2 с участием ученых МИСиС, ИМиО и Гинцветмета. В настоящее время медеплавильный завод ПО «Балхашцветмет» полностью перевел технологию переработки медной шихты на процесс Ванюкова, что обеспечило значительное увеличение производства черновой меди из низкосортного и бедного по меди сырья.

Успешной эксплуатации промышленных комплексов ПВ на Балхашском медеплавильном заводе в течение последних 25 лет, наряду с высокой технологической эффективностью процесса, способствовала постоянная работа ИТР завода и ученых МИСиС и ИМиО по совершенствованию технологии и конструкции плавильных агрегатов ПВ [1-5].

Одним из направлений усовершенствования технологии автогенной плавки были работы по сокращению объема подаваемых флюсов и снижению объема отвальных шлаков на единицу выпускаемой меди. Уменьшение доли балхашских медных концентратов и увеличение количества медно-цинковых концентратов Восточного Казахстана в шихте привели к снижению содержания меди в перерабатываемом сырье и создали ряд технологических проблем, в том числе увеличение выхода шлаков на единицу продукции, решение которых стало возможным благодаря выполнению большого объема технологических разработок и их внедрению в практику БМЗ. Усредненные составы концентратов, перерабатываемых в настоящее время на БМЗ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Усредненный химический состав концентратов БМЗ

Наименование сырья	Содержание, %						
	Cu	S	SiO_2	CaO	Fe	Zn	Pb
Жезкентский	18,13	36,32	1,84	1,4	33,35	3,1	2,48
Зыряновский	25,00	32,96	1,10	0,6	23,53	7,0	2,60
ЖОФ	35,67	12,89	21,2	3,5	25,6	1,1	4,00
ВКМХК	14,28	33,58	2,50	0,9	24,0	7,5	2,70
Акбастау	18,47	34,65	1,50	0,1	23,2	2,5	2,00
СОФ	29,92	11,95	31,66	1,4	8,0	4,8	2,20
БерГОК	16,25	35,65	3,0	1,3	24,5	2,5	3,80
БелГОК	16,16	35,01	2,5	1,3	33,1	4,7	3,00
Балхашский	21,30	26,60	8,2	2,2	35,0	2,7	2,60
КОФ	4,50	36,30	8,0	0,1	23,20	7,7	0,47

Существующая технология переработки богатых по меди концентратов − электроплавка на Жезказганском медеплавильном заводе не решает проблемы комплексности использования сырья с удовлетворительным извлечением полезных компонентов кроме меди и благородных металлов.

В таблицах 2, 3 приведены составы жезказганского и восточно-казахстанского концентратов и их оптимальной смеси с точки зрения снижения объема выхода шлака.

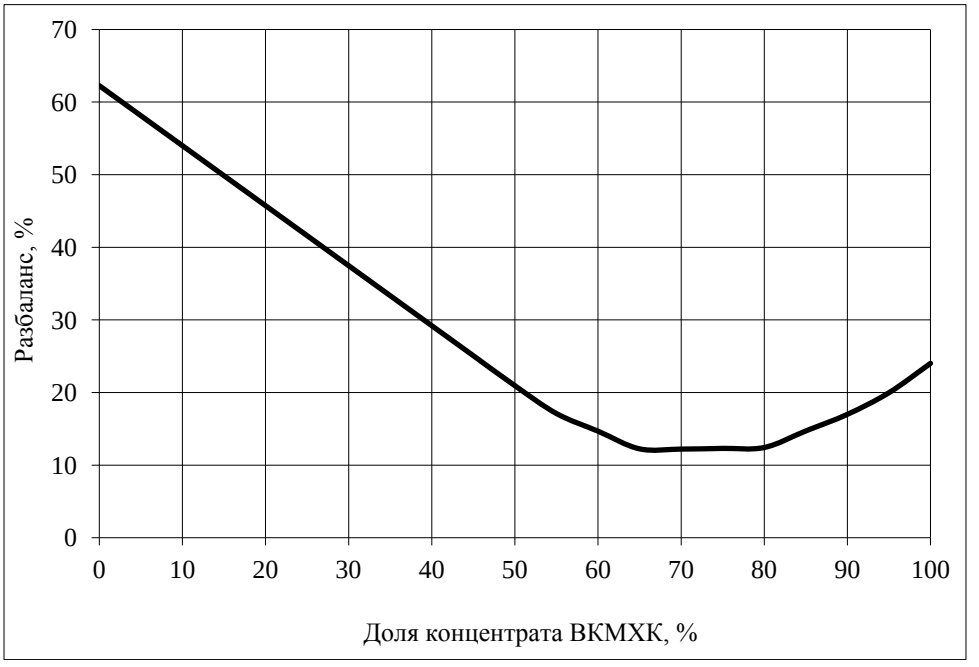
Таблица 2 – Химический состав типичных используемых медных концентратов

Название	Cu, %	Fe, %	S, %	SiO_2, %	CaO, %	Pb, %	Zn, %
Жезказган	37,50	6,65	14,50	24,20	0,60	1,47	1,20
ВКМХК	15,61	24,23	39,79	7,20	0,19	2,00	2,00

Таблица 3 – Химический состав смеси концентратов при соотношении 33,15% жезказганского и 66,85% концентрата ВКМХК в сравнении с требуемым составом шихты

	Cu, %	Fe, %	S, %	SiO_2, %	CaO, %	Pb, %	Zn, %
Состав смеси	23,21	18,12	31,0	13,11	0,33	1,82	1,72
Требуемый состав	25	23	31	15	2	2	2
Разбаланс	2,14	4,60	0,40	2,16	1,67	0,18	0,27

На основании приведенных результатов расчетов удовлетворительным следует считать состав шихты из двух типов концентратов без добавления флюсов с соотношением 70% (жезказганского концентрата) к 30% (восточно-казахстанских концентратов), как наиболее полно удовлетворяющий требованиям по содержанию основных компонентов (рисунок). Таким образом, шихта, составленная из этих разных типов концентратов, практически не требует добавления каких-либо флюсов и может позволить получать богатые штейны и шлаки удовлетворительного состава, которые обеспечат достаточно полное разделение штейна и шлака и удовлетворительное извлечение меди и благородных металлов в штейн. В настоящее время доля жезказганских концентратов в шихте практически приблизилась к 25 %, что позволило в два раза снизить объем флюсов в шихте – с 10 до 5% и соответственно уменьшить выход отвального шлака на 20%.



Суммарный разбаланс (сумма отклонений от требуемого состава по абсолютной величине) при шихтовании жезказганского концентрата и ВКМХК

Другим важным направлением работы является получение более богатых штейнов. Работа печей ПВ на более богатые штейны позволит снизить нагрузку на конвертерный передел. Для осуществления перехода работы печей ПВ на более богатый штейн необходимо было проведение корректировки технологии плавки и состава шихты. Основным условием получения богатых по содержанию меди штейнов является увеличение удельного расхода кислорода на тонну шихты. При этом необходимо при сохранении проплава увеличивать расход кислорода на плавку, либо при постоянном расходе кислорода несколько снижать проплав. В таблице 4 приведены основные технологические показатели при работе печи ПВ на штейны различного состава без изменения количества кислорода, подаваемого на плавку.

Таблица 4 – Расчетные технологические показатели работы печи ПВ при постоянном расходе кислорода на технологию 1700 м^3/ч, содержании в «сухой шихте» 14,5 % меди и содержании SiO_2 в шлаке около 30%

Медь в штейне, %	Проплав влажной шихты, т/ч	Проплав по сухой шихте, т/ч	Уд. расход кислорода на т шихты, м^3/т	Доля флюсов в шихте, %	Выход черновой меди, т/сут	Температура плавки, ^oC
43,76	94	87,9	180	12,0	290	1293
45,09	92,5	86,4	183	12,5	285	1303
48,04	89,5	83,6	190	13,0	276	1325
50,03	87,7	82,0	194	13,2	271	1339
52,00	86,0	80,4	198	13,8	266	1352
55,00	83,8	78,4	203	14,0	259	1370

Работа на штейн с повышенным содержанием меди потребует загрузки дополнительного количества кварцевого флюса для поддержания в шлаке содержания диоксида кремния не менее 30%. При этом необходимо выполнить условие поддержания автогенности процесса плавки по содержанию серы в шихте - не менее 30%. Необходимо также учитывать некоторые особенности работы на богатые штейны, связанные с их повышенной теплопроводностью и снижением растворимости в них магнетита, что приводит к возможности усиления настылеобразования. Для предотвращения этого, при работе на богатые штейны рекомендуется работать на шлаке с увеличенным содержанием диоксида кремния до 32% (что соответствует верхней границе содержания диоксида кремния по технологической инструкции) и обеспечением горячего хода печи. Для обеспечения этого, без снижения содержания серы менее 30%, желательно применять флюсы с высоким содержанием диоксида кремния (80% и более).

Для обеспечения максимального использования кислорода, подаваемого в печь через фурмы, рекомендуется поддерживать расход дутья на фурму в пределах 800-850 м^3/ч, что обеспечит лучшее распределение дутья по длине ванны при минимально допустимом сопротивлении ванны расплава и давлении на фурмах. Кроме того, увеличения пропускной способности фурм можно достичь с помощью увеличения диаметра фурм (таблица 5).

Таблица 5 – Зависимость пропускной способности фурмы от ее диаметра

Диаметр фурмы, мм	Площадь сечения фурменного отверстия, мм	Пропускная способность фурмы по дутью, м^3/ч
36	1017	898
38	1133	1000
40	1256	1109
42	1384	1222
44	1520	1342

При увеличении проплава по шихте на печах ПВ возникает необходимость увеличивать объем дутья, подаваемого в зону загрузки печи. Использование для этой

цели фурм, расположенных под аптейком, приводит к избыточному переокислению шлакового расплава и повышению содержания магнетита в нем. Увеличение пропускной способности фурм по дутью с помощью увеличения давления на фурмах более 1кг/см^2 ухудшает условия для полного усвоения кислорода в расплаве, в результате чего часть кислорода, не прореагировав в расплаве, попадает с отходящими газами в аптейк, нарушая расчетный удельный расход кислорода на тонну шихты.

С помощью совместных усилий работников ПО «Балхашцветмет» и исследователей производительность ПВ возросла в 1,5-2 раза в период 1985-2006 гг. В настоящее время технология автогенной плавки, с введением в промышленную эксплуатацию новой печи ПВ-2, стала единственной, используемой на ПО «Балхашцветмет» и с помощью этой технологии выпускается около половины всей меди, производимой в Казахстане. Это позволило довести расчетный выпуск катодной меди на БГМК практически до 200 тыс. тонн в год.

Увеличение производительности произошло в том числе и благодаря следующим факторам: количество рабочих фурм возросло с 18 до 22-24, был увеличен диаметр фурм на печи ПВ-2, что позволило увеличить пропускную способность фурм на 10%, содержание O_2 в дутье с 60% возросло до 90%; увеличился и объем дутья с 18 тыс. м^3/ч до 24 тыс. м^3/ч при практически неизменившихся внутренних размерах плавильной зоны печи.

Основные параметры, повлиявшие на увеличение производительности печи ПВ, приведены в таблице 6.

Кроме того, следует отметить, что повышенное содержание кислорода в дутье позволяет вести плавку в режиме, близком к автогенному, с использованием небольшого количества углеродистого топлива для стабилизации теплового баланса. Это обстоятельство позволяет минимизировать объем отходящих газов и объем выбросов углерода в атмосферу.

Таблица 6 – Параметры работы ПВ, влияющие на повышение производительности печи ПВ

Параметры	Ед. изм.	Период работы				
		1990	1998	1999	2001	2004-2011
Производительность по шихте	т/ч	65	70	85	100	120
Содержание меди в штейне	%	42	45	45	48	45
Давление на фурмах	кгс/см^2	0,80	0,80	0,80	0,80	1,2
Количество фурм в работе	шт.	18	18	18	20	24
Содержание кислорода в дутье	об.%	65	70	70	85	90-93
Количество дутья, подаваемого в печь	тыс. нм^3/ч	18	18	20	20	24

Таким образом, проведенные усовершенствования технологии и конструкции печи ПВ на Балхашском медеплавильном заводе позволили существенно повысить эффективность всего производства черновой меди, существенно сократить выход отвальных шлаков и значительно улучшить экологическую обстановку за счет сокращения объема отходящих газов, содержащих оксиды серы и углерода.

Литературы

1 Бекенов М.С., Соколовская Л.В., Квятковская М.Н., Семенова А.С. Переработка сульфидных концентратов в печи Ванюкова с обеднением шлаков по меди // Комплексное использование минерального сырья. – 2010. – №5. – С. 14-20.

2 Кожахметов С.М., Соколовская Л.В., Квятковская М.Н., Семенова А.С., Иманбакиев В.Г. Закономерности изменения содержания металлов в шлаке автогенной бесфлюсовой плавки смеси медных концентратов // Комплексное использование минерального сырья. – 2010. – №6. – С. 24-33.

3 Kozhakhmetov S.M., Kvyatkovskiy S.A., Ospanov E.A., Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N. Processing of high-silicon copper sulfide concentrates by Vanyukov smelting // Copper 2010: мат. Междунар. науч.-практ. конф. – Hamburg, 2010. – Vol. 2. – P. 893-905.

4 Kozhakhmeyov S.M., Kvyatkovskiy S.A., Ospanov E.A., Bekenov M.S., Kamirdinov G.Sh. Perspective of developing flux-free an autogenous smelting of a high-silica and high-ferrous copper concentrates mix on Balkhash copper-smelting factory // Non-ferrous metals. – 2011. – №1. – P. 17-19.

5 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Соколовская Л.В., Шамгунов А.С., Иманбакиев В.Г., Семенова А.С. Исследование распределения меди и свинца в оксидно-сульфидных системах, образующихся при переработке сбалансированных смесей на основе концентратов Казахстана // Комплексное использование минерального сырья. – 2011. – №5. – С. 39-46.

Проблемы комплексной переработки шлаков медеплавильных заводов ТОО «Корпорация «Казахмыс»

К основным техногенным материалам горно-металлургического комплекса ТОО «Корпорация Казахмыс» можно отнести вскрышные породы, забалансовые руды, различные хвосты обогатительных фабрик, «отвальные» шлаки.

Основные геологические характеристики, запасы и химические составы вторичных техногенных материалов, названных «техногенными минеральными образованиями» (ТМО), имеются в фундаментальной справочной работе казахстанских геологов [1]. При этом для дополнительного извлечения меди и ряда сопутствующих металлов на медеплавильных заводах Казахстана, прежде всего, необходимо решение проблем комплексной переработки шлаков текущих и старых отвалов, полученных на этих предприятиях.

В Центральном Казахстане среди медных рудных объектов отрабатываются месторождения Саякской группы, Коунрад и Жезказган. Химический и минеральный состав металлургических шлаков определяется составом исходного сырья. В связи с этим медные концентраты делятся на три группы:

– маложелезистые, малосернистые, кремнеземистые и богатые медью, перерабатываются на Жезказганском медеплавильном заводе (ЖМЗ);

– высокожелезистые, высокосернистые и сравнительно бедные медью концентраты;

– медно-цинковые концентраты восточно-казахстанского региона с высоким содержанием железа, серы, цинка и низким – кремнезема. Последние две группы концентратов перерабатываются на Балхашском медеплавильном заводе (БМЗ).

На Балхашском медеплавильном заводе освоен процесс плавки в жидкой ванне – процесс Ванюкова (ПВ), позволивший перерабатывать бедное медьсодержащее сырье с извлечением из него, кроме меди, свинца, рения и серы. В металлургическом производстве совместно с медьсодержащими концентратами перерабатываются флюсовые кварцевые золотосодержащие руды, флотационные и гравитационные концентраты. Кроме Au, в шламы на заводе попадают Ag, Se, Te, платиноиды. В последнее время в качестве флюсовых материалов для плавки часто используются хвосты обогащения, содержащие 70% и более диоксида кремния. Разработка и внедрение мероприятий по комплексному использованию хвостов обогащения и шлаков металлургического передела могут обеспечить практически безотходную технологию переработки.

Сырьевая база Балхашского медеплавильного завода складывается из привозного сырья (Жезказган, восточные концентраты) и собственного. В связи со снижением объемов добычи руд Саякского и Коунрадского месторождений значительную долю в собственном сырье составляют руды Шатыркольского месторождения, содержащие значительное количество меди в окисленной форме и медные концентраты, полученные с помощью флотационного обогащения отвальных и конвертерных шлаков, которые содержат значительное количество магнетита. В последнее время в шихту БМЗ добавляют значительное количество жезказганских концентратов. Из-за повышенного содержания в этих концентратах диоксида кремния они выполняют частично роль флюсов. При достижении доли жезказганских концентратов в шихте БМЗ 30% потребность во флюсах полностью отпадает. Недостатком при этом является

дефицит тепла для автогенной плавки и необходимость сжигания дополнительного топлива [2].

Постоянное изменение вещественного состава перерабатываемого сырья требует оперативного вмешательства в ведение технологического процесса плавки.

При переработке медного сырья одной из главных задач является обеспечение оптимального состава продуктов плавки и в первую очередь шлаков. Анализ влияния на содержание меди в шлаках различных факторов, в условиях изменяющегося состава перерабатываемых медных концентратов – одна из важных задач стоящих перед БМЗ [3-7].

Как известно, повышенное содержание меди в шлаках может иметь несколько причин. Их можно условно разделить на три группы. Первая группа причин связана с химическим составом шлака. Вторая группа причин – температурные условия в плавильной печи и в шлаковом миксере. Третья группа причин – технологические нарушения.

Длительным опытом работы отражательных печей ОП и печей Ванюкова на БМЗ и теоретическими исследованиями установлено, что наименьшие потери меди со шлаком обеспечиваются при содержании в них диоксида кремния 35-37%, оксида кальция 5-7% и содержании магнетита не более 3-4%. При таком составе шлака обеспечивается достаточно полное разделение шлака и штейна в широком диапазоне температур и составов штейна. Однако, в связи с изменениями состава сырья и отсутствием высококачественных флюсов, постепенно требования к содержанию диоксида кремния в шлаке были снижены до уровня 30%. В настоящее время, даже эти требования стали трудновыполнимыми в связи с низким содержанием серы в шихте и, как следствие, холодным ходом печи и невозможностью дальнейшего увеличения доли флюсов в шихте, так как они забирают значительное количество тепла. При этом снижается производительность печи по шихте и увеличивается объем отвальных шлаков.

Недостаточная теплотворная способность сырья, трудности в подаче дополнительного топлива в печь привели к тому, что было решено отказаться от переработки конвертерного шлака в плавильной печи ПВ. При этом конвертерный шлак замораживается, дробится, измельчается и направляется на флотационное обогащение совместно с медными рудами. Конвертерный шлак обычно содержит 3-5% меди, 22-24% диоксида кремния и до 12% магнетита. При его обогащении получается концентрат конвертерного шлака (ККШ), который содержит до 18% меди и до 15% магнетита. Извлечение меди в концентрат из конвертерного шлака составляет 60-70% Использование такого концентрата для переработки в печи Ванюкова, в условиях дефицита тепла при плавке, затруднительно из-за ухудшения физико-химических свойств шлака и ускорения процесса настылеобразования в печи. Выделение магнитной составляющей из такого концентрата с использованием магнитной сепарации не привело к успеху, так как используемая степень измельчения не позволяет разделить сульфидные включения и магнетит. Частично такой концентрат добавляется в плавку в печи ПВ, частично перерабатывается с помощью восстановительной плавки в опытно-промышленной печи ПВ с получением штейна и отвального шлака. Часть этого концентрата отправляется в Жезказган для переработки совместно с жезказганскими медными концентратами и частичного восполнения недостатка оксида железа в шлаках, получаемых на ЖМЗ.

В связи с тем, что шлаки электропечи ЖМЗ содержат значительное количество диоксида кремния (до 45% и более) их предложено использовать в качестве флюса и дополнительного теплоносителя при конвертировании. Использование жидких отвальных шлаков из электропечи медеплавильного завода в качестве флюсов (вместо кварца) при конвертировании богатых медью штейнов позволит сократить выход шлака в отвал на 28%, дополнительно получать сотни тонн металла и экономить расход электроэнергии [8].

Одной из проблем БМЗ является увеличение содержания магнетита в сырье, получаемом при обогащении конвертерных шлаков и, как следствие, в шлаках печей ПВ. Повышенное содержание магнетита в отвальных шлаках (среднее содержание магнетита выросло до 10-12% и более) резко ухудшает условия для разделения шлака и штейна, приводит к усиленному настылеобразованию, как в шлаковом сифоне, так и в плавильной зоне печи и в штейновом сифоне. Такое содержание магнетита в шлаках связано не только с необходимостью работы на богатый штейн для поддержания теплового баланса, но и с увеличением в загрузке доли концентрата, полученного из конвертерных шлаков. Пониженное содержание диоксида кремния в шлаке (менее 30%) также способствует образованию дополнительного количества магнетита.

Как известно, значительное влияние на условия разделения шлака и штейна оказывает содержание цинка в шлаке. Опытом работы печей ПВ на БМЗ установлено, что при повышении содержания цинка в шлаке более 5%, начинается усиление процесса настылеобразования, появляется промежуточный слой вязкого расплава между штейном и шлаком, повышается содержание меди в шлаке.

Температура шлака и штейна также исключительно важны для их нормального разделения. Лабораторными экспериментами, проведенными специалистами БМЗ и АО «ЦНЗМО», установлено, что температура, необходимая для разделения шлака и штейна (для состава, получаемого в настоящее время) должна быть не менее 1300 ^{o}C. При такой температуре завершается процесс плавления всех составляющих шлака. Содержание серы в шихте – также важнейший параметр, обеспечивающий возможность осуществления автогенной плавки и поддержания теплового баланса без использования топлива. Основным источником тепла для автогенной плавки сульфидных концентратов является реакция окисления сульфида железа. Содержание сульфида железа в шихте хорошо коррелирует с содержанием серы, поэтому по содержанию серы можно судить о ее теплотворности. В соответствие с технологическим регламентом содержание серы в шихте ПВ должно быть не менее 30% содержание влаги – не более 6%. В последнее время наблюдается снижение содержания серы в шихте ПВ за счет снижения содержания серы в перерабатываемых концентратах.

Дополнительное количество влаги, поступающей в печь с шихтой, приводит к увеличению объема отходящих газов и количества тепла уходящего с ними, что также нарушает нормальный тепловой баланс печи и приводит к уменьшению температуры расплава. В целом, пониженное содержание серы менее 30% и повышенное содержание влаги более 8% приводят к напряженному тепловому балансу печей ПВ. При этом недостаток тепла может быть частично покрыт за счет сжигания дополнительного количества топлива (угля, мазута), что в настоящее время и предпринимается специалистами БМЗ с участием исследователей. Однако, существующая конструкция агрегата имеет существенные ограничения, так как на сжигание топлива расходуется

дополнительное количество кислорода, увеличивается объем отходящих газов, повышается их температура, при этом потребуется значительная модернизация котла-утилизатора и газоходной системы с целью охлаждения дополнительного количества более горячих газов до оптимальной температуры. Кроме того, в этом случае произойдет разубоживание газов по диоксиду серы, что может привести к затруднениям в работе сернокислотного производства.

Как известно, для обеспечения дополнительного выделения сульфидных шихтовых включений, шлаковые расплавы ПВ после шлакового сифона поступают в электроотстойник мощностью 9 МВт (рабочая мощность до 7 МВт). В электромиксере осуществляется дополнительный подогрев шлака, что обеспечивает более полное выделение штейна. Однако при выпуске штейн не удается достаточно полно отделить от шлака, он выводится из миксера в виде «богатой массы», представляющей собой смесь шлака и штейна, при этом часть отвального шлака поступает в конвертерный передел.

Таким образом, анализ работы плавильных участков и участков конвертирования медеплавильных заводов ТОО «Корпорация «Казахмыс» показывает необходимость отдельной переработки конвертерного шлака, желательно в жидком виде. При этом необходимой задачей является восстановительная переработка конвертерного шлака для достаточно полного разрушения магнетита и последующего разделения металлизированной сульфидной части шлака и основных шлакообразующих оксидов. Рассматриваются различные варианты пирометаллургической переработки конвертерного шлака, включая использование существующей в резерве отражательной печи, электропечи, уменьшенной в размерах печи ПВ и другие варианты. Кроме того, рассматривается также возможность использование способа медленного охлаждения конвертерных шлаков с последующим обогащением, включающим магнитную сепарацию.

Литература

1 Беспаев Х.А., Каюпов С.К., Ужкенов Б.С. и др. Техногенное минеральное сырье рудных месторождений Казахстана. Справочник. – Алматы, 2000. – 121 с.

2 Квятковский С.А. Физико-химические закономерности окислительно-восстановительных процессов и усовершенствование технологии автогенной плавки сульфидных медных концентратов: автореф. … докт. техн. наук. – Алматы: АО «ЦНЗМО», 2007. – 34 с.

3 Кунаев А.М., Кожахметов С.М., Ванюков А.В. и др. Основы комплексного использования сырья цветной металлургии. − Алматы: Казахстан, 1982. − С. 69-77.

4 Ванюков А.В., Зайцев В.Я., Цесарский В.С. Потери металлов со шлаками при автогенных плавках // Цветные металлы. − 1977. − № 3. − С. 7-10.

5 Вайсбурд С.Е. Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов. − М.: Россия, 1996. − 304 с.

6 Ванюков А.В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. − Алматы: Казахстан, 1980.

7 Tarasov A.V. and Paretsky V.M. Development of Autogenous Copper Smelting Processes in Russia and CIS Countries // Cobre 2003 the 5 the International conference. − Santiago, 2003.

8 Квятковский А.Н. Научное обоснование и разработка электротермической технологии переработки высококремнеземистых медных концентратов: автореф. … докт. техн. наук. – Алма-Ата: ИМиО, 1984. – 34 с.

ФЛЮСЫ В ПИРОМЕТАЛЛУРГИИ МЕДИ

Бесфлюсовая переработка казахстанских медных концентратов

Истощение природных ресурсов, изменяющийся состав полиметаллических руд, необходимость резкого уменьшения вредного воздействия отходов на окружающую среду, создание безотходной технологии, включающей комплексную переработку промпродуктов, являются основными проблемами медеплавильного производства Казахстана [1-3].

Автогенный процесс получения меди имеет ряд существенных преимуществ: практически полное использование теплотворной способности сульфидной шихты при минимальном количестве металлургических агрегатов и вследствие этого снижение энергетических затрат, высокую комплексность использования минерального сырья, уменьшение вредного воздействия на окружающую среду. Однако, резко ухудшившийся состав медных концентратов, вовлечение в производство большого количества разнообразных материалов влияет на технологические показатели плавки.

В производство вовлекаются не только классические медные концентраты, но и различные техногенные материалы, производные промпродукты. Сырьевая база Балхашского медеплавильного завода весьма нестабильна и чрезвычайно разнообразна. Перерабатываются концентраты, которые являются, по сути, сборными от смешения при флотации руд нескольких месторождений и содержат ряд примесей, список концентратов насчитывает более 15 наименований.

Разработка технологии бесфлюсовой плавки смеси концентратов Казахстана в условиях Балхашского медеплавильного завода на агрегате ПВ позволит практически полностью использовать теплотворную способность шихты при минимальном количестве металлургических агрегатов и вследствие этого снизить энергетические затраты, повысить комплексность использования минерального сырья, уменьшить вредное воздействие на окружающую среду.

Изучены фазовый состав, формы нахождения цветных металлов в шлаках и штейнах, формирующихся в ходе автогенной плавки смеси медных концентратов Казахстана. Кроме того, определены изменения фазового состава, температур плавления шлаков и штейнов.

Установлено, что основные фазы шлака фаялит, магнетит, халькозин, борнит, ковеллин, металлическая медь, температура шлаков бесфлюсовой плавки составляет 1270±2 ^{0}C.

Штейны плавки смеси концентратов имеют основу – твердый халькозин-борнитовый раствор, в котором встречаются зерна галенита, магнетита, пирротина. Температура плавления штейнов, содержащих 43-45% меди, составляет 935-950 ^{0}C, 48-50% меди – 925-940 ^{0}C, 53-55% меди – 860-890 ^{0}C. Отмечается снижение температуры плавления штейнов при повышении содержания меди.

Проведение исследований влияния состава шихты автогенной бесфлюсовой плавки смеси концентратов Казахстана позволяет определить пути интенсификации и решить вопросы управления технологическими процессами.

Литература

1 Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Жарменов А.А., Тастанов Е.А. Горно-металлургический комплекс Казахстана: состояние и тенденции развития // Инновационные разработки и совершенствование технологий в горно-металлургическом производстве: докл. на V Межд. конф. – Усть-Каменогорск, 2009. – Т.II. – С. 6-49.

2 Кожахметов С.М., Оспанов Е.А., Квятковский С.А., Байгуатов Д.И., Бекенов М.С., Камирдинов Г.Ш. Основные направления усовершенствования и повышения эффективности автогенного процесса плавки медных концентратов на ПО «Балхашцветмет» // Инновационные разработки и совершенствование технологий в горно-металлургическом производстве: докл. на V Межд. конф. – Усть-Каменогорск, 2009. – Т.II. – С. 106-109.

3 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Ушаков Н.Н., Шумский В.А. Тяжелые цветные металлы Казахстана: состояние, проблемы, новые технологии //Пленарный доклад на XIV Сессии научного совета по новым материалам МААН (Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, г. Киев, 31 мая – 4 июня 2009 г.).

Флюсы медеплавильного производства

Разработана количественная оценка флюсующей способности ($Ф_C$) силикатно-известковых руд и шлаков медеплавильного производства с учетом их химического и фазового составов, которую предлагается оценивать как разницу между общим и связанным в соединения количеством кремнезема и оксида кальция.

Флюсующая способность может быть величиной положительной и отрицательной в зависимости от содержания основных флюсовых компонентов (SiO_2, CaO) и набора соединений в материале.

На основании экспериментальных и промышленных данных представлены зависимости влияния флюсующей способности гомогенных шлаков на содержание в них меди. Показано, что чем выше $Ф_C$ шлака, тем ниже в нем содержание общей и растворенной меди.

На основании $Ф_C$ и декрептации для руд и $Ф_C$ и плавкости для шлаков разработана классификация флюсующей способности силикатно-известковых материалов.

В пирометаллургическом производстве меди почти 90% флюсов представлены силикатными рудами, а остальные – известковыми [1]. Состав руд, особенно силикатных, различается достаточно сильно, содержание SiO_2 в них изменяется от 60 до 98%, что влечет за собой изменение фазового состава и сильно сказывается на их флюсующих свойствах. Последние, в значительной мере, определяют не только количество получаемых шлаков и потери с ними ценных металлов, но и технологию пиропроцесса.

В металлургических расчетах по медеплавильному производству приводится упрощенная формула определения флюсующей способности ($Ф_c$) силикатной руды без учета структурно-фазовых превращений, которые испытывает материал, попадая в расплав. При этом используется минимальное количество соединений с кремнеземом самого флюса, а состав этих соединений заметно упрощается [2]. Расчет флюсующей способности силикатной руды состоит в определении разности между содержанием кремнезема в исходном флюсе и его количестве, расходуемым на образование различных силикатов из компонентов этого флюса:

$$Ф_c = C^{исх.}_{SiO_2} - \sum C^{расх.}_{SiO_2}. \quad (1)$$

При этом считается, что силикатные соединения состоят из двух оксидов, один из которых – кремнезем, что значительно ограничивает круг используемых соединений для расчета $Ф_c$.

Проведенными исследованиями [3] показано, что при термоударе флюса в нем обнаруживаются соединения и с тремя разными оксидами, причем в многокомпонентных минеральных и шлаковых системах они превалируют [4].

По уравнению (1) оксид кальция является примесным компонентом, однако известно, что он не только увеличивает деполяризацию кремнеземсодержащих группировок, но и нейтрализует стремление Al_2O_3 образовывать тугоплавкие и малорастворимые в железосиликатных шлаках герценит $FeO{\cdot}Al_2O_3$ ($t_{пл.}$ 1750 ^oC) и муллит $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ ($t_{пл.}$ 1910 ^oC), разрушая их и увеличивая жидкотекучесть шлаков [5, 6]. При этом происходит образование трехоксидных соединений типа анортита $CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ ($t_{пл.}$ 1553 ^oC), а в высококальциевистых шлаках – геленита $2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ ($t_{пл.}$ 1592 ^oC) и ферритов кальция [4]. То есть, CaO выступает как основной

флюсовой компонент, но содержание его в железосиликатных шлаках должно быть ограничено для предотвращения образования ферритов железа, так как реакция разложения известняка эндотермична. С учетом вышесказанного, флюсующую способность силикатно-известковой руды предлагается рассчитывать как:

$$\Phi_c = C^{исх.}_{SiO_2} + C^{исх.}_{CaO} - \sum (C^{расх.}_{SiO_2} + C^{расх.}_{CaO}) . \quad (2)$$

Данное выражение позволяет определять Φ_c силикатных руд и шлаков, в том числе и высококальциевистых. При этом учитывается расход SiO_2 и CaO на образование двух- и трехкомпонентных оксидных соединений, что заметно расширяет возможность более точного определения величины флюсующей способности и базу флюсовых материалов.

Так как содержание железа во флюсовом материале обычно не велико (1-5%), то можно принять, что все оно при термоударе в окислительной атмосфере переходит в фаялит [7, 8], аналогично ведут себя соединения примесных металлов свинца и цинка, образуя устойчивые соединения типа $2MeO{\cdot}SiO_2$.

Каолинит $Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$, обычно присутствующий в силикатных рудах, при температуре 1200 ^oC и выше переходит в конечную форму - алюмосиликат $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ [9], при отсутствии в руде оксидов кальция. Исследования [3] показали, что наличие во флюсе примесных металлов и термоудар снижают температуру образования этого муллита до 965-1115 ^oC.

Андезин (твердый раствор анортита и альбита) практически всегда определяется в силикатных рудах при наличии в них соединений кальция, который при термоударе в 1100-1200 ^oC стимулирует процесс образования анортита ($CaAl_2Si_2O_8$).

Периклаз в силикатных рудах представлен гиперстеном – $(Mg,Fe)O{\cdot}SiO_2$, который при термоударе переходит в диопсид $CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$ [3] и практически всегда присутствует в высококальциевистых шлаках [10].

Учитывая образование этих соединений при термоударе, флюсующая способность руды определится по формуле (3):

$$\Phi_c = C^{исх.}_{SiO_2} + C^{исх.}_{CaO} - \frac{M_{SiO_2}}{2M_{FeO}} \cdot C_{FeO} - \frac{M_{SiO_2}}{2M_{ZnO}} \cdot C_{ZnO} - \frac{M_{SiO_2}}{2M_{PbO}} \cdot C_{PbO} - \frac{2M_{SiO_2}}{3M_{Al_2O_3}} \cdot C'_{Al_2O_3} - \\ - \frac{M_{CaO} + 2M_{SiO_2}}{M_{Al_2O_3}} \cdot C''_{Al_2O_3} - \frac{M_{CaO} + 2M_{SiO_2}}{M_{MgO}} \cdot C_{MgO} , \quad (3)$$

где: M – молекулярный вес; C_{SiO_2} – содержание компонента во флюсе; $C'_{Al_2O_3}$ и $C''_{Al_2O_3}$ – содержание Al_2O_3 в муллите и анортите.

При подстановке молекулярной массы компонентов получим:

$$\Phi_c = C^{исх.}_{SiO_2} + C^{исх.}_{CaO} - 0{,}54 \cdot C_{Fe} - 0{,}46C \cdot_{Zn} - 0{,}145 \cdot C_{Pb} - 0{,}39 \cdot C'_{Al_2O_3} - 1{,}73 \cdot C''_{Al_2O_3} - 4{,}37C_{MgO} . \quad (4)$$

Согласно коэффициентам уравнения (4), на образование анортита (1,73) и диопсида (4,37), расходуется значительное количество основных флюсовых компонентов SiO_2 и CaO, что заметно снижает флюсующую способность исходного силикатного материала. С учетом кислотно – основных свойств оксидов, количество соединений, входящих в уравнения (3,4), может быть расширено участием оксидов бора и фосфора [11].

Флюсующая способность силикатной руды всегда величина положительная, а флюсующая способность шлаков может быть и отрицательной, что указывает на недостаток количества основных флюсовых компонентов SiO_2 и CaO, пошедших на

связывание примесных оксидов, и приводит к образованию значительного количества ферритов железа, например в конвертерных шлаках.

По формулам (3 и 4), кроме $Ф_c$ руды и шлака, можно определять флюсующую способность медного концентрата для оценки его возможности самофлюсования (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав и флюсующая способность материалов Балхашского (БМЗ) и Жезказганского (ЖМЗ) медеплавильных заводов.

Материал	Содержание, % (мас.)									$Ф_c$, %
	Cu	SiO	Fe	Al_2O_3	CaO	MgO	S	Pb	Zn	
Руда БМЗ	0,10	76,94	2,65	10,24	0,43	0,24	0,42	0,04	0,04	70,54
Шихта БМЗ	15,89	10,0	26,5	3,0	1,90	0,30	32,10	2,27	4,07	-10,25
Конвертерный шлак БМЗ	2,35	26,0	40,3	5,7	1,0	-	1,78	1,76	4,98	-1,57
Отвальный шлак ПВ	0,70	30,2	36,2	5,4	3,6	0,6	1,56	0,77	4,95	0,41
Руда ЖМЗ	1,18	61,7	2,2	11,6	2,46	1,70	0,66	0,23	0,30	50,8
Шихта ЖМЗ	34,52	19,4	7,2	4,3	3,7	0,30	16,86	3,7	2,86	9,50
Конвертерный шлак ЖМЗ	3,55	25,2	27,5	3,7	2,5	1,0	1,03	10,3	7,0	-0,37
Отвальный шлак ЖМЗ	0,50	47,2	14,2	8,8	12,19	0,75	0,30	2,61	4,09	30,96

Результаты расчетов $Ф_c$ позволяют сделать несколько выводов:

– флюсующая способность руды БМЗ (коныратская) заметно выше жезказганской, следовательно, расход последней будет выше при конвертировании штейнов одного состава;

– флюсующая способность медной шихты БМЗ отрицательна, что указывает на необходимость загрузки в ПВ дополнительного количества флюса. У шихты ЖМЗ величина $Ф_c$ положительна, что указывает на самофлюсование примесных компонентов в концентрате и получение отвальных шлаков с высокой $Ф_c$. Учитывая принадлежность обоих заводов одной корпорации, логично частичное перераспределение медных концентратов между заводами;

– у конвертерного шлака БМЗ флюсующая способность более отрицательна, чем у шлака ЖМЗ и потому формирование ферритов железа у шлака БМЗ предпочтительнее, но содержание меди в шлаках ЖМЗ выше, чем в шлаках БМЗ, что связано с низкой температурой процесса конвертирования на ЖМЗ и получением гетерогенных шлаков. Температура сливаемых из конвертера шлаков на ЖМЗ составляет в среднем 1180 ^oC, на БМЗ – 1250 ^oC.

Определение флюсующей способности железосиликатных шлаков отражательной и печи ПВ Балхашского медьзавода, руднотермической плавки (РТП) Жезказганского и кивцэтной плавки Иртышского (ИМЗ) заводов, а также конвертерных шлаков этих трех заводов, показало: чем выше флюсующая способность получаемого шлака, тем ниже в нем содержание общей меди. На рисунке приведена зависимость влияния $Ф_c$ на содержание меди со шлаками, полученными в разных агрегатах и процессах, для чего были использованы месячные анализы печных и конвертерных шлаков ЖМЗ, БМЗ и ИМЗ с достаточным набором определяемых компонентов. Расчет $Ф_c$ проводился по

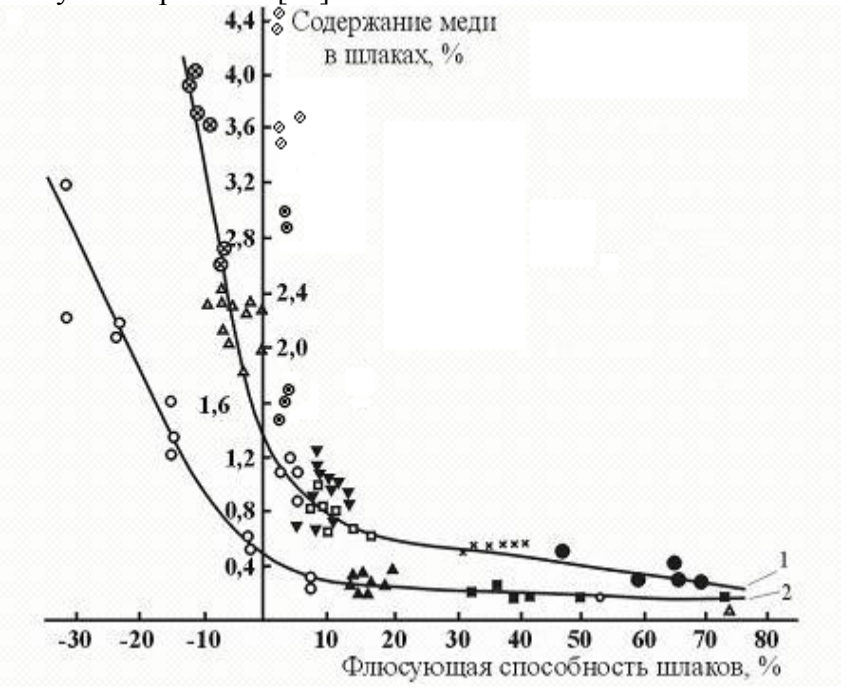
формуле (4). Содержание растворенной меди в разных по составу железосиликатных шлаках, кроме данных авторов, заимствованы из работ [12-15].

Выделяются три области влияния $Ф_c$ шлаков на содержание в них общей и растворенной меди:

$Ф_c$, %	1,4-3,7	0,55-1,4	0,24-0,55
Содержание общей меди, %	-10-0	0-25	25-70

Зависимость содержания растворенной меди в шлаках от их $Ф_c$ повторяет таковую по содержанию общей меди.

При $Ф_c \approx 50\%$ содержание растворенной меди составляет ~26% от ее общего содержания, а в области конвертерных шлаков ($Ф_c$ отрицательна) оно увеличивается до 47-50%, что согласуется с работой [13].



1 – содержание общей меди в отвальных шлаках по заводским данным:●, x – шлаки РТП ЖМЗ; ▼, ⊙ – отражательной плавки и ПВ БМЗ; □ – КИВЦЭТ ИМЗ; конвертерные шлаки: Δ БМЗ, ⊗ ИМЗ, ⊙ ЖМЗ; 2 – содержание растворенной меди в шлаках: ⊡ , ⊠ – РТП ЖМЗ; ▲, ■ – отражательной и ПВ БМЗ [12, 14, 15]; ○ – высокожелезистые шлаки [13].

Влияние флюсующей способности шлаков на содержание в них меди

В шлаках ПВ и конвертерных шлаках ЖМЗ содержание меди фактически не зависит от $Ф_c$, что связано с гетерогенизацией расплава за счет пониженной температуры из-за частых остановок ПВ в рассматриваемый период, и конвертированием богатых медных штейнов (52-56% Cu) на ЖМЗ с напряженным тепловым балансом.

Расчет $Ф_c$ железосиликатных шлаков по предлагаемой формуле позволяет гораздо шире использовать количественную зависимость влияния состава шлака на содержание в них меди, так как при этом учитывается содержание оксидов кремния, кальция, железа, цинка, свинца, алюминия и магния, то есть сложный состав шлака приводится к одному параметру – флюсующей способности.

Полученные результаты влияния Фс на содержание меди в шлаках описываются уравнениями (5), (6) без учета гетерогенных шлаков печи Ванюкова и конвертерных шлаков ЖМЗ:

$$(Cu_{общ.}) = 45{,}764\,(\Phi_c + 20)^{-1{,}16}, \quad (5)$$

$$(Cu_{р\text{-}р}) = 0{,}872\,(\Phi_c + 5)^{-0{,}48}. \quad (6)$$

На основании приведенных закономерностей можно сделать прогноз потерь меди со шлаком определенного состава при условии сохранения их жидкотекучести, а также прогноз использования отвальных шлаков в качестве флюсового материала.

Для прогнозирования возможности использования флюсовой руды, кроме ее Φ_c, необходимо учитывать и степень ее декрептации, при которой поверхность контакта руды с оксисульфидным расплавом увеличивается в десятки и сотни раз. Причины, оказывающие влияние на полноту разрушения флюса, оказывают влияние на скорость шлакообразования и полноту слива шлака из агрегата, что в значительной мере определяет потери ценных металлов со шлаком и время ведения самого пирометаллургического процесса.

При определении возможности использования отвальных шлаков в качестве флюсов необходимо учитывать его температуру кристаллизации, так как если температура кристаллизации шлака-флюса выше температуры кристаллизации шлаков медеплавильного производства, то при подаче жидкого флюса в расплав на его поверхности образуется прочная корочка, что нарушает технологический режим процесса. Такие флюсы могут быть использованы только в твердом виде с дозированной подачей.

Если температура кристаллизации жидкого флюса сопоставима с температурой шлакового расплава в агрегате или ниже ее, такие шлаки могут быть использованы как в жидком, так и твердом виде.

Учитывая разный химический и минералогический составы силикатных руд, разную термическую стойкость входящих в них соединений, можно предположить, что при температурах медеплавильного производства (1150-1300 ^{0}C) и быстром нагреве степень разрушения руд будет разной.

Показано [3], что декрептация силикатных руд зависит от температуры и скорости их нагрева, состава и крупности. Наибольшей декрептацией, равной 100%, обладают высококремнеземистые (более 90% SiO_2) руды в интервале температур 950-1000 ^{o}C, при этом основой разрыхления является скачкообразная структурная перестройка α-кварца в α-кристобалит с увеличением объема зерен кварца и уменьшением его плотности с 2,648 до 2,194 т/м^3 [16]. Наличие минерализаторов, обычно сульфидов металлов, способствует снижению равновесной температуры этого перехода до 1050-1100 ^{o}C. Руды, содержащие более 2% оксидов магния, кальция, алюминия имеют низкую декрептацию (3-51%) в интервале температур 1100-1200^{o}C. В этих рудах четко фиксируются фазы анортита, гиперстена и диопсида. Наличие тугоплавких образований, распределенных в менее прочной связке-матрице, способствует значительному повышению термостойкости всего материала при термоударе [17]. Самая низкая декрептация (~3% при 1100 ^{o}C) наблюдается у руды, содержащей значительное количество высоковязкого альбита $Na[AlSi_3O_8]$ ($t_{пл.}$ 1118 ^{o}C), у которого при 1100-1300 ^{o}C вязкость составляет ($0{,}38\cdot10^5$-$0{,}16\cdot10^4$) Па·с [18], что и цементирует фрагменты руды в результате ее оплавления [19].

Количественная оценка флюсующей способности и декрептации силикатных руд и шлаков жидких или твердых, имеющих силикатную или силикатно-кальциевую основу позволяет классифицировать их качество.

Твердые шлаки, флюсующая способность которых менее 30% использовать в качестве флюса не эффективно, поскольку это приведет не только к заметному увеличению выхода отвальных шлаков, но и потерь с ними меди.

В таблице 2 представлена предлагаемая классификация силикатных руд и шлаков по их флюсующим свойствам.

По данной оценке флюсующих свойств, силикатные руды, используемые на медеплавильных заводах Казахстана, входят в категории 3-4, кроме жезказганской руды с самой низкой 5-ой категорией. В дальнем зарубежье, на большинстве (~75%) медеплавильных заводах используют руды высоких категорий 1 и 2, среднее содержание кремнезема в которых составляет 83-95%.

Таким образом, предлагается расширить представление о флюсующих свойствах силикатно-известковых руд и шлаков с учетом их флюсующей способности и декрептации при термоударе.

Таблица 2 – Классификация кварцевых руд и шлаков медеплавильного производства по их флюсующим свойствам

Категория флюса	Основа материала		$Ф_с$, %	Максимальная декрептация, %	Температура разрушения, °С	Сумма содержания примесей Al_2O_3, MgO MeO, % (мас.)	Примечание
	руда	шлак					
1	Кварцевая	–	≥90	100	1000-1100	5-10	Низкий расход флюса, малый выход шлака.
2	Кварцевая	Высококремнистый, высококальциевистый	75-90	100	1000-1100 $t_{кр}^{фл} > t_{кр}^{шл}$	10-15	Невысокий расход флюса и выход шлака. Дозированная подача твердого шлака.
3	Кварцевая+ алюмосиликат		60-75	80-100	1000-1100 $t_{кр}^{фл} > \geq t_{кр}^{шл}$	15-20	Повышенный расход флюса и выход шлака. Дозированная подача жидкого или твердого шлака в барботажный процесс.
4		Силикатно-кальциевистый, железистый	50-60	60-100	1100-1200 $t_{кр}^{фл} \approx t_{кр}^{шл}$	20-25	Повышенный расход флюса, выход шлака, увеличение потерь ценных металлов. Дозированная подача жидкого или твердого шлака в барботажный процесс.
5		Высококремнистый, железистый	30-50	30-60	1100-1200 $t_{кр}^{фл} \leq t_{кр}^{шл}$	25-40	Большой расход руды, шлаки вязкие, увеличенные потери ценных металлов. Дозированная подача жидкого или твердого шлака в барботажный процесс.
Примечание. $t_{кр}^{фл}$ – температура кристаллизации шлака-флюса; $t_{кр}^{шл}$ – температура кристаллизации шлака пиропроцесса на основе шлака-флюса.							

Литература

1 Ramachandran V., Diaz C., Eltringham T. Primary Copper Production – A Survey of Operating World Copper Smelters // International conference. – Santiago, 2003. – V. IV. – B. 1. – P. 3-106.

2 Гальнбек А.А., Шалыгин Л.М., Шмонин Ю.Б. Расчеты пирометаллургических процессов и аппаратуры цветной металлургии. – Челябинск: Металлургия, 1990. – 448 с.

3 Бобров В.М., Ситько Е.А. Исследование процесса декрептации кварцевых руд // Комплексное использование минерального сырья. – 2005. – №3. – С. 19-26.

4 Бережной А.С. Фазовые равновесия в силикатных системах // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1984. – Т. 20, № 6. – С. 978-983.

5 Монтильо И.А., Мысик Р.К., Назарова Т.А. Роль динамики межфазного натяжения в формировании металла, штейна и шлака в производстве меди // Цветные металлы. – 1973. – № 2. – С. 20-22.

6 Алимбаев Г.И. Ветренко Е.А., Монтильо И.А. Влияние известняка на процесс шлакообразования при конвертировании штейнов // Цветные металлы. – 1971. – № 10. – С. 20-24.

7 Строителев И.А. К минералогии конвертерных шлаков // Металлургия цветных металлов и методы их анализа: тр. ин-та ВНИИцветмет. – М., 1962. – № 7. – С. 36-55.

8 Шпак А.П., Сокольский В.Э., Казимиров В.П., Смык С.Ю., Куницкий Ю.А. Структурные особенности расплавов оксидных систем. – Киев: Академпериодика, 2003. – 137 с.

9 Перепелицын В.А. Основы технической минералогии и петрографии. – М.: Недра, 1985. – 225 с.

10 Шелудяков Л.Н., Косьянов Э.А., Маркоренков Ю.А. Комплексная переработка силикатных отходов. – Алма-Ата: Наука, 1985. – 172 с.

11 Бобров В.М. Влияние оксидов бора и фосфора на флюсующую активность силикатных материалов медеплавильного производства // Комплексное использование минерального сырья. – 2002. – №4. – С. 10-13.

12 Купряков Ю.П. Шлаки медеплавильного производства и их переработка. – М: Металлургия, 1987. – 200 с.

13 Селиванов Е.Н., Беляев В.В. Межфазное распределение меди и сопутствующих металлов при конвертировании медных штейнов // Цветные металлы. – 2004. – № 8. – С. 18-23.

14 Ванюков А.В. и др. Плавка в жидкой ванне. – М.: Металлургия, 1988. – 206 с.

15 Рюмин А.А., Серегин П.С., Князев М.В. и др. О потерях цветных металлов со шлаками плавки медного концентрата в печах Ванюкова // Цветные металлы. – 2004. – №5. – С. 29-31.

16 Роби Р.А., Бетке Ф.М., Тулмин М.С., Эдварс Дж.Л. Структурно-кристаллографическая характеристика, молярные объемы и плотности минералов. – М.: Мир, 1969. – С. 35-77.

17 Соломин Н.В. Высокотемпературная устойчивость материалов и элементов конструкций. – М.: Машиностроение, 1980. – 128 с.

18 Кларк С.П. (младш.). Вязкость. – М.: Мир, 1969. – С. 273-282.

19 Долицкая О.А. О механизме влияния минералогических добавок на процесс упорядочения железорудных окатышей // Металлы. – 2000. – № 5. – С.10-12.

К вопросу о флюсах медеплавильного производства

Для интенсивных автогенных процессов плавки медной шихты и конвертирования штейнов, в которых скорость процесса шлакообразования лимитируется скоростью растворения кварца силикатной руды в оксисульфидном расплаве, важно знание флюсующей способности руды и степени ее разрушения при термоударе. Если состав флюса не будет отвечать условиям данного процесса, то это может привести не только к дополнительным потерям ценных металлов со шлаком, но и выбросу массы из агрегата.

Флюс с высоким содержанием SiO_2 (90-95%) обеспечивает лучшие условия для процесса шлакообразования и лучшие свойства шлаков. Применение флюсов с пониженным содержанием кремнезема оправдано лишь в случаях, когда при их переработке получают дополнительную прибыль за счет заметного содержания в рудах меди, золота и т.п. Однако при этом надо четко знать экономическую и технологическую целесообразность использования в качестве флюса такого материала, поскольку увеличенный расход флюса приведет к снижению температуры расплава, увеличению выхода шлака в отвал и потерь с ним ценных металлов, что может перекрыть эффект от дополнительного количества извлеченного из этой руды ценного металла.

Анализ данных всемирного обзора производства меди по 52 медеплавильным заводам (ноябрь-декабрь 2003 г., Сантьяго, Чили) показал, что 90% заводов используют при плавке медной шихты и конвертировании штейнов силикатные руды, из них 75% с содержанием кремнезема от 75 до 98%, а остальные 15% – с содержанием кремнезема 60-70%, причем с наихудшими рудами – на медеплавильных заводах Алмалыка (Узбекистан) и Жезказгана (Казахстан).

Примерно 10% заводов в качестве флюса используют известняк, содержащий от 50 до 70% CaO, т.е. часть известковых руд обожжена. Следовательно, медеплавильные заводы используют силикатные и известковые руды в медеплавильных процессах для связывания примесных оксидов: FeO, Fe_2O_3, PbO, ZnO, Al_2O_3 и т.д.

В этой связи флюсующую способность руд резонно определять по разности между суммой исходных оксидов (SiO_2+CaO) в руде и суммой расходуемых на связывание оксидных примесей:

$$\Phi_c = C_{SiO_2}^{исх.} + C_{CaO}^{исх.} - \sum\left(C_{SiO_2}^{расх.} + C_{CaO}^{расх.}\right).$$

При этом принимаем, что: при нагревании флюса в окислительной среде примеси в нем окисляются и взаимодействуют с SiO_2 и CaO самого флюса; при нагревании флюса его оксиды образуют конечные соединения, содержащие не более трех разных оксидов.

Определение флюсующей способности руд по сумме SiO_2 и CaO дает возможность определить эту величину и для шлаков, находящихся в гомогенном или близком к нему состоянии. В этом случае снимаются вопросы температуры шлаков, так как вязкие шлаки медеплавильного производства имеют совершенно неопределенные физико-химические свойства и потери ценных металлов. Проведенные нами исследования по термоудару флюсов при 600-1200 ^{0}C (скорость нагрева поверхности руды 250-300 ^{0}C/c) показали, что для флюсов характерно образование соединений с двумя или тремя разными оксидами, которые превалируют и в шлаковых системах.

Наличие соединений с основными флюсовыми компонентами SiO_2 и CaO значительно расширяет спектр используемых флюсов, а учет кислотно-основных свойств компонентов позволяет рассчитать флюсующую способность не только шлаков медеплавильного производства, но и других производств (доменного, фосфорного) с учетом температуры процесса медного производства.

Причины, оказывающие влияние на полноту разрушения флюса при термоударе, оказывают влияние и на начальную скорость шлакообразования в оксисульфидном расплаве, полноту взаимодействия поверхности флюса с расплавом и полноту слива шлака из агрегата. Высокая декрептация (разрушение) флюса может в десятки раз

увеличить скорость шлакообразования и резко уменьшить время ведения самого пирометаллургического процесса и в то же время реализация процесса конвертирования при прочных флюсах экономически не выгодна из-за высокого расхода флюса, потерь ценных металлов и увеличения износа футеровки агрегата. Определение степени декрептации силикатных флюсовых руд, используемых на медеплавильных заводах Казахстана, показало, что она составляет 2,7-100%.

Выяснено, что основа макроразрушений кварцевых руд при термоударе – это скачкообразный переход α-кварца в α-кристобалит с увеличением объема кристаллической решетки и снижением плотности материала. Присутствие тугоплавких оксидов содержащих MgO (форстерит, диопсид, акерманит) или оплавление руды с образованием вязких соединений, заметно снижает декрептацию руд.

На основании представлений о флюсующей способности силикатно-известковых руд и шлаков и декрептации руд разработана классификационная таблица их флюсующих свойств для условий медеплавильного производства.

Использование отвального шлака в качестве флюса и теплового агента при конвертировании штейнов на Жезказганском медеплавильном заводе

Ранее нами было представлено количественное определение флюсующей способности руд и шлаков медеплавильного производства в зависимости от их химического и фазового составов и сделан вывод о возможности использования в качестве флюса при конвертировании отвального шлака руднотермических печей Жезказганского медеплавильного завода (РТП ЖМЗ) [1].

Расчет флюсующей способности (Φ_c) рядовых отвальных шлаков ЖМЗ проводился без учета MgO, из-за отсутствия этих данных в заводских анализах, по формуле:

$$\Phi_C = C^{исх.}_{SiO_2} + C^{исх.}_{CaO} - 0{,}54\,C_{Fe} - 0{,}46\,C_{Zn} - 0{,}145\,C_{Pb} - 0{,}39C^{/}_{Al_2O_3} - 1{,}73C^{//}_{Al_2O_3}\,.$$

Рядовые отвальные шлаки ЖМЗ в зависимости от состава имеют Φ_c = 35ч45% и температуру на сливе из печи 1240-1260 ^oC. В то же время Φ_c жезказганской руды, используемой в качестве флюса, равна 50-52%. Однако, декрептация жезказганской руды весьма низкая и при загрузке в конвертер на руду тратится тепло, в тоже время с жидким отвальным шлаком приходит тепло (10-12% от тепла в I периоде). В этих условиях достигается высокий массообмен между жидким флюсом и жидким оксисульфидным расплавом.

В таблице 1 приведены составы флюсов, использованных в промышленных испытаниях, а в таблице 2 – результаты испытаний процесса конвертирования богатых по меди штейнов (52-60% Cu) на ЖМЗ с использованием в качестве флюса руды, твердого и жидкого отвальных шлаков РТП. Флюсующая способность шлаков составила 41,9%, а жезказганской флюсовой руды – 51,9%. Состав твердого отвального шлака колебался из-за попадания в него холодных оборотов и флюсовой руды, однако в среднем его флюсующая способность была такой же, как и жидкого отвального шлака.

Таблица 1 – Состав жезказганских флюсов, использованных в промышленных испытаниях процесса конвертирования штейнов на ЖМЗ

Флюсы	Химический состав флюсов, масс. %						
	Cu	Pb	Zn	Fe	SiO_2	CaO	Al_2O_3
Флюсовая руда	1,00	0,20	0,10	3,0	63,0	4,0	9,3
Жидкий отвальный шлак	0,43	0,60	2,50	14,9	47,6	15,5	6,9
Твердый отвальный шлак	0,48-2,20	0,25-1,3	1,5-2,0	7,0-12,5	43,0-55,2	12,1-20,4	11,0-9,0

Отметим, что в работе в то время были обе руднотермические печи и три конвертера, а под дутьем два конвертера. Поэтому задержки по подаче штейна в конвертер не было и температура его в среднем равнялась 1100 ^oC. При этом фактически не было и вынужденных простоев подачи технологического газа в сернокислотный цех (СКЦ).

На основании длительных испытаний сделаны основные выводы:

1. В качестве флюса можно использовать твердый и жидкий отвальные шлаки РТП ЖМЗ, при этом, при отработке белого матта, необходимо добавлять силикатную руду.

2. Среднее время транспортировки жидкого шлака в ковшах в главный пролет цеха составило ~60 мин.

3. Извлечение меди из сырья в черновую медь увеличилось с 98,28 до 98,66-98,70%.

Таблица 2 – Результаты промышленных испытаний по использованию отвальных шлаков ЖМЗ в качестве флюсов при конвертировании штейнов (в работе обе РТП)

Показатели	Флюс для конвертеров		
	руда (300 плавок)	руда + отв.шлак (29 плавок)	руда + отв.шлак (93 плавки)
Содержание в гранулах шихты:			
меди, %	30,45	30,88	30,71
свинца, %	2,44	2,44	1,67
Содержание в отвальном шлаке:			
меди, %	0,48	0,43	0,43
свинца, %	1,98	1,98	0,60
Содержание в штейне:			
меди, %	57,40	58,50	52,30
свинца, %	7,50	7,60	4,20
Содержание свинца в товарной пыли, %	50,80	53,60	52,20
Извлечение из сырья:			
меди в черновую медь, %	98,28	98,66	98,70
свинца в товарную пыль, %	50,23	51,22	49,60
Выход отвального шлака на 1 т Cu черновой, кг	1499	1497	1462
Загрузка флюсов в конвертера:			
жезказганская руда, %	100	57	73
твердый отвальный шлак, %	0	35	-
жидкий отвальный шлак, %	0	8	27
Флюсующая способность:			
жезказганская руда, %	51,9	51,9	51,9
твердый отвальный шлак, %	-	41,9	-
жидкий отвальный шлак, %	-	41,9	41,9
Средняя $Ф_с$, %	51,9	47,6	49,2

4. Улучшилось качество возгонов по свинцу, извлечение свинца в товарную свинцовую пыль увеличилось незначительно.

5. При использовании жидкого отвального шлака в качестве флюса содержание кремнезема в районе фурм увеличилось в 32 раза по сравнению с процессом конвертирования на твердой руде.

Положительные результаты длительных промышленных испытаний позволили рекомендовать постоянное использование жидкого отвального шлака в качестве флюса при конвертировании богатых по меди и свинцу жезказганских штейнов.

В последнее время из-за нехватки сырья была остановлена одна руднотермическая печь, что отрицательно сказалось на процессе конвертирования богатых штейнов (52-62% Cu и 5-9% Pb) с использованием жезказганской флюсовой руды, из-за длительного простоя конвертеров между плавками и холодного хода конвертера при низком содержании железа в штейне.

Конвертерные шлаки, полученные на руде, плохо сливались (прерывисто) и были богаты по меди, увеличились потери меди с отвальным шлаком, так как конвертерные шлаки на ЖМЗ оборотные и заливаются в РТП. Во время остановок конвертера для слива шлака запускался второй, заряжающийся конвертер (поддув), для поддержания температуры и состава технологического газа для СКЦ. В среднем за плавку время поддува конвертера составляло 15-30 мин, при этом расход воздуха на конвертере доходил до 50-57 тыс.$нм^3$/час и конвертерная масса заметно обогащалась по меди и свинцу, что отрицательно сказывалось на температурном режиме при дальнейшей работе конвертера.

В этих условиях постоянная подача в конвертер жидкого отвального шлака РТП необходима, так как он выполняет ещё и функцию теплового агента. Поэтому на РТП-2 был оформлен и в конце января 2011 г запущен пятый шпур по выпуску жидкого отвального шлака в главный пролет цеха в ковши. Это позволило сохранить высокую температуру шлака и заливать его в конвертер при технологической необходимости. Результаты работы плавильного цеха ЖМЗ в 2011 г с дополнительным шпуром представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Средний состав продуктов ЖМЗ за 2011 г, масс. %

Исходные материалы плавки и конвертирования	Cu	Pb	Zn	Fe	SiO_2	CaO	Al_2O_3
Гранулы шихты	32,9	2,7	2,1	12,3	18,6	4,2	н/д
Конц-т конв.шлака	17,10	3,0	3,1	27,5	17,8	2,4	4,2
Штейн	54,9	7,3	1,36	10,8	-	-	-
Отвальный шлак	0,57	2,8	2,0	19,0	50,5	8,4	6,9
Флюсовая руда	0,90	0,08	0,08	2,7	66,0	4,7	6,9

Таблица 4 – Результаты использования жидкого отвального шлака РТП при конвертировании богатых медных штейнов (в работе одна РТП)

Показатели процессов	2011 г., месяцы		
	2-6	7-9	10-12
Содержание в гранулах шихты:			
меди, %	34,15	33,25	30,42
свинца, %	3,17	2,72	2,04
Содержание в отвальном шлаке:			
меди, %	0,55	0,57	0,62
свинца, %	3,12	2,61	2,23
Содержание в штейне:			
меди, %	56,54	53,90	52,58
свинца, %	7,55	8,27	6,11
Содержание в концентрате конвертерного шлака (ККШ):			
меди, %	17,17	18,06	16,47
свинца, %	3,27	2,87	2,57
Количество ККШ по отношению к ЖОФ, %	26,6	33,6	41,5
Количество флюсов в конвертер:			
руда, %	36,8	46,3	52,2
жидкий отвальный шлак, %	63,2	53,7	47,8
Извлечение из сырья:			
меди в черновую медь, %	98,57	98,46	98,20
свинца в товарную пыль, %	26,31	26,52	31,35
Содержание свинца в товарной пыли, %	39,8	40,5	41,0
Флюсующая способность ($Ф_c$):			
руда, %	61,0	58,6	54,4
отвальный шлак, %	38,6	33,8	32,1
ККШ, %	-3,0	-1,3	-3,4

ЖОФ – медный концентрат обогатительной фабрики Жезказгана; ККШ – концентрат флотационного обогащения конвертерного шлака Балхашского медьзавода

За первое полугодие с запуском дополнительного шпура и использованием жидкого отвального шлака в качестве флюса и теплового агента при конвертировании богатых по меди штейнов (56,54% Cu) извлечение меди из сырья в черновую медь составило 98,57%,

за третий квартал – 98,46% и за четвертый – 98,20% - при годовом плане на 2011 г равным 98,12%.

Результаты по извлечению меди могли быть лучше, если бы была меньше доля медного концентрата из конвертерного шлака (ККШ) в шихте, количество которого по отношению к медному возросло с 26,6% за 1 полугодие до 41,5% за второе. Рентгенофазовый анализ ККШ показал, что он примерно на 70% состоит из шлаковых составляющих, в том числе содержание магнетита в нем колеблется от 12 до 19%. Проведенный анализ работы РТП при использовании ККШ показал, что повышение его содержания в шихте электроплавки выше 10-15% от веса жезказганского концентрата, уменьшает проплав печи, и увеличивает потери меди с отвальным шлаком, за счет получения негомогенного шлакового расплава и снижения его флюсующих свойств. Вторым отрицательным фактором явилось то, что флюсующая способность жезказганской руды уменьшилась к концу года с 61 до 54,4% и в то же время количество руды во флюсе увеличилось с 36,8 до 52,2%, а жидкого отвального шлака уменьшилось с 63,2 до 47,8%. Использование руды низкого по флюсующим свойствам качества и увеличение количества ККШ с отрицательной флюсующей способностью до -3,4%, привели к заметному снижению флюсующей способности отвального шлака РТП с 38,6 до 32,1%и, соответственно, увеличению содержания меди в отвальном шлаке с 0,55 до 0,62%, что снизило её извлечение в черновую медь.

Недостаточно высокая температура процесса конвертирования, из-за работы одной печи и дутьем одним конвертером, не позволяет резко увеличить перевод свинца в возгоны. Поэтому содержание его в товарной пыли и извлечение заметно ниже, чем при работе обеих руднотермических печей (таблица 1), но заметно выше, чем при использовании в качестве флюса одной силикатной руды, и получении штейна одной печью.

Литература

1 Бобров В.М., Кожахметов С.М., Ситько Е.А. Флюсы медеплавильного производства // Цветные металлы. – 2010. – №4. – С.51-54.

Классификация флюсующих свойств силикатных и силикатно-известковых руд и техногенных отходов

В медеплавильном производстве основные потери меди приходятся на получаемые шлаки, формирование которых определяется количеством и качеством используемым флюсом и составом медного сырья [1]. Особенно это касается автогенных процессов плавки медной шихты на богатый по меди штейн и его конвертирование, когда остро стоит вопрос сохранения тепла расплавом с получением жидкотекучих шлаков.

Однако до недавнего времени не было дано количественной оценки флюсующих свойств силикатных руд и отсутствовала научно обоснованная классификация флюсовых материалов для целей производства тяжелых цветных металлов, в том числе, медеплавильного [2-4].

Флюсующие свойства руды определяются не только содержанием в ней кристаллического кремнезема, но и её структурно-фазовыми превращениями при термоударе и кислотно-основными свойствами входящих в материал оксидов. В данной работе представлены обобщенные результаты исследований в этой области для условий медеплавильного производства.

Нами была разработана методика определения декрептации или разрушения флюсовой руды при термоударе и определена флюсующая способность материала, исходя из его химического и фазового составов.

Методика определения декрептации руд конвертерного класса (~35 мм) заключалась в следующем: термоудар со скоростью нагрева 200-250^{o}C/c, закалка на воздухе при комнатной температуре, действие на материал небольшой силы 0,1-0,2Н, просев его через сито с ячейкой 10 или 20 мм и взвешивание руды и её остатка на сите до и после нагрева. Методика в определенной степени имитировала условия попадания и нахождения руды в работающем конвертере.

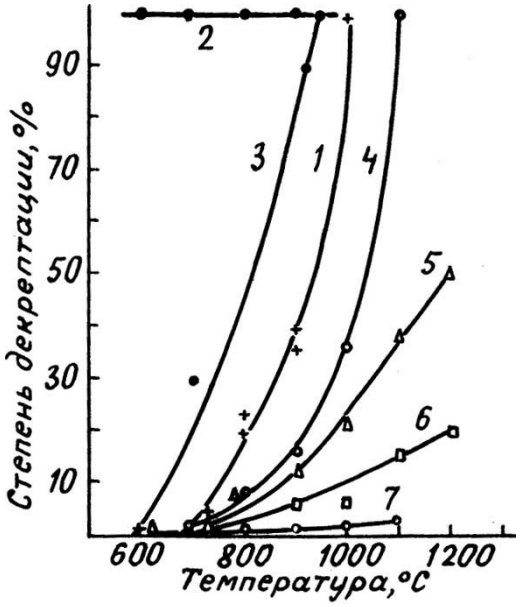
Исследовались флюсовые руды Казахстанских месторождений (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав силикатных флюсовых руд и их флюсующая способность

Руды	Химический состав руд, мас. %								Φ_c, %
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	$Fe_{общ.}$	Na	K	S	
Акжартас	91,0	1,5	–	–	2,0			0,60	89,3
Коныpат (1)	78,3	13,0	0,02	0,04	1,6	0,1	2,2	0,15	72,3
Коныpат (2)	61,1	22,2	0,21	0,11	3,2			0,01	50,3
Таскара (1)	75,3	8,8	2,30	0,65	2,9	0,4	3,3	1,90	66,0
Таскара (2)	49,3	17,9	5,20	3,3	5,7			1,90	25,8
Жезказган	64,2	10,8	4,20	1,70	2,5	0,9	1,4	0,17	50,1
Нурдаулет	81,2	8,6	0,6	0,2	2,3	1,3	1,7	0,24	75,4

Анализ экспериментальных данных показал (рисунок 1), что в интервале температур 600-1200 ^{o}C максимальная степень декрептации разных руд составляет 2,7-100% в зависимости от их химического и фазового составов и начала оплавления. Например, руды Коныpат (2) и Жезказганская имеют близкие по содержанию кремнезема составы: 61,1 и 64,2%, однако у первой декрептация равна 100% уже при термоударе при 600 ^{o}C, а у второй она составляет всего 2,7% при 1100 ^{o}C. Фазовый анализ показал, что у Коныpатской руды (2) весь глинозем входит в каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, нагрев и разрушение которого сопровождается выделением молекул воды, образованием муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и переходом части α-кварца в β-кристобалит. Жезказганская руда в своем составе имеет заметное количество альбита $Na[AlSi_3O_8]$, температура плавления которого – 1118 ^{o}C, и образующего на его основе полевого шпата $(Na, K) \cdot [AlSi_3O_8]$, начало

оплавления которого – 1040 °С. Соединения имеют высокую вязкость ($0{,}16\cdot10^4$ - $0{,}10\cdot10^5$) Па·с при температурах конвертирования 1100-1300 °С и используются для упрочнения окатышей при агломерирующем обжиге [5].



Руды: 1 – Конырат 1; 2 – Конырат 2; 3 – Акжартас; 4 – Таскара 1; 5 – Таскара 2; 6 – Нурдаулет; 7 – Жезказган.

Рисунок 1 – Влияние температуры нагрева на декрептацию ($Д_{10}$) кварцевых руд

В связи с вышеизложенным, при резком нагреве фрагментов такой руды происходит оплавление по всей поверхности, что препятствует процессу декрептации.

Исследованиями было установлено, что макроразрушения кварцевых флюсовых руд при термоударе связаны:

– с переходом части α-кварца в β-кристобалит с увеличением объема кристаллической решетки на 13-15% и снижением плотности, что приводит к разрыхлению исходного образца;

– с наличием газо- и водосодержащих соединений, быстрое разложение которых создает высокое давление внутри фрагмента и разрушает его;

– с наличием тугоплавких и стойких к термоудару соединений, включающих оксиды алюминия и магния, препятствующих разрушению образца;

– с оплавлением руды до начала ее декрептации.

Полученные данные по декрептации руд показывают, что знание только химического состава не позволяет оценить степень ее разрушения при термоударе, что способствует увеличению площади контакта руды с сульфидным расплавом и скорости образования шлака.

Известно, что флюсующая способность ($Ф_с$) руды характеризуется наличием свободного кремнезема, количество которого определяется по разности между общим его содержанием и расходуемым на разные соединения в самом флюсе [6]. В этом случае считается, что силикатные соединения состоят из двух оксидов, один из которых кремнезем, что ограничивает расчет $Ф_с$ и круг используемых флюсов.

При этом не учитывается присутствие в руде оксида кальция, который не только увеличивает деполяризацию кремнеземистых группировок, но и препятствует образованию тугоплавких герцинита $FeO\cdot Al_2O_3$ ($t_{пл.}$ 1750 °С) и муллита $2Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ ($t_{пл.}$ 1910 °С) и способствует образованию трехоксидных соединений типа анортита $CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ ($t_{пл.}$ 1553 °С), а в высококальциевистых шлаках геленита – $2CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ ($t_{пл.}$

1592 °С) и ферритов кальция. То есть CaO выступает как основной флюсовой компонент и тогда флюсующую способность материала необходимо рассчитывать как:

$$\Phi_c = C^{\text{исх.}}_{SiO_2} + C^{\text{исх.}}_{CaO} - \sum\left(C^{\text{расх.}}_{SiO_2} + C^{\text{расх.}}_{CaO}\right). \quad (1)$$

Данная формула позволяет рассчитать Φ_c не только силикатно-известковых руд, но и техногенных отходов – шлаков.

Согласно (1) Φ_c силикатной руды должна быть только величиной положительной (таблица 1), а Φ_c шлака может быть как положительной, так и отрицательной, последнее указывает на недостаток основных флюсовых компонентов SiO_2 и CaO в системе. Для железосиликатного шлака отрицательная величина Φ_c указывает на возможность образования магнетита и формирование его отдельной фазы в окислительном процессе, но при недостаточной температуре технологического процесса формирование магнетитовых настылей может происходить независимо от флюсующей способности шлака.

Для количественной оценки флюсующей способности материала, особенно шлаков, необходима определенность по составу и количеству соединений. В этой связи, на основании проведенных исследований фазового состава руд до и после термоудара и взаимодействия флюсов со штейном, предложено при нагревании флюса или образовании шлака, принять, что оксиды материала должны иметь системы конечных соединений, содержащих не более трех разных оксидов. В этом случае при термоударе оксиды железа, цинка и свинца образуют силикаты – $2\,MeO{\cdot}SiO_2$. Каолинит переходит в конечное соединение муллит – $2Al_2O_3{\cdot}\,2SiO_2$, а андезин (твердый раствор анортита и альбита) образует анортит – $CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}\,2SiO_2$. Периклаз в силикатных рудах представлен гиперстеном $(Mg,Fe)O{\cdot}SiO_2$, который при термоударе переходит в метасиликат магния $MgO{\cdot}SiO_2$, поскольку во флюсах содержится более 50% SiO_2, а при достаточном содержании CaO и MgO в руде образуется диоксид $CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$. Тогда:

$$\Phi_C = C^{\text{исх.}}_{SiO_2} + C^{\text{исх.}}_{CaO} - \frac{M_{SiO_2}}{2M_{FeO}} x\,C_{FeO} - \frac{M_{SiO_2}}{M_{ZnO}} x\,C_{ZnO} - \frac{M_{SiO_2}}{2M_{PbO}} x\,C_{PbO} - \frac{2M_{SiO_2}}{3M_{Al_2O_3}} xC'_{Al_2O_3} - \frac{M_{CaO} + 2M_{SiO_2}}{M_{Al_2O_3}} xC''_{Al_2O_3} - \frac{M_{CaO} + 2M_{SiO_2}}{M_{MgO}} xC_{MgO},$$

(2)

где: M – молекулярный вес; C_{SiO_2} – содержание компонента во флюсе; $C'_{Al_2O_3}$ и $C''_{Al_2O_3}$ – содержание Al_2O_3 в муллите и анортите.

При переводе молекулярных весов в числовые значения получим:

$$\Phi_C = C^{\text{исх.}}_{SiO_2} + C^{\text{исх.}}_{CaO} - 0{,}54\,C_{Fe} - 0{,}46\,C_{Zn} - 0{,}145\,C_{Pb} - 0{,}39C'_{Al_2O_3} - 1{,}73C''_{Al_2O_3} - 4{,}37C_{MgO}. \quad (3)$$

Так как известь препятствует образованию муллита, в формуле (3) вначале определяют количество Al_2O_3 связанное в анортит, а по разности с исходным находят количество Al_2O_3, пошедшее на муллит. Если при шлакообразовании определяется $MgO{\cdot}SiO_2$, то коэффициент при множителе C_{MgO} равен 1,49, а при образовании $CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$ – равен 4,37.

Если в руде или шлаке имеются сильные кислотные оксиды P_2O_5 и B_2O_3, которые связывают оксиды железа, то флюсующая способность материала увеличивается. С учетом кислотно-основных свойств оксидов определена флюсующая способность не только силикатных и силикатно-известковых руд, но и шлаков медеплавильного, доменного и фосфорного заводов с учетом использования последних в медеплавильном производстве. На примере анализа работы Балхашского, Жезказганского и Иртышского медеплавильных заводов по плавке медной шихты на штейн и шлак (отражательная плавка, ПВ, руднотермическая, КИВЦЭТ) и конвертирования штейнов на этих трех заводах была получена новая закономерность – чем выше флюсующая способность шлака, тем ниже в нём содержание меди. Полученные результаты хорошо описываются уравнением:

$$(Cu_{\text{общ.}}) = 45{,}764(\Phi_c+20)^{-1{,}16}. \quad (4)$$

Полученная зависимость позволяет без проведения экспериментов:

– оценить возможное содержание меди в жидкотекущих шлаках предлагаемого состава;

– определить возможность использования силикатно-техногенных отходов в качестве флюса в медеплавильном производстве.

Декрептация силикатных руд и количественная оценка флюсующей способности руд и техногенных отходов – шлаков позволяет классифицировать их флюсующие свойства по категориям (таблица 2).

Таблица 2 – Классификация силикатных руд и техногенных отходов – шлаков по их флюсующим свойствам для условий медеплавильного производства

Категория флюса	Основа материала	Декрептация, %	Флюсующая способность, %	Примечание
1	Кварцевая руда 90-98% SiO_2	100	85-96	Низкий расход флюса, малый выход шлака.
2	Кварцевая руда 80-90% SiO_2	100	73-85	Невысокий расход флюса и выход шлака.
3	Силикатная руда 70-80% SiO_2. Высококремне-земистый высококальцие-вистый шлак	80-100	60-73	Повышенный расход флюса и выход шлака. Дозированная подача жидкого или твердого шлака в конвертер.
4	Силикатная алюмосодержа-щая руда 65-70% SiO_2. Высококремне-земистый маложелезистый шлак	60-100	50-60	Повышенный расход флюса и выход шлака. Дозированная подача жидкого или твердого шлака в барботажный процесс.
5	Силикатная алюмосодержа-щая руда 55-65% SiO_2. Высококремне-земистый маложелезистый шлак	10-50	30-50	Большой расход флюса, и выход шлака, потери ценных металлов. Дозированная подача жидкого шлака в барботажный процесс.

Техногенные силикатно-известковые отходы с $Ф_с \geq 35\%$ могут быть использованы, причем особенно эффективно в жидком виде, при конвертировании богатых по меди штейнов.

Использование отходов с $Ф_с \leq 25\text{-}30\%$ проблематично за счет их большого расхода и выхода шлака. Шлаки с $Ф_с \leq 0$ ч (-10%) нельзя использовать в качестве флюса, так как в окислительном процессе образуется магнетит ($t_{пл.}$ 1594 ^oC), что приведет к выбросу массы из конвертера.

Проведенные исследования позволяют определить номенклатуру силикатных и силикатно-известковых флюсов и выбрать оптимальный для данного конкретного медеплавильного производства, в том числе и в виде жидкого шлака, что должно существенно повысить извлечение меди в товарную продукцию и уменьшить затраты на её производство.

Литература

1 A Survey of Operating World Copper Smelters/Ramachandran V., Diaz C., Eltringham T. Primary Copper Production // International conference. – Santiago, 2003. – V. IV. – B. 1. – P. 3 –106.

2 Бобров В.М., Кожахметов С.М., Ситько Е.А. Флюсующая способность руд и шлаков медеплавильного производства и влияние на неё тугоплавких оксидов // Доклады НАН РК. – 2003. – №3. – С. 61-63.

3 Бобров В.М., Ситько Е.А. Исследование процесса декрептации кварцевых руд // Комплексное использование минерального сырья. – 2005. – №3. – С. 19-26.

4 Бобров В.М., Кожахметов С.М., Ситько Е.А. Флюсы медеплавильного производства // Цветные металлы. – 2010. – №4. – С.51-54.

5 Долицкая О.А. О механизме влияния минералогических добавок на процесс упорядочения железорудных окатышей // Металлы. – 2000. – №5. – С. 10-12,

6 Гальнбек А.А., Шалыгин Л.М., Шмонин Ю.Б. Расчеты пирометаллургических процессов и аппараты цветной металлургии. Учебное пособие для Вузов. – Челябинск: Металлургия, 1990. – 448 с.

ПРОИЗВОДСТВО НИКЕЛЯ ИЗ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД КАЗАХСТАНА СПОСОБОМ ПЛАВКИ В ЖИДКОЙ ВАННЕ

Об организации производств никеля, кобальта, олова и сопутствующих тугоплавких металлов из руд месторождений Казахстана

Одной из актуальных задач дальнейшего расширения и развития цветной металлургии Казахстана является организация производств новых для этой отрасли тяжелых цветных и сопутствующих металлов на базе имеющихся на территории республики ряда крупных месторождений цветных металлов (никель, кобальт, олово и сопутствующие редкие металлы).

Из этого перечня проблем цветной металлургии и на основании анализа состояния, проблем и перспектив ускорения и инновационного развития горно-металлургической отрасли Казахстана в числе важнейших мероприятий было рекомендовано промышленное освоение технологии получения никеля, кобальта из окисленных никелевых руд и олова и тугоплавких редких металлов из олово-редкометальных руд республики. Состояние минерально-сырьевой базы и возможные технологии в создаваемой никель-кобальтовой и оловянной подотрасли нами были рассмотрены в сравнении с мировым уровнем производства этих металлов в ведущих странах мира [1-3].

Промышленное освоение технологий получения никеля и кобальта из окисленных никелевых руд Казахстана. *Запасы и мировое производство.* В настоящее время из 30-ти никелевых предприятий мира на 17 заводах перерабатывают окисленные никелевые руды с выдачей около 300 тыс. т никеля, т.е. 40 % мирового производства этого металла. [1, 2, 4].

Мировые наземные запасы никелевых руд оцениваются в 135 млн. т никеля, в том числе достоверные запасы на начало 1998 г. – в 49 млн. т никеля. При этом 40-66% никеля находится в форме окисленных никелевых руд и 33 % никеля - в сульфидных рудах.

Мировая добыча руд в 2007 году достигла 1660 тыс.т , в том числе в России – 322 тыс. т., Канаде – 258, Австралии – 180, Индонезии – 145, Новой Каледонии – 119, Колумбии – 100 тыс. т.

Крупнейшими производителями металлического никеля являются Россия и Канада. Компания «Норильский никель» в 2005 году произвела 245 тыс. т, а Канада – 193 тыс. т.

Основным фактором, определяющим развитие рынка никеля, остаются потребности КНР, на которую в 2003 году приходилось 25 % прироста мирового потребления. Рост спроса на никель связан с производством никелевых полос, брусов и прогнозируемом спросе для изготовления Ni-Mg аккумуляторов.

По данным геологической службы США в 2004 году мировое производство ферроникеля достигло 281,8 тыс.т, в т.ч.: Япония -74,3, Колумбия – 49,2, острова Новая Каледония – 43, Доминиканская Республика – 29,5, Греция – 18,1, Венесуэла – 17,4, Украина – 15, Россия – 14, Индонезия – 7,9, Бразилия – 6,4, Македония – 5,5, Австрия – 1,5 (по данным профессоров Алшанова Р.А., Ашимбаевой А.Т.).

Технологические схемы переработки окисленных никелевых руд на зарубежных никелевых заводах приведены в таблице 1.

Запасы никеля, кобальта и особенности химического и минералогического состава оксидных никелевых руд месторождений Казахстана. Месторождения никеля и кобальта в Казахстане связаны с двумя геолого-промышленными типами – сульфидным и силикатным. Сульфидные месторождения имеют ограниченное распространение, эти металлы присутствуют в виде примеси в сульфидах, самостоятельной ценности не имеют и выступают в качестве попутных компонентов. Подавляющий объем ресурсов и все запасы никеля сосредоточены в силикатных кобальт-никелевых рудах, связанных с древней корой выветривания.

Значительные количества этих металлов содержатся в магнетитовых рудах Торгайских месторождений (Сарбайское, Соколовское и др.).

В пределах Казахстана все запасы никеля сосредоточены в месторождениях 4 никеленосных районов: Мугоджарском, Западно-Торгайском, Экибастуз-Баянаульском и Прииртышском. По запасам все силикатные месторождения относятся преимущественно к мелким и средним (20-100 тыс. т суммарных запасов никеля и кобальта). Известно около 50 месторождений и проявлений никеля и кобальта. Основная сырьевая база этих металлов сосредоточена в Кимперсайском рудном районе, где расположены все наиболее значимые месторождения.

Таблица 1 – Технологии переработки окисленных никелевых руд на зарубежных заводах

Технологии	Количество заводов	Выпускаемая продукция
Электроплавка на ферроникель	11	Ферроникель с содержанием Ni и Ni+Co 25-50 %
Получение крицы из брикетов в трубчатых печах и последующая магнитная сепарация	3	Крица – 24 % Ni+Co; Ферроникель: 7-10% Ni+Co, 50% Ni+Co
Электроплавка на штейн	1	Файнштейн с 78% Ni и 1% Co
Шахтная плавка на штейн	3	Огневой никель и кобальт, штейн
Гидрометаллургия (аммиачно-карбонатное выщелачивание, автоклавное сернокислотное выщелачивание, сернокислотное выщелачивание)	10	Закись никеля, кобальт

В настоящее время разрабатываются месторождения Кимперсайского рудного района: Ново-Бурановское, Тайкеткенское, Бадамшинское, Ново-Бадамшинское, Промежуточное, Чугаевское и Октябрьское. Подготовлены к добыче Бурановское, Рождественское, Ново-Саздыкское, Щербаковское, Старо-Тайкетенское, Тайкетенское, Каменный Кобчик.

Добытые руды перерабатывались в России на ОАО «Комбинат Южуралникель» (г. Орск) и частично (сведения конца 90-х годов двадцатого столетия) на Режском и Уфалейском никелевых заводах.

В настоящее время в мировой практике перерабатываются руды, как правило, содержащие более 1,4 % никеля, но наблюдается тенденция к переработке все более бедных руд.

Обоснование рекомендуемой технологии для Бадамшинского никелевого завода нами было рассмотрено в ряде опубликованных и отчетных материалах на основе критического анализа уровня и перспектив современных технологий.

На основании вышеприведенного анализа состояния и перспектив промышленно используемых технологий и новых разработок в области переработки окисленных никелевых руд, а также с учетом ряда топливно-энергетических и минеральных ресурсов Казахстана в районе предполагаемого завода, для БНЗ выбран процесс Ванюкова.

В настоящее время с применением процесса Ванюкова в России и Казахстане перерабатывают более 4 млн. т в год металлургического сырья различных видов (концентраты, руды, полупродукты, оборотные материалы), содержащих медь, никель, цинк, сурьму, железо, серу, тугоплавкие оксидные минералы.

Плавка окисленного минерального сырья в печи Ванюкова прошла почти двадцатилетний цикл исследований в опытно-промышленном масштабе (печь с площадью пода 20 $м^2$) на Новолипецком металлургическом комбинате. В результате 50 исследовательских циклов разработан процесс «Ромелт» для производства чугуна из

окисленной руды с использованием вместо кокса каменного угля и кислорода. Получение металлической фазы из окисленной руды в непрерывном режиме не вызывает никаких затруднений.

В отличие от традиционной технологии, где непосредственно плавку предварительно подготовленной окисленной никелевой руды осуществляют в шахтных или электротермических печах в сильно восстановительной атмосфере с большим расходом восстановителя (кокса), в процессе Ванюкова первоначально проводят расплавление руды в условиях полного сжигания углеродистого топлива, а затем сульфидирование горячего расплава в восстановительной обстановке.

По предложению МИСиС на ОАО «Комбинат Южуралникель» построена специализированная двухкамерная печь Ванюкова. В ходе промышленных испытаний этой установки на ОАО «Комбинат Южуралникель» успешно освоено управление непрерывным двухстадийным процессом переработки ОНР с получением штейна различного состава. Показано значительное сокращение пылеуноса и выбросов вредных веществ в окружающую среду. Впервые в истории освоения плавки Ванюкова осуществлен в длительном режиме «холостой ход» плавки без загрузки перерабатываемого сырья. В конце 2006 г. двухкамерная печь Ванюкова с площадью пода около 20 $м^2$ принята комбинатом в промышленную эксплуатацию для переработки окисленной никелевой руды на металлизированный штейн с целью попутного извлечения кобальта.

В последующей промышленной эксплуатации печи Ванюкова установлено, что наиболее важными факторами, определяющими технико-экономические показатели плавки, являются: температурный режим плавильной стадии и восстановительный потенциал, активность сульфидизатора и температура расплава в восстановительной камере печи.

Данные промышленной эксплуатации печи Ванюкова ОАО «Комбинат Южуралникель» убедительно свидетельствуют о достижении всех основных прогнозных показателей, заложенных в проект создания новой технологии бескоксовой переработки ОНР.

Таким образом, имеющаяся научно-техническая информация позволяет создать высокоэффективную и надежную технологию переработки окисленных никелевых руд на основе принципов процесса Ванюкова на Бадамшинском никелевом заводе в Актюбинской области Республики Казахстан.

На основании этих данных, а также анализа ряда разрабатываемых металлургических процессов, ТОО «Евразийский научно-технологический центр «Металлы и Материалы» (ЕНТЦ «ММ») и Московский институт стали и сплавов (МИСиС) пришли к выводу, что наилучшей технологической схемой переработки окисленных никелевых руд Кимперсайского месторождения будет:

– сушка и предварительный нагрев шихты во вращающихся печах до 700-800 єС ;

– плавка сухой горячей шихты в двухзонной печи Ванюкова с получением никелевого штейна или ферроникеля с содержанием в них 15-20% никеля.

Предлагаемая технологическая схема плавки окисленных никелевых руд приведена на рисунке 1.

В настоящее время на основании технологического регламента, подготовленного ЕНТЦ «ММ» и МИСиС, разработаны основные технологические параметры будущего никелевого завода в Казахстане на базе Кемпирсайского месторождения окисленных руд с годовой производительностьб 1 млн. т руды в год [5]. При этом в качестве топлива и восстановителя могут быть эффективно использованы угли с высокой теплотворной способностью, месторождения которых расположены недалеко от проектируемого предприятия. При наличии также может быть использован природный газ, а в случае плавки на штейн в качестве сульфидизатора рекомендуется использовать элементную серу, получаемую в нефтегазовой отрасли.

В одном из последних вариантов ТОО ЕНТЦ «ММ» И МИСиС перед плавкой на штейн предложена схема использования для сушки и прокалки окисленной никелевой руды тепла отходящих газов по методу фирмы «FL Smidth minerals» [6].

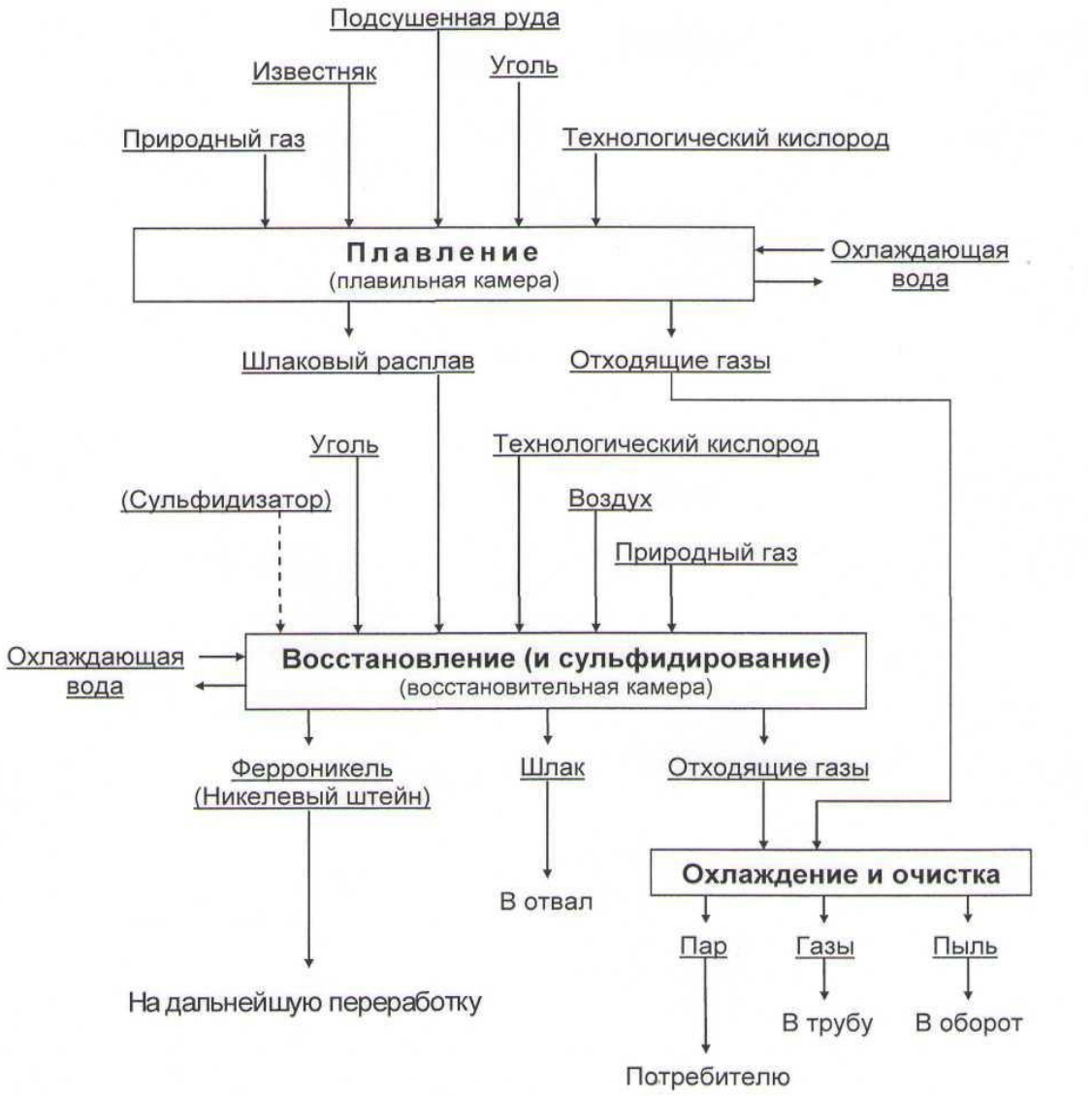


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема переработки окисленной никелевой руды в двухкамерной печи Ванюкова

В таких штейнах, наряду с никелем, концентрируется кобальт, извлечение которого из штейновых расплавов может быть реализовано по существующим технологиям. При этом расчетный состав никелевого штейна, получаемого в случае использования в качестве сульфидизатора элементную серу, будет следующим, %: Ni -15, Co-0.80, Cu 0.19/ Fe -58.1, S – 26,0.

Для реализации данной технологии получения никеля и кобальта из окисленных никелевых руд Казахстана необходима целевая поддержка отечественных инвесторов, желающих построить в республике первый никелевый завод, на котором будет организован выпуск металлических никеля и кобальта, не производимых сегодня в Казахстане.

Разработка обогатительно-пирометаллургической технологии переработки олово-редкометальных руд (Sn, Nb, Ta). В настоящее время в цветной металлургии Казахстана отсутствует производство металлического олова и потребности республики

обеспечиваются за счет импорта этого металла в основном из Китая и России.

Мировое состояние запасов, производств, потребления олова. Мировые запасы оловянных руд составляют 17,1 млн.т. Данный вопрос подробно освещен профессором Р.А. Алшановым в его монографии [7]. Ниже приводим данные из этого источника о состоянии металлургии олова на начало 2004 г. по содержанию металла (таблица 2).

Таблица 2 – Запасы оловянных руд в мире, тыс. т

Страна	Запасы	База запасов
Всего	6100	11000
Китай	1700	3500
Бразилия	540	2500
Малайзия	1000	1200
Перу	710	1000
Боливия	450	900
Индонезия	800	900
Россия	300	350
Австралия	110	3000
Таиланд	170	200
Португалия	70	80
США	20	40

По оценкам американских геологов, при нынешнем уровне производства олова его выявленных мировых запасов хватит менее чем на три десятилетия. В таблице 3. приведена мировая добыча олова.

Таблица 3 – Мировая добыча олова, тыс. т

Страна	Год			
	2000	2001	2002	2003*
Всего	278	308	249	265
Китай	99,4	95	81	99
Перу	70,5	69,7	78,6	64
Индонезия	51,63	90	54	61
Боливия	12,46	12,3	15,24	13,2
Бразилия	14,2	12,5	13	14
Австралия	9,14	9,6	6,26	9
Вьетнам	4,1	4,5	4,7	2,5
Малайзия	6,3	4,97	4,21	4,5
Россия	5	4,5	2,9	2
Таиланд	2,16	2,52	1,1	2
Португалия	1,2	1,2	1	0
Лаос	0,41	0,4	0,4	-
Киргизия	0,3	0,3	0,3	-
Прочие страны	0,864	0,7	0,567	-
* Оценка				

В январе 2005 г. цена на олово на ЛБМ составила 7050-7075 долл./т, в феврале она поднялась до 8088, в марте – до 8234 долл./т. Агентство Roskill отмечает, что высокие цены предполагают перезапуск ранее остановленных мощностей, в частности возможное восстановление добычи олова в Малайзии и Таиланде, где в периоды низких цен

снизились объемы инвестирования и добычи при наличии значительных плавильных мощностей, а также благоприятные условия для функционирования австралийской компании «Bluestone Tin» и перуанской «Minsur SA», стремящейся стать крупнейшим в мире производителем этого металла.

В 2004 г. потребление олова составило, по оценке, до 301 тыс. т, в т. ч. в КНР – 69 тыс. т, в США – 51, в Японии – 29, в Европе – 72 тыс. т. Основными сферами конечного использования являются: производство консервных банок и прочих емкостей – 27, электрооборудование – 23, строительство – 10 %.

Хотя наступивший экономический кризис и в связи с этим снижение цен на цветные металлы, в том числе на олово, вносят свои коррективы, основные тенденции развития и повышение спроса на производство олова сохраняется.

Перспективы и рекомендуемые технологии производства олова и сопутствующих элементов в Казахстане. По данным геологов Казахстана основные запасы олова выявлены в Центральном, Восточном и Южном Казахстане. Месторождения олова в Казахстане носят комплексный характер и в основном сосредоточены в Кокшетауской провинции и Караобинском вольфрамо-оловянном месторождениях. В советское время оловянные руды добывались на Белогорском и Акчатауском комбинатах Карагандинской области, полученные оловянные материалы направлялись в Россию, в основном, на Новосибирский оловянный завод.

Из-за отсутствия производства олова в республике и, особенно после ввода на АО «Миттал Стил Темиртау» производства белой жести, вырос объем импорта необработанного металлического олова в Казахстан. Так, в 1999-2003 гг. объем импорта олова вырос с 1082 т до 1890 т, из них в 2003 г. из Китая было ввезено 1250 т, а из России 630 т. С использованием привозного металлического олова производство белой жести на АО «Миттал Стил Темиртау» выросло с 119,6 до 232,2 тыс. т.

Предлагаемая технология переработки олово-редкометальных руд месторождения «Сырымбет» (Казахстан). Одним из крупных месторождений олова является месторождение «Сырымбет» в Акмолинской области РК. Характерной особенностью этих руд является их комплексность и труднообогатимость.

Руды месторождения «Сырымбет», залегающие на небольшой глубине (это, очевидно, позволит разрабатывать их открытым способом), кроме олова содержат заметные количества железа, вольфрама, бериллия, тантала, ниобия, лития, серебра и редких рассеянных элементов. Среднее содержание в руде олова, представленного в основном касситеритом, составляет по оценкам ВНИИХ (Россия) около 0,23%. Руды этого месторождения характеризуются тонким прорастанием касситерита с другими минералами и вмещающей породой. Сложный минералогический состав оловянно-редкометалльрных руд и микрогетерогенность их фазовых составляющих не позволяют осуществить глубокое разделение минералов на основе их физико-механических свойств. Получение традиционными методами качественных концентратов из этих руд сопровождается большими потерями ценных составляющих, прежде всего редких металлов и олова. Вследствие этого при создании технологии их переработки требуются новые нетрадиционные подходы и решения.

При изучении рядом институтов и организаций России и Республики Казахстан обогатимости традиционными методами удовлетворительные показатели извлечения олова получены только при выделении бедных концентратов. Обращает на себя внимание также то, что только в отдельных исследованиях были сделаны безуспешные попытки выделения концентрата редких металлов.

Институтом Казмеханобр под руководством д.т.н. А.Р. Космухамбетова разрабатывается установка для укрупненных испытаний способа прямой переработки руд месторождения «Сырымбет» с использованием метода оксигидрохлорирующего выщелачивания. Основные технологические и технико-экономические показатели будут получены после планируемых опытных испытаний.

На основании детального анализа многочисленных разработок, результатов опытных испытаний и опробирования ряда технологий в СНГ нами предлагается разработка комплексной обогатительно-пирометаллургической схемы переработки олово-редкометальных руд типа месторождения «Сырымбет».

Принципиальная схема данной технологии представлена на рисунке 2.

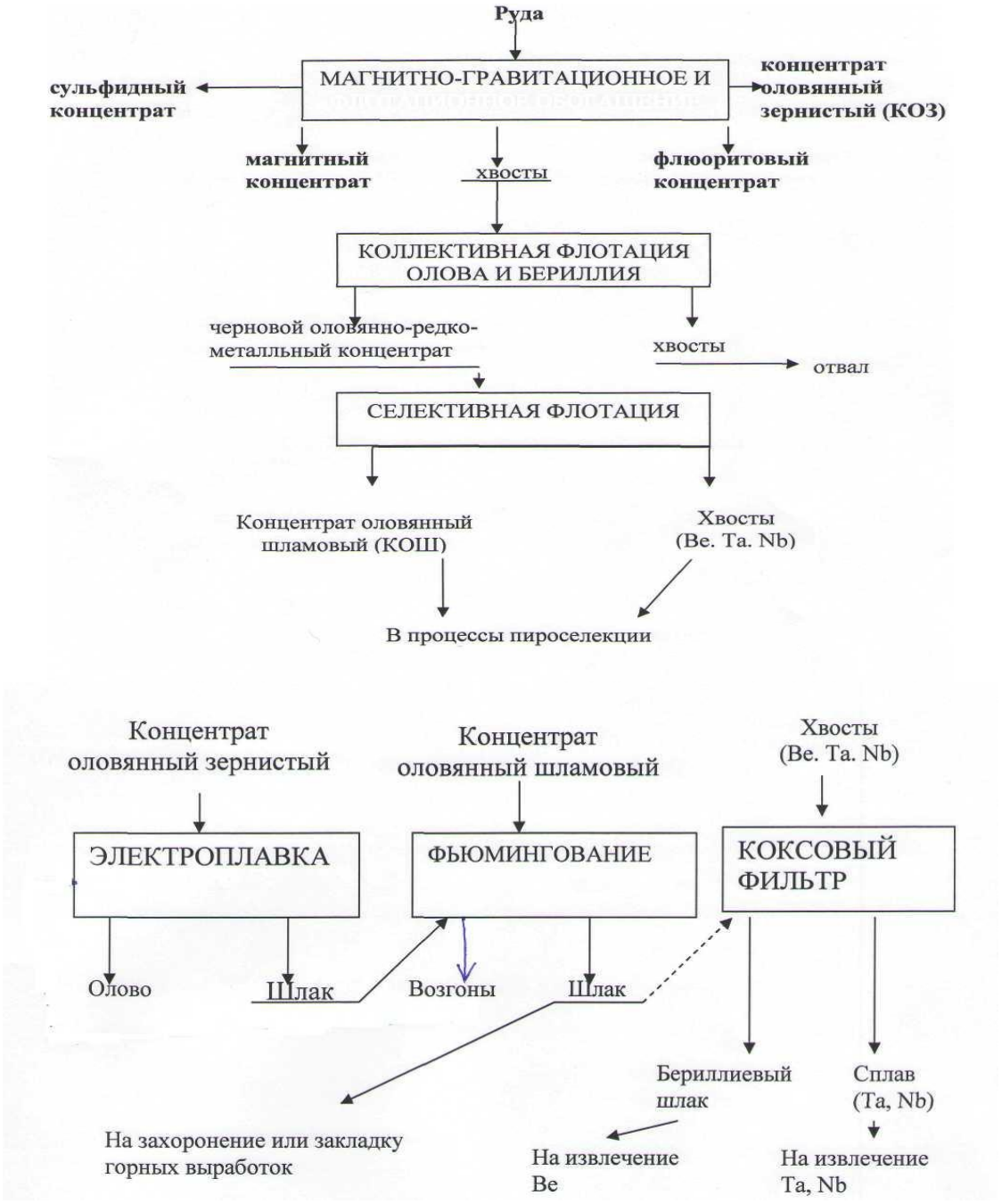


Рисунок 2 – Новая технология получения Sn, Ta, Nb
из руд олово-редкометалльных месторождений Казахстана и России

В общем виде технология состоит из механического обогащения руды, при котором выделяют бедный коллективный олово-редкометальный концентрат. Доводка этого концентрата до товарных монометальных продуктов и металлических олова, тантала и ниобия осуществляется пирометаллургической селекцией способами фьюмингнования, электроплавки и электрококсотермического метода высокотемпературного

восстановления Ta- и Nb-содержащих расплавов.

Как показал детальный анализ современных технологий в мире, этот подход соответствует мировым тенденциям в области технологии редкометального и оловянного сырья. Так, например, пирометаллургическая селекция тантала, олова успешно применяется в Германии фирмой «Штарк» при переработке шлаков из Малайзии. Аналогичная технология в разных вариантах промышленно используется в Австралии (фирма «Грин-Буш») и Бразилии (СВММ).

Немаловажным преимуществом метода пироселекции в современных условиях является большая (в сравнении с гидрохимическими методами) экологичность.

Использование приемов пирометаллургической селекции для решения проблем переработки оловянно-редкометалльных руд было опробировано в Имет УрО РАН (Россия) и ИМиО (Казахстан), результаты были доложены на 1-ом Международном симпозиуме «Проблемы комплексного использования руд» (С-Петербург, 1994 г.), Международной конференции «Металлургия XXI века: шаг в будущее» (Красноярск, 1998), Международной научно-практической конференции «Минерально-сырьевые ресурсы тантала, ниобия, бериллия, циркония и фтора: геология, экономика, технология» (Усть-Каменогорск, 2003).

Наряду с этим по программам фундаментальных исследований Республики Казахстан ТОО «Евразийский научно-технологический центр «Металлы и Материалы» совместно с учеными института металлургии УрО РАН был выполнен комплекс исследований по изучению отдельных физико-химических и технологических этапов, свойств продуктов переработки и другие элементы предлагаемой технологической схемы. Результаты этих исследований опубликованы в работах [8-15].

Предлагаемая технология требует проведения определенного объема НИОКР и испытаний по подбору металлургических агрегатов , конечным результатом которых будет подготовленный технологический регламент переработки месторождения «Сырымбет».

Литература

1 Анализ современного состояния и тенденций развития горно-металлургического комплекса Республики Казахстан: отчет о НИР / АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения». – Алматы, 2008. – С. 122-128.

2 Быстров В.П., Комков А.А., Федоров А.Н. Современное состояние и тенденции развития металлургии меди, никеля свинца и цинка // Состояние и перспективы цветной металлургии России, Украины и Казахстана: сб. науч. тр. – М: МИСиС, 2005. – С. 4-103.

3 Кожахметов С.М. Цветная металлургия Казахстана: состояние минерально-сырьевых ресурсов, направления технологий и науки // Состояние и перспективы цветной металлургии России, Украины и Казахстана: сб. науч. тр. – М.: МИСиС, 2005. – С. 104-112.

4 Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. – М.: Наука и технологии, 2001. – Т.2. – С. 47.

5 Быстров В.П., Федоров А.Н., Комков А.А. и др. Технологический регламент завода по переработке окисленных никелевых руд методом плавки Ванюкова с годовой производительностью 1000000 т руды. ТОО «Евразийский научно-технологический центр «Металлы и материалы». – Алматы-Москва, 2007. – 52 с.

6 Быстров В.П., Федоров А.Н., Комков А.А. и др. Расчетно-пояснительная записка по работе «Исходные данные на проектирование печи Ванюкова для производства никелевого штейна из прокаленной окисленной никелевой руды на ТОО «Бадамшинский никелевый завод». ТОО «Евразийский научно-технологический центр «Металлы и материалы». – Алматы-Москва, 2009. – 70 с.

7 Алшанов Р.А. Казахстан на мировом минерально-сырьевом рынке: проблемы и их решение. Институт мирового рынка. – Алматы, 2005. – 424 с.

8 Чумарев В.М., Кожахметов С.М., Красиков С.А. и др. Технологическая оценка оловянно-редкометальных руд месторождения Сырымбет // Тезисы докл.межд. науч. конф. по научным проблемам комплексной переработки минерального сырья цветных и черных металлов. – Алматы,

2000. – С. 109.

9 Чумарев В.М., Марьевич В.П., Мансурова А.Н. Фазовые превращения при восстановлении природных тантало-ниобатов углеродом // Физическая химия и технология в металлургии. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – С. 181-185.

10 Чумарев В.М., Марьевич В.П., Мансурова А.Н., Кожахметов С.М. Кинетика восстановления колумбита и танталита углеродом //Металлургия XXI века – состояние и стратегия развития: сб. докл. межд. конф. – Алматы, 2006. – С. 363-365.

11 Мансурова А.Н., Фетисов А.В., Чумарев В.М., Балакирев В.Ф. Валентное состояние тантала в твердых растворах $(Nb_{1-x}Ta_x)O_2$ // Металлургия XXI века – состояние и стратегия развития: сб. докл. межд. конф. – Алматы, 2006. – С. 356.

12 Чумарев В.М., Марьевич В.П., Мансурова А.Н., Кожахметов С.М. Фазообразование и кинетика восстановления металлов при взаимодействии танталита, колумбита, воджинита с углеродом // Металлы. – 2008. – №2. – С. 10-15.

13 Чумарев В.М., Марьевич В.П., Мансурова А.Н. Роль низших оксидов при восстановлении тантало-ниобатов железа и марганца //Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO): сб. докл. X межд. симп. – Свердловск, 2007. – Ч. 3. –С. 209-210.

14 Мансурова А.Н., Чумарев В.М., Леонтьев Л.И., Гуляева Р.И., Марьевич В.П. Карботермическое восстановление ниобатов железа и марганца // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтез на его основе функциональных материалов: сб. докл. Всеросс. научн. конф. с межд. уч. – Апатиты, 2008. – Ч. 3. –С. 235-238.

15 Чумарев В.М., Марьевич В.П., Мансурова А.Н., Сельменских Н.И. Фазовые превращения при взаимодействии микролита с углеродом // Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO): сб. докл. XI межд. симп. – Свердловск, 2008. – Т. 2. –С. 189-190.

Способ переработки сырья, содержащего цветные металлы и железо

Изобретение относится к металлургической промышленности, преимущественно к металлургии никеля и кобальта, и касается способов получения жидкого металла при переработке окисленного металлсодержащего природного сырья и техногенных материалов. Способ включает подачу в окислительную зону двухзонной печи в шлаковый расплав шихты, состоящей из исходного сырья, флюсов, жидкого или твердого перерабатываемого шлака, углеродосодержащего материала и кислорода в кислородосодержащем дутье в количествах, необходимых для полного сгорания углерода с максимальным выделением тепла. Затем ведут расплавление шихты с образованием жидкого шлака, поступающего в восстановительную зону, в которую подают углеродсодержащий материал, кислородсодержащее дутье и дополнительные флюсы в количествах, необходимых для восстановления оксидов извлекаемых металлов в металлическую фазу и компенсации тепловых затрат. При этом поддерживают отношение расхода углеродсодержащего материала на тонну извлекаемого металла в окислительной и восстановительной зонах в пределах 0,3-2,5, а удельный расход кислорода в этих зонах в пределах 0,7-3,0. Периодически перед выпуском металлической составляющей продуктов плавки расплав в шлаковом сифоне обогревают электрической дугой на границе шлаковой и металлической ванн до температуры от 1350 до 1500 °С, причем перед выпуском металлической составляющей расплав в сифоне отстаивают от 10 до 15 минут при выключенном напряжении на электродах. Техническим результатом является повышение извлечения металлов и улучшение разделения шлаковой и металлической ванн.

В предлагаемом способе для сушки и прокаливания исходного (зачастую влажного) сырья используются отходящие газы температурой от 800 до 1300 °С из окислительной и восстановительной зон печи с понижением температуры с помощью примешивания воздуха из окружающей среды с автоматическим регулированием температуры отходящих из печи газов до уровня, необходимого для сушки и прокалки исходного влажного сырья. Это позволяет снизить влагу (как физическую, так и кристаллическую), за счет этого увеличить содержание ценных компонентов (основных металлов) на 0,2% и более, увеличить удельную производительность печи по проплаву руды на 30% и более, снизить себестоимость 1 т никеля в готовой продукции на 20% и более по сравнению с указанными вариантами-аналогами.

Изобретение относится к области металлургии и касается способов получения жидкого металла при переработке окисленного металлосодержащего природного сырья и техногенных материалов. Изобретение может быть использовано для производства никеля, меди и железа.

Известен способ непрерывной переработки сырья, содержащего цветные металлы и железо, в частности получения ферроникеля или никелевого штейна из окисленных никелевых руд (патент РФ на изобретение № 2194781, 20.12.2002, бюл.№35).

Способ включает подачу в окислительную зону двухзонной печи в шлаковый расплав шихты, углеродсодержащего материала и кислорода в кислородсодержащем дутье в количествах, необходимых для полного сгорания углерода с максимальным выделением тепла, расплавление шихты с образованием жидкого шлака, поступающего в восстановительную зону, в которую подают углеродсодержащий материал, кислородсодержащее дутье и дополнительные флюсы в количествах, необходимых для восстановления оксидов извлекаемых металлов в металлическую фазу и компенсации тепловых затрат, поддерживая отношение расхода углеродсодержащего материала на тонну извлекаемого металла в окислительной и восстановительной зонах в пределах 0,3-2,5, а удельный расход кислорода в этих зонах в пределах 0,7-3,0, выпуск продуктов плавки из восстановительной зоны печи.

Недостатком известного способа является:

– образование гетерогенного промежуточного слоя на границе шлаковой и

металлической ванн при снижении температуры в подфурменной зоне, что затрудняет разделение шлака и металлов;

– при остановке подачи топлива дутье быстро охлаждает расплав, он может сначала вспениться, а затем замерзнуть.

Техническим результатом предлагаемого способа является повышение извлечения металлов в штейн (ферросплав) за счет дополнительного восстановления их и улучшения разделения шлаковой и металлической фаз.

Также известен способ (патент РФ на изобретение № 2324751, опубл.20.11.2007, бюл.№14 от 20.05.2008), в котором перед выпуском металлической фазы продуктов плавки расплав в шлаковом сифоне периодически обогревается электрической дугой. Дуга образуется на границе шлак-металлическая фаза, при этом происходит дополнительное восстановление металлов в металлической фазе за счет расхода графитовых электродов. Происходит также обеднение шлака за счет перемешивания расплава дугой и повышения температуры с последующим отстаиванием расплава перед сливом металлической фазы.

Перерабатывают окисленную никелевую руду, содержащую, %: 1,07 Ni; 24 Fe; 48 SiO_2. В окислительную зону загружают 41,7 т/ч руды с влажностью 10%; 12,8 т/ч известняка; 7,4 т/ч угля; 9740 нм^3/ч технического кислорода; 2300 нм^3/ч воздуха.

В восстановительную зону загружают 2 т/ч угля; 1,3 т/ч серного колчедана; 1500 нм^3/ч кислорода и 800 нм^3/ч воздуха в расплав и 760 нм^3/ч кислорода и 300 нм^3/ч воздуха на дожигание.

В шлаковый сифон перед сливом металлической фазы через графитовые электроды подают постоянный ток. Нагревают расплав в сифоне до температуры 1350-1500 °С, после чего отключают напряжение на электродах. Металлическую фазу перед сливом отстаивают 10-15 минут.

Выход металлической фазы 2 т/ч, что на 0,2 т/ч выше, чем в известном способе.

Оба способа требуют отдельного расхода топлива и других затрат на рудоподготовку (сушку и прокалку зачастую влажного исходного сырья). Это делает эти два способа-аналога менее эффективными и более затратными по сравнению с предлагаемым способом.

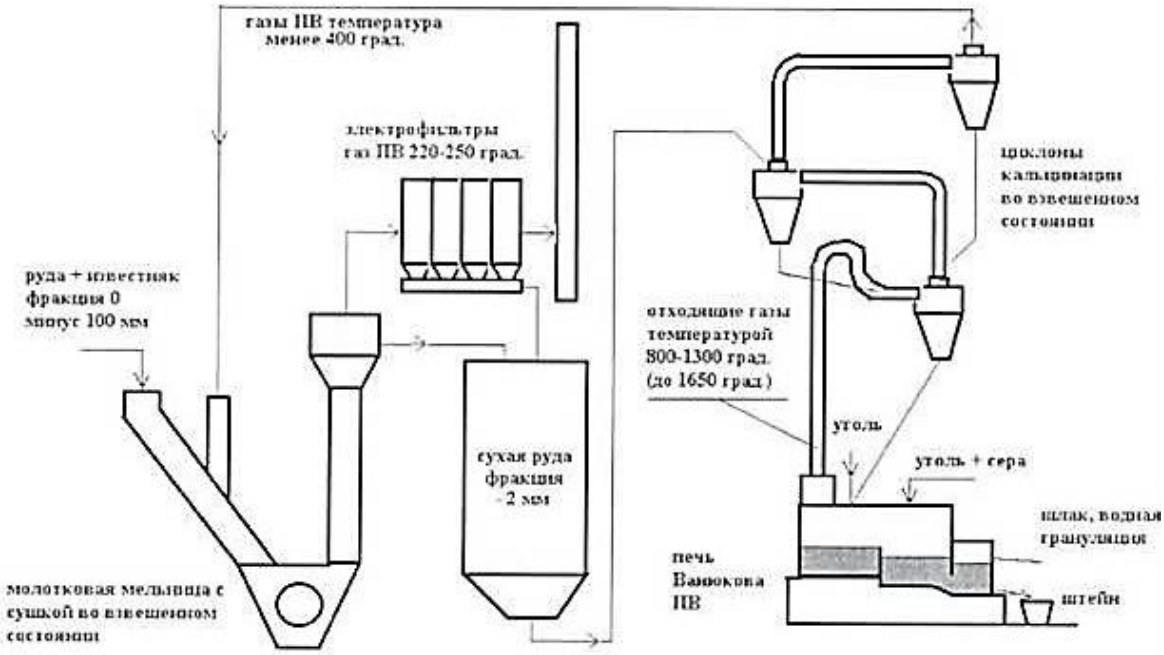
Предлагаемый способ от двух приведенных аналогов отличается тем, что для сушки и прокаливания исходного (зачастую влажного) сырья используются отходящие газы температурой от 800 до 1300 °С из окислительной и восстановительной зон печи с понижением температуры с помощью примешивания воздуха из окружающей среды с автоматическим регулированием температуры отходящих из печи газов до уровня, необходимого для сушки и прокалки исходного (зачастую влажного) сырья. Это позволяет снизить влагу (как физическую, так и кристаллическую), за счет этого увеличить содержание ценных компонентов (основных металлов) на 0,2% и более, увеличить удельную производительность печи по проплаву руды на 30% и более, снизить себестоимость 1 т никеля в готовой продукции на 20% и более по сравнению с указанными вариантами-аналогами.

Предлагаемый способ реализовывается для проектирования и строительства никелевого завода на базе кобальт-никелевого месторождения в Казахстане (рисунок).

Пример 1. Для сухой (непрокаленной) окисленной руды, содержащей 1,02% никеля, 0,05% кобальта и 28,7% железа, при использовании печи с площадью пода 20 м^2 (с использованием природного газа в качестве топлива) часовые показатели интенсивного режима плавки следующие: влажная руда 111,1 т, прокаленная руда 63,5 т, уголь 19,5 т, известняк 15,5 т, сера 1,8 т, природный газ 4 тыс. м^3, технологический кислород 18,1 тыс. м^3, штейн 4,2 т, отвальный шлак 72,6 т, отходящие газы 68,9 тыс. м^3.

Пример 2. Для сухой (непрокаленной) окисленной руды, содержащей 0,87% никеля, 0,079% кобальта и 23,2% железа, при использовании печи с площадью пода 14,4 м^2 (без использования природного газа) часовые показатели плавки следующие: влажная руда 63,1 т, прокаленная руда 41,4 т, уголь 16,4 т, горячий известняк 13,1 т, сера 1 т,

технологический кислород 8,9 тыс. м^3, воздух 2 тыс. м^3, воздух на дожигание 17 тыс. м^3, штейн 2,1 т, отвальный шлак 48,4 т, отходящие газы 52,5 тыс. м^3.



Способ переработки сырья, содержащего цветные металлы и железо

Формула изобретения. Способ переработки сырья, содержащего цветные металлы и железо, включающий подачу в окисленную зону шихты, состоящей из исходного сырья, флюсов, жидкого или твердого перерабатываемого шлака, углеродосодержащего материала и кислорода в кислородосодержащем дутье в количествах, необходимых для полного сгорания углерода, расплавление шихты с образованием жидкого шлака, поступающего в восстановительную зону, в которую подают углеродосодержащий материал, кислород в кислородосодержащем дутье и дополнительные флюсы в количествах, необходимых для восстановления оксидов извлекаемых металлов в металлическую фазу и компенсации тепловых затрат, при поддержании расходов углеродсодержащего материала на тонну извлекаемого металла в окислительной и восстановительной зонах от 0,3 до 2,5 т, а кислорода в дутье в этих зонах от 0,7 до 3,0 нм^3, и выпуск расплава продуктов плавки, *отличающийся* тем, что для сушки и прокаливания исходного, зачастую влажного, сырья используют отходящие газы температурой от 800 до 1300 °С из окислительной и восстановительной зон печи с понижением температуры с помощью примешивания воздуха из окружающей среды с автоматическим регулированием температуры отходящих из печи газов до уровня, необходимого для сушки и прокалки исходного, зачастую влажного, сырья.

Инновационный проект никелевого завода в казахстане

Данная статья посвящена проекту строительства никелевого завода по переработке - окисленных кобальт-никелевых руд Горностаевского месторождения в Бескарагайском районе Восточно-Казахстанской области Казахстана.

В настоящее время завершается рабочее проектирование (detail engineering) первой очереди завода по переработке 500 тыс. т кобальт-никелевой руды в год. Работы осуществляются силами специалистов горно-металлургического комплекса (ГМК) ТОО «Ферроникелевый комбинат Ертіс» корпорации SAT&Co и ряда подрядных организаций.

Это ЕНТЦ «Металлы и Материалы» (Алматы), МИСиС (Москва), Казгипроцветмет (Усть- Каменогорск), Стальрроект (Москва). Из зарубежных партнеров участвуют FLSmidth (США), Red Mountain (США), Wardell Armstrong International (Великобритания), а также на этапе исследований привлекались Гипроникель (Санкт-Петербург), институт Mintek (ЮАР).

Для изысканий, согласований в государственных органах, проектирования инфраструктурных объектов привлекаются «ЭМОН» (схемы внешнего энергоснабжения, государственная экспертиза, сервитут с КТЖ на строительство и эксплуатацию инженерных коммуникаций, трассы водовода, ЛЭП, пересекающих магистральные железнодорожные пути), «Водпроект» (проектирование водозабора технической воды и трассы водовода), «Иртышзем» (землеустроительный проект по отводу земель Бескарагайского и Майского районов для стоительства ЛЭП, водозаборной станции, трассы водовода).

Институт «Казгипроцветмет» является генеральным проектировщиком никелевого завода (основная компоновка завода, генплан, основные и вспомогательные здания сооружения и др.).

Технологический регламент разработан коллективом специалистов ТОО «ФНК Ертіс», ЕНТЦ «Металлы и Материалы» и МИСиС. Этот же коллектив вносил корректировки в регламент в процессе базового проектирования и затем при создании рабочих чертежей. В тесной кооперации с создателями технологического регламента работает институт «Стальпроект», проектировщик основы завода – оборудования процесса Ванюкова.

Для рудоподготовки выбрана технология компании FLSmidth (США). Это система кальцинации с использованием горячих отходящих газов печи Ванюкова. При этом удаляется как физическая влага, так и осуществляется прокалка кобальт-никелевой руды.

Производитель кислородной станции – компания Red Mountain (США). Остальное вспомогательное оборудование, металлоконструкции зданий, сооружений изготавливаются казахстанскими, российскими и др. компаниями.

Месторождения никеля и кобальта в Казахстане связаны с двумя геолого-промышленными типами – сульфидным и силикатным. Подавляющий объем ресурсов и основные запасы никеля сосредоточены в силикатных никелевых рудах, связанных с древней корой выветривания. Анализ геолого-минералогических особенностей месторождений оксидных никелевых руд Казахстана был представлен в ряде обобщенных работ геологов Казахстана и в работе [1]. К настоящс времени в Республике Казахстан обнаружено около 40 месторождений силикатных оксидных никелевых руд, представляющих промышленный интерес.

В пределах Казахстана все запасы никеля сосредоточены в месторождениях четырех никеленосных районов: Мугоджарском, Западно-Торгайском, Экибастуз-Баянаульском и Прииртышском. По запасам все силикатные месторождения относятся преимущественно к мелким и средним (20-100 тыс. т суммарных запасов никеля и кобальта). Известно около 5 месторождений и проявлений никеля и кобальта. Разрабатываемая сырьевая база этих металлов сосредоточена в Кемпирсайском рудном районе, где расположены все наиболее значимые месторождения: Бурановское, Новобурановское, Ново-Тайкеткенское, Кемпирсайское, Октябрьское и др.

В Западно-Торгайском никеленосном районе известны месторождения Бугеткольское, Шевченковское, Аккаргинское, Бирсуатское и др. Экибастуз-Баянаульский никеленосный район – Ангресорская и Адильбекская группы, Промежуточное, Балааркалыкское и Джаманбукомбайское. Месторождения Белогорское и Горностаевское расположены в Прииртышском никеленосном районе. В других регионах Казахстана имеются мелкие месторождения и проявления.

Кроме кор выветривания, перспективы увеличения сырьевой базы никеля и кобальта связываются с другими типами слабоизучеиных месторождений – сульфидными медно-никелевыми месторождениями (Максут, Камкор).

Руды содержат в среднем 1,4% никеля, а на отдельных участках – до 1,5-5,0%. Чаще всего месторождения состоят из цепочек рудных залежей, разобщенных участками пустых пород. Размеры залежей различают: минимальные – при длине 220-360 м и ширине 50-140 м и максимальные – при длине 1500-2000 м и ширине 320-700 м. Добыча ведется дешевым открытым способом, но при этом из карьеров вынимают много пустой породы.

В настоящее время в мировой практике перерабатываются руды, как правило, содержащие более 1,4% никеля, но наблюдается тенденция к переработке все более бедных руд.

Месторождения оксидных никелевых руд (ОНР) являются гипергенными, т.е. образовавшимися па поверхности земли. Они привязаны к древней коре выветривания ультраосновных пород, состоявших в основном из гидросиликатов и алюмогидросиликатов магния и железа и содержавших 0,2-0,3% никеля. В процессах разрушения этих никеленосных пород происходила концентрация никеля за счет выщелачивания других компонентов первичной породы и повышения содержания никеля в оставшейся массе или за счет перехода никеля в раствор и осаждения на других участках. Содержание никеля в окисленных никелевых рудах составляет 0,8-3,0%, кобальта – в среднем от 4 до 10% от содержания никеля, содержание меди и серы незначительно. В некоторых количествах присутствуют драгоценные металлы, которые, тем не менее, могут быть сконцентрированы в определенных промпродуктах.

Руда Горностаевского месторождения, как и прочие ОНР, характеризуется чрезвычайно тонкими срастаниями рудных минералов. Это сильно затрудняет определение объемного содержания тех или иных минералов в руде. Тем не менее, грубая оценка объемной доли минералов была выполнена, ее результаты и показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Оценочное объемное содержание минералов в руде Горностаевского месторождения

Минерал	Содержание в пробе, об.%
Нонтронит $(Na,Ca,K)_{0,3\text{-}0,5}(Fe,Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	~40
Кварц SiO_2	~40
Магнетит	8-9
Монтмориллонит	~4
Измененный серпентин $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$	~1
Галлуазит $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$	~1
Гидроокислы железа	~1
Прочие*	<2
*Хромшпинелиды (Cr-sp), асболан (asb), оксиды редкоземельных металлов (La, Ce, Y, Nd).	

Средний химический состав образца представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав ОНР Горностаевского месторождения

Содержание, мас.%														
Ni	Co	$Fe_{общ}$	Fe^{2+}	Cu	Zn	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	TiO_2	Cr_2O_3	S	P
0,87	0,079	16,2	<0,5	0,014	0,026	58,0	3,24	0,56	2,46	0,27	0,034	0,86	0,0069	0,01

Существуют различные пиро- и гидрометаллургические методы переработки подобных руд. Для гидрометаллургической переработки в основном используются высокожелезистые руды с низким содержанием оксидов кремния и магния; более распространенной является пирометаллургическая переработка ОНР. На трех российских заводах продолжает использоваться пирометаллургическая технология, основанная на шахтной плавке ОНР с получением штейна, из которого в дальнейшем получают металлический никель. Такая технология характеризуется повышенным расходом кокса и большими выбросами SO_2 в атмосферу и может существовать лишь при высокой стоимости никеля. Наибольшее распространение в мировой практике нашла плавка ОНР электропечах с получением ферроникеля. Такая технология, по сравнению с шахтной плавкой, имеет следующие преимущества:

– возможность замены дорогостоящего дефицитного кокса более дешевым восстановителем;

– комплексность использования сырья: наряду с высоким извлечением никеля, в товарную продукцию извлекается и часть железа;

– отсутствие вредных выбросов сернистого газа в атмосферу.

Анализ современного состояния и перспектив развития промышленно эксплуатируемых и разрабатываемых технологий переработки окисленных никелевых руд подробно приведен в работах [1-3].

Однако, высокое содержание кобальта в руде приводит к получению ферроникеля с соотношением никеля к кобальту около 15:1, тогда как желательным соотношением является не более 40:1. Поставка ферроникеля с повышенным соотношением приведет к снижению цены или даже к штрафным санкциям.

Принимая во внимание вышеуказанные обстоятельства, было принято решение применить пиромсталлургическую переработку на никелевый штейн. В качестве плавильного агрегата взята двухзонная печь Ванюкова, конструкция которой положительно зарекомендовала себя на опытно-промышленных испытаниях, проводимых на комбинате «Южуралникель» (Орск, Россия) [4]. Большим достоинством процесса Ванюкова является его универсальность. Окисленные никелевые руды можно перерабатывать этим методом, как с получением штейна, так и с получением ферроникеля – все определяется условиям, проведения процесса во второй камере печи.

Сущность технологии заключается в двухстадийной непрерывной переработке рудного сырья в одном металлургическом агрегате и реализуется в двухзонной печи Ванюкова специально разработанной конструкции.

В первой зоне осуществляется полное расплавление непрерывно загружаемой шихты по следующей схеме:

– плавильная зона оборудована фурмами, через которые подается кислородное дутье и природный газ (фурмы расположены ниже уровня расплава);

– струя бокового дутья, ударяясь в расплав, разбивается на мелкие пузырьки, образуя «факел» диаметром 10 d, где d – диаметр фурмы;

– внутри «факела» происходят реакции горения газа и эжектированого из расплава угля, благодаря чему осуществляется активный нагрев и «барботаж» (перемешивание) расплава;

– шихта, попадая на поверхность барботируемого расплава, захватывается конвектируемым расплавом, эжектируется в «факел» и плавится, образуя однородную массу со всей ванне.

Во второй – непрерывная восстановительная (восстановительно-сульфидирующая) обработка расплава с получением отвального шлака и металлической фазы по следующей схеме:

– для создания восстановительных условий в расплав подается уголь и кислородно-воздушное дутье, при этом восстановление оксидов Fe, Ni, Co и других металлов из жидкого шлакового расплава осуществляется при температуре расплава 1300-1600 °С;

– восстановительная зона для поддержания температурного баланса и перемешивания расплава также оборудована фурмами бокового дутья;

– для создания сульфидирующих условий с целью получения штейна в расплав в незначительных количествах подается также и серусодержащий продукт (колчедан, пирит или комовая сера);

– в результате образуются капли металла, которые, укрупняясь, осаждаются и формируют донную фазу – ферроникель или штейн;

– шлаковый расплав с капельками металла перетекает в сифон, где под действием силы тяжести также происходит естественное расслоение металла и шлака;

– шлак, как более легкий компонент, непрерывно выпускается через шлаковую летку сифона на грануляцию;

– металл, по мере накопления, периодически сливается в ковш и затем ковшом разливается в изложницы.

Так как исходная окисленная никелевая руда содержит до 25-28% влаги, то для повышения эффективности процесса плавки требуется предварительная сушка и кальцинация шихты, состоящей из руды и известняка. Традиционные способы сушки и кальцинации, проводимые в трубчатых печах или печах кипящего слоя, сопровождаются повышенным расходом энергоносителей, что приводит к увеличению себестоимости товарного никелевого продукта. Поэтому для сушки-прокалки шихты было решено использовать систему фирмы «FLSmidth», которая успешно эксплуатируется в процессе производства цемента. В качестве энергоносителя в этом случае используются отходящие газы печи Ванюкова с температурой 1550-1600 °С. При этом начальная сушка шихты совмещается с дроблением в специально разработанной роторной дробилке. После измельчения высушенная руда подвергается кальцинации в системе циклонов и подогретая до температуры 800-850 °С загружается в печь. Комплексная технология процесс Ванюкова – система кальцинации с использованием отходящих газов запатентована [5].

Компанией «FLSmidth», в промышленной лаборатории г. Бетлхэм (США), были троведены тестовые испытания сушки-кальцинации шихты, состоящей из никелевой руды Горностаевского месторождения (13 т), известняка с месторождения Известковый (2 т) и угля с месторождения Каражыра (1 т).

В ходе тестовых испытаний было выявлено:

– спекания шихты на стадии обжига при температурах от 950 до 1200 °С не происходит при заданном содержании известняка в шихте 20%;

– были определены выходы продуктов на стадии сушки-измельчения (фракции +1,0 мм, пылеунос и полезная фракция);

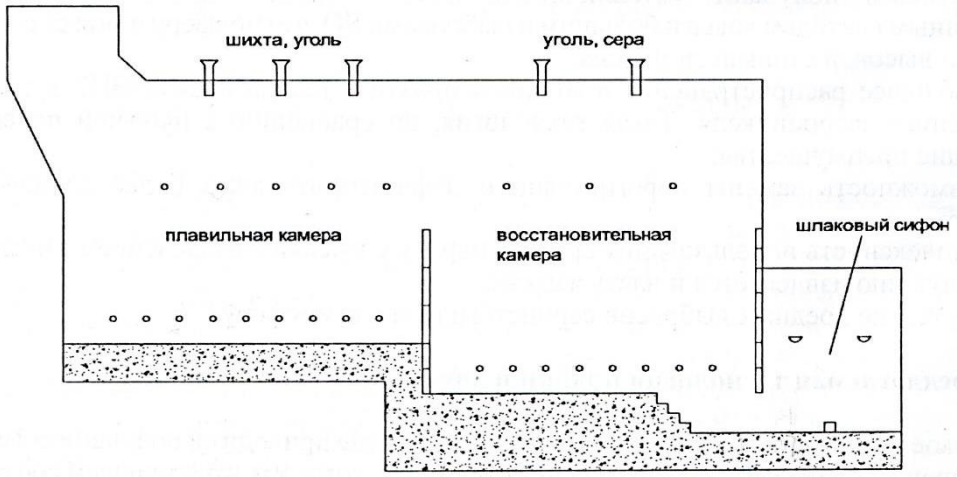
– удаление кристаллизационной влаги и разложение известняка в шихте происходит 98 и 80% соответственно;

– при взаимодействии отходящих газов с шихтой до 50% сернистого ангидрита поглощается известняком шихты.

Печь Ванюкова состоит из: горна (нижняя часть), кессонированной шахты, разделенной перегородкой на плавильную и восстановительную зоны, свода с загрузочным отверстиями, газохода (аптейк), шлакового сифона, фурм кислородно-воздушного дутья (нижний ряд) и фурм дожигания (верхний ряд).

Эскиз двухкамерной печи Ванюкова представлен на рисунке

Горн печи выполнен из огнеупорного кирпича со ступенчатой подиной. Подина восстановительной камеры выполнена ниже уровня подины плавильной камеры печи.



Эскиз двухкамерной печи Ванюкова

Шахта печи имеет переменное сечение как в плавильной, так и в восстановительной камерах.

В плавильной камере первый ряд кессонов выполнен из водоохлаждаемых медных плит, установленных вертикально. В боковых кессонах выполнены отверстия для фурм. Над вертикальными медными кессонами устанавливается 2-й ряд водоохлаждаемых медных плит с расширением кверху. На 2-й ряд устанавливается 3-й ряд водоохлаждаемых стальных кессонов, также расширением кверху.

В восстановительной камере первый ряд кессонов выполнен из водоохлаждаемых медных и стальных плит. В боковых кессонах выполнены отверстия для фурм. Конструкции кессонов восстановительной зоны аналогичны конструкциям плавильной зоны, только низ первого ряда кессонов восстановительной камеры ниже кессонов первого ряда плавильной камеры.

Рабочие объемы плавильной и восстановительной камер печи разделены водоохлаждаемой перегородкой. Между верхним краем перегородки и сводом по всему поперечному сечению шахты печи в этой части образуется окно, которое предназначено, во-первых, для передачи шлакового расплава из плавильной в восстановительную камеру и, во-вторых, отвода отходящих газов восстановительной камеры в плавильную.

Свод печи общий для двух камер, выполнен из водоохлаждаемых панелей, защищенных с огневой поверхности огнеупорными материалами. В своде плавильной камеры печи предусмотрены отверстия для установки загрузочных воронок и газохода (аптейк). В своде восстановительной камеры предусмотрены отверстие для загрузки восстановителя (каменного угля) и сульфидизатора (колчедана, пирита или комовой серы).

В верхней части боковых стен шахты печи в восстановительной и плавильной зонах установлены фурмы дожигания (фурмы верхнего ряда), а также предусматривается возможность размещения съемных газовых горелок.

Сифонное устройство служит для накопления образующегося штейна и непрерывного выпуска шлака на водную грануляцию, для этого в донной части сифон соединен с рабочим объемом восстановительной камеры переточпым каналом, а также оборудован шлаковыми летками для непрерывного выпуска шлака и шпурами для периодического выдачи штейна в ковши.

Таким образом, имеющаяся научно-техническая информация позволяет создать высокоэффективную и надежную технологию переработки силикатной кобальт-никелевой руды на основе принципов процесса Ванюкова на никелевом заводе ТОО «Ферроникелевый комбинат «Ертіс».

Литература

1 Сизикова Н.В. Физико-химические исследования гидрометаллургических процессов извлечения никеля и кобальта из нонтронитовых руд и разработка рациональной технологии на их основе: дисс. ... к.т.н. – Алматы, 2008. – С. 9-10.

2 Быстров В.П., Комков А.А., Федоров А.Н. Современное состояние и тенденции развития металлургии меди, никеля свинца и цинка // Состояние и перспективы цветной металлургии России, Украины и Казахстана: сб. науч. тр. – М.: МИСиС, 2005. – С. 4-103.

3 Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. – М.: Наука и технологии, 2001. – Т. 2.

4 Быстров В.П., Федоров А.Н., Щелкунов В.В., Быстров С.В. Использование процесса Ванюкова для переработки окисленных никелевых руд // Цветные металлы. – № 8. – 2011.

5 Ин. пат. 24888 РК. Способ переработки сырья, содержащего цветные металлы и железо /Садыков С.Б., Быстров В.П., Кожахметов С.М., Садык М.Б., Усачев А.Б., Чайжунусов Т.Ж.; опубл. 15.11.2011, Бюл. №11.

Инновационная технология переработки низкосортных окисленных кобальт-никелевых руд в Казахстане

Месторождения и геология. Месторождения никеля и кобальта в Казахстане связаны с двумя геолого-промышленными типами – сульфидным и силикатным (или окисленным). Подавляющий объем ресурсов, и основные запасы никеля сосредоточены в силикатных никелевых рудах, связанных с древней корой выветривания. Анализ геолого-минералогических особенностей месторождений оксидных никелевых руд Казахстана был представлен в ряде обобщенных работ геологов Казахстана и в работе [1]. К настоящему времени в Республике Казахстан обнаружено около 40 месторождений силикатных оксидных никелевых руд, представляющих промышленный интерес.

В пределах Казахстана все запасы никеля сосредоточены в месторождениях четырех никеленосных районов: Мугоджарском, Западно-Торгайском, Экибастуз-Баянаульском и Прииртышском. По запасам все силикатные месторождения относятся преимущественно к мелким и средним (20-100 тыс. т суммарных запасов никеля и кобальта). Известно около 50 месторождений и проявлений никеля и кобальта.

В настоящее время, в мировой практике, перерабатываются руды, как правило, содержащие более 1,4% никеля, но наблюдается тенденция к переработке все более бедных руд.

Месторождения окисленных никелевых руд (ОНР) являются гипергенными, т.е. образовавшимися на поверхности земли. Они привязаны к древней коре выветривания ультраосновных пород, состоявших в основном из гидросиликатов и алюмогидросиликатов магния и железа и содержавших 0,2-0,3% никеля. В процессах разрушения этих никеленосных пород происходила концентрация никеля за счет выщелачивания других компонентов первичной породы и повышения содержания никеля в оставшейся массе или за счет перехода никеля в раствор и осаждения на других участках. Содержание никеля в окисленных никелевых рудах составляет 0,8-3,0%, кобальта – в среднем от 4 до 10% от содержания никеля; содержание меди и серы незначительно. В некоторых количествах присутствуют драгоценные металлы, которые, тем не менее, могут быть сконцентрированы в определенных промпродуктах.

Руда Горностаевского месторождения, как и прочие ОНР, характеризуется чрезвычайно тонкими срастаниями рудных минералов. Это сильно затрудняет определение объемного содержания тех или иных минералов в руде. Тем не менее, грубая оценка объемной доли минералов была выполнена, ее результаты и показаны в таблице 1. Средний химический состав образца представлен в таблице 2.

Таблица 1 – Оценочное объемное содержание минералов в руде Горностаевского месторождения

Минерал	Содержание в пробе, об.%
Нонтронит $(Na,Ca,K)_{0,3\text{-}0,5}(Fe,Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	~40
Кварц SiO_2	~40
Магнетит	8-9
Монтмориллонит	~4
Измененный серпентин $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$	~1
Галлуазит $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$	~1
Гидроокислы железа	~1
Прочие	<2

Существующие технологии переработки окисленных никелевых руд. Анализ современного состояния и перспектив развития промышленно эксплуатируемых и разрабатываемых технологий переработки окисленных никелевых руд подробно приведен в работах [1-3].

Таблица 2 – Химический состав ОНР Горностаевского месторождения

Содержание, мас.%														
Ni	Co	$Fe_{общ}$	Fe^{2+}	Cu	Zn	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	TiO_2	Cr_2O_3	S	P
0,87	0,079	16,2	<0,5	0,014	0,026	58,0	3,24	0,56	2,46	0,27	0,034	0,86	0,0069	0,01

Существуют различные пиро- и гидрометаллургические методы переработки подобных руд (далее – ОНР).

Для гидрометаллургической переработки, в основном, используются высокожелезистые руды с низким содержание оксидов кремния и магния, однако, более распространенной является пирометаллургическая переработка ОНР.

На трех российских заводах продолжает использоваться пирометаллургическая технология, основанная на шахтной плавке ОНР с получением штейна, из которого в дальнейшем получают металлический никель. Такая технология характеризуется повышенным расходом кокса и большим и выбросами SO_2 в атмосферу и может существовать лишь при высокой стоимости никеля.

Наибольшее распространение в мировой практике нашла плавка ОНР в электропечах с получением ферроникеля. Такая технология, по сравнению с шахтной плавкой, имеет следующие преимущества:

– возможность замены дорогостоящего дефицитного кокса более дешевым восстановителем;

– комплексность использования сырья – наряду с высоким извлечением никеля, в товарную продукцию извлекается и часть железа;

– отсутствие вредных выбросов сернистого газа в атмосферу.

Предлагаемая технология плавки в двухзонной печи Ванюкова. Высокое содержание кобальта в Горностаевской руде приводит к получению ферроникеля с соотношением никеля к кобальту (Ni:Co) около 15:1, тогда как желательным соотношением, по стандарту ИСО 6501, является Ni:Co – от 20:1 до 40:1. Поставка ферроникеля с повышенным соотношением приведет к снижению цены или даже к штрафным санкциям. Принимая во внимание вышеуказанные обстоятельства, было принято решение применить пирометаллургическую переработку на никелевый штейн. В качестве плавильного агрегата, за основу взята двухзонная печь Ванюкова, конструкция которой положительно зарекомендовала себя на опытно-промышленных испытаниях, проводимых на комбинате «Южуралникель» (г. Орск, Россия) [4]. Большим достоинством процесса Ванюкова является его универсальность. Окисленные никелевые руды можно перерабатывать этим методом, как с получением штейна, так и с получением ферроникеля – все определяется условиями проведения процесса во второй камере печи.

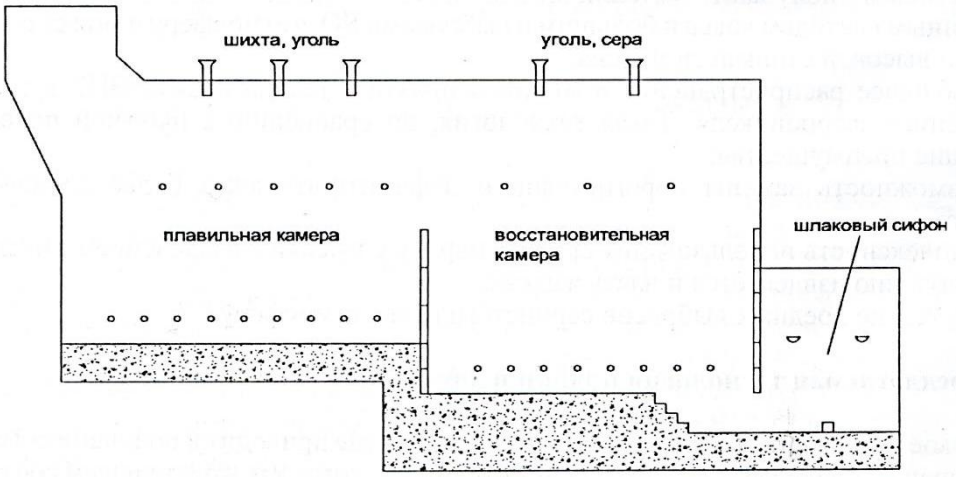
Сущность технологии заключается в двухстадийной непрерывной переработке рудного сырья в одном металлургическом агрегате и реализуется в двухзонной печи Ванюкова специально разработанной конструкции.

В первой зоне осуществляется полное расплавление непрерывно загружаемой шихты.

Во второй зоне печи – непрерывная восстановительная (восстановительно-сульфидирующая) обработка расплава с получением отвального шлака и металлической фазы.

Конструкция выбранного варианта печи Ванюкова. Двухкамерная печь Ванюкова состоит из: горна (нижняя часть), кессонированной шахты, разделенной перегородкой на плавильную и восстановительную зоны, свода с загрузочными отверстиями, газохода (аптейк), шлакового сифона, фурм кислородно-воздушного дутья (нижний ряд) и фурм дожигания (верхний ряд).

Эскиз двухкамерной печи Ванюкова представлен на рисунке.



Эскиз двухкамерной печи Ванюкова

Горн печи выполнен из огнеупорного кирпича со ступенчатой подиной. Подина восстановительной камеры выполнена ниже уровня подины плавильной камеры печи.

В плавильной камере первый ряд кессонов выполнен из водоохлаждаемых медных плит, установленных вертикально. В боковых кессонах выполнены отверстия для фурм. Над вертикальными медными кессонами устанавливается 2-й ряд водоохлаждаемых медных плит с расширением кверху. На 2-й ряд устанавливается 3-й ряд водоохлаждаемых стальных кессонов, также расширением кверху.

В восстановительной камере первый ряд кессонов выполнен из водоохлаждаемых медных и стальных плит. В боковых кессонах выполнены отверстия для фурм. Конструкции кессонов восстановительной зоны аналогичны конструкциям плавильной зоны, только низ первого ряда кессонов восстановительной камеры ниже кессонов первого ряда плавильной камеры.

Рабочие объемы плавильной и восстановительной камер печи разделены водоохлаждаемой перегородкой. Между верхним краем перегородки и сводом по всему поперечному сечению шахты печи в этой части образуется окно, которое предназначено, во-первых, для передачи шлакового расплава из плавильной в восстановительную камеру и, во-вторых, отвода отходящих газов восстановительной камеры в плавильную.

Свод печи общий для двух камер, выполнен из водоохлаждаемых панелей, защищенных с огневой поверхности огнеупорными материалами. В своде плавильной камеры печи предусмотрены отверстия для установки загрузочных воронок и газохода (аптейк). В своде восстановительной камеры предусмотрены отверстие для загрузки восстановителя (каменного угля) и сульфидизатора (колчедана, пирита или комовой серы).

В верхней части боковых стен шахты печи в восстановительной и плавильной зонах установлены фурмы дожигания (фурмы верхнего ряда), а также предусматривается возможность размещения съемных газовых горелок.

Сифонное устройство служит для накопления образующегося штейна и непрерывного выпуска шлака на водную грануляцию, для этого в донной части сифон соединен с рабочим объемом восстановительной камеры переточным каналом, а также оборудован шлаковыми летками для непрерывного выпуска шлака и шпурами для периодического выдачи штейна в ковши.

Система сушки и прокалки влажного сырья. Так как исходная окисленная никелевая руда содержит до 25-28 % влаги, то для повышения эффективности процесса плавки требуется предварительная сушка и прокалка (или кальцинация) шихты, состоящей из руды и известняка. Традиционные способы сушки и кальцинации, проводимые в трубчатых печах или печах кипящего слоя, сопровождаются повышенным расходом

энергоносителей, что приводит к увеличению себестоимости товарного никелевого продукта. Поэтому, для сушки-прокалки шихты было решено использовать систему фирмы «FLSmidth», которая успешно эксплуатируется в процессе производства цемента. В качестве энергоносителя, в этом случае, используются горячие отходящие газы печи Ванюкова с температурой 1550-1600 °С. При этом, начальная сушка шихты совмещается с дроблением в специально разработанной роторной дробилке-сушилке. После измельчения, высушенная руда подвергается кальцинации в системе циклонов и, подогретая до температуры 800-850 °С, непосредственно загружается в печь.

Данная комплексная технология «Процесс Ванюкова – Система Кальцинации» запатентована [5].

Проведенные в США исследования системы сушки и прокалки. Компанией «FLSmidth», в промышленной лаборатории г. Беттлхэм (США), были проведены тестовые испытания сушки-кальцинации шихты, состоящей из никелевой руды Горностаевского месторождения (13 т), известняка с месторождения Известковый (2 т) и угля с месторождения Каражыр» (1 т).

В ходе тестовых испытаний было выявлено:

– спекания шихты на стадии обжига при температурах от 950 до 1200 °С не происходит при заданном содержании известняка в шихте 20%;

– были определены выходы продуктов на стадии сушки-измельчения (фракции +1,0 мм, пылеунос и полезная фракция);

– удаление кристаллизационной влаги и разложение известняка в шихте происходит на 98 и 80 % соответственно;

– при взаимодействии отходящих газов с шихтой до 50% сернистого ангидрида поглощается известняком шихты.

Проектирование никелевого завода. В настоящее время завершается рабочее проектирование (detail engineering) первой очереди завода по переработке 500 тыс. т кобальт-никелевой руды в год. Работы осуществляются силами специалистов горно-металлургического комплекса (ГМК) ТОО «Ферроникелевый комбинат Ертіс» корпорации SAT&Co и ряда подрядных организаций. Это ЕНТЦ «Металлы и Материалы» (Казахстан-Россия-Украина), МИСиС (Москва), Казгипроцветмет (Усть-Каменогорск), Стальпроект (Москва). Из зарубежных партнеров участвуют «FLSmidth» (США), «Red Mountain» (США), «Wardell Armstrong International» (Великобритания), а также, на этапе исследований, привлекались Гипроникель (Санкт-Петербург), институт «Mintek» (ЮАР).

Для изысканий и согласований в государственных органах, проектирования инфраструктурных объектов привлекаются: «ЭМОН» (схемы внешнего энергоснабжения, гос. экспертиза, сертификат с КТЖ на строительство и эксплуатацию инженерных коммуникаций, трассы водовода, ЛЭП, пересекающих магистральные железнодорожные пути); «Водпроект» (проектирование водозабора технической воды и трассы водовода к «Иртышзем» (землеустроительный проект по отводу земель Бескарагайского и Майского районов для стоительства ЛЭП, водозаборной станции, трассы водовода).

Институт «Казгипроцветмет» является генеральным проектировщиком никелевого завода (основная компоновка завода, генплан, основные и вспомогательные здания и сооружения и др.). Генплан приведен на рис. 2.

Технологический регламент разработан коллективом специалистов ТОО «ФНК Ертіс», ЕНТЦ «Металлы и Материалы» и МИСиС. Этот же коллектив вносил корректировки в регламент в процессе базового проектирования и, затем, при создании рабочих чертежей. В тесной кооперации с создателями технологического регламента работает институт «Стальпроект» – проектировщик основы завода, т.е. оборудования процесса Ванюкова.

Для рудоподготовки выбрана технология компании «FLSmidth» (США). Это система кальцинации с использованием горячих отходящих газов печи Ванюкова. При этом удаляется как физическая влага, так и осуществляется прокалка кобальт-никелевой руды.

Производитель кислородной станции - компания «Red Mountain» (США). Остальное

вспомогательное оборудование, металлоконструкции зданий, сооружений изготавливаются казахстанскими, российскими и другими компаниями.

Отличительные особенности данной технологии. Отличительными особенностями данной технологии, в сравнении с традиционной (классической) схемой «агломерация - восстановительно-сульфидирующая шахтная плавка», являются:

– полное исключение использования кокса и замена его другими более дешевыми видами углеродистого топлива и отказ от окомкования шихты за счет применения двухстадийной плавки в барботажной печи;

– экологически чистая и энергосберегающая подготовка сырья к плавке (сушка и прокалка) за счет применения измельчения руды и обработка в циклонных аппаратах фирмы «FLSmidth» отходящими газами плавильной печи.

Ранее не использовавшееся соединение двух технологических процессов обеспечивает, применительно к окисленным никелевым рудам Горностаевского месторождения, принципиально новый результат, заключающийся в повышении извлечения никеля из весьма бедного сырья, сокращение расхода энергии, уменьшения объема выбрасываемых в атмосферу газов и снижение содержания в них пыли и вредных веществ.

Реализация проекта позволит создать рентабельное производство никеля из весьма проблемного труднопереработываемого сырья, что откроет перспективы для освоения других аналогичных месторождений.

Экспертиза проекта на международном уровне. Данная инновационная технология прошла полную независимую международную экспертизу на соответствие международным стандартам по нескольким направлениям, а именно:

– во-первых, впервые проведен технологический аудит процесса Ванюкова независимыми международными экспертами;

– во-вторых, всемирно признанной инжиниринговой компанией «FLSmidth» (США) проведена ревизия проекта плавильной печи, где было подтверждено, что чертежи печи Ванюкова, выполненные институтом «Стальпроект», полностью соответствуют международным стандартам проектирования, в частности, евро стандартам DIN;

– в-третьих, проведена социально-экологическая экспертиза проекта на соответствие международному стандарту ESTA (Environ mental and Social Impact Assessment);

– и, наконец, в-четвертых, выполнено «Банковское ТЭО» (Bankable Feasibility Study) в полном соответствии со «Стандартами Всемирного Банка, Экваториальных Принципов и Международной Финансовой Корпорации» (World Bank/IFCQ uidelines and Equator Principles).

Литература

1 Сизикова Н.В. Физико-химические исследования гидрометаллургических процессов извлечения никеля и кобальта из нонтронитовых руд и разработка рациональной технологии на их основе: дисс. ... к.т.н. – Алматы, 2008. – С. 9-10.

2 Быстров В.П., Комков А.А., Федоров А.Н. Современное состояние и тенденции развития металлургии меди, никеля свинца и цинка // Состояние и перспективы цветной металлургии России, Украины и Казахстана: сб. науч. тр. – М.: МИСиС, 2005. – С. 4-103.

3 Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. – М.: Наука и технологии, 2001. – Т. 2.

4 Быстров В.П., Федоров А.Н., Щелкунов В.В., Быстров С.В. Использование процесса Ванюкова для переработки окисленных никелевых руд // Цветные металлы. – № 8. – 2011.

5 Ин. пат. 24888 РК. Способ переработки сырья, содержащего цветные металлы и железо /Садыков С.Б., Быстров В.П., Кожахметов С.М., Садык М.Б., Усачев А.Б., Чайжунусов Т.Ж.; опубл. 15.11.2011, Бюл. №11.

Изучение свойств искусственных шлаков, моделирующих шлаки плавок окисленных кобальт-никелевых руд Горностаевского месторождения

В статье представлены результаты лабораторных исследований свойств шлаков, моделирующих шлаки от переработки окисленных кобальт-никелевых руд (ОНР) Горностаевского месторождения в Восточном Казахстане с получением никельсодержащих штейнов и ферроникеля. Изучены свойства шлаков в области ранее определенных оптимальных составов, обеспечивающих наиболее полное разделение шлака, штейна и ферроникеля. Искусственные шлаки, соответствующие оптимальным составам, приготовленные из химически чистых реактивов, прокаленные при температуре 1000 ^{0} С до постоянного веса, были подвергнуты детальному экспериментальному изучению. Определены их вязкость, температура плавления и фазовые составы. Для определения вязкости опытных шлаков был выбран амплитудно-резонансный вариант метода вибрационной вискозиметрии. Вязкость шлаков в интервале 1500-1150 ^{0}С находилась в пределах 1,2-7,7 Па·с. Температура полного расплавления шлаков – в пределах 1470-1544 ^{0}С. Для определения температуры кристаллизации шлаков использовали метод полулогарифмической обработки политерм вязкости. Приведены уравнения для расчета фазового состава. Найдено, что фазовый состав шлаков представлен в основном геденбергитом, а также псевдоволластонитом, диопсидом и анортитом. Установлено, что в обоих шлаках доминирующей фазой является геденбергит (температура плавления 1230 ^{0} С), который и определяет температуру их плавления. Шлаки, моделирующие составы, полученные при переработке ОНР на ферроникель, содержат меньше оксида железа и имеют более высокую вязкость и температуру плавления, чем шлаки, моделирующие состав шлаков при получении никелевого штейна.

Введение. Одним из вариантов переработки исследуемых окисленных кобальт-никелевых руд могут быть процессы с получением ферроникеля или штейновых сульфидных расплавов, коллектирующих никель и кобальт. Поэтому были изучены процессы плавки руды с получением разных по содержанию шлаков, обеспечивающих хорошее разделение шлакового расплава с никельсодержащей фазой благодаря оптимальным физико-химическим свойствам. Технологические параметры оптимальных лабораторных плавок, составы шихты и полученных продуктов будут использованы при планируемом освоении разработанного нами процесса плавки в жидкой ванне расплава в печах Ванюкова кобальт-никелевых руд месторождения Горностаевское и создании соответствующего металлургического завода в Восточном Казахстане[1]. В целом проблемы теории и технологий переработки ОНР подробно рассмотрены в работах [2-4].

Оптимальные составы продуктов плавки ОНР Горностаевского месторождения в жидкой ванне расплава, особенно шлаков процесса, определяют основные технологические и технико-экономические показатели всей технологии и в целом себестоимость тонны никеля в получаемых продуктах. Кроме того, получение в промышленных условиях шлаков, имеющих определенные нами оптимальные величины таких физических свойств, как вязкость, температура плавления и фазовые составы, создают условия для минимальных потерь металлов со шлаками. Поэтому основной задачей настоящих исследований явилось определение вязкости, температуры плавления и фазовых составов шлаков в области ранее определенных оптимальных составов, обеспечивающих наиболее полное разделение шлака, штейна и ферроникеля.

Экспериментальная часть. *Методика эксперимента и использованное оборудование.* Для определения вязкости опытных шлаков был выбран амплитудно-резонансный вариант метода вибрационной вискозиметрии. Этот метод обладает высокой чувствительностью и позволяет определять вязкость жидкоподвижных шлаков в широком интервале значений с достаточной точностью.

Опыты проводились в печи Таммана. Градуировка вискозиметра производилась по «тяжелой жидкости», приготовленной специально на основе раствора «Клеричи», имеющей исходную плотность 4,2-4,5 г/см^3. Для достижения плотности 2,7-2,8 г/см^3 (близкой к плотности шлаков), в ней растворяли при температуре 80 ^{0}C глюкозу. Вязкость полученной жидкости с изменением температуры колеблется от сотых долей до 10 Па·с и более. Устойчивость работы установки периодически проверяли по известным шлакам. Все эксперименты проводили в атмосфере очищенного аргона, что сводило к минимуму окисление молибденового щупа.

Температуру в рабочем пространстве печи фиксировали вольфрам-рениевой термопарой ВР-5/20, конец которой, защищенный алундовым чехлом, подводился ко дну тигля в специальное углубление. Рабочую термопару периодически поверяли контрольной термопарой.

Ранее были определены оптимальные составы шлаков, полученных при плавке руд Горностаевского месторождения с получением никелевого штейна и ферроникеля. Для экспериментов были подготовлены искусственные шлаки, состав которых был близок к составу оптимальных шлаков при плавке на штейн и ферроникель. Исходные шлаки, химический состав которых представлен в таблице 1, готовили из химически чистых реактивов, которые перед взвешиванием прокаливали при температуре 1000 ^{0}C до постоянного веса.

Таблица 1 – Химический состав искусственных шлаков

Шлак	Состав, %				
	SiO_2	CaO	FeO	Al_2O_3	MgO
Шлак 1 (плавка на штейн)	53,4	22,7	17,1	4,0	2,8
Шлак 2 (плавка на ферроникель)	54,8	25,2	12,7	4,6	2,7

Определение вязкости проводили при непрерывном охлаждении расплава со скоростью 3-5 ^{0}C в минуту. Навеска шлака составляла 17 г, внутренний диаметр тигля 20 мм, диаметр шпинделя 2 мм, а глубина погружения его в расплав 10±0,5 мм. Снятие показаний производили через 10-15 ^{0}C, а вблизи температуры кристаллизации – 3-5 ^{0}C. Замеры начинали при достижении температуры шлака 1500 ^{o}C и продолжали до полной кристаллизации. Ошибка измерения вязкости не превышала 3-5 %. После опыта шлаки удаляли из тигля намораживанием на молибденовый пруток.

Перед загрузкой очередной навески тигель промывали небольшим количеством шлака этого же состава.

Обсуждение результатов. Вязкостные характеристики исследованных шлаков представлены на рисунках 1, 2 и в таблице 2.

Для определения температуры кристаллизации шлаков использовали метод полулогарифмической обработки политерм вязкости, основанной на экспоненциальной зависимости вязкости от температуры:

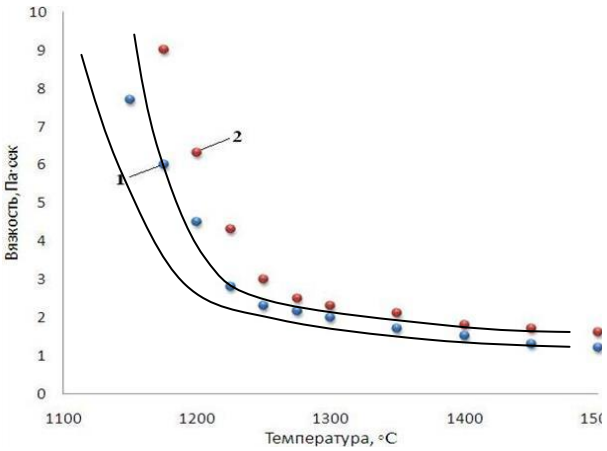
$$\eta = A \cdot e^{E/RT}$$

где η – вязкость; A – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная, E – энергия активации; T – температура.

Логарифмирование этого выражения даёт:

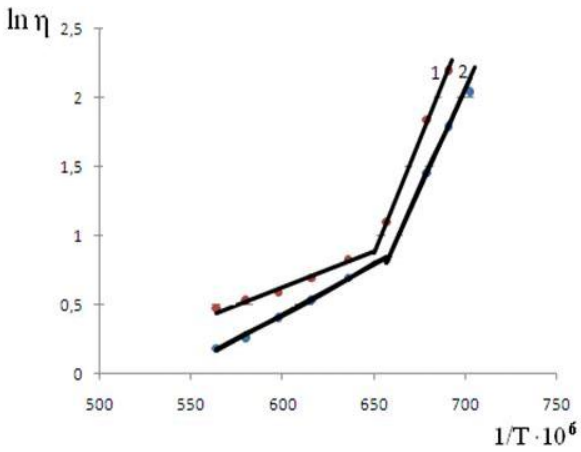
$$\ln\eta = \ln + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$

На рисунке 2 экспериментальные данные приведены в координатах $\ln\eta$–1/T, где достаточно чётко видны переломы на прямых, свидетельствующие о структурном изменении шлаков при их остывании.



1, 2 – номера шлаков.

Рисунок 1 – Политермы вязкости шлаков



1, 2 – номера шлаков.

Рисунок 2 – Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры

Таблица 2 – Экспериментально определенные величины вязкости шлаков в зависимости от температуры

№ шлака	Вязкость, Па·с, при температуре, ^{0}C										
	1500	1450	1400	1350	1300	1275	1250	1225	1200	1175	1150
1	1,2	1,3	1,5	1,7	2,0	2,15	2,3	2,8	4,5	6,0	7,7
2	1,6	1,7	1,8	2,0	2,3	2,5	3,0	4,3	6,3	9,0	-

Точку перелома отождествляют с температурой начала кристаллизации. Температура плавления шлака 1 – 1522 К, температура плавления шлака 2 – 1553К.

Уравнение регрессии зависимости «вязкость-температура»:

– для шлака №1:

$\eta = T / (-3482{,}6279 + 3{,}1690084T)\ R$,

– для шлака №2:

$\eta = T / (-2740{,}0511 + 2{,}4921437T)\ R$,

где η – вязкость, Па·с; T – температура, ^{o}C.

Определение фазового состава шлаков. Для определения фазового состава шлаков нами использован аналитический метод, основанный на балансе распределения исходных компонентов между вторичными (образующимися) фазами.

Для расчета фазового состава использована математическая модель фазовой диаграммы системы $CaO\text{-}SiO_2\text{-}FeO\text{-}Al_2O_3\text{-}MgO$.

Расчетный фазовый состав опытных шлаков представлен в таблице 3, а ниже показаны уравнения для расчета фазового состава, где CS – $CaO\cdot SiO_2$; CMS_2 – $CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_2$; $CF'S_2$ – $CaO\cdot FeO\cdot 2\ SiO_2$; CAS_2 – $CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$; F'S – $FeO\text{-}SiO_2$; S – SiO_2.

Уравнения для расчета фазового состава:

– для шлака № 1:

$CS = +2{,}070\cdot C - 2{,}882\cdot M - 1{,}613\cdot F' - 1{,}142\cdot A$,

$CMS_2 = +5{,}376\cdot M$,

$CF'S_2 = +3{,}448\cdot F$,

$CAS_2 = +2{,}732\cdot A$,

$S = -1{,}070\cdot C - 1{,}493\cdot M - 0{,}834\cdot F - 0{,}589\cdot A + 1\cdot S$;

– для шлака № 2:

$F'S = -2{,}354\cdot C + 3{,}278\cdot M + 1{,}834\cdot F' + 1{,}299\cdot A$,

$CMS_2 = +5{,}376\cdot M$,

$CF'S_2 = +4{,}424\cdot C - 6{,}161\cdot M - 2{,}442\cdot A$,

$CAS_2 = +2{,}732\cdot A$

$S = -1{,}070\cdot C - 1{,}493\cdot M - 0{,}834\cdot F - 0{,}589\cdot A + 1\cdot S$.

Таблица 3 – Фазовый состав шлаков

№ шлака	Состав, %											
	химический					N-полит.	фазовый					
	SiO_2	CaO	FeO	Al_2O_3	MgO		F'S	CS	CMS_2	$CF'S_2$	CAS_2	S
1	53,4	22,7	17,1	4,0	2,8	121	15,768	-	15,054	48,643	10,929	9,606
2	54,8	25,2	12,7	4,6	2,7	119	-	18,642	14,516	43,793	12,568	10,48

Установлено, что шлак №1 кристаллизуется в фазовом пентатопе: псевдоволластонит ($CaO{\cdot}SiO_2$, $t_{пл.}$= 1544 ^oC) – диопсид ($CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$, $t_{пл.}$=1390 ^oC) – геденбергит ($CaO{\cdot}FeO{\cdot}2SiO_2$, $t_{пл.}$ = 1230^oC) – анортит ($CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, $t_{пл.}$= 1550 ^oC) – SiO_2 ($t_{пл.}$= 1730^oC), а шлак №2 – в фазовом пентатопе: $FeO{\cdot}SiO_2$ ($t_{пл.}$= 1470 ^oC) – $CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$ – $CaO{\cdot}FeO{\cdot}2SiO_2$ – $CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ – SiO_2.

Выводы. Таким образом, для двух составов шлаков, характерных для плавки никелевой руды с получением штейна и ферроникеля, составлены уравнения зависимости вязкости от температуры, показывающие удовлетворительные значения вязкости в области температур плавки на штейн – 1450-1500 ^oC и плавки на ферроникель – более 1500 ^oC. Снижение температуры плавления шлака №1 согласуется с увеличением содержания низкотемпературной фазы – геденбергита. Увеличение вязкости шлака №2 можно объяснить увеличением содержания анортита, имеющего по сравнению с другими фазами наиболее сложную кремнекислородную структуру, и увеличением степени перегрева шлака не выше температуры кристаллизации. Установлено, что в обоих шлаках доминирующей фазой является геденбергит, имеющий температуру плавления 1230 ^oC, который и определяет в основном температуру плавления шлаков.

Литература

1 Ин. пат. 24888 РК. Способ переработки сырья, содержащего цветные металлы и железо /Садыков С.Б., Быстров В.П., Кожахметов С.М., Садык М.Б., Усачев А.Б., Чайжунусов Т.Ж.; опубл. 15.11.2011, Бюл. №11.

2 Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. – М.: ООО «Наука и технологии», 2001. – Т.2. – С. 55-358.

3 Вайсбурд С.Е. Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов. – М.: Металлургия, 1996. – 304 с.

4 Грань Н.И., Онищин Б.П., Майзель Е.И. Электроплавка окисленных никелевых руд. – М.: Металлургия, 1971. – 248 с.

5 Сизикова Н.В. Физико-химические исследования гидрометаллургических процессов извлечения никеля и кобальта из нонтронитовых руд и разработка рациональной технологии на их основе: автореф. … канд. техн. наук: 05.16.02. – Алматы: АО «ЦНЗМО», 2008. – 20 с.

Плавка кобальт-никелевых окисленных руд Горностаевского месторождения на ферроникель

В статье представлены результаты экспериментального исследования процесса плавки окисленных кобальт-никелевых руд (ОНР) Горностаевского месторождения в Восточном Казахстане на ферроникель. Изучены составы полученных металлических и оксидных продуктов. Прокаленная исследуемая руда содержала, %: $Ni_{общ.}$ – 0,87; $Fe_{общ.}$ – 13,48; SiO_2 – 65,39; CaO – 2,63; Al_2O_3 – 3,93; P – 0,0045. Состав шихты, состоящей из этой руды, оксида кальция и кокса, был рассчитан на получение двух составов ферроникеля, содержащего 10 и 15% Ni, в температурном интервале 1470-1600 ^{0}C. При температуре опытных плавок 1600 ^{0}C и изменении количества восстановителя – металлургического кокса в пределах 2,0-12,0% от веса руды содержание металлов в сплавах менялось в следующих пределах, %: Ni – 6,45-41,0 и Co – 0,74-3,4. При получении сплава оптимального состава, содержащего 10% никеля, извлечение в него составило, %: Ni – 89,4-99,0 и Fe – 21,6-49,0. Результаты лабораторных исследований будут рекомендованы для получения оптимальных составов шлаков и ферроникеля на стадии опытно-промышленных испытаний и промышленного освоения разработанной технологии переработки ОНР Горностаевского месторождения. Для переработки бедных по никелю ОНР большое значение имеет получение оптимальных технологических и технико-экономических показателей, обеспечивающих низкую себестоимость никеля в получаемом ферроникеле.

Введение. Одной из технологических схем переработки окисленных кобальт-никелевых руд Горностаевского месторождения является вариант получения ферроникеля путем плавки в печи Ванюкова с высокотемпературным предварительным подогревом шихты отходящими газами агрегата [1]. Главными технологическими параметрами такого процесса являются температура, количество флюса и расход восстановителя. Изучение влияния вышеуказанных параметров на составы получаемых продуктов плавки (ферроникель, шлак), выбор оптимального состава ферроникеля при максимальном извлечении в металлическую фазу никеля и кобальта в зависимости от заданного состава шихты были основными задачами данной работы. В целом, исследования в области физико-химических основ и технологий подробно изложены в работах [2-4].

Методика экспериментов и обсуждение результатов. Лабораторные тигельные плавки кобальт-никелевой руды Горностаевского месторождения проводились на двух установках. При этом первая серия опытных плавок была проведена с использованием печи «Таммана» с целью определения оптимальной температуры эксперимента и оптимального расхода флюса – оксида кальция.

В данной серии опытов определялось содержание никеля и железа в сплаве, содержание кобальта не определялось, а шлаки анализировались на основные шлакообразующие оксиды. Вторая серия опытных плавок проводилась с использованием высокотемпературной трубчатой печи RHTV 120/600/C 40 «Nabertherm» (Германия). Данная печь имеет герметизированный нагреватель с возможностью вакуумирования или обдувом инертным газом. Навески помещаются в вертикальной трубе из огнеупорной керамики на подставке. Труба с навеской герметизируется. Эксперименты можно проводить в окислительной, восстановительной и нейтральной средах и вакууме при программируемом нагреве до 1700 °C (рисунки 1-2).

Исследование возможности выплавки ферроникеля из кобальт-никелевой руды месторождения Горностаевское. Для исследований представлена проба кобальт-никелевой руды, представляющей собой смесь глинистого материала с включениями каменистого вида фракции 0-10 мм. По технологическим свойствам представленная руда скорее относится к железисто-кремнеземистым. Химический анализ усредненной пробы показал содержание 0,77-1,13% никеля и 12,0% железа общего. Химический состав руды представлен в таблице 1.

Рисунок 1 – Печь RHTV 120-600/C40 Nabertherm (Германия)

Рисунок 2 – Пост управления печи RHTV 120-600/C40 Nabertherm (Германия)

Таблица 1 – Химический состав руды

Вид руды	Содержание,%								
	$Ni_{общ}$	$Fe_{общ}$	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	P	влага	прочие
Сырая руда	0,77-1,13	12,0	58,18	2,34	6,83	3,5	0,004	6,26	10,65
Прокаленная руда	0,87	13,48	65,39	2,63	7,68	3,93	0,0045	-	-

В соответствии с данными термического анализа содержание влаги составляет 5,5%, а потери при прокаливании 6,3%. С учетом удаления влаги и потерь при прокаливании химический состав руды изменится в сторону увеличения составляющих ее компонентов. Однако это не изменяет соотношения никеля к железу, и получаемый сплав при извлечении никеля 98-99%, железа 96-97% будет содержать 6,0-6,5% никеля без учета содержания остальных элементов (примерно 2-4%). Сплав такого состава (практически никельсодержащий чугун) может быть получен при добавке углерода, рассчитанной на полное восстановление железа и никеля, и является так называемым черновым ферроникелем.

Поскольку способность к восстановлению у никеля выше чем у железа, то возможен вариант селективного восстановления никеля и определенной части железа.

Тигельные плавки окисленной руды с получением ферроникеля проводили в алундовых (Al_2O_3) тиглях по вариантам:

– полное восстановление железа и никеля;

– с получением до 10% никеля в ферроникеле;

– с получением 15% никеля в ферроникеле.

В качестве восстановителя использовался заринский кокс фракции 1-3 мм в количестве, необходимом для восстановления никеля и железа. Причем, во втором и третьем вариантах кокс добавлялся в количестве, необходимом для получения 10 и 15% никеля в сплаве с частичным восстановлением железа.

В качестве флюсующей добавки использовали оксид кальция с содержанием CaO 99%. Добавки оксида кальция составили 25, 20 и 17 г соответственно на 100 г сырой руды. Необходимо, чтобы составы конечного шлака вышли на состав в области кристаллизации диопсида $CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$ (Ca/Si = 1/2) с температурой плавления 1350-1370 °C. Данное обстоятельство диктовалось тем, что в представленной руде содержалось повышенное количество кремнезема (SiO_2) и поэтому выход на состав монтичеллита $CaO{\cdot}MgO{\cdot}SiO_2$ (Ca/Si = 1/1) с температурой плавления 1430 °C и мервинита $3CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$ (Ca/Si = 3/2) с температурой плавления 1436 °C повлекло бы за собой увеличение добавок CaO, а также

температуры проведения тигельной плавки. Был выбран состав шлака, кристаллизующегося в области диопсида и обладающего относительно низкой температурой плавления, что позволяет проводить исследования при относительно невысоких температурах (1450-1550 °С).

Выплавку ферроникеля с полным восстановлением железа и никеля по первому варианту проводили с использованием графитового тигля. Выдержка составила 50 мин. при температуре 1480 °С. Металл хорошо отделялся от шлака. Состав смеси шихтовых материалов, г: никелевая руда – 60; оксид кальция (99% CaO) – 15,3; кокс (85% С) – 2,8.

По второму варианту также проведены две плавки с получением до 10% никеля в сплаве. Использовался следующий состав смеси шихтовых материалов, г: никелевая руда – 100; оксид кальция – 25; кокс – 2. Выплавку проводили в алундовом тигле. При достижении температуры 1470 °С произвели выдержку при этой температуре в течение 60 мин. Полученный металл в виде королька концентрировался на дне тигля, шлак имел гомогенную структуру, а разделение шлака и металла – удовлетворительное.

В третьем варианте применяли алундовый тигель большего объема для увеличения выхода количества сплава, достаточного для проведения химического анализа. Состав шихтовых материалов, г: никелевая руда – 200; оксид кальция – 50, 40 и 34; кокс – 2,8. Режим плавки в этом случае был аналогичен предшествующим испытаниям. Снижение добавок оксида кальция до 34 г на 200 г исходной никелевой руды увеличило тугоплавкость шлака и привело к снижению возможности образования слитка сплава. Металл в виде мелких корольков был распределен по всему объему шлака.

Корректировка состава шихты в сторону увеличения добавки оксида кальция, а также углерода до 3,0 и 4,2 г позволила получить компактный слиток сплава почти расчетного количества и состава при выдержке в течение 1 ч при 1550 °С. В этом случае состав шихтовых материалов был следующий, г: никелевая руда – 200; оксид кальция – 40; кокс – 4,2.

При данной шихтовке был получен сплав, содержащий 14,96% Ni и 81,19% Fe, массой 13,5 г. Шлака получено 172,0 г. Было получено 1,9 г не прореагировавшей шихты, которая состояла в основном из пористой части руды и кокса, причем кусочки кокса находились на поверхности расплавленного шлака. Вследствие этого взаимодействие углерода кокса с соединениями расплава происходило на поверхности раздела шлаковой фазы и рудно-коксового слоя. В таблице 2 показаны химические средние составы сплава и шлака, выплавленные по трем вариантам.

Таблица 2 – Химические составы сплава и шлака наиболее приемлемых плавок

№ варианта	Состав сплава, %		Химический состав шлака, %				
	Ni	Fe	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	FeO
1	7,94	86,51	59,84	28,29	3,15	2,02	3,61
	8,10	86,90	61,24	27,45	3,04	2,23	2,84
2	10,31	84,10	56,53	26,31	2,80	2,71	14,81
	11,56	83,62	57,46	25,92	3,45	2,0	5,84
3	31,60	63,20	55,12	24,25	2,50	4,73	12,50
	24,23	71,68	56,57	20,41	2,80	4,50	13,82
	14,96	81,19	57,37	22,10	2,40	4,73	14,15

В третьем варианте плавок содержание углерода в сплаве составило 0,86-0,90%.

Так как наиболее востребованным является сплав с содержанием не менее 15% никеля, то особое внимание надо обратить на вариант 3. В данном подходе расчетное количество никеля может быть достигнуто только селективным восстановлением никеля и части железа.

В таблице 3 показаны наиболее оптимальные результаты, полученные в тигельных плавках по 3 варианту.

Таблица 3 – Состав шихты плавок по 3 варианту, вес продуктов и извлечение металлов в сплав

№ плавки	Состав шихтовых материалов, г			Продукты плавки, г			Извлечение, %	
	руда	кокс	CaO	сплав	шлак	не прореагировавшая шихта	Ni	Fe
1	200	2,8	50,0	8,2	182,0	2,3	99,0	21,6
2	200	3,2	40,0	7,8	177,2	3,4	84,0	23,3
3	200	4,2	40,0	13,5	172,0	1,9	89,4	49,0

В целом при выплавке по третьему варианту на 1 т сплава будет получаться до 12 т шлака. Основные трудности в проведении экспериментов были связаны с невозможностью точного регулирования степени восстановления шихты за счет вторичного окисления расплава.

Восстановительные плавки окисленных кобальт-никелевых руд Горностаевского месторождения с получением ферроникеля различного состава и изучение влияния расхода восстановителя на содержание кобальта и никеля в ферроникеле при 1600 °С. Изучено поведение никеля и кобальта при восстановительных плавках никелевой руды с получением ферроникеля. Эксперименты проводились с использованием руды, отличающейся по составу от применяемой в первой серии экспериментов, вес.%: Ni – 0,88; Co – 0,1; SiO_2 – 44,7; CaO – 2,53; MgO – 6,90; Al_2O_3 – 3,65; Fe – 14,52. В качестве флюса использовался химически чистый оксид кальция. Восстановитель – кокс с размером кусков 0-10 мм, зольностью не более 12%, теплотворная способность около 10000 ккал/кг.

Используемая во второй серии экспериментов герметичная печь позволила более точно контролировать степень восстановления шихты.

Было проведено 7 плавок руды месторождения Горностаевское на ферроникель. Температура плавок во всех случаях составляла 1600 °С. Во всех плавках к руде добавляли оксид кальция в количестве 20% от ее веса. Расход кокса изменялся от 2 до 12%. Нагревательный элемент при нагреве вакуумировался. Рабочая зона печи находилась при атмосферном давлении, но была герметично изолирована от атмосферного воздуха. Поэтому при температуре эксперимента давление в рабочей зоне печи поднималось до 1,2 атмосферы за счет расширения воздуха и накопления газообразных продуктов взаимодействия. На степень восстановления металлов это не оказывало влияния, так как количество восстановителя в системе при этом не менялось.

Шихта для всех экспериментов составлялась из расчета 100 г руды, 20 г оксида кальция и кокса от 2 до 12 г. После окончания эксперимента и охлаждения шлак отделялся от металлизированного продукта. Полученный металлизированный продукт – ферроникель и шлаки подвергались химическому анализу (таблица 4). В сплавах, основную часть которых составляло железо, определялось содержание никеля и кобальта.

Таблица 4 – Зависимость состава продуктов плавки руды на ферроникель от расхода восстановителя

Кол-во восстановителя, % от руды	Состав шлака, %						Состав сплава*, %	
	SiO_2	Fe	Co	Ni	CaO	Al_2O_3	Co	Ni
12,0	55,2	1,8	0,019	0,10	23,9	5,4	0,74	6,45
9,0	54,0	2,9	0,016	0,08	24,0	4,65	0,62	6,25
6,0	52,3	5,1	0,020	0,20	21,95	4,95	0,40	7,35
4,0	42,9	14,5	0,05	0,20	24,0	4,5	3,4	12,5
*Остальное железо.								

Зависимость содержания никеля в ферроникеле от расхода восстановителя представлена на рисунке 3. При этом можно заключить, что одним из возможных способов регулирования состава ферроникеля может быть изменение расхода восстановителя. С увеличением степени восстановления и повышением содержания никеля в сплаве растет и содержание кобальта. При содержании никеля в сплаве 6-7% содержание кобальта в нем составляет 0,4-0,7%.

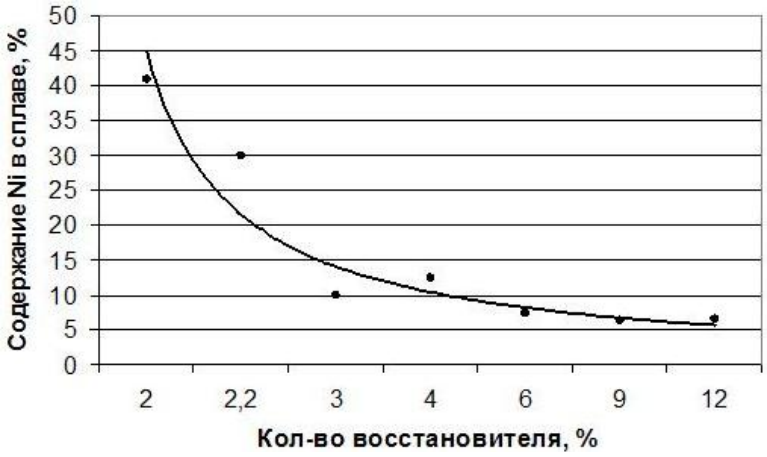


Рисунок 3 – Зависимость содержания никеля в ферроникеле от доли восстановителя

При расходе восстановителя более 12 % содержание никеля в сплаве будет низким – менее 5% и производство такого сплава будет нерентабельным. При расходе восстановителя менее 2% от веса шихты очень трудно контролировать содержание никеля в сплаве. При высоком содержании никеля в сплаве – более 50%, затруднительно отделить металлизированную фазу от шлака. Теоретически возможно получение чистого никеля при стехиометрическом соотношении оксида никеля и восстановителя и в условиях, близких к равновесным, однако образовать отдельную фазу он не сможет ввиду его незначительного содержания в руде.

Выводы. Проведенные эксперименты показывают, что оптимальный состав шлака при плавке никелевой руды на ферроникель, %: SiO_2 – 40; CaO – 25; Fe – 14. Такой шлак обеспечивает умеренную температуру плавки около 1500 ^oC. Рекомендуемое содержание никеля в ферроникеле в пределах от 5 до 15%. Его можно довольно точно контролировать изменением расхода восстановителя. За пределами этой зоны (содержание никеля в ферроникеле 5-15%) контроль состава ферроникеля с помощью изменения расхода восстановителя затруднителен. При переходе к более масштабным установкам, а тем более к промышленным, удельный расход восстановителя будет меняться в сторону увеличения за счет его окисления кислородом воздуха, конструкции агрегата и разрежения в печи.

Литература

1 Ин. пат. 24888 РК. Способ переработки сырья, содержащего цветные металлы и железо /Садыков С.Б., Быстров В.П., Кожахметов С.М., Садык М.Б., Усачев А.Б., Чайжунусов Т.Ж.; опубл. 15.11.2011, Бюл. №11.

2 Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. – М.: ООО «Наука и технологии», 2001. – Т.2. – С. 55-358.

3 Вайсбурд С.Е. Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов. – М.: Металлургия, 1996. – 304 с.

4 Сизикова Н.В. Физико-химические исследования гидрометаллургических процессов извлечения никеля и кобальта из нонтронитовых руд и разработка рациональной технологии на их основе: автореф. … канд. техн. наук: 05.16.02. – Алматы: АО «ЦНЗМО», 2008. – 20 с.

Исследование жидкофазных превращений в кобальт-никелевых рудах Горностаевского месторождения при их нагреве до 1400 ^{0}C

Современными аналитическими методами анализа получены результаты по химическим, фазовым составам, представленных ФНК «Ертіс» проб кобальт-никелевой руды Горностаевского месторождения. Проведены исследования термических процессов, протекающих в рудах при их непрерывном нагревании до 1400єС, а также изучено влияние содержания восстановителя в шихте на состав получаемого ферроникеля. Полученные экспериментальные данные и их обсуждение будут использованы при разработке технологии получения ферроникеля или никелевого штейна из силикатных окисленных кобальт-никелевых рудГорностаевского месторождения.

Введение. Среди 40 месторождений окисленных никелевых руд (ОНР) Казахстана значительное место занимает Горностаевское месторождение никель-кобальтовых руд Восточного Казахстана. Эти силикатные кобальт-никелевые руды расположены в пределах Прииртышскогоникеленосного района и отличаются довольно низким содержанием металлов: никеля – 0,7-0,9%, кобальта – 0,07-0,1%.

Исходя из таких особенностей состава ОНР Горностаевского месторождения и анализа основных технологических и технико-экономических показателей процессов переработки ОНР на действующих предприятиях мира, был предложен более эффективный способ переработки ОНР методом плавки в жидкой ванне расплава в печах Ванюкова в сочетании с высокотемпературным предварительным нагревом шихты до 600-700 0С отходящими газами плавильного агрегата [1].

Проблемы переработки ОНР в целом и физико-химические основы пирометаллургических процессов подробно изложены в работах [2-6].

В работе [4] были изучены особенности химического, фазового составов, распределение никеля и кобальта в зависимости от гранулометрических классов крупности в двух пробах ОНР Горностаевского месторождения (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав проб кобальт-никелевой руды Горностаевского месторождения

Проба руды	Химический состав, масс.%											
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Ca	$S_{общ}$	SiO_2	Cz	Mn	прочие	итого
1	0,80	0,082	7,90	2,71	3,18	0,47	< 0,1	47,18	1,15	0,68	35,85	100,0
2	1,13	0,150	15,12	1,55	2,35	0,33	< 0,1	53,15	0,90	1,02	24,27	100,0

Показано, что в использованных пробах руды содержание никеля и кобальта соответствуют известным средним содержаниям этих металлов: никеля – 0,85%, кобальта –0,059%. Содержание золота в пробах составляло менее 0,1 г/т, серебра – менее 2,0 г/т. Потеря веса руды при прокаливании составила около13%.

Было определено, что около 70-75% этих руд занимают рыхлые глиноподобные образования с крупностью комочков менее 1000 микрон.

Также было показано, что в соединениях, присутствующих в пробах оксидных никелевых руд, железо имеет преимущественно валентность III, а основная часть никеля находится в рудах в виде изоморфной примеси в кристаллической решетке силикатов железа, магния, алюминия.

В целом, исследования авторов работы [4] были выполнены применительно к гидрометаллургической переработке ОНР Горностаевского месторождения методом сернокислотного их выщелачивания.

Однако, в условиях высокотемпературной плавки ОНР в агрегатах с жидкой ванной расплава необходимо более детальное исследование и обсуждение поведения таких руд с изучением всех термических превращений, распределения металлов и поведения расплавленных продуктов процесса.

Исходя из этого, основной целью данной работы было исследование перечисленных выше характеристик пирометаллургических процессов применительно к окисленным кобальт-никелевым рудам Горностаевского месторождения.

Экспериментальные, расчетные результаты и их обсуждение. Для исследования процессов получения ферроникеля были исследованы пробы кобальт-никелевых окисленных руд Горностаевского месторождения, представленные ГМК «Ферроникелевый комбинат «Ертіс». В таблице 2 представлены химические составы двух типов этих руд (кусковых и мелких), значительно отличающихся по содержанию основных компонентов.

Таблица 2 – Химический состав кобальт-никелевых руд Горностаевского месторождения

Руда	$Co_{общ}$	$Ni_{общ}$	$Fe_{общ}$	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3
Кусковая	0,05	0,40	11,40	67,4	0,59	1,94	1,74
Мелкая	0,12	0,88	15,89	49,0	0,76	3,91	2,79

Как видно из таблицы 2, содержание ведущих элементов в никель-кобальтовых рудах находится в пределах: никеля – 0,40-0,90%, кобальта – 0,05-0,1%.

Для экспериментов и расчетов были использованы пробы из кусковых и мелких руд, а также средняя проба прокаленной ОНР Горностаевского месторождения, содержащая, %: $Ni_{общ.}$ – 0,87; $Fe_{общ.}$ – 13,48; SiO_2 – 65,39; CaO – 2,63; MgO – 7,68; Al_2O_3 – 3,93.

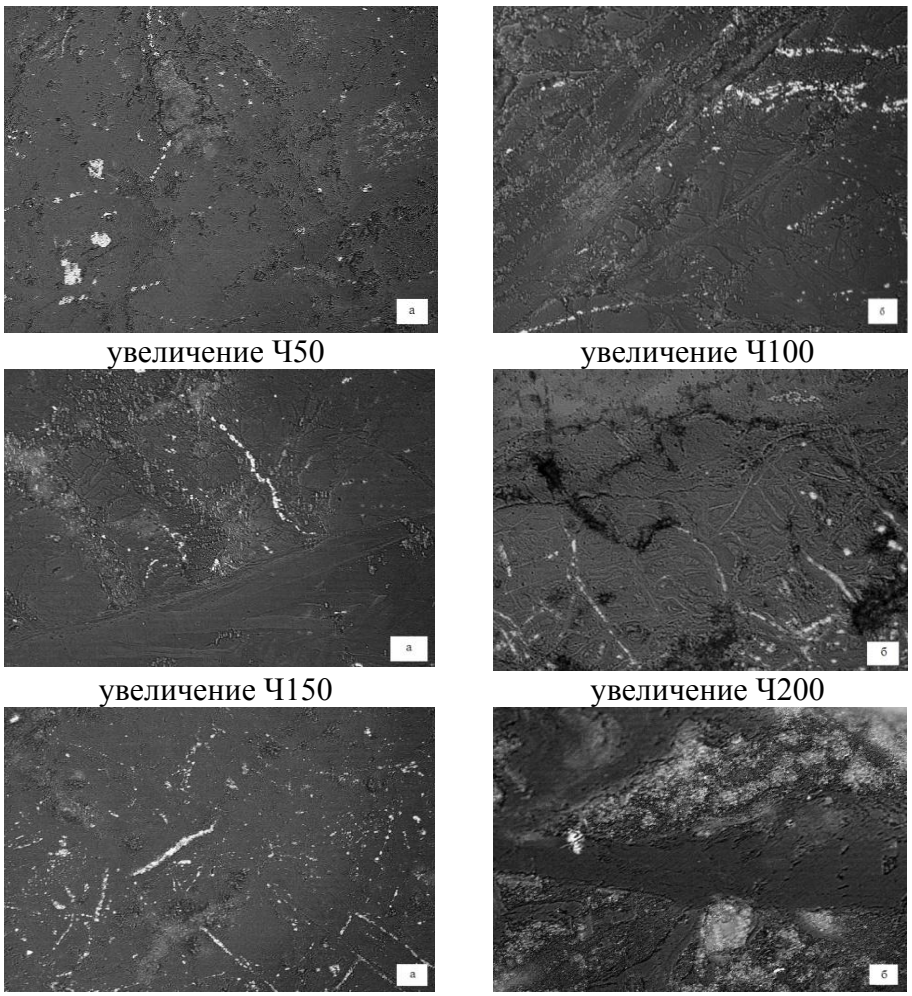
Как известно, производственные процессы получения ферросплавов протекают, в основном, посредством жидкофазного взаимодействия компонентов в металлургических расплавах. В то же время, при анализе и прогнозировании технологии выплавки ферросплавов, в силу исторически сложившейся традиции, металлурги до сих пор ориентируются на результаты минералогического изучения состава руды, то есть на визуальные проявления в структуре последних. В связи с этим, нами выполнена работа по изучению фазового и минералогического составов никель-кобальтовой руды месторождения Горностаевское методами рентгенофазового и петрографического исследований. Было показано, что минералогический состав никель-кобальтовых руд данного месторождения представлен серпентином, нонтронитом, кварцем, гетитом, гематитом и магнетитом. Основными никельсодержащими минералами являются нонтронит и антигорит.

Минералогический анализ окисленной кобальт-никелевой руды Горностаевского месторождения показала наличие и количества следующих минералов, %: серпентина (антигорита) $3MgO{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$ – 40,0; нонтронита $(Fe,Al)_2[Si_4O_{10}(OH]_2{\cdot}nH_2O$ – 20,0; кварцевого опала SiO_2 – 20,0; гётита (гидрогётита) FeOOH – 5,0; гематита Fe_2O_3 – 2,0; магнетита Fe_3O_4 – 0,5; хромита $FeCr_2O_4$ – 0,8; минералов марганца $m(Co,Ni){\cdot}MnO_2{\cdot}nH_2O$ – 1,7; прочих – 10,0.

Микроструктура исследуемой руды, полученная на электронном микроскопе марки NU-2, приведена на рисунке 1.

Окраска всех образцов (рисунок 1) – от голубовато-серого до черного. Образцы твердые, изломы зеркальные, свежие, структура неравномерно-слоистая.

Минерал серпентин (антигорит) $3MgO{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$ в шлифах представлен в виде крупных трещиноватых зерен. Промежутки между зернами рудных минералов заполнены глиноземистыми алюмосиликатами. Минерал нонтронит $(Fe, Al)_2[Si_4O_{10}(OH]2{\cdot}nH_2O$ представлен не четко выраженными, ксеноаморфными, иногда глобулярными образованиями в виде стекловидной нераскристаллизованной массы. Гематит Fe_2O_3 представлен в виде светлых зерен, магнетит Fe_3O_4 представлен в шлифе в отдельных участках серыми образованиями. Более светлые, окружные образования, представлены кварцевыми опалами в виде скоплений мелких зерен. Хромит $FeCr_2O_4$ представлен в виде скопления скрытокристаллических образований. Минералы марганца $m(Co,Ni){\cdot}MnO_2{\cdot}nH_2O$ ассеяны на площади шлифа в виде мелких звездочек.



увеличение Ч50 увеличение Ч100

увеличение Ч150 увеличение Ч200

увеличение Ч300 увеличение Ч500

Рисунок 1 – Микроструктура кобальт-никелевой руды месторождения Горностаевское

Термический анализ проб кобальт-никелевых руд Горностаевского месторождения при нагреве до 1400 єС. При изучении пробы руды Горностаевского месторождения было сделано два измерения. Первое было выполнено для навески в 0,203 г. Скорость нагрева составляла 15 ^{0}C/мин. Диапазон нагрева – 25-1350 ^{0}C.

На рисунке 2 приведены кривые DTA, TG, а также их первые производные – dDTA, dTG. На кривой DTA проявились эндотермические эффекты с максимальным развитием при 172, 629, 697, 782 ^{0}C. Также проявился экзотермический эффект с пиком при 804 ^{0}C. Кривые dDTA и dTG представили дополнительную информацию в виде эндотермических эффектов с экстремумами при 308, 610, 678, 769, 1149 ^{0}C. На кривой dTG этим эффектам, кроме последнего, соответствуют минимумы, т.е. большинство из них связаны с потерей массы.

Эндотермический эффект с максимальным развитием при 308 ^{0}C может отражать дегидратацию гидроксидов железа. Рассматривая один из эндотермических эффектов в области 600-800 ^{0}C совместно с экзотермическим эффектом с вершиной при 804 ^{0}C, можно предположить наличие так называемого «α- керолита». По одним источникам он является смесью серпентина и стивенсита, по другим – имеет формулу $Mg_3[Si_4O_{110}](OH)_2nH_2O$, по третьим – представляет собой водный силикат магния и никеля с неупорядоченной смешаннослойной структурой. Эндотермический эффект отражает дегидратацию, а экзотермический – кристаллизацию образовавшейся после этого фазы. В наложении эндотермические эффекты с экстремумами при 610 и 678 ^{0}C могут быть проявлением дегидратации силиката уссингит $Na_2[AlSi_3O_8]OH$. Также в наложении, сочетание экзотермического эффекта с вершиной при 804 ^{0}C с эндотермическими

эффектами с максимальным развитием при 675 и 769 ^{0}C может быть проявлением магнезиального хлорита. Сочетание эндотермических эффектов с экстремумами при 143, 308, 769 ^{0}C, а также экзотермического эффекта с вершиной при 8040C может быть проявлением минерала сепиолита $Mg_8(H_2O)_4[Si_6O_{15}]_2(OH)_48H_2O$, где эндотермические эффекты также связаны с процессами дегидратации, а экзотермический эффект отражает кристаллизацию образовавшейся аморфной фазы. Эндотермический эффект на dDTA с максимальным развитием при 1149 ^{0}C может быть проявлением плавления $FeOSiO_2$.

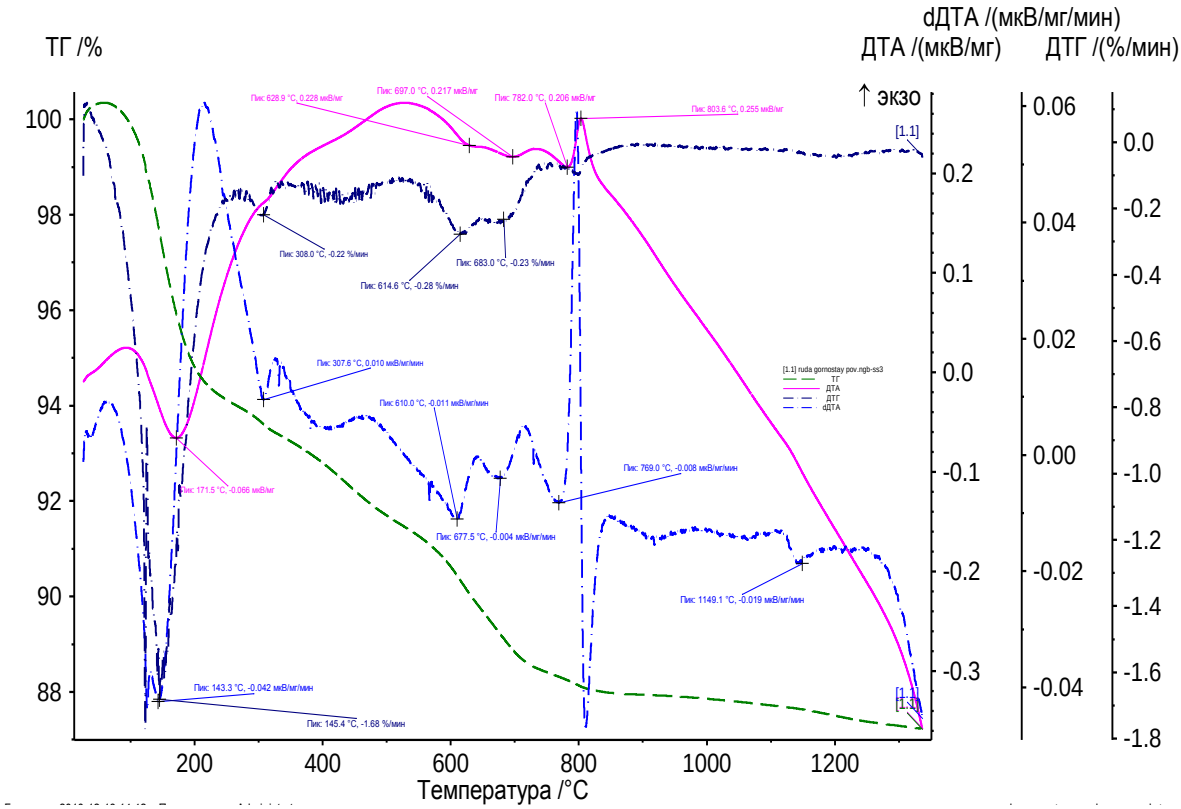


Рисунок 2 – Термические кривые пробы руды Горностаевского месторождения

На рисунке 3 приведены термические кривые пробы совместно с кривыми выделения газов. Видно, что основными составляющими газовой фазы являются пары воды и группа OH. Наиболее интенсивно выделение идет в области 100-400 ^{0}C и 500-800 ^{0}C. Это хорошо совпадает с описанием процессов, протекающих в этих интервалах, которые приведены выше.

В ходе нагрева до 1350 ^{0}C проба руды полностью не расплавилась, поэтому было осуществлено повторное измерение. Величина навески при этом составляла 0,136 г, скорость нагрева – 15 ^{0}C/мин., а интервал нагрева 30-1410 ^{0}C. На рисунке 4 приведены полученные кривые. Видно, что процесс плавления имеет максимальную интенсивность при температуре 1367 ^{0}C.

На рисунке 5 приведена кривая DTA, полученная в ходе остывания пробы. Пик кристаллизации образовался при 1323 ^{0}C.

Таким образом, результаты данной серии экспериментов также подтвердили прохождение основных термических процессов при нагревании руды до 1400 °C. Основные эндо- и экзоэффекты на диаграммах связаны с удалением гигроскопической влаги, структурной воды и разложением минералов - серпентина и нонтронита. В области более высоких температур имеет место, по-видимому, плавление $FeO{\cdot}SiO_2$ (1149 °C) и развитие процессов плавления всей руды. На основании данных термоэффектов при нагревании максимальная интенсивность процесса плавки кобальт-никелевой руды

достигается при 1367 °С, а при остывании на DTA кривой пик кристаллизации руды соответствует температуре порядка 1323 °С.

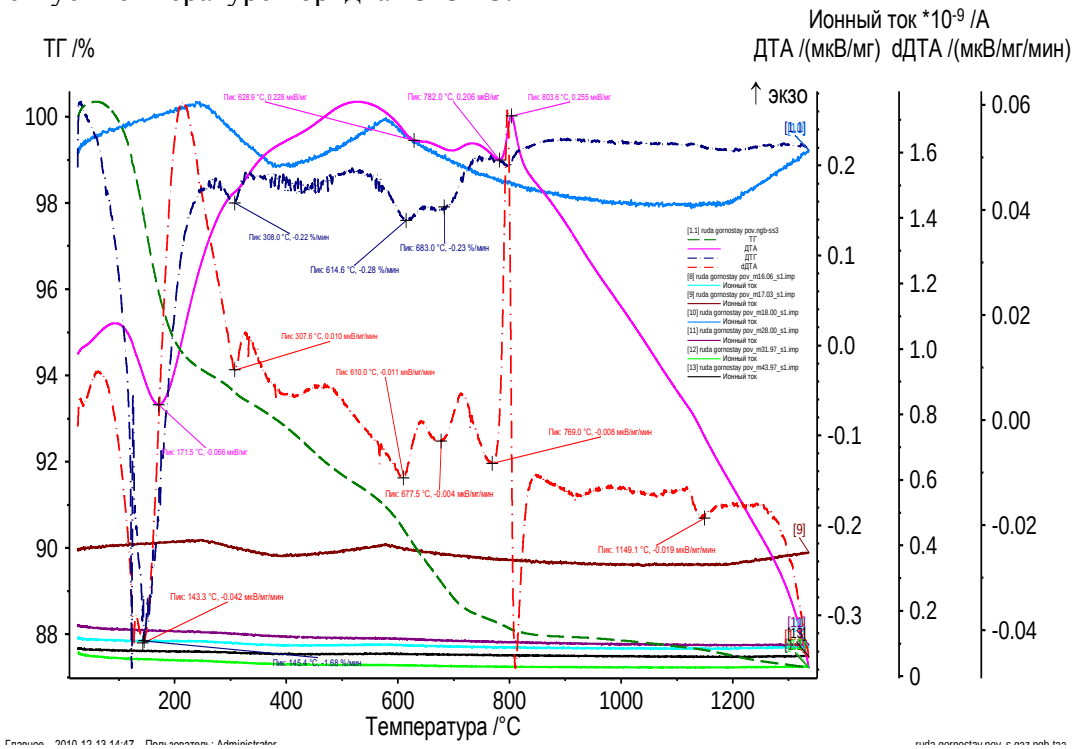


Рисунок 3 – Термические кривые пробы руды Горностаевского месторождения совместно с кривыми выделения газов

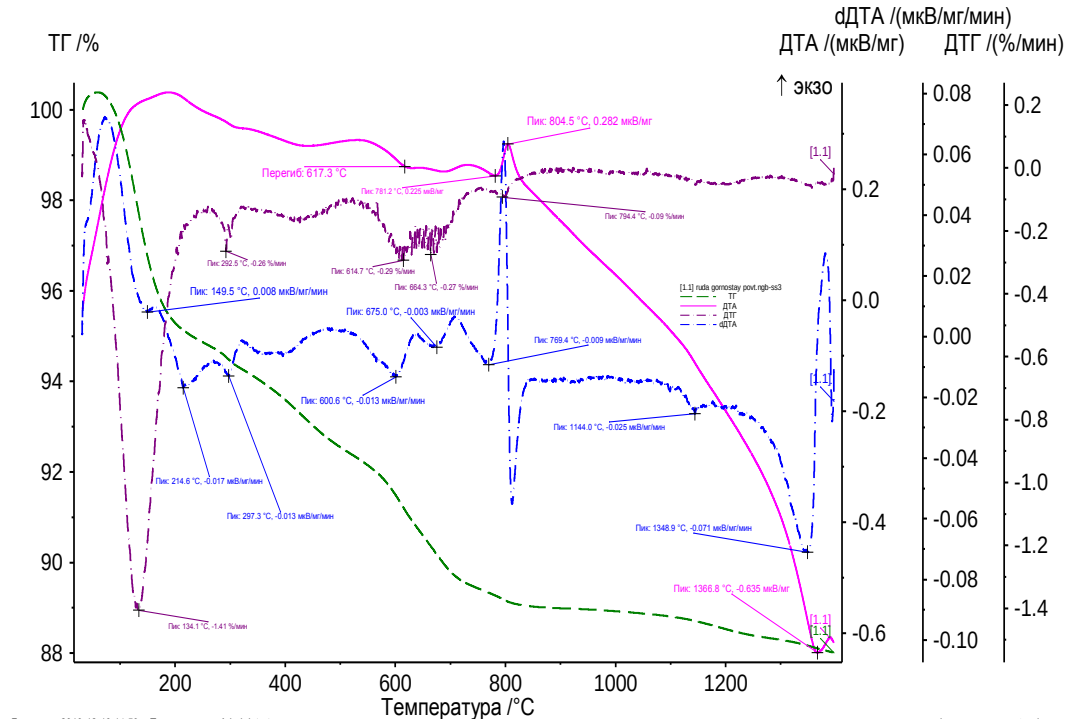


Рисунок 4 – Термические кривые пробы руды Горностаевского месторождения при нагреве руды до 1410 ^{0}C

Выводы. Детально изучены химический, минералогический составы и термическое поведение руд Горностаевского месторождения при плавлении.

Петрографическими и рентгенофазовыми исследованиями изучаемых кобальт-никелевых руд было установлено, что основными минеральными составляющими

являются серпентин (антигорит) 3MgO 2SiO $2H_2O$ – 40%, нонтронит $(Fe,Al_2)[Si_4O_{10}(OH)2nH_2O]$ – 20%, кварц SiO_2 – 20% и от нескольких до десятых долей процента – гетит, гидрогетит, гематит, магнетит, минералы марганца и хромит.

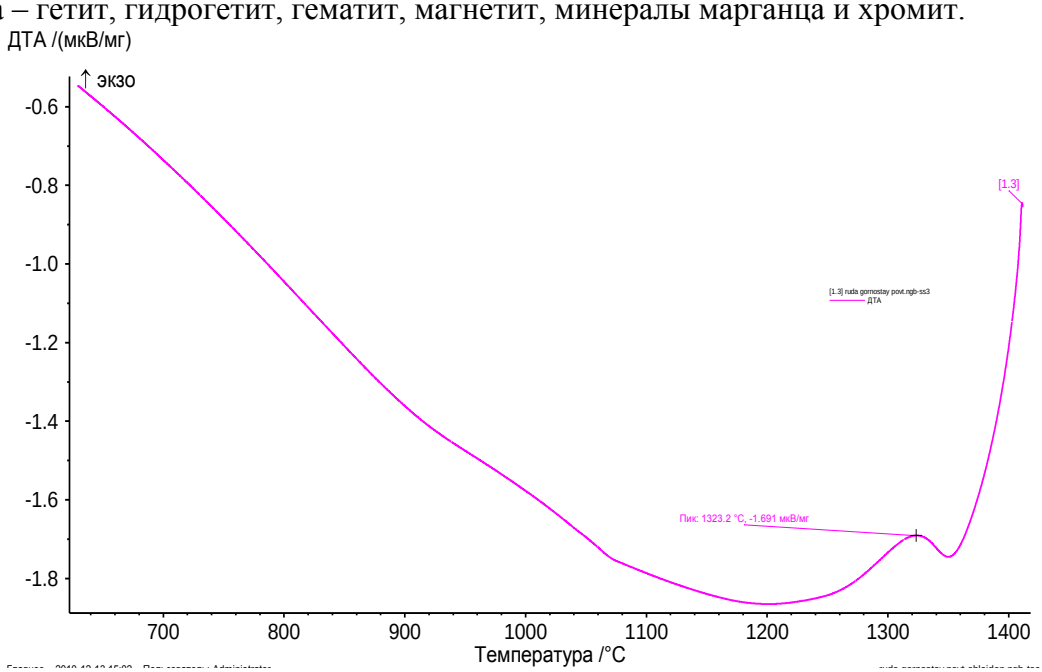


Рисунок 5 – Кривая DTA, полученная в ходе остывания пробы руды Горностаевского месторождения

Термографическим исследованием установлено, что кобальт-никелевая руда, в основном, теряет вес в интервале 0-200 єС, что связано с удалением влаги. В области более высоких температур имеет место плавление $FeO{\cdot}SiO_2$ (при 1149 °С) и развитие процессов плавления всей руды. На основании данных термоэффектов при нагревании максимальная интенсивность процесса плавки кобальт-никелевой руды достигается при 1367 °С, а при остывании на DTA кривой пик кристаллизации руды соответствует температуре порядка 1323 °С. Это показывает, что температура плавления руды не будет препятствием при восстановительно-сульфидирующей плавке и плавке на ферроникель, которые проводятся при температуре 1450 ^{o}С и более.

Литература

1 Ин.пат. 24888 РК. Способ переработки сырья, содержащего цветные металлы и железо /Садыков С.Б., Быстров В.П., Кожахметов С.М., Садык М.Б., Усачев А.Б., Чайжунусов Т.Ж.; опубл. 15.11.2011, Бюл. №11.

2 Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. – М.: ООО «Наука и технологии», 2001. – Т.2. – С. 55-358.

3 Вайсбурд С.Е. Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов. – М.: Металлургия, 1996. – 304 с.

4 Сизикова Н.В. Физико-химические исследования гидрометаллургических процессов извлечения никеля и кобальта из нонтронитовых руд и разработка рациональной технологии на их основе:автореф. … канд. техн. наук: 05.16.02. – Алматы: АО «ЦНЗМО», 2008. – 20 с.

5 Кантемиров М.Д., Павлов А.В., Кенжалиев Б.К. О перспективах, технических и технологических особенностях организации производства никеля и кобальта из оксидных руд Казахстана //Комплексное использование минерального сырья. – 2003. – №5. – С. 23-28.

6 Абишева З.С., Боброва В.В., Загородняя А.Н. Извлечение никеля из руд Горностаевского месторождения методом сернокислотного выщелачивания //Труды Международной конференции: Металлургия XXI века – состояние и стратегия развития. – Алматы,2006. – С. 257-260.

Экспериментальные дериватографические исследования процессов превращений в кобальт-никелевой руде Горностаевского месторождения, её взаимодействий с восстановителем и расчет величин энергии активации твердофазных пиропроцессов

Представлены результаты дериватографических исследований твердофазных пиропроцессов превращений в кобальт-никелевой руде Горностаевского месторождения при ее нагреве до 1000 ^{0}C. Также показаны данные по взаимодействию данной руды с восстановителем – металлургическим коксом. Выполнены расчеты величин энергии активации твердофазных процессов, протекающих в исследуемой руде, с использованием экспериментально полученных значений Δt, T, lgΔt, 1/T по методу определения тангенса угла наклона прямой зависимости lgΔt – 1/T для кусковой и мелкой руды, а также смесей этих руд с металлургическим коксом. Найденные таким образом величины энергий активации в интервале 20-900 ^{0}C находились в пределах, кДж/моль, для: кусковой никелевой руды – 1,616-80,02; мелкой никелевой руды – 1,726-135,97; смеси (руда + кокс) – 2,509-106,318.

Введение. Одной из сложных задач химической кинетики, как известно, является расчет энергии активации. Подобные исследования весьма трудоемки и требуют высокой точности эксперимента. В последнее время для этих целей все шире применяют косвенные методы. В частности, для исследования кинетики восстановления используют термогравиметрический метод, осуществляемый в неизотермических условиях [1-3]. Основным преимуществом неизотермического метода (в сравнении с изотермическим) является то, что для расчета кинетических параметров необходимо гораздо меньше экспериментальных данных и кинетические параметры можно рассчитывать непосредственно для всего температурного интервала. Одним из недостатков неизотермического метода является сложность аппаратного оформления, а также расчета кинетических параметров процесса.

О методиках расчета и определения энергии активации с использованием термогравиметрического метода, осуществляемого в неизотермических условиях. Как известно, общим подходом к задаче определения кинетических параметров является решение системы двух уравнений, связывающих константу скорости реакций k с температурой T и скорость реакции V со степенью превращения α:

$$k = A\cdot\exp(-E_{акт}/RT), \quad (1)$$

$$V = kf(\alpha), \quad (2)$$

где $E_{акт}$ – энергия активации процесса; A – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры в небольшом температурном интервале; R – газовая постоянная.

Для случая разложения твердых веществ скорость процесса выражается уравнением

$V = k(1-\alpha)^n$,

где n – порядок реакции. Энергия активации $E_{акт}$ определяется по тангенсу угла наклона зависимости

$lgK = f(1/T)$,

полученной логарифмированием уравнения Аррениуса (1). Для определения константы скорости реакции k необходимо провести серию экспериментов при различных температурах в изотермических условиях при непрерывной регистрации убыли массы.

В настоящее время получили развитие новые методы исследования твердофазных реакций, в том числе и определения кажущейся энергии активации в условиях нагрева взаимодействующих веществ с постоянной скоростью при помощи дифференциально-термического анализа (ДТА), термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ). Методы термического и термогравиметрического анализов широко применяют при изучении фазовых переходов, реакций диссоциации,

восстановления, окисления, дегидратации и т.п., т.е. процессов, связанных с изменением энтальпии и массы вещества. Преимуществом методов неизотермической кинетики является то, что по одному эксперименту можно определить все кинетические константы: $E_{акт}$, A и n. Проявленный интерес вызван тем, что определение характеристик реакций и превращений этими методами значительно проще, чем классический гравиметрический метод, проводимый в изотермических условиях. Однако, для надежности кинетического анализа, при наличии дополнительной переменной (температуры), требуется повышенная точность измерений и тщательная статистическая обработка данных, так как экспериментальные ошибки могут играть существенную роль.

Авторами [4, 5] описаны методики, с помощью которых после обработки данных кривых (ТГ или ДТА) можно определять энергии активации процессов. Большинство перечисленных методов связано с подбором значений n и требуют трудоемких вычислений. Кроме того, при исследовании процессов, протекающих с участием химически не чистых веществ, например, природных материалов сложного состава (руды, минералы и т.д.), порядок реакции определить невозможно.

Более простой способ расчета предложен Кисингером Х.Е. [6], основанный на нахождении температуры максимума (T_{max}) и индекса формы ДТА. Однако не всегда удается установить индекс формы кривой ДТА, вследствие отклонения последней от нулевой линии. Кисингер Х.Е. также предложил метод определения $E_{акт}$, по которому термограммы одного и того же вещества записываются при разных скоростях нагрева и по ним строится график в координатах $\ln b / T_m^2 - 1/T$, где $T_т$ – температура пика в К. Угол наклона прямой пропорционален $E_{акт}/R$. Данный метод требует осуществления записи термограммы при нескольких скоростях нагрева.

В работе [7] Фотиев А.А. предлагает облегчить решение выдачи оценки значений $E_{акт}$, используя кривые дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), получаемые с помощью дериватографа. Кривая ДТГ отражает зависимость скорости изменения массы при повышении температуры. В связи с этим, для каждой температуры можно определить скорость процесса, которая рассчитывается согласно выражению

$$V = \frac{h \cdot l \cdot p_o}{\tau_o \cdot S_o}, \qquad (3)$$

где V – скорость убыли массы в момент времени, г/сек; h – отклонение кривой ДТГ от «нулевой» горизонтальной линии, мм; l – длина нулевой линии, мм; p_0– навеска образца, мг; τ_0 – продолжительность опыта, сек; S_0 – площадь, ограниченная кривой ДТГ и нулевой линией (определяемая планиметрированием), мм.

Таким образом, после установления по дериватограмме значений скоростей процесса и температуры через определенный интервал времени строится график в координатах lgV–1/T. Прямолинейный участок данной зависимости характеризуется уравнением $V = B \cdot \exp(-E_{акт}/RT)$.

По тангенсу угла наклона прямолинейного участка определяется $E_{акт}$, а отрезок, отсекаемый продолжением прямой на оси ординат, пропорционален значению B.

В работе [8], для изучения металлургических процессов, протекающих с потерей массы (разложение карбонатов, углетермическое восстановление металлов и т.д.), методами неизотермической кинетики предлагается проводить обработку дериватограмм, определяя степень превращения по убыли массы и изменение энтальпии по площади пика термического эффекта. Однако применение данного метода ограничивается процессами, протекающими с потерей веса, и не распространяется на твердофазные реакции без потери веса.

Известны работы [1, 2], в которых изучены кинетические закономерности процессов по тепловому эффекту реакции, который оценивается по площади соответствующего пика ДТА. Точное измерение площади обычно затруднено, так как нисходящая ветвь кривой ДТА не всегда выходит на нулевую линию, вследствие чего необходимо применять

специальные приемы ограничения [9]. Различные приемы ограничения площади приводят к расхождениям в результатах, достигающих 20% и, как следствие, снижается точность в определении кажущейся энергии активации.

Эти аргументы явились причиной поиска способа определения кажущейся энергии активации по одной дериватограмме, включающего в расчеты площадь пика ДТА, индекса формы кривой, порядка реакции. Основное уравнение неизотермической кинетики твердофазных реакций имеет вид:

$$d\alpha/dT = (A/b)[f'(\alpha)]e^{-E/RT};\ f'(\alpha) = (1-\alpha)^n. \quad (4)$$

Уравнение (4) получено из формально-кинетического уравнения твердофазной реакции:

$$d\alpha/d\tau = k(1-\alpha)^n, \quad (5)$$

температурной зависимости константы скорости, так называемого уравнения Аррениуса:

$$k = A\cdot e^{-E/RT}, \quad (6)$$

и уравнения изменения температуры при постоянной скорости нагрева

$$T = T_0 + b\tau,\ dT/d\tau = b, \quad (7)$$

где α – степень превращения; n – порядок реакции; E – энергия активации; A – предэкспоненциальный множитель; b – скорость нагрева.

Известно, что по мере развития реакции в образце термическая кривая все более и более отклоняется от заданного положения AC (рисунок 1). Величина этого отклонения Δt (ab, cd и т.д. на рисунке 1), как показывает теория [10], в первом приближении подчиняется формуле

$$\Delta t \sim \Delta S \frac{d\alpha}{d\tau}, \quad (8)$$

где ΔS – площадь, заключенная под кривой ДТА при ее отклонении от базовой линии и возвращении к ней (площадь ABC на рисунке 1). Действительно, на начальном участке превращения вещества, отклонение кривой ДТА от заданного направления Δt при $dT/d\tau=b$ определяется только скоростью реакции.

Если прологарифмировать выражение (8) с учетом уравнения (4), то можно получить следующее выражение:

$$\ln \Delta t = C + n \ln(1-\alpha) - \frac{E_{акт}}{RT}, \quad (9)$$

где $C = \ln \Delta S - \ln b$ – коэффициент, объединяющий все постоянные члены уравнений (4) и (8). Для малых значений α величиной $n \ln(1-\alpha)$ можно пренебречь и уравнение (9) принимает вид:

$$\ln \Delta t \sim C - E_{акт}/RT. \quad (10)$$

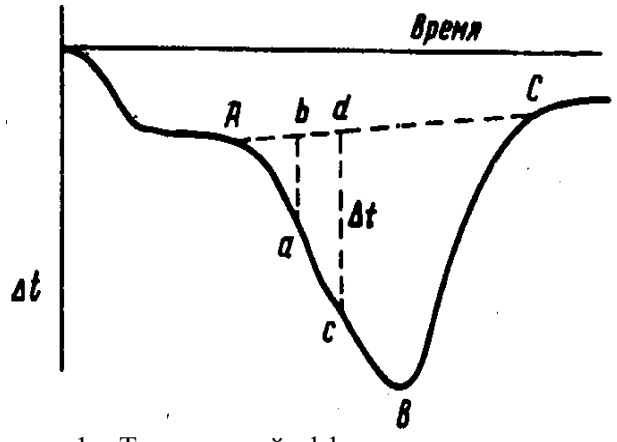


Рисунок 1 – Термический эффект и его характеристики

Используя уравнение (10), связывающее величину отклонения дифференциальной записи от нулевого положения с кажущейся энергией активации, можно рассчитать величину $E_{акт}$ по тангенсу угла наклона прямой зависимости отклонения от базисной линии кривой ДТА в координатах $lg\Delta t – 1/T$.

В основу этого метода положено предположение, что в условиях нагрева с постоянной скоростью, значение степени поглощения тепла системой в области от фиксируемого начала и максимального развития процесса, пропорциональны константе скорости превращения для каждого значения температуры в изотермических условиях. Действительно, как подчеркивают авторы [11], при анализе тепловых эффектов в экзотермических реакциях необходимо учитывать то, что точка максимума кривой ДТА совпадает с моментом завершения реакции, поэтому в практических расчетах необходимо брать не более 50 процентов пика.

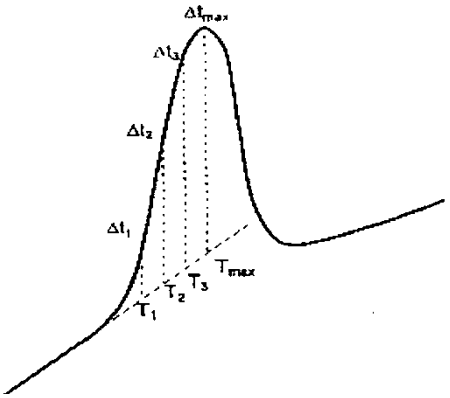


Рисунок 2 – Схема определения значений температур и величины отклонения кривой ДТА от заданного направления

Экспериментальные результаты дериватографических исследований процессов превращения в кобальт-никелевойруде, взаимодействий ее с восстановителем и расчет величины энергии активации твердофазных процессов. Таким образом, нами предлагается использовать этот метод для расчета $E_{акт}$ процессов никель-кобальтовой руды (кусковой и мелочи) и взаимодействия его с восстановителем (металлургический кокс) в твердой фазе, протекающих при непрерывном нагреве. Для получения кривых ДТА использовали дериватограф Q-1500. Для изучения фазовых превращений, происходящих при обжиге, в качестве исходных материалов были взяты образцы никель-кобальтовой руды в кусковом виде и в виде мелочи. Также для изучения фазовых превращений была подвергнута смесь кобальт-никелевой руды с металлургическим коксом, химический состав которых приведен в таблице 1. По данным рентгеноструктурного анализа в кобальт-никелевой руде присутствуют минералы: серпентин (антигорит) $3MgO{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$, нонтронит $(Fe, Al)_2[Si_4O_{10}(OH]_2{\cdot}nH_2O$, кварцевый опал SiO_2, гетит, гидрогетитFeOOH, гематит Fe_2O_3, магнетит Fe_3O_4 и хромит $FeCr_2O_4$.

Для изучения процессов, протекающих при обжиге кобальт-никелевых руд и их смеси с восстановителем, были проведены дериватографические исследования кусковой и мелкой кобальт-никелевой руды месторождения Горностаевское, а также смеси кобальт-никелевой руды с металлургическим коксом при T_{max}=1000 ^{0}Си скорости нагрева 10 ^{0}С/мин.

Таблица 1 – Химический и технический составы исследуемых материалов

Материалы	Химический состав, %					
	$Ni_{общ}$	$Fe_{общ}$	$Co_{общ}$	SiO_2	MgO	Al_2O_3
Кусковая никелевая руда	0,40	11,40	0,05	67,4	1,94	1,74
Мелкая никелевая руда	0,88	15,89	0,12	49,0	3,91	2,79
	Технический состав, %					
	A^c		$W_{вл}$	$V_{лет}$	$C_{тв}$	
Металлургический кокс	19,38		2,44	6,19	73,86	

Таким образом, проведенные дериватографические исследования кобальт-никелевой руды и взаимодействия никель-кобальтовой руды с восстановителем дают нам

экспериментальное подтверждение выводов термодинамически-диаграммного анализа о возможности протекания физико-химических превращений при нагреве. На основании определения значений температур и величины отклонения кривой ДТА от заданного направления, согласно рисунку 2 (таблицы 2-4), построены зависимости в координатах lgΔt–1/T для каждого термического эффекта и по тангенсу угла наклона прямой зависимости lgΔt–1/T рассчитаны величины $E_{акт}$ процессов (таблица 5), соответствующих пикам на дериватограммах.

Таблица 2 – Значения Δt, T, lgΔt,1/T для расчета кажущейся энергии активации по тангенсу угла наклона прямой зависимости lgΔt–1/T для кусковой кобальт-никелевой руды месторождения Горностаевское

Пик	Температура, єС	№	Δt, мм	t, єС	T, K	lgΔt	1/T
1	160	0	0	20	293		
		1	4	40	313	0,60206	0,003195
		2	7	60	333	0,845098	0,003003
		3	10	80	353	1	0,002833
		4	12	100	373	1,079181	0,002681
		5	16	120	393	1,20412	0,002545
		6	21	140	413	1,322219	0,002421
		7	23	160	433	1,361728	0,002309
2	620	0	0	460	733		
		1	1	480	753	0	0,001328
		2	2	500	773	0,30103	0,001294
		3	3	520	793	0,477121	0,001261
		4	4	540	813	0,60206	0,00123
		5	5	560	833	0,69897	0,0012
		6	6	580	853	0,778151	0,001172
		7	7	600	873	0,845098	0,001145
		8	8	620	893	0,90309	0,00112
3	830	0	0	800	1073		
		1	1	810	1083	0	0,000923
		2	3	820	1093	0,477121	0,000915
		3	5	830	1103	0,69897	0,000907

Таблица 3 – Значения Δt, T, lgΔt,1/T для расчета кажущейся энергии активации по тангенсу угла наклона прямой зависимости lgΔt–1/T для мелочи кобальт-никелевой руды месторождения Горностаевское

№ пика	Температура, єС	№	Δt, мм	t, єС	T, K	lgΔt	1/T
1	180	0	0	20	293		
		1	3	40	313	0,477121	0,003195
		2	6	60	333	0,778151	0,003003
		3	9	80	353	0,954243	0,002833
		4	11	100	373	1,041393	0,002681
		5	14	120	393	1,146128	0,002545
		6	18	140	413	1,255273	0,002421
		7	24	160	433	1,380211	0,002309
		8	25	180	453	1,39794	0,002208
2	820	0	0	800	1073		
		1	2	805	1078	0,30103	0,000928
		2	6	810	1083	0,778151	0,000923
		3	12	815	1088	1,079181	0,000919
		4	16	820	1093	1,20412	0,000915

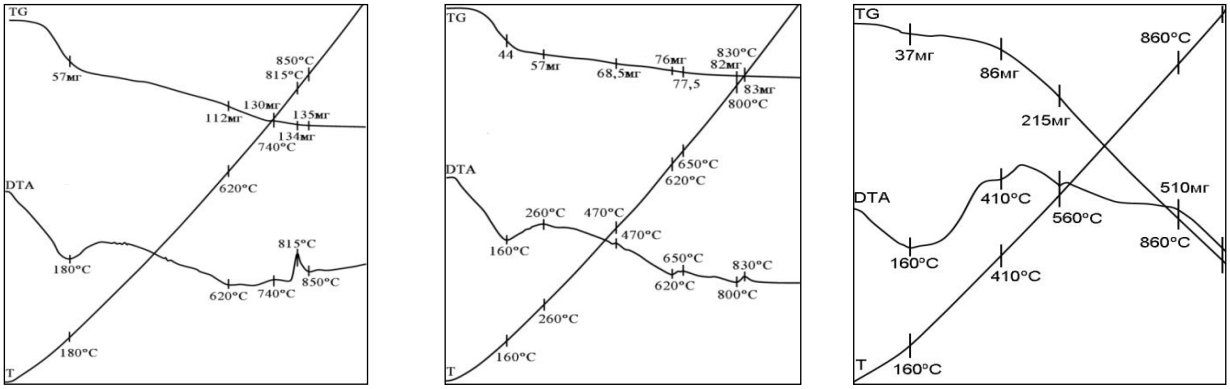
Таблица 4 – Значения Δt, T, lgΔt,1/T для расчета кажущейся энергии активации по тангенсу угла наклона прямой зависимости lgΔt – 1/T для смесей кобальт-никелевой руды и металлургического кокса

№ пика	Температура, єС	№	Δt, мм	t, єС	T, K	lgΔt	1/T
1	170	0	0	30	303		
		1	2	50	323	0,30103	0,003096
		2	4	70	343	0,60206	0,002915
		3	10	90	363	1	0,002755
		4	12	110	383	1,079181	0,002611
		5	16	130	403	1,20412	0,002481
		6	23	150	423	1,361728	0,002364
		7	25	170	443	1,39794	0,002257
2	390	0	0	350	623		
		1	1	360	633	0	0,00158
		2	2	370	643	0,30103	0,001555
		3	3	380	653	0,477121	0,001531
		4	4	390	663	0,60206	0,001508
3	600	0	0	440	713		
		1	3	460	733	0,477121	0,001364
		2	4	480	753	0,60206	0,001328
		3	5	500	773	0,69897	0,001294
		4	6	520	793	0,778151	0,001261
		5	7	540	813	0,845098	0,00123
		6	8	560	833	0,90309	0,0012
		7	9	580	853	0,954243	0,001172
		8	10	600	873	1	0,001145
4	800	0	0	780	1053		
		1	3	785	1058	0,477121	0,000945
		2	6	790	1063	0,778151	0,000941
		3	11	795	1068	1,041393	0,000936
		4	16	800	1073	1,20412	0,000932

Таблица 5 – Значения кажущейся энергии активации, определенной по тангенсу угла наклона прямой зависимости lgΔt – 1/T

Материал	Уравнение	Коэффициент корреляции R	$E_{акт}$, кДж/моль	Температурный интервал, єС
Кусковая никелевая руда	ln*Δt*=-84,43/T+ 3,34	0,9919	1,616	20-260
	ln*Δt*=-407,24/T+ 5,53	0,9706	7,797	460-650
	ln*Δt*=-4179,3/T+ 38,6	0,9795	80,02	800-860
Мелкая никелевая руда	ln*Δt*=-90,17/T + 3,44	0,9876	1,726	20-260
	ln*Δt*=-7101,4/T+ 66,2	0,9684	135,97	800-840
Смесь (руда+кокс)	ln*Δt*=-131,08/T + 4,45	0,9761	2,509	30-250
	ln*Δt*=-834,08/T + 13,2	0,9827	15,971	350-450
	ln*Δt*=-234,19/T+ 3,70	0,9926	4,484	440-700
	ln*Δt*=-5552,4/T+ 52,98	0,9922	106,318	780-900

На рисунке 3 представлены экспериментальные термограммы исходных шихтовых материалов (кусковой руды, мелкой руды и смеси руд Горностаевского месторождения с металлургическим коксом).



а б в

а – кусковая руда; б – мелкая руда; в – металлургический кокс.

Рисунок 3 – Термограммы исходных шихтовых материалов и развитие твердофазных термических процессов

Анализ температурных максимумов и уровня энергии активации процессов, сопровождающихся пиками на кривых ДТА кобальт-никелевой руды и композиции никель-кобальтовой руды с восстановителем, позволяет утверждать, что реакции, протекающие при термической обработке и отвечающие за твердофазное упрочнение спекаемых материалов с участием вышеуказанных материалов, протекают при благоприятных условиях. Наблюдаемое снижение кажущейся энергии активации каждого пика в отдельности связано со снижением диффузионного торможения процессов.

Выводы. Определены величины энергий активации процессов, протекающих при термической обработке кобальт-никелевых руд месторождения Горностаевское, и их смеси с металлургическим коксом методом неизотермической кинетики.

Анализ температурных максимумов и уровня энергии активации процессов, сопровождающихся пиками на кривых ДТА кобальт-никелевой руды, композиции кобальт-никелевой руды с металлургическим коксом позволяет утверждать, что диффузионные процессы, протекающие при термической обработке и отвечающие за твердофазное упрочнение спекаемых материалов с участием кобальт-никелевой руды и восстановителя, протекают при более благоприятных условиях. Следовательно, можно сделать вывод, что процессы, протекающие при термической обработке кобальт-никелевой руды, и их смеси протекает с достаточно большой скоростью (таблица 5) и достигнут высокой степени завершенности при температурах 0-1000 єС.

Литература

1 Зацепин А.Ф., Фотиев А.А., Дмитриев И.А. Об оценке кажущейся энергии активации экзотермических процессов по дериватографическим данным // Журнал неорганической химии. – 1973. – Т.18. – №11. – С. 2883-2885.

2 Тиунова Т.Г., Якушев Р.М., Фодесеев М.С. Определение энергии активации отверждения эпоксиакрилатных лаковых композиций по данным ДТА //Пластические массы. – 1998. – №8. – С. 28-30.

3 Арсентьев П.П., Падерин С.Н. и др. Экспериментальные работы по теории металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1989. – 288 с.

4 Пилоян Г.О., Новикова О.С. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации // Журнал неорганической химии. – 1967. – Т.12. – №3. – С. 602-604.

5 Пилоян Г.О., Новикова О.С. О кинетике дегидратации синтетических цеолитов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1966. – Т.2, № 7. – С. 1298-1301.

6 Kissinger H.E. // Analyt. Chem. – 1957. – Vol.29. – №11. – P. 1702.

7 Фотиев А.А., Мочалов В.В. Оценка величины кажущейся энергии активации с помощью диф-ференциальной термогравиметрий // Журнал неорганической химии. – 1968. – Т.12. – №13. – С. 3174-3178.

8 Арсентьев П.П., Падерин С.Н., Серов Г.В. и др. Экспериментальные работы по теории металлургических процессов – М.: Металлургия, 1989. –288 с.

9 Измалков А.Н. Площадь пика как мера теплового эффекта. – М., 1984.– 35 с. – Деп. в ВИНИТИ. – №2982-В27.

10 Пилоян Г.О. Введение в теорию термического анализа. – М.: ИЛ, 1961. – С. 294.

11 Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: АН СССР, 1961. – 368 с.

Перспективы использования новых сократительных пирометаллургических процессов для извлечения цветных и благородных металлов из бедного и упорного сырья

О минерально-сырьевом потенциале цветной металлургии Казахстана. В работе [1] нами были проанализированы перспективы развития цветной металлургии Республики Казахстан с детальным рассмотрением состояния минерально-сырьевых ресурсов (МСР), новых технологий и вытекающих из них основных задач горно-металлургической науки в республике в рыночных условиях.

Данные о месте Казахстана на мировом минерально-сырьевом рынке, приведенные в таблице 1 и рассмотренные крупным ученым-экономистом РК, профессором Р.А. Алшановым [2], свидетельствуют, что наша республика, занимая четвертое место по запасам минеральных ресурсов после России, США и Китая, по объему их добычи занимает двенадцатое место с объемом добычи 260 млн. т МСР.

Таблица 1 – Мировые ресурсы и добыча полезных ископаемых в 2010 г. (рассчитано на основе опубликованных данных), млрд. т

	Ресурсы	Место	Доля, %	Добыча	Место	Доля, %	т/чел.
Мир	2039,8		100	20,8		100	2,96
Россия	268,2	1	13,1	1,5	3	7,5	10,8
США	265,6	2	13,02	2,2	2	10,6	7,0
Китай	175,7	3	8,6	6,2	1	30,1	4,6
Казахстан	**133**	**4**	**6,5**	**0,26**	**12**	**1,2**	**15,5**
Украина	132,4	5	6,5	0,1	14	0,7	3,3
Австралия	127,3	6	6,2	0,9	5	4,5	330,6
Индия	71,9	7	3,5	1,1	4	5,5	0,93
Иран	49,3	8	2,4	0,44	10	2,1	6,0
Канада	46,1	9	2,3	0,46	9	2,2	13,2
Саудовская Аравия	43,3	10	2,1	0,56	7	2,7	21,9
ЮАР	38,5	11	1,9	0,35	11	1,7	7,1

Как известно, от количества и качества МСР, прежде всего, зависят темпы роста и развития ведущей отрасли промышленности РК – горно-металлургического комплекса в цветной металлургии. Хотя многие металлургические предприятия республики выпуск в значительных объемах цветных, редких и благородных металлов осуществляют на базе собственных МСР, многим, эксплуатируемым в течение длительного периода, месторождениям цветных металлов характерны процессы их истощения.

В связи с этим, по сравнению с другими отраслями промышленности, цветная металлургия РК сегодня нуждается в быстрейшем решении сырьевых проблем. Так, если сырьевая обеспеченность черной металлургии республики оценивается более чем на 100 лет, то базовые предприятия цветной металлургии обеспечены подтвержденными запасами эксплуатируемых месторождений в среднем на 10-20 лет.

Именно с этим связаны остановка и ограничение выпуска цветных металлов на ряде предприятий: крупнейшего в мире свинцового производства – Чимкентского свинцового завода, Иртышского медеплавильного завода и других предприятий отрасли. С этой же проблемой связано то, что в настоящее время сокращено производство меди на Жезказганском медеплавильном заводе.

В целом, перед производством цветных металлов Казахстана стоят две нерешенные проблемы в области минеральных ресурсов, первая из которых связана с количеством, а вторая – с качеством месторождений большинства цветных металлов. Данные особенности количества и качества минерально-сырьевых источников получения тяжелых

цветных металлов в Республике Казахстан по данным наших ведущих ученых-геологов приведены в таблице 2 [3].

Таблица 2 – Сравнение количества и качества минерально-сырьевых источников получения меди, свинца и цинка в Республике Казахстан (РК) с таковыми показателями стран дальнего зарубежья

Показатели и страны	Металлы		
	медь	свинец	цинк
Количество стран, включая РК	68	48	53
Место РК в мире по запасам	3	2	1
Запасы РК по отношению к запасам прочих стран, %	9,1	19,8	19,3
Среднее содержание в подтвержденных запасах прочих стран	0,87	2,66	5,16
Среднее содержание в запасах РК	0,46	1,34	3,15
Место РК по содержанию	63	41	40
Доля запасов стран с наименьшим содержанием, %	3,8	8,3	3,7
Доля запасов стран с наибольшими запасами, % 4 страны: Чили, США, Канада, Перу 3 страны: Австралия, США, Канада 4 страны: Австралия, США, Канада, Индия	59,9	49,3	52,4
Среднее содержание в запасах стран с наибольшими запасами, %	0,8	3,97	5,2

В этих условиях, для решения проблем сохранения достигнутых и роста объемов производства цветных металлов необходимо:

– резко увеличить объемы геологоразведочных работ с открытием новых и конкурентоспособных месторождений металлов – это задача геологов;

– существенно поднять степень комплексного использования сырья с организацией глубокой переработки эксплуатируемых месторождений цветных металлов;

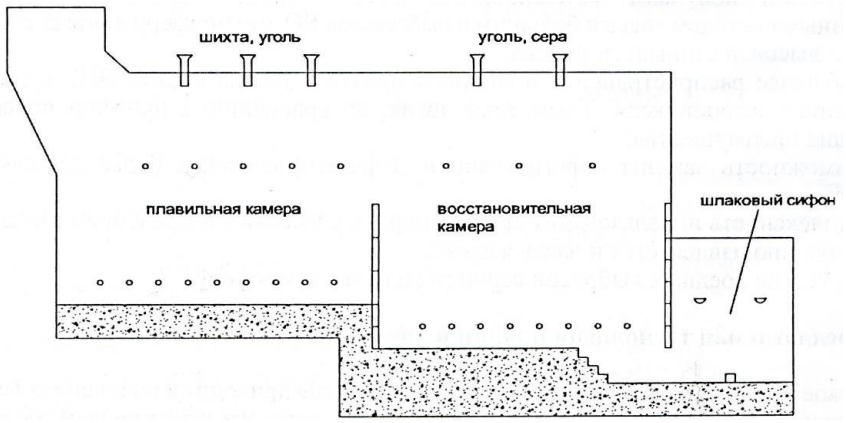
– привлечь в производственную сферу низкосортные труднообогатимые и упорные для вскрытия руды цветных и благородных металлов, а также отходы горно-металлургической деятельности, так называемые техногенные минеральные образования (ТМО), накопленный объем которых сегодня составляет 17,57 млрд. т.

Из этого перечня проблем в настоящее время для цветной металлургии наиболее острой является организация переработки больших объемов бедных по цветным металлам руд, а для золотодобывающей отрасли – вовлечение в промышленное использование упорных и двойной упорности к вскрытию коренных руд золота.

Ниже рассмотрено применение новых сократительных пирометаллургических процессов в металлургии никеля и золота.

Разработка и освоение новых сократительных пирометаллургических процессов извлечения цветных и благородных металлов из труднопереработываемых и низкосортных исходных руд. *Переработка окисленных никелевых руд (ОНР) Казахстана*. Анализ современного состояния и перспектив развития промышленно эксплуатируемых и разрабатываемых технологий ОНР показал необходимость принципиально новых подходов к этой проблеме. Существующие различные пиро- и гидрометаллургические методы переработки ОНР, в том числе и наиболее распространенная технология электроплавки с получением ферроникеля «Элкем-процесс», не могут обеспечить экономически целесообразную переработку бедных по никелю ОНР, какими являются многие месторождения Казахстана.

В этой связи, для организации нового никелевого производства в Казахстане на базе переработки бедных по никелю руд Горностаевского месторождения ОНР, учеными Казахстана совместно с российскими специалистами МИСиС, Стальпроект (г. Москва, РФ) была разработана усовершенствованная инновационная технология процесса плавки ОНР в жидкой ванне двухзонной печи Ванюкова [4], принципиальная схема которой представлена на рисунке.



Эскиз двухкамерной печи Ванюкова

В отличие от испытанных в опытно-промышленном масштабе на комбинате «Южуралникель» (г. Орск, РФ) процесса и агрегата Ванюкова по плавке ОНР [5], а также от известного в черной металлургии Ромелт-процесса [6] в данной технологии было предусмотрено полезное использование тепла отходящих газов для подготовки шихты.

Была предложена и принята проектными институтами экологически чистая и энергосберегающая подготовка шихты путем сушки и прокалки её отходящими газами плавильной печи до температур 800-850 ^{0}C с использованием циклонных аппаратов и процесса прокалки фирмы «FLSmidth» (США).

Так, ранее не использовавшееся соединение двух технологических процессов обеспечивает, применительно к окисленным никелевым рудам Горностаевского месторождения, принципиально новый результат, заключающийся в повышении извлечения никеля из весьма бедного сырья, сокращении расхода топлива, уменьшении объема выбрасываемых в атмосферу газов и снижении содержания в них пыли и вредных веществ. И, самое главное, поступление в плавильную часть печи Ванюкова нагретой до 850 ^{0}C шихты приводит к существенному росту удельной производительности агрегата.

Реализация проекта позволит создать рентабельное производство никеля из весьма проблемного и трудноперерабатываемого сырья, что откроет перспективы для освоения других аналогичных месторождений.

Данная инновационная технология прошла полную независимую международную экспертизу на соответствие международным стандартам по нескольким направдениям:

– впервые проведен технологический аудит процесса Ванюкова независимыми международными экспертами;

– всемирно признанной инжиниринговой компанией «FLSmidth» (США) проведена ревизия проекта плавильной печи, где было подтверждено, что чертежи печи Ванюкова, выполненные институтом «Стальпроект», полностью соответствуют международным стандартам проектирования, в частности, евростандартам DIN;

– проведена социально-экологическая экспертиза проекта на соответствие международному стандарту ESIA (Environ mental and Social Impact Assessment);

– выполнено «Банковское ТЭО» (Bankable Feasibility Study) в полном соответствии со «Стандартами Всемирного Банка, Экваториальных Принципов и Международной Финансовой Корпорации» (World Bank/IFCQ uidelines and Equator Principles).

Главным результатом этих экспертных оценок разработанного процесса плавки ОНР Горностаевского месторождения является подтверждение снижения себестоимости единицы выпускаемого никеля в штейне почти в два раза в сравнении с таким же показателем промышленно используемого Элкем-процесса, осуществляемого в электротермических печах.

В настоящее время проектными институтами «Казгипроцветмет» (РК) и «Стальпроект» (РФ) завершается рабочее проектирование первого в Казахстане никелевого завода в

Бескарагайском районе Восточно-Казахстанской области с переработкой около 500 тыс. т (первая очередь) кобальт-никелевой руды Горностаевского месторождения в печи Ванюкова и извлечением никеля и кобальта в штейновые расплавы.

Сократительная пирометаллургическая селекция упорных и двойной упорности коренных руд золота (СПС-процесс). Данный СПС-процесс был разработан и испытан в лабораторных и опытно-заводских масштабах в результате реализации мероприятий государственной научно-технологической программы «Научно-технологическое сопровождение интенсификации производства золота в Республике Казахстан на 2011-2014 гг.».

Технология СПС-процесса предусматривает прямую плавку упорных и двойной упорности золотосодержащих коренных руд, минуя процессы их обогащения. При этом обеспечивается одновременное проведение в электропечах при температуре 1400-1500 ^{o}C следующих процессов: удаление всей пустой породы в виде отвального по цветным и благородным металлов шлаков; перевод в газовую фазу практически всего количества мышьяка, серы и других летучих компонентов с последующей их нейтрализацией; полное сжигание углеродсодержащих компонентов руд и концентрирование золота, серебра и других цветных металлов в штейновом расплаве, выход которого составит 10-15 % от массы шихты. При этом достигается следующее извлечение металлов в штейн, в %: золота – 95-98, серебра – 85-90, меди – 85-90. Такой штейн может быть переработан на медеплавильных заводах по существующей технологии. При этом сквозное извлечение благородных металлов на 20-30 % превышает достигнутые в промышленности показатели извлечения указанных металлов из упорных руд золота.

Технология СПС-процесса разработана АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» и ТОО «Евразийский научно-технологический центр «Металлы и материалы» и прошла заводские испытания в промышленных условиях ТОО «Терискей» и опытные испытания на пилотной электротермической печи Химико-металлургического института имени Ж. Абишева в 2012-2013 гг. Технология защищена двумя инновационными патентами Республики Казахстан [7, 8] и в настоящее время планируется её внедрение на нескольких золотоизвлекательных предприятиях республики.

В таблице 3 представлен перечень испытанных способом СПС-процесса упорных и двойной упорности к вскрытию коренных руд золота месторождений Казахстана и показатели по извлечению золота в штейны.

Литература

1 Кожахметов С.М. Цветная металлургия Казахстана: состояние минерально-сырьевых ресурсов, направления новых технологий и науки // Состояние и перспективы цветной металлургии России, Украины и Казахстана. – М.: Альтекс-МИСиС, 2005. – С. 104-112.

2 Алшанов Р.А. Казахстан на мировом минерально-сырьевом рынке: проблемы и их решение. – Алматы, 2011. – 472 с.

3 Даукеев С.Ж., Битимбаев М.Ж. и др. Минерально-сырьевая база Республики Казахстан на рубеже перехода к рыночной экономике – Алматы, 1995. – 128 с.

4 Ин. пат. 24888 РК. Способ переработки сырья, содержащего цветные металлы и железо / Садыков С.Б., Быстров В.П., Кожахметов С.М., Садык М.Б., Усачев А.Б., Чайжунусов Т.Ж.; опубл. 15.11.2011, Бюл. №11.

5 Быстров В.П., Федоров А.Н., Щелкунов В.В., Быстров С.В. Использование процесса Ванюкова для переработки окисленных никелевых руд // Цветные металлы. – 2011. - №8.

6 Процесс Ромелт /Под ред. В.А. Роменца. – М.: МИСиС, изд. дом «Руда и металлы», 2005. – 399 с.

7 Ин. пат. 25568 РК. Способ переработки золотомышьякового сырья / Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Квятковский С.А.; опубл. 15.03.2012, Бюл. №3.

8 Ин. пат. 26083 РК. Способ переработки золото-мышьяковых концентратов, содержащих кобальт / Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Квятковский С.А., Омарова Н.С.; опубл. 15.09.2012, Бюл. №9.

Таблица 3 – Испытанные в 2011-2014 гг. упорные и двойной упорности коренные руды золота Казахстана (АО «ЦНЗМО», ТОО «ЕНТЦ «Металлы и материалы»

Наименование месторождений	Содержание							Содержание в шлаках*, г/т		Извлечение Au в штейн, %
	г/т		%							
	Au	Ag	As	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	Au	Ag	
Южный Казахстан, ГРК ТОО «Терискей» (2011-2012 гг.)										
Жолбарысты	6,9	71,7	0,25	58,80	0,54	4,60	1,18	0,1-0,3	3,2-5,0	95-98
Шован	7,4	330	0,22	33,90	11,80	4,90	7,70			
Келиншектау	4,8	211	0,40	24,60	5,47	<0,10	4,30			
Нижне-Кумистинское	1,7	2,5	0,01	64,50	3,20	14,16	0,79			
Верхне-Кумистинское	1,4-2,5	2,3-5,2	<0,01	60,40	1,57	20,34	0,60			
Хвосты тиосульфатного выщелачивания	6,7	262	0,30	19,95	13,10	0,90	10,0			
Центральный и Северный Казахстан, ТОО «Маятас», АО «Казголото» (2013-2014 гг.)										
Саяк-4	3,9	1,22	3,40	37,7	23,3	4,8	0,70	<0,1	2,0-5,86	97-98
Маятас	7,1	3,23	0,50	76,5	0,1	4,7	0,14	0,4-0,6	1,5-1,7	94-97
Жолымбет	2,2	3,00	0,02	55,2	4,1	12,6	4,50	0,08-0,28	0,73-1,7	96,2-98,9
Бестюбе	4,4	1,66	0,27	53,3	4,6	15,3	2,40	0,1	0,67	98,91
Восточный Казахстан, Бакырчикское горнодобывающее предприятие (2014 г.)										
Бакырчик-1 (паспорт и сертификат БГП)	5,5	0,80	1,00	68,2	0,95	11,5	4,03	0,1-0,16	0,69-1,38	96-98
Бакырчик-2 (богатая золотом)	12,0	1,10	2,05	51,6	2,20	11,2	-	<0,20	0,50	98,80
Бакырчикский концентрат (ВНИИЦветмет)	44,2	1,90	5,10	36,3	1,60	13,1	1,20	0,72-0,76	0,5-0,65	98,58
*Определено пробирным анализом ТОО «Центргеоланалит» (г. Караганда, РК).										

СОКРАТИТЕЛЬНАЯ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ СЕЛЕКЦИЯ УПОРНЫХ И ДВОЙНОЙ УПОРНОСТИ КОРЕННЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ ЗОЛОТА

Электроплавка на металлизированный штейн как способ извлечения благородных металлов из упорных золото-мышьяковистых концентратов

В настоящее время на обогатительных фабриках Казахстана получают значительное количество упорных золотосодержащих концентратов с высоким содержанием мышьяка и углистых соединений. Извлечение благородных металлов из таких материалов методом цианирования представляет известные трудности. Принятую практику пирометаллургической переработки золото-мышьяковистых концентратов (ЗМК) качестве флюсов с медным сульфидным сырьем на медеплавильных заводах нельзя признать целесообразной, так как существенная часть благородных металлов теряется не только вместе со взвесью штейна с отвальными шлаками и с пылями отходящих газов, но также и при их транспортировке. Присутствие мышьяка в золотосодержащем концентрате отрицательно сказывается при плавке медной сульфидной шихты на качестве конечной продукции. Кроме того, такие упорные золотосодержащие концентраты в большинстве своем не являются самофлюсующимися и требуют подшихтовки флюсовых материалов, что приводит к снижению производительности плавильных агрегатов и к увеличению потерь меди в отвальных шлаках.

Общие потери благородных металлов при переработке таких концентратов на медеплавильных заводах, как указано в работе [1], составляют 10,5%.

Сквозное извлечение золота при пирометаллургической переработке упорных ЗМК по сравнению с переработкой золотосодержащих пиритных концентратов ниже на 3-4% и соответственно составляет 89,5 и 92,5-93,0%.

Разработанные сотрудниками ИМиО НАН РК, ВНИИЦветмета и Карагандинского ХМИ эффективные способы для отдельной переработки упорных ЗМК, такие как вакуумтермический способ получения золотосодержащего кека [2], двухстадийный обжиг концентрата в печи кипящего слоя с получением огарка [3], совместная плавка ЗМК с пиритным концентратом в шахтной печи с внешним обогревом [4] прошли лишь полупромышленные испытания. Практически каждым из этих методов можно достичь высокого извлечения золота в готовый продукт и перевести мышьяк в нетоксичную форму – сульфид мышьяка [2, 4], однако ни один из этих методов не внедрен в производство.

В настоящей работе предлагается электроплавка упорных ЗМК совместно с пиритным концентратом и известняком на металлизированный штейн с высоким извлечением в него благородных металлов. При плавке этих материалов в электропечи можно регулировать не только температуру получаемого расплава, но и поддерживать восстановительную атмосферу в печи при минимальном выделении отходящих газов.

Для проведения полупромышленных исследований использовали упорный ЗМК Бакырчикского месторождения, пиритный концентрат Николаевского месторождения и известняк (таблица 1).

Микро- и рентгеноструктурным анализами в ЗМК определены следующие фазы: кварц, олюгоклаз ($(Na,Ca)Al(Si,Al)Si_2O_8$), арсенопирит (FeAsS), пирит (FeS_2), гематит, уголь, в небольшом количестве эпидот ($Ca_2(Al,Fe)[Si_2O_2(SiO_4)0H]$), единичные зерна карбоната и мусковита. Золото представлено частицами микро- и субмикроскопической крупности, преимущественно тесно ассоциированное с сульфидными минералами.

Переработка такого концентрата усложняется не только повышенным содержанием мышьяка и присутствием углистых соединений, но и тонкой вкрапленностью в нем золота.

Концентрат окатывали на грануляторе с диаметром чаши 1000 мм производительностью 1500 кг/сут. В качестве связующего компонента использовали известковое молоко. В таблице 2 приведен гранулометрический состав окатанного концентрата.

Таблица 1 – Химический состав исходных материалов, %

Компоненты	ЗМК	Пиритный концентрат	Известняк
Cu	0,17	0,4	–
Zn	0,37	–	–
Pb	0,10	–	–
Fe	10,6	36,75	0,55
SiO_2	30,54	9,8	4,0
CaO	7,0	1,32	52,0
Al_2O_3	10,5	–	1,5
MgO	2,72	–	–
S	7,63	34,5	–
As	2,5	–	–
Au, г/т	53	–	–
Ag, г/т	5	–	–
C	12,2	–	–
Прочие	15,24	17,23	41,95

Таблица 2 – Гранулометрический состав окатанного ЗМК

Класс, мм	Содержание	
	%	кг
+10	30	90
+7	24	72
+5	10	30
+3	15	45
+2	11	33
-2	10	30

Плавку высушенного окатанного ЗМК с добавкой 10% пиритного концентрата и 4% известняка проводили в двухэлектродной печи при температуре 1300-1350 ^{0}C.

Питание электропечи осуществляли от трансформатора ЭПОМ 175/10 со ступенями напряжения 50, 100, 150, 250 В при максимальной силе тока 875 А. Электропечь футерована хромомагнезитовым кирпичом, размер ванны печи 230×460, глубина 300 мм. Штейн выпускали с подины печи через отверстие размером 20 мм в графитовой втулке, вмонтированной в медный водоохлаждаемый кессон, а шлак – через графитовую втулку на высоте 300 мм от подины. Диаметр графитированных электродов составлял 75 мм, расстояние между центрами электродов 200 мм. Разрежение под сводом электропечи поддерживали равным 0,5 мм вод. ст. Запыленные газы очищали в системе пылеулавливания, состоящей из двух водоохлаждаемых циклонов и мокрого скруббера, орошаемого щелочным раствором сульфида натрия концентрацией 40-90 г/л.

Температура газов при входе в 1-й циклон составляла 650, на выходе из него – 320 °С, из 2-го циклона – 130 ^{0}C. температура газов на выходе из мокрого скруббера – 40 °С. Разрежение на газоходе после 2-го циклона составляло 10 мм вод. ст., на газоходе после мокрого скруббера – 15 мм вод. ст.

Тщательно перемешанную шихту состава, %: 0,18 Cu; 0,32 Zn; 0,09 Pb; 12,54 Fe; 27,8 SiO_2; 8,08 CaO; 9,72 S; 2,2 As; 10,7 C; 46,5 г/т Au; 4,39 г/т Ag; 9,3 $A1_2O_3$; 2,39 MgO (300 кг

ЗМК, 30 кг пиритного концентратов и 12 кг известняка), загружали в электропечь. Температуру в печи поддерживали в пределах 1300-1350 °С. Пробы шлака отбирали через каждый час, штейна – во время выпуска из печи. Полученные продукты анализировали микро- и рентгеноструктурным методами (таблица 3).

Таблица 3 – Химический состав продуктов плавки, %

Компонент	Металлизированный штейн	Шлак	Пыль 1-го циклона	Пыль 2-го циклона	Шлам после скруббера
Cu	1,32	–	–	–	–
Zn	–	0,48	–	–	–
Pb	0,63	–	–	–	–
$Fe_{общ.}$	71,0	3,46	3,5	1,7	3,54
в т.ч. $Fe_{мет.}$	25,3	–	–	–	–
SiO_2	0,86	36,3	28,5	27,1	30,28
CaO	–	11,61	2,91	1,25	0,76
Al_2O_3	–	13,3	3,94	2,1	0,7
MgO	–	3,3	1,6	2,5	0,8
S	25,5	0,6	3,62	8,1	30,6
As	0,69	0,05	8,26	31,0	26,2
C	–	8,6	14,5	16,7	5,6
Au, г/т	328	1,07	1,57	1,39	1,39
Ag, г/т	30	0,20	1,57	1,39	0,35

В образцах металлизированного штейна определены FeS, металлическое железо, в малом количестве Fe_3Si, FeSi, Fe_5Si_3, находящиеся в тесном взаимном прорастании, мельчайшие зерна магнетита (3-5 мкм), единичные образования $FeAs_2$ (4-6 мкм) таблитчатой формы.

Основой шлака является стекло (фассаит) состава $Mg,Fe^{+3},Al)(Si,Al)_2O_6$ с показателем преломления N = 1,726; в незначительном количестве стекло диопсидового состава с N = 1,604, сульфид кальция в стекле в виде мелких (<1 мкм) округлых и дендритовидных образований.

В пылях циклонов определены следующие фазы: основная часть мышьяка представлена в форме бурых стекловидных шариков состава $AsS-As_2S_3$, в незначительном количестве присутствует As_2O_3, кварцевое стекло с N = 1,501, единичные зерна магнетита и гематита. В шламах после их орошения в скруббере щелочным раствором сульфида натрия обнаружены сульфиды мышьяка бурого цвета, единичные зерна As_2O_3, Na_2SO_4 с N= 1,530.

На основании термодинамического расчета возможных реакций в системе FeS_2-FeAsS-SiO_2-CaO-C и данных микро- и рентгеноструктурного анализов установлено, что в электропечи, вероятно, происходит активное термическое разложение арсенопирита, пирита с выделением элементной серы, металлического мышьяка, основная часть которых удаляется с отходящими газами. Появление токсичного трехвалентного мышьяка в пылях 1- и 2-го циклонов, видимо, объясняется окислением металлического мышьяка кислородом воздуха, поступающего из-за имеющихся неплотностей в газоходной системе. Эти пыли объединяют со шламами мокрого скруббера и возвращают в шихту электроплавки только после их обработки щелочным раствором сульфида натрия концентрацией 60-90 г/л при температуре 60-90 °С и продолжительности выщелачивания 3 ч. При этом в раствор переходит 95-96% мышьяка. Для осаждения сульфида мышьяка из осветленного раствора последний нейтрализуют раствором серной кислоты. Очищенный раствор используют для орошения тонких пылей мокрого скруббера. Полученные данные согласуются с результатами работ [5-7].

С отходящими газами уносится незначительная часть шихты, содержащая углерод, а также металлический мышьяк и элементную серу. В результате в газоходной системе образуется сульфид мышьяка, возможны также процессы окисления серы и мышьяка и восстановления оксида мышьяка.

Плавка упорного ЗМК с добавлением пиритного концентрата в качестве сульфидизатора и известняка способствует росту металлизации штейна. Это объясняется не только содержанием оксида кальция, образующегося в результате разложения известняка, и вводимым пиритом, но и большим количеством восстановителя в концентрате (~12%).

В таблице 4 приведено распределение основных компонентов при совместной плавке упорного концентрата с добавлением пиритного концентрата и известняка.

Таблица 4 – Распределение основных компонентов (%) по продуктам плавки

Компонент	Металлизированный штейн	Отвальный шлак	Пыль 1-го циклона	Пыль 2-го циклона	Шлам	Отходящие газы
Au	98,1	1,57	0,13	0,06	0,14	–
Ag	94,4	3,33	1,3	0,7	0,3	–
S	36,4	4,2	1,4	1,8	13,2	43,0
Fe	78,7	18,8	1,0	0,3	1,2	–
SiO_2	0,4	89,1	3,8	2,1	4,6	–
CaO	–	97,9	1,3	0,4	0,4	–
As	4,4	1,6	14,0	29,7	50,3	–
Al_2O_3	–	97,6	1,6	0,5	0,3	–
MgO	–	93,9	2,5	2,2	1,4	–

Выход штейна составил 13,9% от массы шихты, шлака – 68,2%. Металлизированный штейн, содержащий 328 г/т Au и 30 г/т Ag, можно эффективно и комплексно переработать на медеплавильных заводах. Основная часть мышьяка (94%) концентрируется в пылях циклонов и шламе скруббера, которые после обработки щелочным раствором сульфида натрия возвращают в шихту электроплавки.

Таким образом, наиболее рациональным способом переработки упорных ЗМК можно считать электроплавку этих концентратов с добавлением пиритного концентрата и известняка на металлизированный штейн с высоким извлечением в него благородных металлов и переводом мышьяка в нетоксичную форму в виде его сульфида в пыли циклонов, шламы мокрых скрубберов.

Литература

1 Переработка упорных золотосодержащих руд и концентратов. – М.: ЦНИИЭИЦМ, 1972 – 57 с.

2 А. с. 669982 СССР. МКИ С 22 В 11/00. Опубл. в 1980.

3 Колесников Н. А., Казаков В. Н., Бахтина И. И. и др. // Цветная металлургия. – 1968. – № 3. – С. 21-27.

4 Исабаев С. М., Ковальчук В. А., Мильке Э. Г. и др. // Цветные металлы. – 1983. – № 2. – С. 30-31.

5 Полывянный И. Р., Малкин Я.З. // Науч. тр. ИМИО. Атма-Ата, 1963. – С. 77-90.

6 Малкин Я. З., Полывянный И. Р. //Там же. – С. 34-46.

7 Полывянный И. Р., Малкин Я. З. и др. Комплексная переработка рудного сырья Казахстана. – Алма-Ата: Наука, 1964. – С. 90-100.

Способ переработки золото-мышьяковых концентратов, содержащих кобальт

Изобретение относится к металлургии благородных металлов, к пирометаллургическим способам переработки золото-мышьяковистого сырья.

Предложен способ переработки золото-мышьяковых концентратов, содержащих кобальт, включающий электроплавку с добавлением сульфидизатора и восстановителя с получением коллектирующей металлизированной фазы, отвального шлака и мышьяксодержащих возгонов, в котором сульфидизатор на электроплавку добавляют в количестве, стехиометрически необходимом для сульфидизации мышьяка, с получением металлизированного кобальт-золотосодержащего сплава на основе железа.

Техническим результатом изобретения является повышение степени извлечения кобальта в металлизированный сплав.

Изобретение относится к металлургии благородных металлов, к пирометаллургическим способам переработки золото-мышьяковистого сырья, в частности, упорных золото-мышьяковых концентратов, содержащих кобальт.

Известен способ переработки золото-мышьяковых концентратов, заключающийся в электроплавке исходных концентратов в присутствии фосфогипса с получением железистого штейна, концентрирующего благородные металлы. (Патент РК №24304, опубл. 15.07.2011).

Известен также способ переработки золото-мышьяковистых концентратов, выбранный в качестве прототипа, заключающийся в электроплавке гранулированных концентратов с добавлением восстановителя и сульфидизаторов – пиритного концентрата, пиритного огарка и железосодержащих кеков цианирования с получением штейна, концентрирующего благородные металлы, подвергаемый затем обжигу и гидрометаллургической переработке (Патент РК №14341, опубл. 2007).

Данные технологии предусматривают плавку на штейн, в котором концентрируются благородные металлы. При переработке золото-мышьяковых концентратов, содержащих кобальт, с получением штейна извлечение кобальта не превышает 60-70%. Оставшийся кобальт переходит в шлак и безвозвратно теряется.

Задачей изобретения является разработка способа переработки золото-мышьяковых концентратов, содержащих кобальт, с переводом кобальта в металлизированный кобальт-золотосодержащий сплав.

Техническим результатом изобретения является повышение степени извлечения кобальта.

Это обеспечивается в способе переработки золото-мышьяковых концентратов, содержащих кобальт, включающем электроплавку с добавлением сульфидизатора и восстановителя с получением коллектирующей металлизированной фазы, отвального шлака и мышьяксодержащих возгонов, в котором согласно изобретению сульфидизатор на электроплавку добавляют в количестве, стехиометрически необходимом для сульфидизации мышьяка, с получением металлизированного кобальт-золотосодержащего сплава на основе железа.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в следующем. Введение сульфидизатора на плавку в количестве, стехиометрически необходимом для сульфидизации только мышьяка, позволяет получить металлизированную фазу не в виде штейна, а в виде сплава с незначительным содержанием серы, в который переходят золото и кобальт с высокой степенью извлечения.

В результате электроплавки по предлагаемому способу извлечение кобальта в металлизированный сплав составляет 92-96%, золота ~95%, в газовую фазу отгоняется около 93% мышьяка и осуществляется полное удаление оксидов пустой породы в виде шлака, направляемого на производство строительных материалов.

При выходе коллектирующей фазы 10-16% от веса шихты достигается 9-10 кратное

сокращение объемов твердого продукта для дальнейшей гидрометаллургической переработки.

Таким образом, при электроплавке золото-мышьяковых концентратов, содержащих кобальт, извлечение кобальта в металлизированный сплав примерно на 20% выше, чем достигнутое извлечение кобальта в штейн при плавке по условиям прототипа. Отвальные шлаки электроплавки являются маложелезистыми и близкими по составу к доменным шлакам черной металлургии и поэтому они пригодны для производства строительных материалов.

Примеры осуществления способа. В лабораторных условиях были проведены 4 тигельные плавки в индукционной печи золото-мышьяк-кобальтового концентрата, полученного при обогащении руд месторождения Саяк-4, с добавками сульфидизатора, флюса и восстановителя с получением коллектирующей фазы и шлака. Состав концентрата, мас.%: Fe – 13,79; Cu – 0,058; Zn – 0,44; Pb – 0,22; Co – 0,55; Ni – следы; As – 16,2; S – 6,77; SiO_2 – 24,6; CaO – 12,9; Al_2O_3 – 3,06; Au – 50,0 г/т; Ag – 46,0 г/т.

К концентрату добавляли в качестве сульфидизатора сульфат кальция, в качестве флюса известняк и в качестве восстановителя кокс (таблица 1). Температура плавок 1400 °С, выдержка при максимальной температуре – 0,5 часа.

Таблица 1 – Составы шихт опытных плавок Au-As-Co концентратов месторождения Саяк-4 по компонентам

Номер плавки	Компонент	Содержание	
		г	%
1 (по прототипу)	Концентрат	500	82,0
	$CaSO_4$ (15% от концентрата)	75	12,29
	Кокс (7% от концентрата)	35	5,71
Всего:		610	100,0
2	Концентрат	500	86,96
	$CaSO_4$ (5% от концентрата)	25	4,35
	Кокс (10% от концентрата)	50	8,69
Всего:		575	100,0
3	Концентрат	500	88,50
	$CaSO_4$ (3% от концентрата)	15	2,65
	Кокс (10% от концентрата)	50	8,85
Всего:		565	100,0
4	Концентрат	500	88,50
	$CaSO_4$ (7% от концентрата)	35	6,19
	CaO (5% от концентрата)	25	4,42
	Кокс (1% от концентрата)	5	0,89
Всего:		565	100,0

В результате плавок были получены коллектирующие фазы и шлаки. Выход продуктов и их составы приведены в таблицах 2-5.

Первая плавка была проведена по условиям прототипа с добавкой сульфата кальция с избытком от стехиометрического количества, необходимого для сульфидизации мышьяка, содержащегося в шихте. Избыточное количество серы, вводимой с сульфидизатором, способствовало образованию штейна в качестве коллектирующей фазы.

Как видно из таблицы 3 коллектирующая фаза, полученная по условиям прототипа, содержит значительное количество серы и по составу близка к металлизированному штейну. Коллектирующие фазы, полученные в примерах 2-4, практически не содержат серы и представляют собой металлические сплавы. Извлечение в коллектирующую фазу кобальта по предлагаемому способу примерно на 20% выше, чем по прототипу. При этом степень извлечения золота 93-95%, степень отгонки мышьяка в газовую фазу составила в среднем 95%.

Таблица 2 – Выход коллектирующих фаз и шлаков опытных плавок Au-As-Co концентратов месторождения Саяк-4

Номер плавки	Количество шихты		Выход продуктов			
	г	%	сплав/штейн		шлак	
			г	% от веса шихты	г	% от веса шихты
1 (прототип) штейн	610,0	100,0	45,0	7,83	320,0	55,65
2 (сплав)	575,0	100,0	70,0	13,33	300,0	57,14
3 (сплав)	565,0	100,0	52,0	10,10	370,0	71,84
4 (сплав)	565,0	100,0	85,0	15,18	320,0	57,14

Таблица 3 – Составы полученных коллектирующих фаз

Номер плавки	Составы коллектирующих фаз					
	мас. %					г/т
	Fe	Cu	Co	As	S	Au
1 (прототип) штейн	67,71	0,24	2,02	1,50	10,92	330
2 (сплав)	76,59	–	3,22	3,24	2,56	200
3 (сплав)	76,06	–	3,44	6,24	2,47	240
4 (сплав)	71,07	–	2,44	1,71	2,31	300

Таблица 4 – Составы полученных шлаков

Номер плавки	Составы шлаков								
	мас. %								г/т
	Fe	Cu	Co	As	S	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Au
1 (прототип)	2,57	–	0,21	0,06	0,54	43,48	28,8	5,90	0,37
2	5,47	–	0,07	0,12	2,83	36,24	27,06	6,12	0,25
3	–	–	0,23	–	5,83	34,12	23,27	7,14	0,60
4	1,9	–	0,04	0,12	1,51	42,68	32,95	7,14	0,50

Таблица 5 – Извлечение кобальта в коллектирующую фазу

Номер плавки	Количество Co в шихте, г	Извлечение Co, %
1 (прототип) штейн	2,75	75,64
2 (сплав)	2,75	92,36
3 (сплав)	2,75	96,07
4 (сплав)	2,75	95,27

Формула изобретения. Способ переработки золото-мышьяковых концентратов, содержащих кобальт, включающий электроплавку с добавлением сульфидизатора и восстановителя с получением коллектирующей металлизированной фазы, отвального шлака и мышьяксодержащих возгонов, отличающийся тем, что сульфидизатор на электроплавку добавляют в количестве, стехиометрически необходимом для сульфидизации мышьяка, с получением металлизированного кобальт-золотосодержащего сплава на основе железа.

Способ переработки золото-мышьякового сырья

Изобретение относится к металлургии благородных металлов, к пирометаллургическим способам переработки золото-мышьякового сырья, в частности, упорных золото-мышьяковых и особо упорных углисто-мышьяковых коренных руд золота.

Способ переработки золото-мышьякового сырья включает электроплавку с добавлением флюсов и получением штейна, отвального шлака и мышьяксодержащих возгонов, отличается тем, что электроплавке подвергают непосредственно золото-мышьяковую руду, не прошедшую стадии измельчения и гравитационно-флотационного обогащения.

Техническим результатом изобретения является упрощение процесса и повышение степени извлечения золота в штейн.

Изобретение относится к металлургии благородных металлов, к пирометаллургическим способам переработки золото-мышьякового сырья, в частности, упорных золото-мышьяковых и особо упорных углисто-мышьяковых коренных руд золота.

Известен способ переработки золото-мышьяковистых концентратов, заключающийся в электроплавке гранулированных концентратов в присутствии флюса с получением гранулированного с помощью воздушной грануляции штейна, концентрирующего благородные металлы. (KZ, предварительный патент №17368, опубл. 2006). К недостаткам данного способа следует отнести то, что предлагается перерабатывать концентраты, при получении которых стандартными методами обогащения общее извлечение (сквозное от руд до штейна) не превышает 70%.

Известен также способ переработки золото-мышьяковистых концентратов, выбранный в качестве прототипа, заключающийся в электроилавке гранулированных концентратов с добавлением пиритного концентрата, пиритного огарка и железосодержащих кеков цианирования с получением штейна, концентрирующего благородные металлы, подвергаемого затем обжигу и гидрометаллургической переработке (KZ, патент № 14341, опубл. 2007). К недостаткам данного способа также следует отнести то, что предлагается перерабатывать концентраты, при получении которых теряется более 30% благородных металлов.

Техническим результатом изобретения является упрощение процесса и повышение степени извлечения золота в штейн.

Это обеспечивается в способе переработки золото-мышьякового сырья, включающем электроплавку с добавлением флюсов и получением штейна, отвального шлака и мышьяксодержащих возгонов, в котором, согласно изобретению, электроплавке подвергают непосредственно золото-мышьяковую руду, не прошедшую стадии измельчения и гравитационно-флотационного обогащения.

Сущность изобретения заключается в следующем. При обогащении упорных и особо упорных золото-мышьяковых руд потери золота с хвостами доходят до 30-40%, соответственно, при последующей пирометаллургической переработке концентратов уменьшается сквозное извлечение золота в штейн от исходного содержания в сырье. Кроме того, процессы предварительного измельчения сырья и гравитационно-флотационного обогащения являются энергоемкими и дорогими.

Предлагаемая технология переработки упорного золото-мышьякового сырья позволяет упростить процесс, так как исключает процессы измельчения и гравитационно-флотационного обогащения и включает электроплавку непосредственно золото-мышьяковых руд с добавлением флюсов – сульфидизатора, восстановителя и оксида кальция с получением штейна, коллектирующего благородные металлы, отвального шлака, состоящего из оксидов, содержащихся в пустой породе и мышьяксодержащих возгонов.

В результате электроплавки по предлагаемому способу осуществляется концентрация золота на ~95% в штейновом расплаве, отгонка мышьяка в газовую фазу (около 93%) и

удаление всей пустой породы в виде шлака, направляемого на производство строительных материалов. При выходе штейна 10-15% от веса шихты достигается 9-10 кратное сокращение объемов твердого продукта для дальнейшей гидрометаллургической переработки.

На этапе электроплавки коренных руд золота извлечение золота в коллекторный штейн на 20-30% выше, чем среднее достигнутое извлечение золота в концентраты золотоизвлекательных обогатительных фабрик, перерабатывающих упорные золото-содержащие руды.

Отвальные шлаки электроплавки являются маложелезистыми и близкими по составу к доменным шлакам черной металлургии и поэтому они пригодны для производства строительных материалов.

При осуществлении предлагаемого способа по предварительным расчетам расход электроэнергии на 1 т шихты составит около 500 кВт·ч. Расходы на электроэнергию будут окупаться за счет исключения всех процессов обогащения руды и существенного повышения извлечения золота из руды в штейн.

Примеры осуществления способа. В лабораторных условиях были проведены 3 тигельные плавки золотосодержащих руд с флюсами с получением штейна. Плавке подвергались руды, содержащие, мас.%: Au 7,0 г/т; Ag 1,0 г/т; Fe – 2,9; S – 1,26; CaO – 1,6; As – 9,69; Al_2O_3 – 11,4; C – 2,8; SiO_2 – 66,5. К руде добавляли в качестве сульфидизатора пиритный концентрат (10, 12, 15% от веса руды) с содержанием серы 37 мас.% и железа – 34 мас.%, чистый оксид кальция в количестве 10% от веса руды и в качестве восстановителя кокс – 10% от веса руды. Температура плавок 1400 °С, выдержка при максимальной температуре – 0,5 часа. В результате плавок были получены штейны и шлаки следующего состава:

Пример 1: состав штейна, мас. %: Au – 65,0 г/т; Fe – 91,8; As – 0,81; извлечение золота в штейн – 95,3%; состав шлака, мас.%: Au – 0,007г/т; Fe – 6,6; S – 0,3; As – 0,15; CaO – 12,3; Al_2O_3 – 11,4; SiO_2 – 46,5; возгоны содержали As – 61,18 мас. %.

Пример 2: состав штейна, мас. %: Au – 62,0 г/т; Fe – 79,8; As – 0,93; извлечение золота в штейн – 95,4%; состав шлака, мас. %: Au – 0,004 г/т; Fe – 7,8; S – 1,26; As – 0,11; CaO – 15,6; Al_2O_3 – 11,4; SiO_2 – 43,5; возгоны содержали As – 71,3 мас. %.

Пример 3: состав штейна, мас.%: Au – 67 г/т; Fe – 79,8; As – 0,91; извлечение золота в штейн – 95,6%; состав шлака, мас.%: Au – 0,003 г/т; Ag – 1,0 г/т; Fe – 8,1; S – 1,26; As – 0,18; CaO – 18,0; Al_2O_3 – 11,4; SiO_2 – 39,5; возгоны содержали As – 67,85 мас. %.

Выход штейна в приведенных примерах составил около 10% от веса переработанной руды, весь углерод из концентрата окислился и перешел в газовую фазу в виде оксидов. Извлечение мышьяка в возгоны составило около 93%.

Формула изобретения. Способ переработки золото-мышьякового сырья, включающий электроплавку с добавлением флюсов и получением штейна, отвального шлака и мышьяксодержащих возгонов, отличающийся тем, что электроплавке подвергают непосредственно золото-мышьяковую руду, не прошедшую стадии измельчения и гравитационно-флотационного обогащения.

Пирометаллургическое обогащение труднообогатимых упорных руд золота

Одним из актуальных направлений научно-исследовательских работ в области золотодобывающей отрасли является разработка и освоение эффективных технологий переработки труднообогатимых, так называемых «упорных» и «особо упорных» к вскрытию коренных руд золота на стадиях их обогащения и металлургической переработки. Такие НИР и НИОКР проводятся во многих странах мира, они очень перспективны для Казахстана, где более половины подтвержденных запасов золота находится в упорных рудах, практически не используемых в настоящее время в золотодобывающей отрасли республики. В связи с этим в Республике Казахстан в 2011 году была утверждена Целевая программа «Научное технологическое сопровождение интенсификации производства золота в Республике Казахстан на 2011-2014 годы». Данная программа, наряду с крупными НИР и НИОКР в области развития минерально-сырьевых ресурсов, добычи и обогащения коренных руд золота, предусматривает проекты, направленные на разработку принципиально новых технологий переработки особо упорных руд, обеспечивающих существенное повышение извлечения благородных металлов из труднообогатимого сырья.

Одним из таких направлений является прямая пирометаллургическая плавка золотосодержащего сырья с концентрацией основного количества золота и серебра в сульфидном штейновом расплаве. В полупромышленном и промышленном масштабах была испытана электроплавка золото-мышьяковых концентратов и были определены основные технологические параметры процесса [1, 2]. Однако при этом общее извлечение золота и серебра невысоко из-за уже допущенных значительных потерь металлов при обогащении упорных руд.

В связи с этим в данном докладе будут коротко изложены основные результаты прямой пирометаллургической плавки упорной коренной руды месторождения Жолбарысты, находящегося в Сузакском районе Южного Казахстана [3].

Химический состав исследуемой руды был следующим, мас.%: SiO_2 – 57,6; Cu – 0,27; Fe – 13,1; CaO – 0,27; Al_2O_3 – 5,3; S – 12,55; As – 0,1; Au – 6,8 г/т; Ag – 66,1 г/т.

На первом этапе исследований «упорных» и «особо упорных» коренных руд золота необходимо было детально изучить их структурные, минералогические особенности и термические процессы, протекающие при нагреве до высоких температур. Так, выполненный минералогический анализ руды Жолбарысты показал наличие в руде следующих минералов: α-SiO_2 (основная составляющая), $CaCO_3$, гетит $HFeO_2$, пирит FeS_2 и отдельные зерна мусковита и альбита.

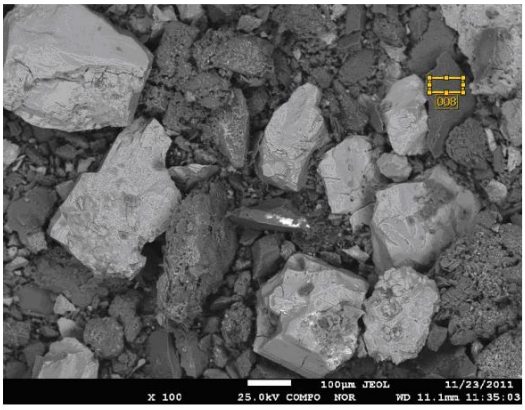
Рентгенофазовым анализом был определен следующий фазовый состав руды, %: SiO_2 – 55; FeS_2 – 18; $KAlSi_3O_8$ (кальциевый полевой шпат) – 20,7 и другие составляющие.

Изучение форм содержания золота, выполненное на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8230 фирмы JEOL (Япония), показало, что золото в руде регистрируется преимущественно в пиритах, а руда месторождения Жолбарысты относится к классу «упорных» к вскрытию.

На рисунке 1 видны частицы пирита в виде более светлых частиц, содержащих основное количество золота. Отдельно детально исследованы светлые частицы, состав которых в основном представлен минералом электрум, содержащий 41,18% Au и 27,80% Ag (рисунок 2).

На втором этапе работы изучался процесс прямой плавки исследуемой руды в лабораторных условиях.

Лабораторные тигельные плавки исследуемой руды проводились в высокотемпературной камерной печи HTC 08/16 Nabertherm GmbH (Германия) в интервале температур 1400-1500 ^{0}C в атмосфере воздуха с добавкой к руде от 26,9 до 38,14 CaO и 1,72-2,03% кокса с расчетом получения шлаков, содержащих 45-55 SiO_2.



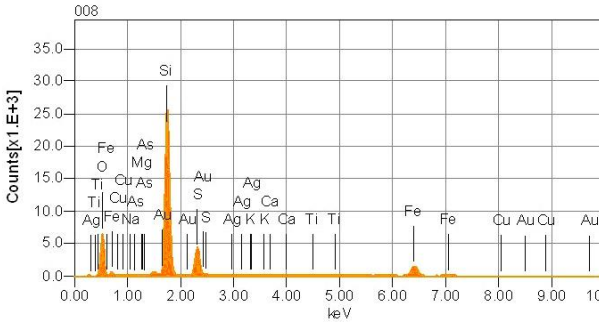
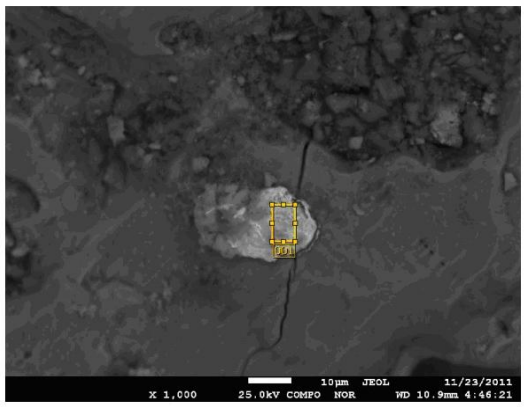


Рисунок 1 – Данные рентгеноспектрального микроанализа с участка 8 пробы месторождения Жолбарысты



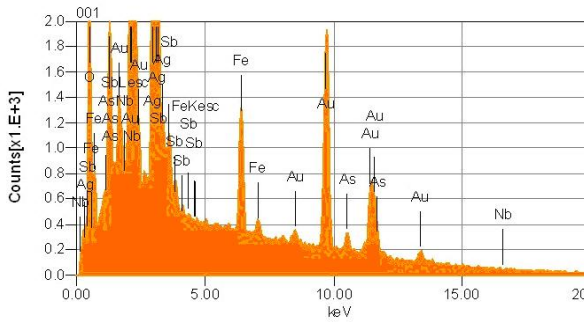


Рисунок 2 – Данные рентгеноспектрального микроанализа с участка пробы месторождения Жолбарысты

В таблице приведены выходы и составы полученных штейнов и шлаков.

Химические составы штейнов и шлаков опытных тигельных плавок руды месторождения Жолбарысты при 1500 ^{0}C на шлаки, содержащие 44,1-57,7% SiO_2

Опытные плавки	Химический состав продуктов плавок, мас.%											
	штейна						шлака					
	Au, г/т	Ag, г/т	Cu	As	Fe	S	Au, г/т	Fe	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3
1	24,4	322	10,5	0,43	41,4	32,1	0,2	2,9	44,1	29,02	0,4	7,2
2	25,6	338	9	0,43	45	32,6	н/о	2,5	47	33,12	<0,1	8,8
3	25,6	319	11,3	0,45	39,2	29,8	н/о	2,2	57,7	23,8	1,0	7,2

Выходы продуктов опытных плавок от веса шахты находились в пределах: шлака – 61,44-73,70%, штейна – 13,14-17,86%. В условиях опытных плавок при 1500 ^{0}C происходило хорошее разделение расплава на шлаковые и штейновые фазы.

Опытные плавки показали, что золото практически полностью концентрируется в штейновых расплавах, так как во многих шлаках химическим анализом его не обнаружено. При этом получение бедных по меди (9,0-11,3%) железистых штейнов обеспечивается штейнообразующими компонентами исследуемой руды.

В принципе такие штейны могут быть переработаны на медеплавильных заводах в качестве золотосодержащих флюсов при конвертировании основных медных штейнов на черновую медь с извлечением золота и серебра по существующей технологии при электролитическом рафинировании меди.

Полученные штейны могут быть также переработаны с использованием существующих гидрометаллургических технологий, среди которых большое преимущество имеет способ электромембранного оксигидрохлорирования с получением катодного золота. При этом

предварительными расчетами показано, что сквозное извлечение золота из руды в катодный металл по схеме «пироселекции-оксигидрохлорирование» составит 90-93%.

В настоящее время данная работа продолжается с целью исследования других «упорных» руд золота, в частности, планируется изучение процесса применительно к «особо упорным» углисто-мышьяковистым коренным рудам Казахстана типа месторождений Бакырчик, Большевик, Глубокий лог, Кварцитовые горки и др.

Литература

1 Омаров С.М., Кожахметов С.М., Омарова Н.С. и др. Электроплавка на металлизированный штейн как способ извлечения благородных металлов из упорных золото-мышьяковистых концентратов // Цветные металлы. – 2004. – №4. – С. 49-51.

2 Ин. пат. 69394 РК. Способ переработки золото-мышьяковистых концентратов / Омаров С.И., Кожахметов С.М., Омарова Н.С. и др.; опубл. 25.03.2008.

3 Ин. пат. 25568 РК. Способ переработки золотомышьякового сырья / Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Квятковский С.А.; опубл. 15.02.2012, Бюл. №2.

Шихта для получения золотосодержащего штейна

Изобретение относится в области металлургии благородных металлов, а именно к получению благородных металлов. В настоящее время на Джезказганском медеплавильном заводе пиритный концентрат, содержащий 0,3-0,7% меди, 5-14 г/т золота и 60-100 г/т серебра перерабатывают в составе шихты электроплавки медного концентрата. Шихта включает следующие компоненты, вес. %: джезказганский медный концентрат – 66-69, золотушинский медный концентрат – 7-8, пиритный концентрат – 3-4, известняк – 12-14, прочие – 6-9.

При плавке такой шихты получают богатые медные штейны (50-55% меди) с относительно низким содержанием благородных металлов (5-10 г/т золота, 500-800 г/т серебра) [1].

Известна также шихта для получения золотосодержащего штейна, содержащая золотосодержащий пиритный концентрат [2].

Эта шихта является наиболее близкой по технической сущности к достигуемому эффекту.

Недостатком указанной шихты является невысокая степень извлечения благородных металлов в штейн и большие энергетические затраты.

Целью данного изобретения является повышение степени извлечения благородных металлов и сокращение энергетических затрат.

Эта цель достигается тем, что шихты для получения золотосодержащего штейна, содержащая золотосодержащий пиритный концентрат, дополнительно содержит золотосодержащую кварцевую руду и клинкер цинкового производства при следующем соотношении компонентов, вес. %: золотосодержащий пиритный концентрат – 70-80, золотосодержащая кварцевая руда – 10-15, остальное – клинкер цинкового производства.

Золотосодержащая кварцевая руда служит в процессе плавки шихты флюсом для ошлаковая образующейся закиси железа и источником благородных металлов.

Оптимальный расход золотосодержащей кварцевой руды 10-15% от веса шихты.

Максимальное содержание кварцевой руды в шихты (15%) ограничивается количеством окисляемого сульфида железа и большим увеличением выхода шлака, что приведет к снижению извлечения меди и благородных металлов в штейне, а минимальное содержание (10%) ограничивается присутствием в шихте оксида кремния для образования шлака оптимального состава.

В настоящее время на цинковых заводах накопилось большое количество клинкера – ценного полиметаллического сырья, содержащего цветные, редкие и благородные металлы. Рациональных схем отдельной металлургической переработки клинкера нет, и он лишь частично перерабатывается в различных пирометаллургических процессах: шахтная медная плавка, отражательная плавка и другие.

Добавление в шихту клинкера цинкового производства в количестве 10-15%, содержащего 7,4 г/т золота и 248 г/т серебра, позволит повысить содержание благородных металлов в штейне. Наличие в клинкере 15% углерода и 70% металлического железа от всего присутствующего в нем будет способствовать автогенности процесса за счет их окисления и позволит отказаться от применения технического кислорода и тем самым снизить энергетические затраты процесса. Большое количество металлического железа в клинкера также будет оказывать благоприятное влияние на восстановление цветных металлов и переход их в штейн и возгоны.

Расход клинкера менее 10% не позволит существенно повысить содержание золота и серебра в штейне и вести процесс автогенно.

Содержание клинкера в шихте свыше 15% нежелательно в связи с тем, что шлак будет обогащаться тугоплавкими компонентами (Al_2O_3 и MgO), повысятся энергетические затраты на расплавление шихты, ухудшатся условия разделения продуктов плавки и увеличится выход шлака.

Золотосодержащий пиритный концентрат является основой шихты и его количество (70-80%) определяется соотношением остальных компонентов.

В данной шихте пиритный концентрат может содержать и незначительное количество благородных металлов. В этом случае он будет также служить как топливо и источник сернистого газа.

В результате плавки указанной шихты получают золотосодержащий штейн (Au 121,3-135,1 г/т и Ag 1072-1171 г/т), бедный по меди. Шлак в горячем виде направляют на дополнительную переработку восстановительной электроплавкой с целью извлечения остатков меди и основного количества железа в сплав, а цинк и свинец – в возгоны. Штейн перерабатывают в процессе конвертирования медных штейнов, как холодную присадку. Указанную шихту перерабатывают в конвертере путем автогенной сократительной плавки или в печи для плавки в жидкой ванне.

Пример 1. Золотосодержащий пиритный концентрат и клинкер цинкового производства смешивали и засыпали в алундовый тигель. Шихту плавили в силитовой печи и подвергали продувке кислородом через алундовую трубку при температуре 1250 ^{0}C. Золотосодержащую кварцевую руду крупностью менее 3 мм вводили во время опыта. Состав компонентов шихты приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав компонентов шихты

Наименование	Состав										
	г/т		%								
	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe	S	C	SiO_2	CaO	Al_2O_3
Золотосодержащий пиритный конц-т	11,0	79,7	0,28	0,65	1,32	35,95	35,10	–	13,70	1,68	2,01
Золотосодержащая кварцевая руда	8,4	9,2	0,06	0,13	0,10	5,70	0,66	–	65,98	2,74	9,02
Клинкер цинкового производства	7,4	248,0	1,94	1,04	2,07	27,14	5,53	13,3	20,50	4,44	4,40

Состав шихты, %: золотосодержащий пиритный концентрат – 80 (200 г); золотосодержащая кварцевая руда – 10 (25 г); клинкер цинкового производства – 10 (25 г).

Выход продуктов плавки, %: штейн – 7,4 (18,5 г); шлак – 70,5 (176,3 г); пыль, газ, потери – 22,1 (55,2 г).

Содержание благородных металлов, г/т: в штейне: Au – 135,1, Ag – 1119; в шлаке: Au – 0,2, Ag – 5,7.

Извлечение благородных металлов в штейн, %: Au – 96,2, Ag – 92,5.

Потери благородных металлов со шлаком, %: Au – 1,5; Ag – 4,5.

В последующих примерах условия проведения опытов не изменяли, за исключением состава шихты. Состав шихты подобран таким образом, чтобы охватить все возможные составы, приведенные в формуле изобретения.

Результаты испытаний по плавке и продувке золотосодержащей шихты (пять примеров) приведены в таблице 2, в которой приводятся составы шихты, выход продуктов плавки, содержание цветных и благородных металлов в шлаке и штейне и их извлечение.

Результаты опытов по плавке золотосодержащей шихты показали:

– благоприятное сочетание всех трех золотосодержащих компонентов шихты позволяет при их переработке получить штейн с высоким содержанием благородных металлов: Au 121,3-135,1 г/т и Ag 1072-1171 г/т, что значительно больше, чем в прототипе;

– выход золотосодержащего продукта (штейна) составляет всего 7,4-8,1% от веса шихты вместо 30,7% в прототипе;

Таблица 2 – Результаты испытаний по плавке и продувке золотосодержащей шихты

Пример	Состав шихты, г/%			Выход продуктов плавки, г/%		Состав (извлечение), г/%												
						штейн							шлак					
	Au-содержащий пиритный конц-т	Au-содержащая кварцевая руда	клинкер цинкового про-ва	штейна	шлака	Cu	Pb	Zn	Fe	S	Au, г/т	Ag, г/т	Cu	Pb	Zn	Fe	S	Au, г/т	Ag, г/т
1	200,0 / 80,0	25,0 / 10,0	25,0 / 10,0	18,5 / 7,4	176,3 / 70,5	4,38 / 75,7	1,62 / 12,6	1,77 / 10,3	56,2 / 12,3	30,74 / 7,5	135,1 / 96,2	1119 / 92,8	0,15 / 24,3	0,14 / 15,7	1,35 / 74,6	39,5 / 86,3	1,25 / 3,1	0,2 / 1,5	5,7 / 4,5
2	200,0 / 75,0	26,7 / 10,0	40,0 / 15,0	21,6 / 81,6	182,5 / 68,4	4,86 / 77,2	1,17 / 14,3	1,85 / 11,4	56,7 / 14,5	39,35 / 8,8	121,3 / 96,3	1112 / 92,0	0,17 / 22,8	0,15 / 15,4	1,40 / 73,2	33,7 / 83,0	1,17 / 2,9	0,2 / 1,5	6,5 / 4,6
3	200,0 / 75,0	40,0 / 15,0	26,7 / 10,0	19,8 / 7,4	185,6 / 69,6	4,30 / 76,4	1,10 / 13,5	1,80 / 11,2	56,34 / 13,7	29,62 / 8,2	132,8 / 96,0	1072 / 92,5	0,14 / 23,6	0,13 / 14,7	1,31 / 75,2	37,03 / 84,4	1,18 / 3,0	0,2 / 1,5	5,4 / 4,4
4	200,0 / 70,0	43,0 / 15,0	43,0 / 15,0	21,4 / 7,5	199,4 / 69,7	5,13 / 76,1	1,22 / 14,3	1,82 / 10,9	58,91 / 14,2	30,31 / 8,9	130,4 / 96,9	1171 / 92,8	0,17 / 23,9	0,14 / 15,5	1,37 / 78,5	38,47 / 84,5	1,23 / 3,4	0,2 / 1,4	6,2 / 4,6
5	200,0 / 75,0	33,35 / 12,5	33,35 / 12,5	20,6 / 7,7	184,6 / 69,2	4,61 / 77,2	1,15 / 14,2	1,81 / 11,0	56,43 / 14,0	36,45 / 8,7	128,2 / 96,7	1106 / 92,9	0,15 / 22,8	0,13 / 14,2	1,33 / 73,2	37,94 / 84,6	1,21 / 3,1	0,2 / 1,5	5,8 / 4,4

– золото и серебро сравнительно полно извлекаются в штейн: 96,0-98,9 и 92,0-92,9% соответственно;

– медь на 75,7-77,2% извлекается в штейн, общее извлечение серы в штейн и газы составляет 96,6-97,1%.

Кроме того, предлагаемая шихта позволяет:

– утилизировать значительную часть клинкера цинковых заводов с извлечением из него благородных металлов, меди, а также за счет содержащегося в клинкере металлического железа и углерода уменьшить энергетические затраты при переработке шихты;

– вовлечь в настоящее время кварцевую золотосодержащую руду, которая в настоящее врея имеет ограниченное использование в качестве флюса при конвертировании штейнов на медеплавильных заводах;

– вовлечь в производство пиритные концентраты, содержащие ценные металлы, в том числе и благородные, с извлечением их в бедные по меди штейны и возгону, серы – в серную кислоту.

Формула изобретения. Шихта для получения золотосодержащего штейна, содержащая золотосодержащий пиритный концентрат, отличающаяся тем, что, с целью повышения степени извлечения благородных металлов в штейн и сокращения энергетических затрат, она дополнительно содержит золотосодержащую кварцевую руду и клинкер цинкового производства при следующем соотношении компонентов, вес. %: золотосодержащий пиритный концентрат – 70-80, золотосодержащая кварцевая руда – 10-15, остальное – клинкер цинкового производства.

Литература

1 Кершанский И.И. и др. Внедрение плавки гранулированной медьсодержащей шихты в руднотермических печах // Цветные металлы. – 1976. – №3. – С. 8-11.

2 Григорян Г.Б. и др. Полупромышленные испытания высокотемпературной электроплавки золотосодержащих концентратов //Цветные металлы. – 1973. – №10. – С. 17-19.

Способ переработки золотосурьмяных концентратов

Изобретение относится к металлургии цветных металлов, в частности к переработке сложных полиметаллических золото-сурьмяных концентратов при пониженном давлении.

Целью изобретения является интенсификация процесса путем организации его непрерывности.

Загрузка концентрата в слой кипящего индифферентного материала (графит, кварцевый песок, кокс) позволяет предотвратить спекание золото-сурьмяного концентрата, так как частички концентрата будут обволакиваться индифферентным материалом, препятствующим их слипанию, что предотвратит потери сурьмы и приведет к повышению её извлечения.

Термообработка концентрата с разделением кипящего слоя на две зоны, первую с числом псевдоожижения 1,2-1,4 и вторую с числом псевдоожижения 6-9, позволяет в первой зоне полностью перевести сурьму в газовую фазу в виде Sb_2S_3, а из второй зоны удалить золотосодержащий остаток концентрата их слоя индифферентного материала. Наличие второй зоны с числом псевдоожижения 6-9 позволяет непрерывно удалять золотосодержащий остаток без остановки загрузки концентрата и его термообработки, т.е. процесс становится непрерывным.

Сурьма из первой зоны удавливается в виде возгонов в конденсаторе, а золотосодержащий остаток из второй зоны улавливается в пылеуловительном циклоне и направляется на дальнейшую переработку с целью извлечения золота.

В первой зоне с числом псевдоожижения 1,2-1,4 отгоняется сурьма в виде Sb_2S_3. При уменьшении режима псевдоожижения менее 1,2 кипение материала происходит неравномерно, с образованием застойных зон, что приводит к уменьшению степени извлечения сурьмы из концентрата.

При увеличении же режима псевдоожижения более 1,4 начинает частично механически уноситься золото-сурьмяный концентрат.

Во второй зоне при режиме псевдоожижения 6-9 выделяют золотосодержащий остаток. При уменьшении режима псевдоожижения менее 6 удаление частичек золотосодержащего остатка из индифферентного материала будет крайне затруднительно из-за большого его удельного веса. Увеличение же режима псевдоожижения более 9 приведет к механическому уносу вместе с золотосодержащим остатком индифферентного материала.

Ниже приводятся результаты лабораторных и укрупненно-лабораторных испытаний.

Пример 1. Переработке подвергали золото-сурьмяный концентрат, содержащий: 55,2% Sb, 14,8% SiO_2, 22,3% S, 43,8-44,6 г/т Au. Навеска исходного концентрата – 5 кг. Навеску индифферентного материала – графита, крупностью -1,5+1,2 мм, загружали в лабораторную печь вакуумкипящего слоя производительностью 60 кг/сут. Количество графита бралось таким, чтобы высота слоя была в пределах от 100 до 150 мм. Температуру в лабораторной печи поддерживали равной 750 ^{0}C, давление выдерживали в интервале 1 мм рт. ст.

Загрузку и термообработку золото-сурьмяного концентрата вели в слое кипящего графита, разделенного металлической перегородкой на две зоны, причем площадь пода первой зоны составляет 2/3 от общей площали слоя кипящего индифферентного материала. По мере переработки материал перетекал из первой зоны во вторую. В слой индифферентного материала подавали ожижающий агент (аргон) в количестве, необходимом для создания режима псевдоожижения 1,0-1,1. После этого загружали концентрата порциями по 25-30 г с интервалом 10 с. Как только первая порция попадала в слой индифферентного материала, в первой зоне печи создавали режим псевдоожижения 2,2, а во второй зоне – 6. Время пребывания загружаемой порции концентрата в первой зоне составила 8-10 с, во второй зоне – 6-7 с. В исходном загружаемом концентрате – 2,75 кг Sb. Продолжительность опыта – 45 мин. В результате опыта получены возгоны в количестве 3,77 кг, из них 3,72 кг Sb_2S_3 (98,4%), что вполне удовлетворяет ГОСТу на

технический крудум – Sb_2S_3. Извлечение сурьмы в возгоны в виде Sb_2S_3 составило 98,2% (по прототипу 97%).

Золотосодержащий остаток удалялся из печи и извлекался в пылеуловительном циклоне. Количество остатка – 0,92 кг, остаток удален из печи на 93,5%.

Пример 2. Переработке подвергали золото-сурьмяный концентрат такого же химического состава, что и в примере 1. Навеску индифферентного материала – кварцевого песка, такого же гранулометрического состава, что и в примере 1 загружали в лабораторную печь вакуумкипящего слоя. Количество кварцевого песка бралось таким, чтобы высота слоя была в пределах 100-120 мм. Температуру в лабораторной печи поддерживали равной 870 ^{0}C, давление выдерживали в интервале 10 мм рт. ст. Концентрат загружали порциями с интервалом 12 с. Как только первая порция концентрат попадала в слой индифферентного материала, в первой зоне печи создавали режим псевдоожижения 1,3, а во второй – 7. Количество загружаемого материала – 5,5 кг, продолжительность опыта – 50 мин. Время пребывания загружаемой порции концентрата в первой зоне составило 8-9 с, во второй – 5-6 с. В результате опыта получены возгоны в количестве 4,22 кг, из них 4,15 кг Sb_2S_3 (98,5%), что удовлетворяет ГОСТу на технический крудум – Sb_2S_3. Извлечение сурьмы в возгоны в виде Sb_2S_3 составило 98,3%.

Золотосодержащий остаток удалялся из печи и извлекался в пылеуловительном циклоне. Количество остатка – 1,08 кг, остаток удален из печи на 93,8%.

Пример 3. Переработке подвергали тот же золото-сурьмяный концентрат, что и в примере 1. Навеску индифферентного материала – кокса, такого же гранулометрического состава, что и в примере 1, загружали в укрупненную печь вакуумкипящего слоя производительностью 750 кг/сут. Количество кокса бралось таким, чтобы высота слоя была в пределах от 150 до 200 мм. Температуру в печи поддерживали равной 950 ^{0}C, давление 25 мм рт. ст. В слой кокса подавали аргон в количестве, необходимом для создания режима псевдоожижения – 1,1-1,2. Концентрат загружали порциями по 50 г с интервалом 15 с. После попадания первой порции концентрата в слой индифферентного материала в первой зоне создавали режим ожижения 1,4, а во второй зоне – 9. Количество загружаемого концентрата – 30 кг, а время опыта – 120 мин. Время пребывания загружаемой порции концентрата в первой зоне составило 12-13 с, во второй – 9-10 с. В результате опыта получены возгоны в количестве 20,8 кг, из них 20,68 кг Sb_2S_3 (98,4%), что вполне удовлетворяет ГОСТу на технический крудум – Sb_2S_3. Извлечение сурьмы в возгоны в виде Sb_2S_3 составило 98,5% (по прототипу 97%).

Золотосодержащий остаток удалялся из печи и извлекался в пылеуловительном циклоне. Количество остатка – 8,35 кг, остаток удалялся из печи на 94,2%.

Таким образом, предлагаемый способ позволит непрерывно проводить переработку золото-сурьмяных концентратов с высоким извлечением сурьмы 98,2-98,5% в возгоны (по прототипу 97%).

Формула изобретения. Способ переработки золото-сурьмяных концентратов, включающий загрузку исходного материала в печь и термообработку его в кипящем слое при температуре 750-950 ^{0}C и давлении 1-25 мм рт. ст., отличающийся тем, что, с целью интенсификации процесса путем обеспечения его непрерывного, перед загрузкой исходного материала в печь вводят кокс или графит, или кварцевый песок и ведут термообработку исходного материала в кипящем слое кокса или гравита, или кварцевого песка при разделии кипящего слоя на две зоны: первую с числом псевдоожижения 1,2-1,4 и вторую с числом псевдоожижения 6-9.

Литература

1 Пат. 2335608 Франция, кл. C22B 1/00, 1977.
2 А.с. СССР 388045, кл. C22B 5/16, 1974.

Пирометаллургический способ извлечения золота из огарков от вакуумного удаления мышьяка из концентратов

Вакуумтермическая обработка золотосодержащих сульфидных концентратов позволяет перевести 9599% мышьяка в возгоны в малотоксичной сульфидной и металлической формах.

Золото концентрируется в огарках от ваккумной обработки и в пылях горячего пылеулавливания. Огарок от вакуумирования золотомышьякового концентрата одного из месторождений Казахстана представляет собой сыпучий маломышьяковый (As – 0,2-0,5%) материал, состоящий в основном из пирротинов, углистого вещества и кварца [1]. Для извлечения золота из него опробовано несколько гидро- и пирометаллургических методов.

Цианированием огарка после доизмельчения и окислительного обжига для удаления углерода удовлетворительных данных по извлечению золота не получено (извлечение составило 40-65% [2]). Сравнительно высокое (95-96%) извлечение золота достигнуто только после выщелачивания из огарков железа до 2 и удаления углерода до 0,1 %. Тиокарбамидное выщелачивание также не позволило из огарков извлечь золото более чем на 67% [3].

Пирометаллургическая переработка огарков плавкой совместно с шихтой медных или свинцовых заводов выгодна в том случае, когда золотосодержащие концентраты содержат медь или свинец в достаточном количестве для компенсации потерь основных металлов с дополнительно образующимся шлаком. Для несодержащих цветные металлы материалов наиболее выгодна плавка огарков на железистый штейн.

Нами приведены результаты экспериментальной проверки пирометаллургической переработки золотосодержащего огарка по двум вариантам: плавка на железистый штейн и плавка с добавкой медного концентрата на медный штейн. Исследование проводилось методами тигельных плавок в высокочастотной печи и циклонной плавки.

Огарок от вакуумирования золото-мышьякового концентрата содержал, %: 0,3 мышьяка, 17,5 железа, 11,7 серы, 15,9 углерода, 39,1 кремнезема, 2 оксида кальция, по 0,2 меди и цинка и 69 г/т золота. Для снижения содержания углерода в шихте перед тигельными плавками огарок подвергали окислительному обжигу при 700 °С. Полученный огарок содержал, %: 0,3 мышьяка, 0,4 углерода, 1,7 серы и 70,5 г/т золота.

Навески огарка для плавок были по 200 г, к которым добавляли 30% сернистого железа для образования штейна. Плавки велись на шлак, содержащий, %: 45 SiO_2, 24 FeO, 11,9 CaO, 2,2 MgO и 16,6 Al_2O_3. Выход штейна составил 30-31% от массы огарка, содержание золота в нем 200-212 г/т, в шлаках – 10-11 г/т, извлечение золота около 87%. Тигельные плавки огарка в смеси с медным концентратом проводили в аналогичных условиях. Медный концентрат содержал, %: 33,1 меди, 2,4 свинца, 1,75 цинка, 6,75 железа, 15,6 серы, 23 кремнезема, 1,76 оксида кальция, 4,7 глинозема.

Состав шлака близок к шлаку предыдущих опытов. Выход медного штейна составил 50,7% от массы огарка, состав его, %: Cu – 10,0, Fe – 55,9, S – 25,8. Содержание золота в шлаке 3,6 г/т. Извлечение золота в штейн – 95,4%.

Видно, что, несмотря на плохие условия отстаивания шлаков при плавке огарков на бедный медный штейн, извлечение золота в него почти на 10% выше, чем при плавке на железистый штейн.

Плавки огарков (5 по 130-150 кг каждая) от вакуумирования золото-мышьякового концентрата в циклоне проводили без предварительного окислительного обжига остатков с добавкой джезказганского или иртышского полиметаллического концентрата и известняка (см. таблицу) на укрупненной циклонной установке производительностью 1 т в сутки при избытке воздуха 1,1-1,27. Первую плавку

осуществляли на смеси огарка с добавкой 13% джезказганского концентрата и 20% известняка. Следующие 4 опыта проведены с шихтой, состоящей из огарка и по 14-15% иртышского концентрата и известняка. Удельная производительность циклонной установки колебалась от 41 до 70 кг/ч.

Химический состав огарка и полиметаллических концентратов для циклонной плавки (мас.%) приведены ниже:

Компонент	Cu	Pb	Fe	S	As	SiO_2	CaO	Zn	Au, г/т
Огарок	–	–	16,5	121,0	0,5-1,9	34,0	2,0	–	83,5-84
Джезказганский к/т	35	1,7	10,5	13,1	–	27,5	1,5	3,5	–
Иртышский к/т	23,3	2,4	–	34,3	0,2	1,1	0,5	10,7	3,0

В огарке содержится С 15,0 и Al_2O_3 10,0 мас.%. В первом опыте выход шлака составил, %: 70,8, штейна – 18,3, пылей – 10,5 (камерной пыли – 1,3, циклонной – 1, рукавных фильтров – 8,2). Шлак содержал, %: 42,2 кремнезема, 14,3 оксида кальция, 16,2 железа, 0,24 меди и 0,4 г/т золота; штейн – 29,6 меди и 0,3 мышьяка; пыли – 3-4,6 мышьяка, 10-24 свинца, 4-5 цинка, 23-40 г/т золота.

Извлечение золота в штейн и оборотные пыли составило 99,3%, сквозное извлечение золота в переделах вакуумирование-циклонная плавка – 98-98,4%, извлечение меди – 94-96%.

Плавки огарка с добавкой иртышского концентрата велись на шлаки, содержащие, %: 44-45 кремнезема, 15-16 оксида кальция, 10-11 железа. Выход шлаков колебался от 60 до 65, штейна – от 15 до 24%. Шлаки содержали 0,17-0,48 меди, 0,1-0,5% мышьяка и 1-5 г/т золота, штейны – 13,7-18,3 меди и 0,2-0,4% мышьяка.

Выход пылей был около 15%, в них имелось, %: 3,4-12,8 свинца, 2,2-13,3 цинка, 3-9 мышьяка. Золото и медь распределялись следующим образом: потери золота со шлаками составили 0,85-4,1%, меди – 2-6, в штейны и оборотные пыли перешло 96-99 золота и 94-98% меди.

С увеличением производительности агрегата, улучшением условий отстаивания большой массы расплава извлечение золота и меди в штейн будет выше.

Во избежание циркуляции мышьяка в производстве необходимо более глубокое его удаление при вакуумировании. В дальнейшем нужно провести испытания по плавке огарков на железистый штейн в циклонной печи с хорошими условиями отстаивания расплава.

Выбор рационального метода извлечения золота из огарков от вакуумтермического выделения мышьяка из концентратов можно сделать только после технико-экономического сравнения различных вариантов.

Литература

1 Челохсаев Л.С., Исакова Р.А., Тарасенко Б.З. и др. Опытно-промышленные испытания вакуумтермического способа выделения мышьяка из золотосодержащих флотационных концентратов // Цветные металлы. – 1980. – №9. – С. 25-27.

2 Ткаченко О.Б., Ганжа Т. Морозова Т.П. и др. Переработка золото-мьппьяково-углистых концентратов // Цветная металлургия. – 1972. – №10. – С. 26-30.

3 Исакова Р.А., Лодейщиков В.В., Челохсаев Л.С. и др. Извлечение золота из огаоков вакуумирования сульфидных мышьяксодержащих концентратов // Комплексное использование минерального сырья. – 1989. – №7. – С. 39-42.

О перспективах интенсификации производства золота в Республике Казахстан

Среди наиболее актуальных проблем развития цветной металлургии Казахстана особое значение имеет производство золота. Это связано с тем, что одним из важнейших факторов устойчивого экономического развития нашей республики, как и у многих стран мира, являются производство и международная торговля золотом. Стратегическое значение этого металла заключается в его функции всеобщего эквивалента, страхового и резервного фонда, обеспечивающего в случае необходимости платежные средства в любой национальной валюте. К этому следует добавить имеющийся в мире высокий спрос на золото для ювелирного дела, электронной промышленности и других наукоемких производств, при постоянно растущей в последние годы стоимости металла.

Конкретные и очень ответственные задачи цветной металлургии республики были определены Президентом Республики Казахстан Н.А.Назарбаевым. Глава государства поставил перед отраслью задачу: к 2015 году удвоить экспорт продукции и увеличить валовую добавленную стоимость на 107%, обеспечить рост производства: первичного алюминия в 4 раза, золота – в 2 раза, меди – в 1,4 раза, стали до 6 млн. т в год.

Такие ответственные задачи перед всей отраслью цветных металлов, в частности, перед золотодобывающей подотраслью могут быть реализованы лишь при существенной интенсификации производства этого металла с обеспечением необходимой сырьевой базы и внедрением высокоэффективных технологий.

Общеизвестно, что в настоящее время ни количественные, ни качественные показатели золотодобывающей отрасли Казахстана не отвечают нуждам нашего государства и тем более они не могут обеспечить вышеприведенные высокие требования Главы государства к существенному росту объема производства этого важного металла в Республике. Главными недостатками производства золота в нашей республике являются ограниченные подтвержденные запасы металла, использование на основных золотоизвлекательных предприятиях устаревших, несовершенных, малопроизводительных, многооперационных и экологически опасных технологий добычи, обогащения и металлургической переработки золотосодержащих руд. В результате этого допускаются большие потери золота, особенно на стадиях обогащения «упорных» и «особо упорных» руд с хвостами, в которых остается до 1,5-2,5 г/т золота. По этой причине общее его сквозное извлечение в товарную продукцию из подобного сырья не превышает 60-70% и руды данного типа относятся к категории труднообогатимых.

В связи с этим в Республике Казахстан в 2011 году была утверждена Целевая программа «Научное технологическое сопровождение интенсификации производства золота в Республике Казахстан на 2011-2014 годы». Данная программа, наряду с крупными НИР и НИОКР в области развития минерально-сырьевых ресурсов, добычи и обогащения коренных руд золота, предусматривает проекты, направленные на разработку принципиально новых технологий переработки особо упорных руд, обеспечивающих существенное повышение извлечения благородных металлов из труднообогатимого сырья. Выполненный в связи с реализацией данной программы анализ технологического уровня производства золота в зарубежных странах показал, что в последние годы наряду с использованием традиционных методов извлечения благородных металлов наметились тенденции к вовлечению в производство лежалых хвостов, труднообогатимых сульфидных руд и концентратов. Идет постоянный поиск альтернативных цианидному методу технологий выщелачивания золота и серебра.

Основные современные проблемы золотодобывающих предприятий в мировой промышленной практике связаны с изменением сырьевой базы в сторону ухудшения качества руд и концентратов, с использованием традиционных технологий, которые не отвечают современным требованиям металлургического производства. Это имеет место, как в пирометаллургических, так и в гидрометаллургических способах извлечения этих

металлов. Применяемые технологии не обеспечивают необходимый уровень охраны окружающей среды и требуют повышения научно-технических показателей производства.

Аналогичные проблемы также характерны и для развития минерально-сырьевой базы золотодобывающей промышленности Казахстана. Это связано, прежде всего, с отсутствием крупных резервных собственно золотых месторождений, которые могли бы служить базовыми объектами для устойчивого развития отрасли на длительную перспективу. Более 50% имеющихся активных запасов руд характеризуются как сложные для обогащения, содержат вредные примеси – мышьяк, сурьму и углерод. По мнению экспертов, на долю подобных руд приходится около 60% от текущих запасов. В металлургии золота данные руды относят к упорным. По мнению экспертов, рудная база по среднему содержанию металла в руде (6,3%) является перспективной для разработки. Однако значительная часть рудопроявлений плохо изучена, запасы по многим месторождениям требуют уточнения.

Для казахстанских месторождений сульфидных золотосодержащих руд характерно наличие большого количества вышеперечисленных вредных примесей в руде. В связи с этим определенная часть запасов характеризуется как упорное (труднообогатимое) сырье. По некоторым месторождениям (например, типа Бакырчикского) на данный момент нет эффективных технологий обогащения и металлургической переработки. Исходя из такого состояния золотодобывающей подотрасли в республике, в мероприятиях по реализации вышеназванной программы предусмотрено выполнение большого объема НИР, НИОКР и промышленное освоение в области геологии, горного дела, обогащения коренных руд золота и металлургической переработки сложных по составу руд и концентратов золота.

Научно-технологической программой предусмотрена разработка целого ряда принципиально новых процессов переработки коренных руд золота, обеспечивающих существенное сокращение потерь металла и необходимую интенсификацию металлургического передела.

Одним из таких направлений является прямая пирометаллургическая плавка золотосодержащего сырья с концентрацией основного количества золота и серебра в сульфидном штейновом расплаве. В полупромышленном и промышленном масштабах была испытана электроплавка золото-мышьяковых концентратов и были определены основные технологические параметры процесса [1, 2]. Однако при этом общее извлечение золота и серебра невысоко из-за уже допущенных значительных потерь этих металлов при обогащении упорных руд.

В связи с этим в настоящее время нами начаты НИР и НИОКР по пирометаллургической переработке упорных коренных руд золота, минуя их обогащение. В качестве примера ниже приведены основные результаты прямой пирометаллургической плавки упорной коренной руды месторождения Жолбарысты, находящегося в Сузакском районе Южного Казахстана [3].

Химический состав исследуемой руды был следующим, мас.%: SiO_2 – 57,6; Cu – 0,27; Fe – 13,1; CaO – 0,27; Al_2O_3 – 5,3; S – 12,55; As – 0,1; Au – 6,8 г/т; Ag – 66,1 г/т.

На первом этапе исследований «упорных» и «особо упорных» коренных руд золота необходимо было детально изучить их структурные, минералогические особенности и термические процессы, протекающие при нагреве до высоких температур. Так, выполненный минералогический анализ руды Жолбарысты показал наличие в руде следующих минералов: α-SiO_2 (основная составляющая), $CaCO_3$, гетит $HFeO_2$, пирит FeS_2 и отдельные зерна мусковита и альбита.

Рентгенофазовым анализом был определен следующий фазовый состав руды, %: SiO_2 – 55; FeS_2 – 18; $KAlSi_3O_8$ (кальциевый полевой шпат) – 20,7 и другие составляющие.

Изучение форм содержания золота, выполненное на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8230 фирмы JEOL (Япония), показало, что золото в руде регистрируется преимущественно в пиритах, а руда месторождения Жолбарысты относится к классу «упорных» к вскрытию.

На втором этапе работы изучался процесс прямой плавки исследуемой руды в лабораторных условиях. Тигельные плавки исследуемой руды проводились в высокотемпературной камерной печи НТС 08/16 Nabertherm GmbH (Германия) в интервале температур 1400-1500 ^{0}С в атмосфере воздуха с добавкой к руде от 26,9 до 38,14 CaO и 1,72-2,03% кокса с расчетом получения шлаков, содержащих 45-55 SiO_2.

В таблице приведены выходы и составы полученных штейнов и шлаков.

Химические составы штейнов и шлаков опытных тигельных плавок руды м. Жолбарысты при 1500 ^{0}С на шлаки, содержащие 44,1-57,7% SiO_2

Химический состав продуктов плавок, мас.%											
штейна						шлака					
Au, г/т	Ag, г/т	Cu	As	Fe	S	Au, г/т	Fe	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3
24,4	322	10,5	0,43	41,4	32,1	0,2	2,9	44,1	29,02	0,4	7,2
25,6	338	9	0,43	45	32,6	н/о	2,5	47	33,12	<0,1	8,8
25,6	319	11,3	0,45	39,2	29,8	н/о	2,2	57,7	23,8	1,0	7,2

Выходы продуктов опытных плавок от веса шахты находились в пределах: шлака – 61,44-73,70%, штейна – 13,14-17,86%. В условиях опытных плавок при 1500 ^{0}С происходило хорошее разделение расплава на шлаковые и штейновые фазы. Опытные плавки показали, что золото практически полностью концентрируется в штейновых расплавах, так как во многих шлаках химическим анализом его не обнаружено. При этом получение бедных по меди (9,0-11,3%) железистых штейнов обеспечивается штейнообразующими компонентами исследуемой руды. В принципе такие штейны могут быть переработаны на медеплавильных заводах в качестве золотосодержащих флюсов при конвертировании основных медных штейнов на черновую медь с извлечением золота и серебра по существующей технологии при электролитическом рафинировании меди.

Полученные штейны могут быть также переработаны с использованием существующих гидрометаллургических технологий, среди которых большое преимущество имеет способ электромембранного оксигидрохлорирования с получением катодного золота. При этом предварительными расчетами показано, что сквозное извлечение золота из руды в катодный металл по схеме «пироселекции-оксигидрохлорирование» составит 90-93%.

В настоящее время данная работа продолжается с целью исследования других «упорных» руд золота, в частности, планируется изучение процесса применительно к «особо упорным» рудам месторождений Южного и Центрального Казахстана и углисто-мышьяковистым коренным рудам Восточного Казахстана типа месторождений Бакырчик, Большевик, Глубокий лог, Кварцитовые горки и др.

В целом, реализация основных этапов вышеназванной программы по развитию сырьевой базы и освоению высокоэффективных технологий в области производства золота может обеспечить удвоение объема выпуска этого металла к 2015 году при существенном повышении технологического уровня золотодобывающих предприятий республики.

Литература

1 Омаров С.М., Кожахметов С.М., Омарова Н.С. и др. Электроплавка на металлизированный штейн как способ извлечения благородных металлов из упорных золото-мышьяковистых концентратов // Цветные металлы. – 2004. – №4. – С. 49-51.

2 Ин. пат. 69394 РК. Способ переработки золото-мышьяковистых концентратов / Омаров С.И., Кожахметов С.М., Омарова Н.С. и др.; опубл. 25.03.2008.

3 Ин. пат. 25568 РК. Способ переработки золотомышьякового сырья / Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Квятковский С.А.; опубл. 15.02.2012, Бюл. №2.

Использование сульфата кальция при электроплавке углистых золотомышьяковых концентратов

В Казахстане значительные запасы золотосодержащих руд относятся к категории «упорных» из-за трудности извлечения золота вследствие наличия в них мышьяксодержащих соединений и углистых веществ. Одним из способов переработки таких концентратов является электроплавка с использованием восстановительно-сульфидирующих реагентов.

С целью выбора флюсовых реагентов, обеспечивающих при плавке золотомышьяковых концентратов получение обогащенного золотом штейна и максимальный перевод мышьяка в газовую фазу в нетоксичной сульфидной форме, была проведена сепия укрупненно-лабораторных опытов по плавке гравитационного (ГК) и флотационного (ФК) концентратов Бакырчикского месторождения, химический состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав концентратов, % (мас.)

Концентрат	Fe	SiO_2	S	As	CaO	Al_2O_3	C	Au
Гравитационный	27,60	25,60	18,82	11,52	3,64	6,11	2,8	0,0087
Флотационный	11,74	39,18	10,07	2,40	3,84	12,23	8,4	0,0025

Из приведенных данных видно, что для ГК характерно высокое содержание железа, серы, мышьяка и низкое содержание углерода. Основное количество углерода и диоксида кремния переходит в ФК, в котором содержание мышьяка, железа, серы значительно меньше по сравнению с гравитационным.

В укрупненно-лабораторных опытах использовали ГК и смесь ГК+ФК, взятых в соотношении 1,0:1,5, обычно получаемом при обогащении руды.

Целью исследований было определение оптимального количества кальцийсодержащих флюсов для получения металлизированного штейна, обогащенного золотом, легкоплавкого шлака и максимального перевода мышьяка в газовую фазу в малотоксичной форме – сульфида мышьяка.

Серию плавок проводили в индукционной печи опытного производства ТОО «Алтынай» (по 3 параллельных опыта с каждой шихтой). Масса навесок исходных шихт в зависимости от вводимых кальцийсодержащих флюсов колебалась в пределах 950-1000 г, температура плавки – 1300-1400 °С. Составы исходных шихт приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Состав исходной шихты, %

Компонент	Шихта*					
	1	2	3	4	5	6
Fe	14,28	13,56	14,28	14,28	19,52	19,54
S	10,41	10,18	14,80	13,14	17,51	16,35
As	4,77	4,54	4,77	4,77	7,27	7,27
SiO_2	26,61	25,28	26,61	26,61	26,45	27,20
CaO	12,44	17,82	11,64	13,62	11,94	12,88
Al_2O_3	7,72	7,34	7,72	7,72	3,83	4,41
C	4,86	4,62	4,86	4,90	2,10	2,10
Au	0,00394	0,00374	0,0039	0,0039	0,0044	0,0044
Na_2O	3,08	–	–	–	–	–
Прочие	15,83	16,66	15,32	14,95	11,38	10,24
*1 – ГК+ФК, 15 известняка, 5 соды; 2 – ГК+ФК, 25 известняка; 3 – ГК+ФК, 25 $CaSO_4$; 4 – ГК+ФК, 10,5 известняка, 10,5 $CaSO_4$; 5 – ГК, 25 $CaSO_4$; 6 – ГК, 20 $CaSO_4$, 5 цемента.						

В таблице 3 представлены усредненные результаты проведенных плавок: химический состав полученных продуктов и их выход от массы исходной шихты.

Таблица 3 – Химический состав (%) и выход (%) продуктов плавки исходных шихт

Продукт	Шихта*					
	1	2	3	4	5	6
			Шпейза			
Выход	13,20	14,50	7,90	10,50	–	–
Состав:						
Fe	80,91	77,07	84,89	82,30	–	–
S	1,35	1,38	0,47	3,90	–	–
As	10,95	12,04	0,78	3,21	–	–
Si	5,35	7,20	10,02	8,01	–	–
Ca	0,98	1,08	0,98	1,28	–	–
Al	–	1,00	2,40	–	–	–
Au	0,0292	0,0256	0,037	0,037	–	–
			Штейн			
Выход	–	–	6,80	–	18,50	26,00
Состав:						
Fe	–	–	51,38	–	66,18	64,00
S	–	–	33,20	–	29,86	32,15
As	–	–	0,12	–	0,51	0,48
Si	–	–	2,36	–	1,38	–
Ca	–	–	4,80	–	1,98	2,19
Al	–	–	3,00	–	–	–
Au	–	–	0,015	–	0,0231	0,0165
			Шлак			
Выход	51,10	45,00	47,40	45,80	48,00	43,30
Состав:						
Fe	2,86	2,45	2,46	8,26	15,14	6,70
S	1,49	3,15	2,90	0,70	7,71	2,86
As	0,15	0,06	0,12	0,06	0,15	сл.
Na_2O	6,02	–	–	–	–	–
SiO_2	43,40	40,66	47,59	38,26	38,18	49,20
CaO	20,01	27,75	18,68	19,35	23,15	26,36
Al_2O_3	15,13	15,28	15,37	16,87	7,97	10,19
Au	0,0002	0,00025	0,0001	0,0006	0,00015	0,00017

Установлено, что при плавке ГК в присутствии сульфата кальция и смеси сульфата кальция с незначительной добавкой цемента характерно образование металлизированных штейнов, обогащенных золотом, с низким содержанием мышьяка (0,51; 0,48 %) и высоким содержанием серы (29,86; 32,15%), выход которых составляет 18,5 и 26,0% от массы шихты.

При плавке шихты, содержащей 2,1% С, исключается образование металлического железа, и мышьяк удаляется в газы совместно с образующимися сернистым газом и элементной серой. Поэтому для удаления мышьяка в газовую фазу рекомендуется вместо извести использовать флюсы, содержащие сульфат кальция. При электроплавке сульфат кальция как сульфидизатор может заменить пирит и исключить ввод с ним в шихту железа, которое отрицательно влияет на последующее извлечение золота из огарка цианированием.

Таким образом, на химический состав и структуру получаемых шпейз и штейнов, кроме вводимых кальцийсодержащих флюсов (известь, сода, сульфат кальция, цемент), оказывает влияние и состав концентрата, в частности углистые вещества, содержащиеся в

концентрате. Вероятно, основная часть углистых веществ концентратов в присутствии сульфата кальция расходуется на его разложение с образованием сульфида и способствует более полной отгонке мышьяка в газовую фазу в малотоксичной форме. Использование сульфата кальция при плавке ГК обеспечивает получение металлизированных штейнов с низким содержанием мышьяка.

Для всех плавок характерны высокое извлечение золота в шпейзу (98,9-99,3%) и штейны (98,4-98,6%) и низкие потери золота со шлаками (0,30-2,4%).

При плавке смеси ГК + ФК в присутствии извести с небольшим количеством соды и только извести при высокой степени десульфуризации (84,1-91,2%) в газовую фазу переходит всего 60,9-68,2% As при содержании его в шпейзе 38,5 и 30,2%. Получение при плавке шихты шпейзы нецелесообразно, так как известно, что извлечение из нее золота представляет значительные трудности, снижается получение мышьяка в виде малотоксичного сульфида.

При совместной плавке ГК + ФК с добавлением сульфата кальция и смеси сульфата кальция с известью достигается значительная отгонка мышьяка в отходящие газы (97,5; 92,4%) при высокой степени десульфуризации (76,4; 94,4%).

При плавке ГК в присутствии сульфата кальция, смеси сульфата кальция с цементом образуются штейны со значительным содержанием серы (29,86; 32,15%) и с низким содержанием мышьяка (0,51; 0,48%). Для них характерна низкая степень десульфуризации (47,3; 41,3%) и высокая степень отгонки мышьяка в газовую фазу (97,7; 98,3%).

С целью извлечения золота из таких штейнов предлагается схема: обжиг штейна в печи КС – цианирование огарков – электролиз с получением катодного золота. Обжиг штейна с высоким содержанием серы проходит в автогенном режиме без потребления дополнительного топлива.

Таким образом, в результате исследований установлено, что штейны, полученные при плавке шихт, содержащих 2,1% С, с применением в качестве флюсового реагента сульфата кальция, по химическому составу и физической структуре являются подходящими для дальнейшей их переработки с целью извлечения золота. Целесообразно упорные золотосодержащие руды месторождения Бакырчик обогащать с получением ГК и ФК, а ФК с низким содержанием мышьяка (~2%) и высоким содержанием углерода использовать в качестве флюса на медеплавильных заводах при плавке медной шихты, что позволит значительно снизить расход пылеугля. ГК, в которые из руды извлекается, %: до 70 Au; 80 As; 50 S, следует подвергать переработке по схеме: электроплавка концентратов с сульфатом кальция – обжиг штейна в печи КС – цианирование огарков – электролиз с получением катодного золота. При этом из полученных возгонов, обогащенных мышьяксодержащими соединениями, извлекать малотоксичный сульфид мышьяка и отправлять на захоронение в могильники. Отходящие газы, содержащие окисленные соединения серы, пропускать через известковые растворы с получением сульфата кальция, который можно использовать при плавке гравитационных концентратов.

С экономической и экологической точки зрения в качестве кальций- и серусодержащего флюса возможно также применение некондиционной боратовой руды Индерского месторождения, основой которой является сульфат кальция, или фосфогипса фосфорных предприятий.

Вопросы технологии переработки упорных руд золота

Вопросы разработки и освоения новых технологий переработки золотосодержащего сырья являются одной из наиболее актуальных проблем цветной металлургии мира. При этом, одной из нерешенных и коренных задач золотодобывающей промышленности является организация высокоэффективной переработки сложных по составу упорных и двойной упорности коренных руд золота, в которых в настоящее время содержится около половины общих запасов золота в мире.

В решении данной проблемы, наряду со многими странами мира, особо нуждаются золотодобывающие предприятия России и Казахстана, где имеются крупнейшие золото-углеродистые месторождения с большими запасами золота и других благородных металлов, большинство из которых сегодня не перерабатываются. Отдельные предприятия, использующие подобные упорные, особенно углисто-мышьяковистые, руды золота двойной упорности имеют очень низкие показатели по извлечению золота и допускают большие потери металлов с хвостами обогащения руд и выщелачивания золотосодержащих концентратов, огарков и других продуктов.

В настоящее время ни количественные, ни качественные показатели золотодобывающей отрасли Казахстана не отвечают нуждам нашего государства и тем более они не могут обеспечить высокие требования главы нашего государства к существенному росту объема производства этого важного металла в республике. Ограниченные подтвержденные запасы металла, использование на основных золотоизвлекательных предприятиях устаревших, несовершенных, малопроизводительных, многооперационных и экологически опасных технологий добычи, обогащения и металлургической переработки золотосодержащих руд, сегодня являются основными сдерживающими факторами роста и интенсификации производства золота в Казахстане. В результате этого допускаются большие потери золота, особенно на стадиях обогащения «упорных» и «особо упорных» руд с хвостами, в которых остается до 1,5-2,5 г/т золота. По этой причине общее его сквозное извлечение в товарную продукцию из подобного сырья не превышает 50-60% и руды данного типа относятся к категории труднообогатимых.

Исходя из этого и с целью разработки новых направлений эффективной переработки трудно вскрываемого золотосодержащего сырья, в настоящее время в Казахстане выполняется научно-технологическая целевая программа «Научно-технологическое сопровождение интенсификации производства золота в Республике Казахстан на 2011-2014 годы». В реализации мероприятий данной программы с постановкой НИР и НИОКР в качестве ответственных исполнителей участвуют научно-исследовательские организации АО «Научно-технологический холдинг «Парасат», РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья», Казахстанская Национальная академия естественных наук и принимают участие ученые высших учебных заведений и других учреждений. По завершении данной программы будут решены в целом актуальные проблемы золотодобывающей подотрасли цветной металлургии Казахстана с существенным ростом геологических запасов золота и освоением ряда новых технологий в обогащении и металлургии.

Наиболее сложные задачи в области переработки труднообогатимых и упорных к вскрытию цианидным методом коренных руд золота должны быть решены при их обогащении и металлургической переработке.

В области обогащения золотосодержащих полиметаллических руд и переработки хвостов обогатительных фабрик в АО «ЦНЗМО» выполняется ряд проектов [1].

В укрупненно-лабораторном масштабе испытана технология обогащения золотосодержащей руды Секисовского, Балажалского месторождений с применением новых флотореагентов. Результаты этих испытаний показали возможность повышения извлечения золота из перечисленных выше руд до 93,43%, что на 2,09% выше достигну-

тых на действующих обогатительных фабриках показателей в случае использования вспенивателей класса СВИМ-1. Разработаны технологии извлечения золота и других компонентов методами сверхтонкого извлечения и флотации из хвостов сорбции золотосодержащих руд Акбакайского месторождения и из лежалых хвостов этого же комбината.

Основные разделы вышеназванной программы в области разработки и освоения металлургических способов переработки упорного золотосодержащего сырья посвящены проведению НИР и НИОКР по следующим направлениям.

В области металлургии упорного золотосодержащего сырья разрабатываются технологии пирометаллургических способов деарсенации и коллекторной плавки высокомышьяковистых концентратов золота, полученных при обогащении коренных руд золота.

В АО «ЦНЗМО» разрабатывается универсальная вакуум-термическая технология с созданием непрерывно действующей аппаратуры для деарсенации упорного золотосодержащего минерального и техногенного сырья (Саяк-4 и др.) [2]. На примере испытаний по переработке золото-кобальтовых концентратов Саяк-4 отработана и выполнена эскизная схема цепи аппаратов опытно-промышленной вибровакуумной установки. Будут представлены технологический регламент и исходные данные на проектирование промышленной установки для вакуумтермическойгшроселекции с конденсацией и улавливанием мышьяка в сульфидной форме для корпорации «Каза-хмыс».

Институтом ВНИИЦВЕТМЕТ проводятся опытные испытания по разработке технологии коллекторной электроплавки золотомышьяковых концентратов с переводом мышьяка в нетоксичную шпейзу и золота в черновой свинец. Данная технология с получением золотосодержащего чернового свинца предусматривает переработку такого металла в условиях действующего производства.

На основании результатов по переработке бакырчикских углисто-мышьяковистых концентратов золота будет разработан технологический регламент для проектирования промышленной установки в условиях ТОО «Казцинк».

В условиях рассмотренных выше двух технологий исходными золотосодержащими материалами служили концентраты золота, полученные при обогащении коренных руд с извлечением золота не выше 50-60%.

Поэтому ряд проектов научно-технологической программы по золоту были нацелены на создание высокоэффективных технологий прямой переработки упорных руд золота, минуя их обогащения. Так, в АО «ЦНЗМО» разработана и прошла лабораторные испытания технологическая схема прямого биохимического выщелачивания руд золота Акбакайского месторождения с извлечением золота при использовании гетеротрофных микроорганизмов и минеральных кислот [3].

В институте «Казмеханобр» разработана технология прямой переработки упорных золотосодержащих руд методом твердо- и жидкофазного электромембранного оксигидрохлорирования с получением сплава Доре или слиткового Au и Ag.

В результате испытаний данной технологии применительно к упорным коренным рудам золота месторождений Акбакай, Большевик и др. для полупромышленных испытаний рекомендована новая технология оксигидрохлорирования руд и создана полупромышленная электромембранная установка [4, 5].

Как известно, упорные коренные руды золота, как правило, содержат значительное количество минералов пустой породы (SiO_2, CaO, Al_2O_3, MgO и др.), содержание которых в рудах многих месторождений доходит до 70-80%.

Однако, как в условиях промышленно эксплуатируемых, так и вышерассмотренных разрабатываемых технологий руд золота путем их обогащения и металлургической переработки, не предусмотрен вывод пустой породы из схемы. Такое количество пустой породы участвует при всех процессах измельчения, обогащения и гидрометаллургической

переработке руд. При этом образуются огромные объемы хвостов обогащения и выщелачивания руд, с которыми теряются значительные количества золота и других металлов и которые создают и шестые трудности при образовании хвостохранилищ.

Одним словом, в металлургии золота не применяются высокопроизводительные способы сокращения исходного сырья в ходе его переработки, как это применяется в частности в пирометаллургии тяжслых цветных металлов.

Одним из таких направлений является прямая пирометаллургическая селекция золотосодержащих руд с концентрацией основного количества золота и серебра в сульфидном штейновом расплаве. В полупромышленном и промышленном масштабах нами была испытана электроплавка золото-мышьяковых концентратов и были определены основные технологические параметры процесса. Однако при этом общее извлечение золота и серебра невысоко из-за уже допущенных значительных потерь этих металлов при обогащении упорных руд [6].

В связи с этим в настоящее время в АО «ЦНЗМО» и ТОО ЕНТЦ «Металлы и материалы» ведутся работы по пирометаллургической переработке упорных коренных руд золота, минуя их обогащение [7, 8]. Такая технология, названная сократительной пирометаллургической селекцией (СПС-процесс), имеет существенные преимущества.

Создание новою производства на основе технологии сократительной пирометаллургической селекции (СПС-процесс) упорных и двойной упорности коренных руд золота с концентрированием золота и других металлов в штейны, минуя процессы их обогащения, является принципиально новым подходом к решению проблем эффективной переработки особо упорных руд золота.

Технология СПС-процесса предусматривает прямую плавку упорного золотосодержащего сырья с одновременным проведением в электропечах при температурах 1400-1500 ^{0}С следующих процессов: удаление всей пустой породы в виде отвальных по цветным и благородным металлов шлаков, используемых в строительной промышленности; перевод в газовую фазу практически всего количества мышьяка, серы и других летучих компонентов с последующей их нейтрализацией; сжигание углеродсодержащих компонентов руд и концентрирование золота, серебра и других цветных металлов в железистом штейновом расплаве, выход которого составит 10-15% от массы шихты. При этом достигается следующее извлечение металлов в штейн, мас. %: золота 95-98, серебра 85-90, меди 85-90, кобальта 50-60. При переработке данного штейна методом электромембранногоокеигидрохлорированпя сквозное извлечение в катодный продукт составит, мас. %: золота 90, серебра 85, что на 20-30% превышает достигнутые в промышленности показатели извлечения указанных металлов из упорных коренных руд золота. СПС-процесс позволяет организовать безотходную и бесцианидную технологию переработки упорных золотосодержащих коренных руд, минуя процессы их обогащения, с повышением извлечения золота на 20-30% по сравнению с показателями действующих предприятий.

Технология СПС-процесса прошла полузаводские испытания в Горнорудной компании ТОО «Тсрискей» и опытные испытания на пилотной электротермической печи Химико-металлургического института имени Ж. Абишева в 2012-2013 гг.

Литература

1 Бектурганов Н.С. Инновационные технологии обогащения минерального и техногенного сырья Казахстана // Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья: мат. Междунар. совещ. «Плаксинские чтения 2013». – Томск, 2013.

2 Исакова Р.Л., Храпунов В.Е., Володин В.И. Вакуумные технологии переработки полиметаллического сырья и рафинирования металлов: разработки и перспективы // Цветные металлы. – 2012. – № 10. – С. 69-74.

3 Ин. пат. РК №2012/0521.1. Способ извлечения благродных металлов из рудного и техногенного золотосодержащего сырья; опубл. 03.05.2013.

4 Пат. 13914 РК. Способ выщелачивания полиметаллического сырья и устройство для его осуществления / Космухамбетов А.Р.; опубл. 15.01.04, Бюл. №1.

5 Пат. 2245378 РФ. Способ выщелачивания полиметаллического сырья и устройство для его осуществления / Космухамбетов А.Р.; опубл. 07.02.05, Бюл. №1.

6 Омаров С.И., Кожахметов С.М., Омарова Н.С. и др. Электроплавка на металлизированный штейн как способ извлечения благородных металлов из упорных золото-мышьяковистых концентратов // Цветные металлы. – 2004. – №4. – С. 49-51.

7 Ин. пат. 25568 РК. Способ переработки золотомышьякового сырья / Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Квятковский С.А.; опубл. 14.02.12., Бюл. №2.

8 Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Квятковский С.А. Пирометаллургическое обогащение труднообогатимых упорных руд золота // Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья: мат. Междунар. совещ «Плаксинскис чтения 2012». – Петрозаводск, 2012.

Разработка технологии пирометаллургической селекции упорных руд на примере месторождения Саяк-4 с переводом золота в штейн

Работа выполнялась в рамках программы «Научно-технологическое сопровождение интенсификации производства золота в Республике Казахстан на 2011-2014 гг.».

Выбор объектом исследований коренных руд золота месторождения Саяк-4 был обоснован ведущей ролью Центрально-Казахстанского региона как богатейшего по благородным металлам района и наличием здесь крупного медеплавильного завода в г. Балхаш.

Кроме этого, Центральный Казахстан является крупным полигоном для поиска и разработки крупных месторождений золота, находящихся в семи золотоносных районах. Главными объектами с развитой золотодобычей являются Степняк-Бестюбинский и Майкаинский районы, а осваиваемыми – Чингиз-Торбагатайский и Северо-Балхашский районы.

Одними из перспективных месторождений Центрального Казахстана в районах Северного Прибалхашья являются золото-мышьяк-кобальтовая упорная руда золота месторождения Саяк-4.

Из-за такого сложного состава фактически труднообогатимой руды Саяк-4, при её гравитационно-флотационном обогащении удовлетворительное извлечение золота и других металлов достигается лишь в коллективные концентраты, при селекции которых допускаются высокие потери золота с хвостами и полупродуктами.

Ранее в полупромышленном и промышленном масштабах была испытана электроплавка золотомышьяковых концентратов. Однако, при этом общее извлечение золота и других металлов невелико из-за уже допущенных значительных потерь благородных металлов при обогащении «упорных» руд золота, особенно руд «двойной упорности».

Это положение было основным обоснованием начатых нами впервые исследований по прямой плавке таких руд золота, минуя процессы их обогащения [1, 2].

Современными физико-химическими методами исследований и аналитическими методами были детально изучены химический и фазовый состав руд Саяк-4 с определением ее минералогического состава и термических характеристик при нагреве руды до 1300 ^{o}C.

Химический анализ двух параллельных сходных проб руды Саяк-4 показал следующие содержания элементов и соединений: Au – 3,5-3,9 г/т; Ag – 1,22-1,76 г/т; Co – 0,051-0,056%; Cu – 0,011-0,013%; Zn – 0,015-0,018%; S – 0,96-1,0%; C – 3,3-3,4%; SiO_2 – 37,7-38,3%; Al_2O_3 – 4,5-4,8%; Fe – 3,95-5,0%; CaO – 23,3-23,6%; MgO – 0,70-0,73%.

Методами минералогического, рентгенофазового и других физических методов были определены основные минералы руды: данбурит ($Ca[B_2Si_2O_8]$), кальцит ($CaCO_3$), тиролит сложного состава, арсенаты железа ($Fe_4As_2O_{11}$) и силикаты кальция (Ca_2SiO_4) и другие составляющие.

Термический анализ руды при ее нагреве до 1300 ^{o}C показал основные экзо- и эндоэффекты и довольно низкие температуры плавления руды Саяк-4 при 1164 ^{o}C.

Выполнено экспериментальное изучение процесса прямой плавки руды Саяк-4 на штейны в области температур 1300-1500 ^{o}C на современных высокотемпературных установках. Детально изучено влияние температуры, добавок сульфидизатора в виде золотосодержащего пиритного концентрата и времени отстоя на процессы шлако- и штейнобразования и извлечения золота и других металлов в штейновые расплавы.

В условиях тигельных плавок руды Саяк-4 устойчиво получались основные продукты – штейны, содержащие: Au – 24,4-32,9 г/т; Ag – 126-147 г/т; Fe – 51,2-52,6%; S – 31,2-35,0%; шлаки, содержащие: SiO_2 – 41,1-43,6%; CaO – 24,9-26,0%; Al_2O_3 – 5,8-11,1% и MgO – 1,20-1,75%; Au <0,1 г/т; Ag – 2,0-2,16 г/т. Данные составы шлаков признаны оптимальными для практической реализации разрабатываемого процесса плавки упорной коренной руды

золота месторождения Саяк-4. Было определено распределение Au, Ag и As между продуктами балансовых опытных плавок и показана возможность практически полного извлечения золота в штейновые расплавы, а мышьяка в газовую фазу.

Полученные экспериментальные данные рекомендованы как исходные показатели для опытно-промышленных испытаний и промышленного освоения разрабатываемого нового процесса прямой пирометаллургической плавки золота-мышьяк-кобальтовой руды месторождения Саяк-4 на золотосодержащие штейны.

Литература

1 Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Квятковский С.А. Пирометаллургическое обогащение труднообогатимых упорных руд золота // Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья: мат. Междунар. совещ. «Плаксинские чтения-2012». – Петрозаводск, 2012. – С. 259-261.

2 Ин. пат. 25568 РК. Способ переработки золотомышьякового сырья / Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Квятковский С.А.; опубл. 15.03.2012, Бюл. №3.

Экспериментальные плавки коренных руд золота месторождения Бестюбе

Современными физико-химическими методами анализа исследованы химический и фазовый составы руд золота месторождений Бестюбе и в лабораторных условиях проведены тигельные опытные и балансовые плавки этих руд с концентрацией золота и серебра в штейнах с целью отработки оптимальных составов продуктов. Показана возможность плавки руд золота месторождений Бестюбе с добавкой пирита в качестве сульфидизатора на штейны, концентрирующие золото. В опытах по плавке руды месторождения Бестюбе получены штейны, содержащие, г/т: Au – 14,48-19,04, Ag – 95,44-110,3 и шлаки, содержащие, г/т: Au – 0,09-0,15, Ag – 0,64-1,45. Полученные результаты могут быть использованы для переработки золотосодержащих руд золота месторождений Бестюбе.

Введение. Разработка технологии сократительной пирометаллургической селекции коренных руд золота с извлечением благородных и других металлов в штейн является актуальной, поскольку ее реализация позволит исключить из процесса переработки обогащение золотосодержащих руд и увеличить извлечение золота из руд до 90-95% [1-4].

Промышленное освоение процесса сократительной пирометаллургической селекции коренных руд золота месторождения Бестюбе обеспечит сквозное извлечение золота в штейн 94-98%, что на 10-20% выше достигнутых сегодня показателей на золотодобывающих предприятиях.

Материалы и методика проведения экспериментов. Для проведения экспериментов использовались: коренная руда золота месторождения Бестюбе, содержащая: Au – 4,4 г/т, Ag – 1,66 г/т, Cu – 0,011%, Fe – 5,1%, S – 0,36%, As – 0,27%, C – 1,25%, SiO_2 – 53,3%, Al_2O_3 – 15,3%, CaO – 4,6%. В качестве флюсующих добавок в шихту вводили пиритный концентрат, содержащий: Au – 17,5 г/т, Ag – 68,7 г/т, Fe – 33,85%, S – 37,25%, As – 0,07%, SiO_2 – 16,5%, Al_2O_3 – 2,3%, CaO – 0,7%, и известняк, содержащий 55,5% CaO.

Опытные тигельные плавки коренной руды золота месторождения Бестюбе проводились в высокотемпературной камерной печи НТС 08/16 NaberthermGmbH (Германия) в алундовых тиглях, в интервале 1400-1500 ^{o}C. При плавках для предотвращения вторичного окисления шихты алундовые тигли с навеской шихты, помещенные дополнительно в большой тигель, закрывались графитовой крышкой. Тигли с навеской устанавливали в холодную камеру печи и в течение двух часов нагревали до достижения заданной температуры. Время выдержки тиглей с исследуемой навеской шихты при заданной температуре эксперимента составляло 1 ч. После полного охлаждения тигли вынимались из печи и после взвешивания они разбивались с извлечением шлака и штейна. Полученные продукты опытных плавок взвешивались и анализировались химическими и физическими методами.

Балансовые тигельные плавки коренной руды золота месторождения Бестюбе проводились в индукционной плавильной установке УИП-16-10-0,005в алундовых тиглях, размещенных внутри графитового тигля при 1450 ^{0}C. Так же, как и в опытных плавках, тигли накрывались графитовой крышкой с отверстием для удаления отходящих газов. Алундовый тигель с 500 г шихты устанавливался в холодный графитовый тигель и система нагревалась до полного расплавления шихты, после чего добавлялись еще 500 г шихты. После полного расплавления всего объема шихты и достижения заданной температуры тигель с исследуемой навеской выдерживался при температуре плавки 1 ч, после чего печь выключалась. Поскольку в индукционной печи происходит интенсивный барботаж, тигель с расплавом остывал в печи в течение ~10 мин до полного прекращения барботажа, после чего тигель извлекался из печи и охлаждался на воздухе. После полного охлаждения тигель взвешивался, разбивался, продукты плавки после разделения взвешивались и анализировались.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Опытные тигельные плавки коренной руды золота месторождения Бестюбе проводились параллельно в двух тиглях при 1400-1500 ^{0}C с навеской шихты 130 г, состоящей из 56,74 г руды месторождения Бестюбе (43,65%), 28,26 г пиритного концентрата (21,74%) и 45,0 г известняка (34,62%).

Условия проведения опытных тигельный плавок, выходы продуктов и их химические составы, а также расчетные данные по распределению золота и серебра между продуктами плавок приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1 – Условия проведения и выходы продуктов опытных тигельных плавок руды месторождения Бестюбе (расчетное содержание SiO_2 в шлаке ≈40%)

№№		Температура, ^{o}C	Вес и выходы продуктов от веса шихты			
опыта	тигля		штейн		шлак	
			г	%	г	%
1	1	1400	18,81	14,47	79,72	61,32
	2		21,21	16,31	78,11	60,08
2	1	1450	19,64	15,11	62,12	47,78
	2		19,66	15,12	53,18	40,91
3	1	1500	20,70	15,92	80,30	61,77
	2		21,80	16,77	79,00	60,77

Таблица 2 – Химические составы продуктов опытных плавок руды месторождения Бестюбе

№№		Тем-ра, ^{o}C	Продукты	Содержание, г/т, %							
опыта	тигля			Au	Ag	Cu	Fe	S	SiO_2	Al_2O_3	CaO
1	1	1400	Штейн	15,8	98,52	0,73	49,25	34,3	–	–	–
			Шлак	0,15	1,45	–	2,5	–	44,3	8,7	27,9
	2		Штейн	15,8	98,52	0,70	46,35	32,6	–	–	–
			Шлак	0,12	0,91	–	2,9	–	43,0	8,7	27,9
2	1	1450	Штейн	15,48	95,49	0,68	46,35	31,9	–	–	–
			Шлак	0,18	1,36	–	2,9	–	43,3	9,2	27,1
	2		Штейн	15,48	95,49	0,72	47,8	32,9	–	–	–
			Шлак	0,12	0,64	–	2,2	–	43,7	8,98	27,9
3	1	1500	Штейн	14,48	95,44	0,70	52,15	33,9	–	–	–
			Шлак	0,09	0,73	–	2,2	–	42,5	8,6	27,1
	2		Штейн	14,48	95,44	0,70	46,35	31,9	–	–	–
			Шлак	0,12	1,27	–	2,5	–	41,7	7,95	27,1

Данные таблицы 2 свидетельствуют о том, что при повышении температуры опытных тигельных плавок от 1400 до 1500 ^{0}C содержание золота и серебра в штейне уменьшается от 15,8 до 14,48 г/т и от 98,52 до 95,44 г/т, а содержание золота и серебра в шлаке изменяется от 0,13 до 0,1 г/т и от 1,18 до 1,00 г/т, соответственно. Содержание в шлаке основных шлакообразующих оксидов при повышении температуры опытных плавок от 1400 до 1500 ^{0}C изменяется незначительно, %: SiO_2 – от 43,6 до 42,1; CaO – от 27,9 до 27,1; Al_2O_3 – от 8,7 до 8,27.

Извлечение благородных металлов в штейны опытных тигельных плавок коренной руды золота месторождения Бестюбе, рассчитанное по разнице между содержаниями золота и серебра в шихте и шлаке, составило, %:

– при температуре плавки 1400 ^{o}C: золота 98,51-98,78; серебра 94,34-96,51;

– при температуре плавки 1450 ^{o}C: золота 98,51-99,19; серебра 95,87-98,32;

– при температуре плавки 1500 ^{o}C: золота 99,05-98,78; серебра 97,14-95,08.

Самые высокие показатели извлечения благородных металлов в штейн опытных плавок руды месторождения Бестюбе достигнуты при температуре 1450 ^{0}C и в связи с этим балансовые тигельные плавки коренной руды золота месторождения Бестюбе проводились именно при этой температуре.

Балансовая тигельная плавка проводилась с навеской шихты 1000 г, состоящей из 436,5 г руды месторождения Бестюбе (43,65%), 217,4 г пиритного концентрата (21,74%) и 346,2 г известняка (34,62%), в результате которой получено 50,0 г или 5% от веса шихты штейна, 625,0 г или 62,5% от веса шихты шлака.

Химическим анализом определен следующий состав продуктов плавки:

– штейна: Au – 19,04 г/т, Ag – 110,3 г/т, Cu – 0,77%, Fe – 50,7%, S – 33,2%;

– шлака: Au – 0,1 г/т; Ag – 0,67 г/т; Fe – 2,5%; SiO_2 – 42,0%; Al_2O_3 – 5,1%; CaO – 27,1%.

Извлечение благородных металлов в штейн балансовой тигельной плавки коренной руды золота месторождения Бестюбе, рассчитанное по методике, приведенной выше, составило, %: золота – 98,91, серебра – 97,33.

Для выявления основных физико-химических свойств шлаки и штейны балансовой тигельной плавки были подвергнуты рентгенофлюоресцентному, рентгенофазовому, минералогическому и электронно-зондовому анализам.

Рентгенофлюоресцентный анализ пробы шлака балансовой плавки руды месторождения Бестюбе показал, что наибольшие содержания в шлаке имеют, %: SiO_2 – 43,935; CaO – 30,184; Al_2O_3 – 13,062; Fe_2O_3 – 4,459; MgO – 3,532.

Рентгенофазовый анализ шлака балансовой плавки руды месторождения Бестюбе, показал, что проба аморфна.

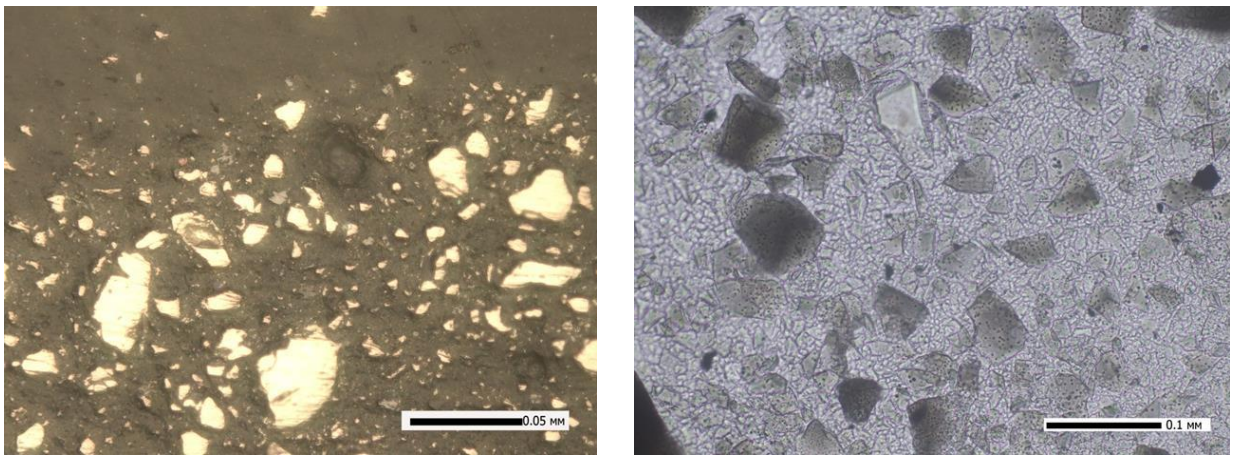
Минералогический анализ проб штейна и шлака балансовой плавки руды месторождения Бестюбе проводился в полированных искусственных шлифах (брикетах) в отраженном свете и в иммерсионных препаратах из сыпучего материала проб.

Основная составляющая пробы штейна балансовой плавки руды месторождения Бестюбе – пирротин (троилит) (рисунок 1 а). Он присутствует в виде обломков размером от тысячных долей до 0,07×0,05 мм. В отраженном свете по своим свойствам он отвечает природному минералу – розовато-бежевой окраски, сильной анизотропии и отсутствию внутренних эффектов. В виде незначительной примеси присутствует стекло с включениями глобулей сульфидов.

Проба шлака балансовой плавки руды месторождения Бестюбе представлена порошком темно-серого цвета, в иммерсионных средах стекло светло-серое с черными рудными включениями (рисунок 1 б). Показатель преломления около 1,600. Отмечены зерна металлического железа размером до 0,04-0,07 мм.

Проба шлака балансовой тигельной плавки руды месторождения Бестюбе подвергалась электронно-зондовому исследованию во вторичных электронах. Особое внимание было уделено изучению составляющих минеральных фаз шлаков с целью определения золотосодержащих минеральных фаз, с которыми связаны потери золота со шлаками.

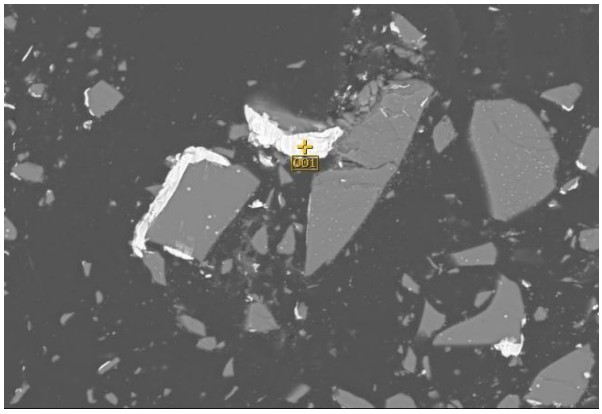
Состав стекла представлен на микрофотографиях, выполненных на электронно-зондовом анализаторе. В отраженном свете видно, что в стекле присутствуют многочисленные микровключения глобулей, состоящих из сульфида железа с золотом. Содержание золота в них до 5-7%. Отмечаются прерывистые каемки и сростки рудного материала со стеклом, состоящие из сплава полиметаллов – свинца, цинка и меди или только цинка и меди. Содержание золота в них от 0 до 0,55%. Материал штейновой сульфидной массы присутствует также в виде включений в стекле и в свободных зернах. Он также золотоносен (рисунок 2 а-в).



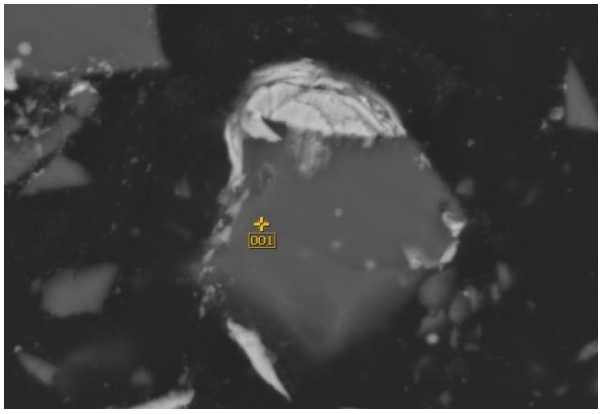
а б

а – штейн: в поле зрения зерна пирротина (троилита), полированный искусственный шлиф (брикет), отраженный свет; б – шлак: в поле зрения стекло, иммерсионный препарат, без анализатора.

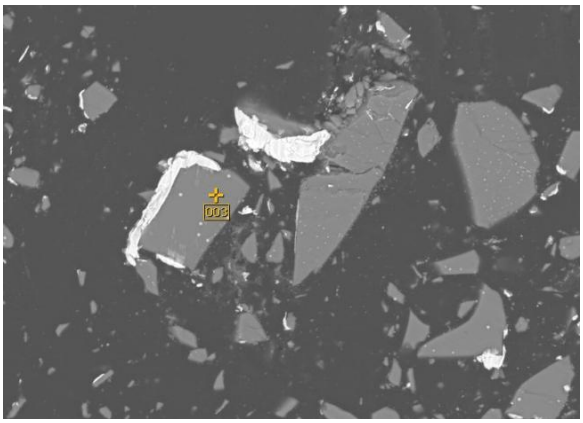
Рисунок 1 – Микрофотографии проб штейна и шлака балансовой тигельной плавки коренной руды золота месторождения Бестюбе



а – глобули сульфидного состава с каймой материала, состоящего из сплава цинка и меди, ×350



б – в глобулях штейнового состава содержание золота 4,78%, ×1500



в – стекло со сплавом меди и цинка, в стекле 0,27% золота, ×350.

Рисунок 2 – Проба шлака балансовой плавки руды месторождения Бестюбе

Таким образом, результаты проведенных анализов проб штейна и шлака балансовой тигельной плавки коренной руды золота месторождения Бестюбе показали, что условия

проведения экспериментов обеспечивают достаточно полное разделения шлака и штейна, а полученные экспериментальные данные по процессу прямой пирометаллургической переработки коренной руды золота месторождения Бестюбе могут быть использованы для их промышленной переработки.

Выводы. Показана возможность плавки коренной руды золота месторождения Бестюбе с добавкой пиритного концентрата в качестве сульфидизатора на штейны, концентрирующие золото. В опытах по плавке коренной руды золота месторождения Бестюбе получены штейны, содержащие, г/т: Au – 14,48-15,48, Ag – 95,44-98,52 и шлаки, содержащие, г/т: Au – 0,09-0,15, Ag – 0,64-1,45. Извлечение золота и серебра в штейны при прямой пирометаллургической переработке коренной руды золота месторождения Бестюбе составляет, %: Au – 98,51-99,19; Ag – 94,34-98,32.

Экономическая эффективность работы прямой плавки коренных руд золота, минуя их обогащение, достигается повышением сквозного извлечения золота на 10-20% по сравнению со стандартными технологиями, включающими обогащение и гидрометаллургическую переработку.

Полученные результаты могут быть использованы для подготовки технологического регламента проектирования промышленных электропечей для переработки коренных руд золота различных месторождений.

Литература

1 Беспаев Х.А., Глоба В.А., Абишев В.М., Гуляева Н.М. Месторождения золота Казахстана. Справочник. – Алматы: Информационно-аналитический центр геологии, экологии и природных ресурсов Республики Казахстан, 1966-1967. – 76 с.

2 Ин. пат. 25568 РК. Способ переработки золотомышьякового сырья / Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Квятковский С.А.; опубл. 15.02.2012, Бюл. №2.

3 Беспаев Х.А., Глоба В.А., Абишев В.М., Гуляева Н.М. Месторождения золота Казахстана. Справочник. – Алматы: Информационно-аналитический центр геологии, экологии и природных ресурсов Республики Казахстан, 1996-1997. – 166 с.

4 Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. – М.: Руда и Металлы, 2005. – 431с.

Сократительная пирометаллургическая селекция золото-мышьяк-кобальтовых концентратов месторождения Саяк-4

В статье приведены результаты детального исследования химического, фазового составов и термических превращений золото-мышьяк-кобальтовых концентратов, полученных при обогащении упорных коренных аналогичных руд золота месторождения Саяк-4. Основные экспериментальные данные получены при лабораторных исследованиях по плавке вышеуказанного концентрата с добавкой кальциевистых флюсов и коксика с получением металлизированных железистых штейновых расплавов и практически с полным переводом в них золота и основной части кобальта и меди. В условиях тигельных плавок шихты на основе исследуемого концентрата золота при температурах 1350-1400 ^{0}C показана возможность получения шлаков, содержащих 0,04-0,60 Co; 0,04-0,08 Cu; 0,25-0,60 г/т Au. Получение таких содержаний основных компонентов в продуктах плавок соответствует извлечению в штейны 90,84-97,28% золота, 75,64-96,07 кобальта и переводу 91,6-99,2% мышьяка в газовую фазу.

Введение. Исследуемый в данной работе золото-мышьяк-кобальтовый концентрат золота был получен гравитационно-флотационным обогащением упорных руд золота месторождения Саяк-4 в Центральном Казахстане. При такой схеме обогащения руд этого месторождения (6,9 г/т Au, 0,134% Co, 2,12% S) полученный на опытной обогатительной фабрике Балхашского горно-металлургического комбината (БГМК) в 2005 году концентрат представлял собой коллективный продукт, содержащий довольно большое количество мышьяка (14,97-17,65%). По этой причине в настоящее время как первичная руда месторождения Саяк-4, так и полученный из неё концентрат не перерабатываются. Отсюда вытекает задача данной работы: исследовать процессы прямой пирометаллургической переработки полученных концентратов с флюсами с получением коллекторных железистых штейнов, содержащих основное количество золота и других цветных металлов, а также с переводом практически всего мышьяка в газовую фазу.

Извлечение золота из таких штейнов на первом этапе можно обеспечить по существующей на БГМК схеме извлечения благородных металлов из основного медного сырья.

Исследования химического, фазового составов и термического поведения исходных золото-мышьяк-кобальтовых концентратов. Наиболее устойчивые данные по химическому составу исходных концентратов золота были получены в химико-аналитической лаборатории АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» в 2009 году, %: Fe – 13,79; Cu – 0,058; Zn – 0,44; Pb – 0,22; Co – 0,55; As – 16,20; S – 6,77; SiO_2 – 24,60; CaO – 12,90; Al_2O_3 – 3,06; Au – 50,0 г/т; Ag – 46,0 г/т.

Было выполнено детальное исследование образцов данного концентрата современными физическими методами анализа. Так, были изучены химический и фазовый составы, термическое поведение и минералогические составляющие концентрата. Были использованы методы атомно-эмиссионного полуколичественного, спектрального, термического, рентгенодифрактометрического анализов.

Рентгенодифрактометрический анализ был выполнен на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4 с $Cu_{K\alpha}$-излучением, β-фильтр. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием данных картотеки ASTM Powder diffraction file и дифрактограмм чистых от примесей минералов. На рисунке 1 представлена дифрактограмма исследуемого золото-мышьяк-кобальтсодержащего концентрата месторождения Саяк-4.

Выполненное с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter исследование проб концентрата определил комплекс термических эффектов, характеризующий поэтапность протекания основных процессов. Так, на кривой DTA проявились эндотермические эффекты с максимальным развитием при 670, 795, 830, 920 ^{0}C.

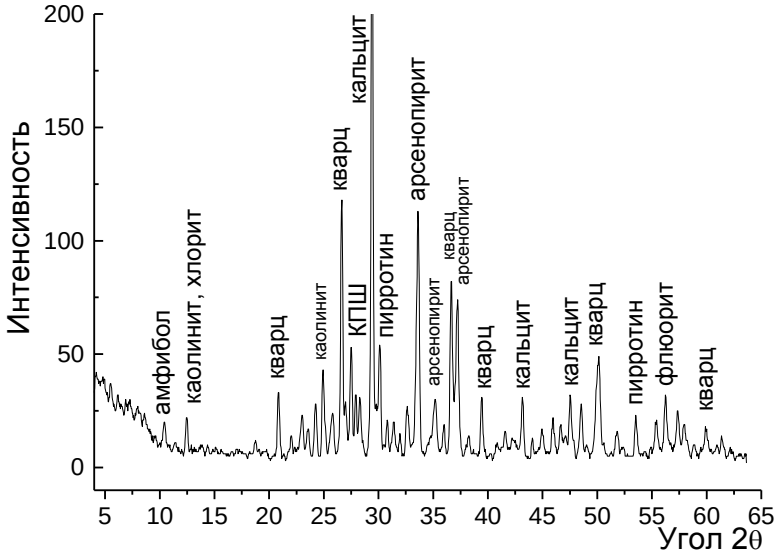


Рисунок 1 – Дифрактограмма концентрата Саяк 4

На кривой dTG дополнительно зафиксированы минимумы при 395 и 520 ^{0}C. Первый минимум может отражать дегидратацию небольшого количества гидроксидов железа. Второй, совместно с эндотермическим эффектом на DTA , имеющим экстремум при 670 ^{0}C, может быть проявлением разложения сульфида или сульфоарсенида железа. Эндотермический эффект с максимальным развитием при 830 ^{0}C, сопровождающийся интенсивным снижением массы, может отражать разложение карбоната кальция.

Процесс плавления пробы максимально интенсивен при 920 ^{0}C. Он происходит на фоне снижения массы навески и его сопровождает минимум на кривой dTG. Здесь может разрушаться решетка глаукодота [Fe,Co]AsS и происходить плавление новых структур. Возможно, здесь же идут процессы разложения фаз, образовавшихся в области температур 500-700 ^{0}C.

Средние пробы исследуемого концентрата Саяк-4 были исследованы методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8230 фирмы JEOL и на приборе JCXA733 с применением энергодисперсного спектрометра INCA ENERGY. Эти анализы показали на существенную неоднородность содержаний металлов, особенно благородных, в пробах порошка концентрата. В исследуемых пробах с размерами зерен минералов не более 100 мкм определено содержание минералов тяжелых металлов: пирита, арсенопирита и одиночные зерна редких минералов золота, серебра, вольфрама, висмута, теллура, кобальта, мышьяка. Эти данные получены на основании определения химического состава, кристаллохимических формул и электронно-микроскопических изображений зерен основных и сопутствующих минералов концентрата.

Методика исследований, результаты экспериментов и их обсуждение. Схема лабораторной установки для проведения опытных плавок шихты на основе золото-мышьяк-кобальтовых концентратов месторождения Саяк-4 в основном была аналогичной, описанной нами в работе с результатами плавки смеси гравитационных и флотационных концентратов Бакырчикского месторождения [1].

В качестве высокотемпературной печи для опытных плавок был использован малый контур высокочастотной индукционной печи ЛПЗ-67 опытной базы полупромышленных установок ТОО «Алтынай» (г. Алматы). Поскольку в данной работе не ставилась задача изучения распределения мышьяка по агрегатам пылегазоочистки, плавильная установка была расположена под зонтом с хорошей тягой. В этом случае суммарная степень отгонки мышьяка определялась по разности его содержания в исходной шихте и продуктах плавки – в шлаках и штейнах опытных плавок.

После проведенных предварительных опытных плавок по подбору оптимальных составов шихт, шлаков и штейнов, а также температуры экспериментов и времени отстаивания расплава, было проведено девять балансовых тигельных плавок шихт различного состава.

Порядок проведения опытных плавок был следующим. Масса навесок исследуемого концентрата во всех опытах составляла 500 г. В зависимости от заданного состава получаемых шлаков к этому количеству концентрата подшихтовывались сульфат кальция марки х.ч. (в пределах 3-15% от веса концентрата), коксик (1-10%) и в трех плавках (№7-9) совместно с $CaSO_4$ в шихту добавляли по 5% CaO.

В режиме плавки графитовый тигель с навеской шихты и закрытый графитовой крышкой с центральным отверстием диаметром 10 мм для выхода газообразных продуктов и возгонов помещался в контур индукционной печи. Температура внутри контура печи и навески поднималась до 1350-1400 °С, а затем в течение 10 минут она поддерживалась на заданном уровне. После отключения печи расплавленную массу из тигля выливали в предварительно нагретую и обмазанную известковой смесью изложницу, где расплав расслаивался на шлак и штейн.

Все опытные балансовые плавки сопровождались получением расплавов штейна и шлака.

В таблице 1 приведены фактический выход штейнов и шлаков, а в таблице 2 приведены данные химического анализа этих продуктов.

Таблица 1 – Выход штейнов и шлаков балансовых опытных плавок золото-мышьяк-кобальтсодержащих концентратов месторождения Саяк-4

Плавка	Количество шихты		Выход продуктов			
	г	%	штейн		шлак	
			г	% от веса шихты	г	% от веса шихты
1	610,0	100,0	45,0	7,83	320,0	55,65
2	575,0	100,0	80,0	14,55	350,0	63,64
3	535,0	100,0	70,0	13,21	255,0	48,11
4	550,0	100,0	60,0	12,00	295,0	59,00
5	575,0	100,0	70,0	13,33	300,0	57,14
6	565,0	100,0	52,0	10,10	370,0	71,84
7	590,0	100,0	50,0	8,70	310,0	53,91
8	575,0	100,0	95,0	16,81	270,0	47,79
9	565,0	100,0	85,0	15,18	320,0	57,14

Таблица 2 – Составы штейнов и шлаков опытных балансовых плавок золото-мышьяк-кобальтсодержащих концентратов месторождения Саяк-4 в зависимости от состава шихты

Плавка	Состав штейнов						Состав шлаков								
	%					г/т	%								г/т
	Fe	Cu	Co	As	S	Au	Fe	Cu	Co	As	S	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Au
1	67,71	0,24	2,02	1,50	10,92	330	2,57	0,04	0,21	0,06	0,54	43,48	28,8	5,90	0,37
2	63,9	0,23	2,66	0,66	15,57	390	–	0,07	0,60	0,12	7,3	30,12	21,0	6,63	–
3	64,22	0,67	2,40	2,07	11,25	330	9,5	0,08	0,20	0,03	0,54	39,96	26,6	5,65	0,6
4	73,37	–	2,94	–	18,38	360	8,16	–	0,18	–	2,5	37,08	22,1	6,12	–
5	76,59	–	3,22	3,24	2,56	200	5,47	–	0,07	0,12	2,83	36,24	27,1	6,12	0,25
6	76,06	–	3,44	–	2,47	240	–	–	0,23	–	5,83	34,12	23,3	7,14	0,60
7	60,14	0,25	2,50	2,48	28,79	900	5,8	–	0,11	0,12	1,78	37,60	32,7	6,12	–
8	71,07	–	2,44	1,71	9,32	300	2,78	–	0,04	0,12	2,21	40,48	32,1	6,12	0,25
9	64,38	–	2,45	2,04	12,04	200	1,9	–	0,04	0,12	1,51	42,68	32,9	7,14	0,50

Из этих данных видно, что основные научно-технологические задачи опытных плавок – получение обогащенных металлами штейнов, бедных по металлам шлаков и отгонка в газовую фазу основного количества мышьяка были достигнуты почти во всех опытных плавках. Так, прежде всего, достигнуты ожидаемые концентрации металлов в штейновых расплавах: золота – 300-390 г/т (кратность обогащения 6-7 раз); кобальта 2,02-3,44% (кратность обогащения 5-6 раз); меди 0,24-0,67% (кратность обогащения 5-10 раз).

Исходя из содержаний свинца и цинка в исходном концентрате (соответственно 0,22 и 0,44%) и с учетом заданных нами восстановительно-сульфидирующих условий опытных плавок можно ожидать, что эти металлы в основном перейдут в газовую фазу и будут концентрироваться в пылях и возгонах.

Таким образом, приведенные выше результаты подтверждают возможность проведения процесса сократительной пирометаллургической селекции шихты (СПС-процесс), составленной на основе концентрата месторождения Саяк-4.

Поскольку во всех плавках навеска концентрата составляла 500 г, то выход от шихты и изменение состава шлаков по шлакообразующим компонентам могли происходить лишь от количества добавляемого сульфата кальция.

Выход шлаковых расплавов от веса шихты в условиях опытных плавок находился в среднем в пределах 50-70%. Составы шлаков по содержанию шлакообразующих оксидов находятся в пределах, %: SiO_2 – 34,12-43,48; CaO – 22,09-32,95; Al_2O_3 – 5,65-7,14 при содержании в шлаках железа в пределах 1,19-9,5%. Эти составы шлаков по шлакообразующим оксидам кремния, кальция, алюминия и железа близки к доменным шлакам, в которых содержание CaO находится в пределах 40-41%, железа – около 0,40% [2]. Такие шлаки, как известно, после некоторой корректировки состава могут быть использованы в производстве портландцемента и других строительных материалов.

Однако в реальных условиях переработки концентратов типа Саяк-4, по-видимому, будет подбираться реальный флюсовый материал, содержащий кроме $CaSO_4$ и другие примеси, которые внесут определенные коррективы в составы промышленных шлаков.

В целом, в любом случае использования различных флюсов получение высококальциевых шлаков будет основой подбора их состава. Такой шлак обеспечит в нем низкое содержание цветных и благородных металлов. Содержание в шлаках опытных плавок мышьяка и металлов находилось в пределах: As – 0,03-0,12%; Co – 0,04-0,21%, Au – 0,25-0,60 г/т.

Однако, эти содержания металлов в шлаках получены в условиях разливки штейно-шлаковых расплавов в изложницы, когда сначала выливался шлак, а затем штейновый расплав проходил через слой шлака, и система расслаивалась при комнатной температуре. В этих условиях в шлаковых расплавах могли задержаться мелкие включения штейнов, что приводило к повышению содержания металлов в шлаках.

Выход штейновых расплавов от веса шихты был в пределах 12-16% и по данным таблицы 2 содержание основных составляющих находилось в пределах, %: Fe – 60,14-76,59; S – 6,31-12,04; Co – 2,02-3,44; As – 1,50-2,48; Au – 200-390 г/т (за исключением плавки №7, где C_{Au} – 900 г/т, что, по-видимому, связано с ошибкой анализа).

При обработке данных опытных балансовых плавок и определении распределения золота, кобальта и мышьяка учитывались отмеченные выше условия разделения и отстаивания штейно-шлаковых расплавов в изложницах при комнатной температуре. В этих условиях наиболее устойчивые анализы по компонентам были получены при химических анализах шлаковых расплавов. Анализ составов штейнов особенно по благородным металлам был затруднен из-за высоких содержаний в них железа и недостаточных количеств навесок штейна. Этим объясняются некоторые неувязки при распределении золота и других металлов в условиях отдельных опытных плавок. В этих условиях наиболее надежные данные могут быть получены по разности количеств золота в шихте и шлаках, т.е. $Au_{штейн}=Au_{шихты} – Au_{шлака}$. Найденное по такой разности извлечение

золота в штейны во всех опытных плавках находились в пределах 93,60-97,28%.

С целью определения содержания металлов в расплавленных продуктах в условиях воздушного отстаивания штейно-шлакового расплава в графитовом тигле после его извлечения из контура плавильной печи была проведена опытная плавка с использованием шихты наиболее оптимального состава: концентрат – 500 г, $CaSO_4$ – 50 г, CaO – 25 г. В таблице 3 приведено содержание металлов и мышьяка в продуктах опытной плавки.

Таблица 3 – Содержание металлов и мышьяка в продуктах опытной плавки с отстаиванием расплава в графитовом тигле

Продукт	Содержание, %				
	Au	Fe	Co	As	Cu
Шлак	следы	1,23	0,058	0,06	следы
Штейн	0,02	79,29	2,6	2,7	0,60

Из данных таблицы 3 видно, что в условиях медленного отстаивания штейно-шлаковых расплавов в графитовом тигле были получены очень низкие содержания металлов в шлаке. Так, следы золота и меди в шлаке и низкие содержания в нем мышьяка и кобальта (0,05-0,06%) свидетельствуют о высоких извлечениях этих элментов в штейновый расплав. При этом извлечение золота в штейн по его анализам составляет 95,2%, а по составу шлака фактически все золото переходит в штейн.

С учетом вышеописанных условий опытных плавок и определения химических составов продуктов плавок, в таблице 4 приведены данные по извлечению золота и кобальта в штейн. При этом извлечение золота и кобальта в штейны приведено по разности $Me_{шихты}–Me_{шлака}$. Эти данные свидетельствуют о высоких степенях перехода металлов в штейновые расплавы.

Таблица 4 – Извлечение золота и кобальта в штейны опытных плавок концентрата Саяк-4

Плавка	Извлечение в штейн, %	
	золота	кобальта
1	95,28	80,73
3	93,88	92,36
5	97,00	69,09
6	90,84	87,64
8	97,28	96,07
9	93,60	95,27

Принципиальным вопросом многих разрабатываемых технологий переработки высокомышьяковых концентратов, в нашем случае Саяк-4, является распределение мышьяка по продуктам плавки и степень его отгонки [3-6]. Дело в том, что концентраты Саяк-4 имеют очень высокие содержания мышьяка (15-20%). Поэтому фактически впервые изучается поведение мышьяка в условиях высокотемпературной плавки такого концентрата с добавкой восстановителя и сульфидизатора. Распределение мышьяка по продуктам опытных плавок приведено в таблице 5, из которой видно, что экспериментально полученные данные по содержанию мышьяка в шлаке в пределах 0,08-0,38 г свидетельствуют о практически полной отгонке этого элемента в газовую фазу. Такой вывод подтверждается также данными по содержанию мышьяка в шлаке опытных плавок (0,1-0,8%, таблица 2).

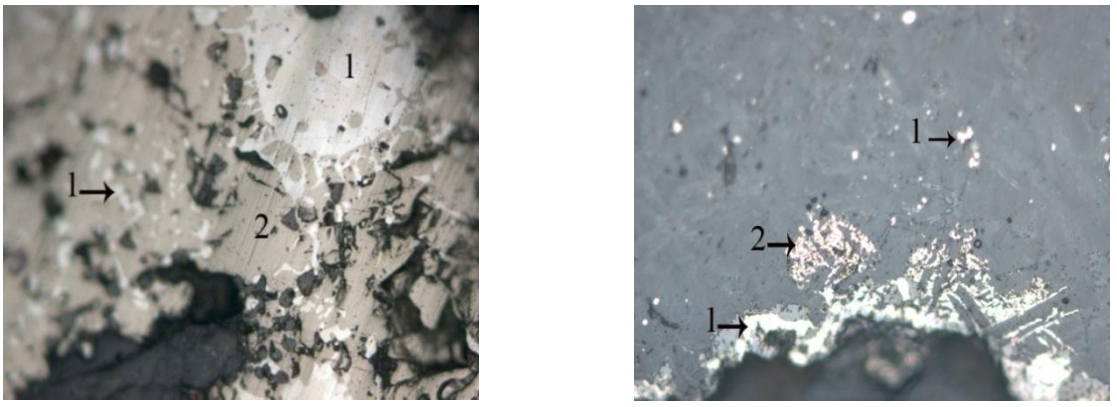
На основании этих данных можно уверенно делать вывод об обеспечении перевода в газовую фазу почти всего количества мышьяка из печи.

Таблица 5 – Распределение мышьяка по продуктам плавки и степень его возгонки в условиях балансовых тигельных плавок

Плавка	Масса мышьяка, г				Степень отгонки мышьяка по разности, %
	концентрат	штейн	шлак	газовая фаза	
1	81,0	0,675	0,19	80,14	98,94
2	81,0	0,52	0,11	80,37	99,20
3	81,0	1,45	0,08	79,47	98,11
4	81,0	4,77	2,04	74,20	91,60
5	81,0	2,67	0,36	77,97	96,26
6	81,0	3,24	1,89	75,87	93,67
7	81,0	1,24	0,37	79,39	98,01
8	81,0	1,62	0,32	79,06	97,60
9	81,0	1,73	0,38	78,89	97,40

Таким образом, полученные экспериментальные данные опытных плавок подтвердили высокую эффективность новой технологии сократительной пирометаллургической селекции шихты на основе золото-мышьяк-кобальтовых концентратов месторождения Саяк-4 [7]. При этом достигается почти полная отгонка мышьяка в газовую фазу, получение оптимальных по составу высококальциевых шлаков и концентрация около 95% золота и 90% кобальта в штейновых расплавах.

Исследование минералогического состава шлаков и штейнов опытных плавок концентрата Саяк-4 проведено в проходящем свете под микроскопом МИН-8 при увеличении 320× и в отраженном свете под микроскопом фирмы Leica при увеличении 300×. Так, в пробах шлаков (рисунок 2) в проходящем свете были определены следующие фазы: основной составляющей данной пробы является параволластонит $CaSiO_3$ – анизотропный, бесцветный, крупнокристаллический (оптические константы: 2V(+) угол очень мал ~ О°, показатели преломления – N_P~1,614, N_G~1,654); ольдгамит CaS – бесцветный, изотропный с N~2,1, в полированном шлифе ярко выраженные крупнокристаллические зерна; фаза черного цвета, не прозрачная, отнесена к органике.



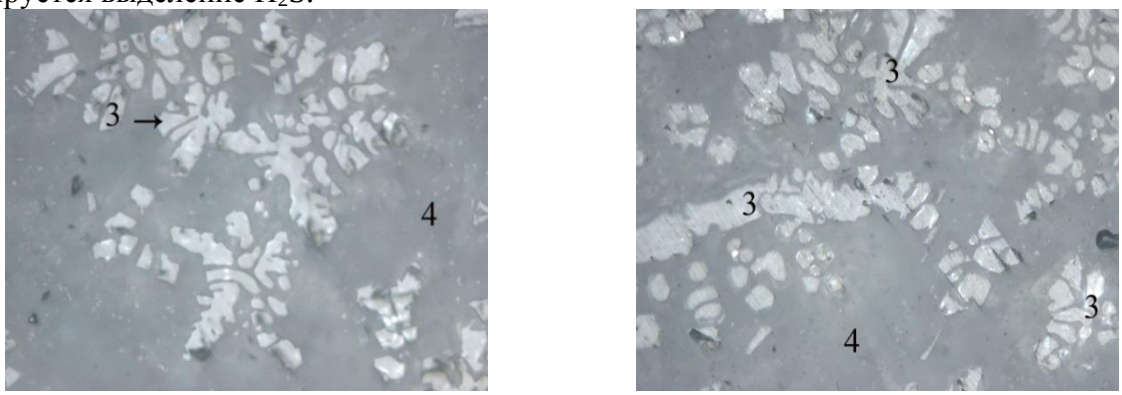
1 – металлическое железо, 2 – троилит.

Рисунок 2 – Микрофотографии пробы шлака 8 (свет проходящий, увеличение 320×)

В отраженном свете в полированном шлифе определено металлическое железо Fe в незначительном количестве (рисунок 3).

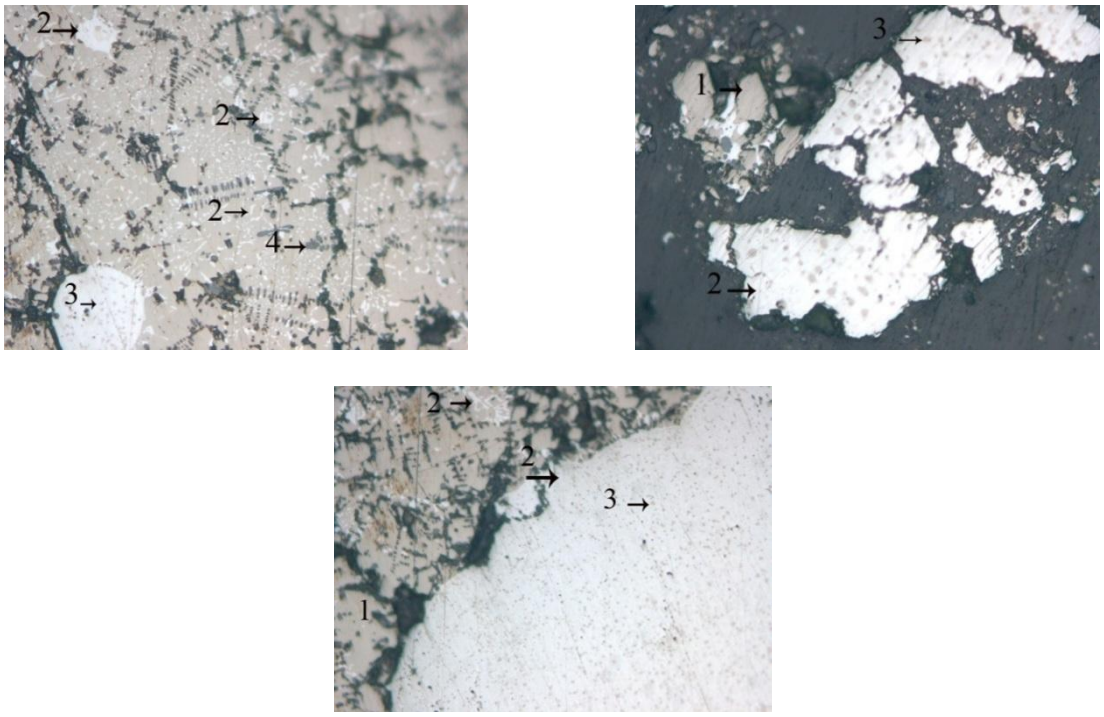
Результаты минералогического исследования одной пробы штейна (№2) представлены следующими данными (рисунок 4).

Основная составляющая пробы – троилит FeS – в полированном шлифе в отраженном свете фаза буровато-кремового цвета, анизотропный. При травлении HCl (1:1) фиксируется выделение H_2S.



3 – ольгдамит, 4 – параволластонит.

Рисунок 3 – Микрофотография пробы шлака 8 (свет отраженный, увеличение 300×)



1 – троилит; 2 – сплав железа и кобальта; 3 – домейкит; 4 – вюстит.

Рисунок 4 – Микрофотография пробы штейна №2, 300×

Металлическая фаза предположительно представлена сплавом Fe и Co, в полированном шлифе в отраженном свете – фаза белого цвета с высокой отражательной способностью, в пробе представлена в виде мелких и очень крупных корольков.

Предположительно соединение домейкит Cu_3As, в полированном шлифе в отраженном свете фаза розовато-кремового цвета, в пробе представлена в виде очень мелких включений в металлической фазе, количество незначительное.

Вюстит FeO в полированном шлифе в отраженном свете фаза серого цвета, зерна мелкие округлой формы.

Выводы. На основании результатов экспериментального изучения процессов сократительной пирометаллургической селекции упорных к вскрытию золото-мышьяк-кобальтовых концентратов месторождения Саяк-4 показана высокая технологическая

эффективность предлагаемого СПС-процесса [7]. При этом извлекается в штейны 90,84-97,28% золота, 75,64-96,07 кобальта и переводится 91,6-99,2% мышьяка в газовую фазу в виде возгонов, которые подлежат утилизации.

Полученные золотосодержащие железистые металлизированные штейны могут быть направлены на передел конвертирования медных штейнов на медеплавильном заводе, например Балхашском, для совместной переработки и извлечения из них благородных и цветных металлов по существующей на медеплавильном заводе схеме.

Литература

1 Омарова Н.С., Кожахметов С.М., Омарова А.С. Использование сульфата кальция при электроплавке углистых золотомышьяковых концентратов // Цветные металлы. – 2008. – №9. – С. 31-33.

2 Атлас шлаков. Справочник. – М.: Металлургиздат, 1985. – С. 96.

3 Захаров Б.А., Меретуков М.А. Золото: упорные руды. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2013. – 452 с.

4 Храпунов В.Е., Исакова Р.А. Переработка упорных золото-мышьяковистых концентратов с применением вакуума. – Алматы: НИЦ «Ғылым», 2002. – 252 с.

5 Жумабекова Н.Н. Разработка вакуумтермической технологии выделения мышьяка из особоупорных кобальт-золотосодержащих концентратов: автореф. ... канд. техн. наук. – Алматы, 2008. – 99 с.

6 Пат. 8308 РК. Способ переработки золотомышьяковых концентратов / Козьмин Ю.А., Серба Н.Г., Ван А.Г. и др.; опубл. 1999, Бюл. №12.

7 Ин. пат. 26083 РК. Способ переработки золото-мышьяковых концентратов, содержащих кобальт / Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Квятковский С.А., Омарова Н.С.; опубл. 15.09.2012, Бюл. №9.

Прямая пирометаллургическая переработка коренных руд золота ТОО «Терискей»

В статье приведены результаты лабораторных тигельных плавок смеси упорных коренных руд золота месторождений Шован, Жолбарысты и Келиншектау Горно-рудной компании ТОО «Терискей». С использованием аналитических и высокотемпературных установок исследованы химические, фазовые составы и термическое поведение основных компонентов указанных выше руд при их нагреве до 1400 ^{0}C. Основное содержание статьи посвящено описанию и обсуждению результатов лабораторных исследований процесса сократительной пирометаллургической селекции (СПС-процесс) [1] упорных руд золота с изучением влияния температуры, расхода шлакообразующего флюса – оксида кальция марки «х/ч» и сульфидизатора в виде пиритного концентрата.

При всех оптимальных технологических параметрах СПС-процесса показано устойчивое получение продуктов тигельных балансовых плавок следующего состава, %: штейнов: 51,87 Fe, 36,55-37,98 S, 26,8-27,4 г/т Au и 616,0-629,0 г/т Ag; шлаков: 46,82-48,28 SiO_2, 29,84-30,11 CaO, 5,12-5,52 MgO, 7,50-9,28 Al_2O_3, 0,6-0,8 г/т Au, 5,1-7,4 г/т Ag.

Введение. Одними из основных месторождений золота в Южно-Казахстанском регионе Республики Казахстан являются известные упорные коренные руды Шован, Жолбарысты, Келиншектау, Верхне- и Нижне-Кумистинское, составляющие Каратаускую группу золотоносного района. Эти коренные руды золота в настоящее время из-за отсутствия эффективных технологий не перерабатываются. Исходя из этого, в данной статье приведены результаты систематических лабораторных исследований СПС-процесса с использованием трехкомпонентной шихты из коренных руд золота месторождений Шован, Жолбарысты и Келиншектау.

Поэтому основной задачей исследований по изучению процесса плавки вышеназванных руд явились определение и обоснование оптимальных составов штейно-шлаковых расплавов, обеспечивающих хорошее разделение расплавленных продуктов и максимальное извлечение золота и серебра в штейновые расплавы. При этом было экспериментально определено влияние температуры, расходов шлако- и штейнообразующих флюсов и времени отстоя расплава на основные показатели СПС-процесса.

Характеристика исходных материалов и методика исследований. При подготовке и проведении опытных плавок смеси упорных коренных руд месторождений Шован, Жолбарысты и Келиншектау в соотношении 1:1:1, особое значение было уделено к составу этих руд по золоту и серебру.

Из этих материалов после тщательного перемешивания и неоднократного квартования были отобраны средние пробы руд, которые были в 2012 году проанализированы в ХАЛ АО «ЦНЗМО». В таблице 1 приведены эти составы.

Таблица 1 – Химический состав средних проб коренных проб золота ТОО «Терискей», отобранных в 2012 году

Наименование руды	Химический состав									
	г/т		%							
	Au	Ag	SiO_2	Cao	Mgo	Al_2O_3	Feo	$Fe_{сул.}$	Cu	S
Шован	7,4	330	33,9	11,8	7,7	4,9	13,89	-	0,29	1,5
Жолбарысты	6,9	71,7	58,8	0,54	1,18	4,6	-	13,7	0,24	13,1
Келиншектау	4,8	211	24,6	5,47	4,30	<0,1	-	23,8	0,72	25,6

Эти же пробы исследуемых упорных коренных руд золота были изучены физическими методами анализа. Так, были выполнены спектральные, рентгенофазовые, минералогические и термические анализы этих руд.

Полуколичественный рентгенофазовый анализ коренной руды золота месторождения Шован показал наличие и ориентировочное количество следующих минералов, %: кварца SiO_2 – 30; арсенопирита 8[FeAsS] – 2; полевого шпата $NaAlSi_3O_8$ – 2; доломита $[CaMg(CO_3)_2]$ – 60; кальцита $CaCO_3$ – 4; гётита αFeO(OH) – 2; возможная примесь слюды $2[K_2Al_4(Si_6Al_2O_{20})(OH,F)_4]$.

На рисунке 1 представлена рентгенограмма коренной руды месторождения Жолбарысты, а в таблице 2 – данные рентгенофазового исследования руды месторождения Келиншектау.

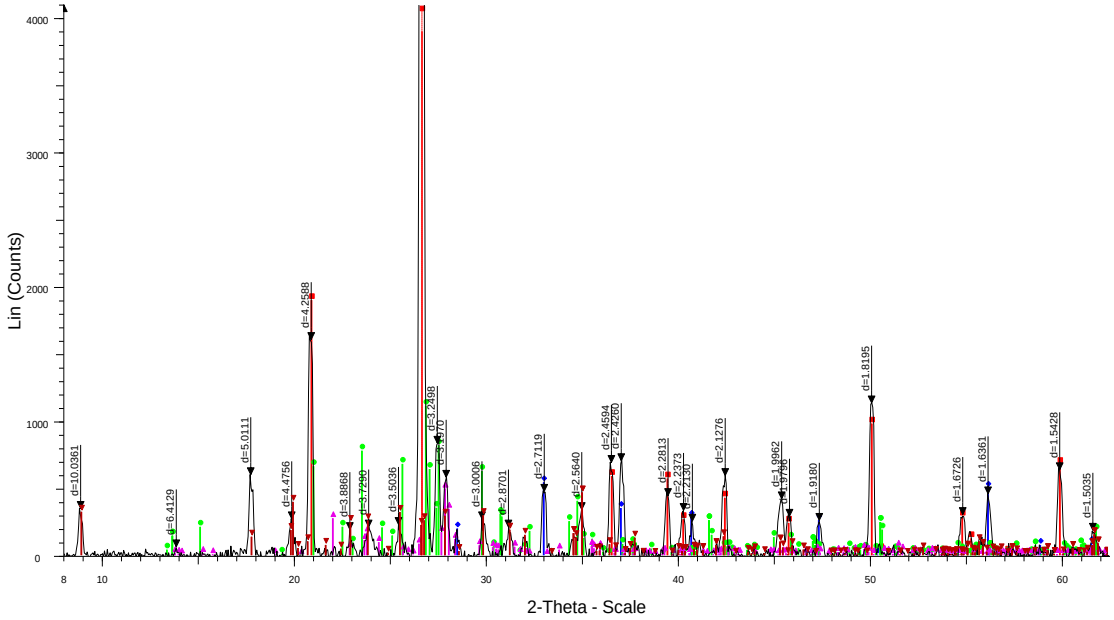


Рисунок 1 – Рентгенограмма пробы руды Жолбарысты

Таблица 2 – Фазовый состав руды месторождения Келиншектау

Предприятие-исполнитель	Содержание фаз, %						
	кварц	доломит	пирит	теннантит	слюда	гипс	дигенит
АО «ЦНЗМО»	35,0	32,9	25,6	6,5	–	–	–
	36,0	34,1	17,5	–	3,2	9,2	–
ИГН	25,0	35,0	35,0	возможная примесь	4,0	–	возможная примесь

Рисунок 2 – Печь высокотемпературная HTC 08/16 Nabertherm

Был выполнен термический анализ всех трех упорных руд золота. Показано, что: руда Шован является довольно тугоплавкой, расплавление отдельных ее компонентов на кривой dDTA протекает в интервале 1215-1461 ^{0}C; руда Жолбарысты плавится при 1158 ^{0}C; руда месторождения Келиншектау оказалась тугоплавкой с температурой полного плавления в интервале 1425-1480 ^{0}C.

Экспериментальные плавки вышеперечисленных коренных руд ТОО «Терискей» проводились с использованием высокотемпературной камерной печи HTC 08/16 Nabertherm GmbH (Германия), имеющей схему программного регулирования температуры в камере печи (рисунок 2).

На первом этапе исследований было изучение влияния CaO на составы шлаков. Исходя из химических и фазовых

составов руд золота месторождений ТОО «Терискей», основным флюсующим материалом был выбран оксид кальция марки х.ч. Опытные плавки смесей руд с подшихтовкой различного количества оксида кальция (15-25% от веса смеси руд) проводились в основном в алундовых тиглях в интервале температур 1400-1500 ^{o}C, в некоторых опытах были использованы тигли из оксида циркония. Основной целью данной серии опытов было определение оптимального состава шлаков.

Прежде всего, были рассчитаны ожидаемые составы шлаковых расплавов с различным количеством добавок основного флюса – оксида кальция (таблица 3) и определены расчетные выходы, составы штейнов, а также по литературным данным [1] приведены ожидаемые величины вязкости расчетных шлаков в зависимости от степени основности и температуры.

Таблица 3 – Расчетные содержания шлакообразующих компонентов смеси трех руд золота в зависимости от количества добавляемого оксида кальция

Добавлено CaO к шихте		Содержание компонентов в шлаке, %						Вязкость шлака, Па·с*		
г	%	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	FeO	CaO/SiO_2	1400^{o}C	1450^{o}C	1500^{o}C
0	0	68,28	10,36	7,67	5,58	8,08	0,15	тверд.	тверд.	тверд.
45	15	54,10	28,96	6,07	4,42	6,40	0,53	3,0	2,0	1,50
60	20	50,80	33,70	5,11	4,15	6,01	0,66	1,5	1,0	0,50
75	25	47,50	37,60	5,34	3,88	5,62	0,79	1,0	0,6	0,45
*При рассмотрении вязкости, представленной в работе [9] не учтено присутствие в шлаках FeO, что будет снижать их вязкость.										

Из этих расчетных данных видно, что для удовлетворительной работы электропечи и хорошего разделения расплава на штейн и шлак, наиболее оптимальные содержания оксида кальция лежат в пределах 20-25% CaO.

В таблице 4 приведены условия проведения экспериментов этой серии и химические составы шлаков и штейнов, полученных в интервале температур 1400-1500 ^{0}C.

Как видно из таблицы 4, хорошее разделение расплава на шлак и штейн имело место в условиях тигельных плавок трехкомпонентной шихты при 1500 ^{0}C с добавкой 15-20% оксида кальция, проведенных в тиглях из оксида циркония. Здесь были получены более богатые по благородным металлам штейны, содержащие 32,0-38,8 г/т золота и 708,8-749,4 г/т серебра.

Во второй серии опытных плавок трехкомпонентной шихты ставилась задача изучить процесс штейнообразования.

Опытные плавки той же трехкомпонентной шихты проводились при температурах 1400-1500 ^{o}C и постоянном содержании $CaCO_3$ (40% от смеси концентратов). Количество добавки пиритсодержащей коренной руды золота Келиншектау, используемой в качестве штейнообразующего компонента, изменялось в пределах 0-23,8%.

В таблицах 5, 6 приведены условия проведения экспериментов и химические составы штейнов и шлаков тигельных плавок, полученные при 1400-1500 ^{o}C, из которых следует, что с ростом выходов штейна за счет увеличения доли сульфидной руды Келиншектау в шихте содержание золота и серебра в них снижается почти пропорционально:

– при 1400 ^{o}C: 37,4-21,6 г/т золота и 666,6-544,6 г/т серебра;

– при 1500 ^{o}C: 37,4-24,3 г/т золота и 1135,0-646,4 г/т серебра.

При этом общее количество благородных металлов в штейнах остается практически постоянным, так как снижение их содержания происходит лишь за счет разбавления штейновых расплавов по этим металлам. Хотя для нормальной работы плавильного агрегата, в нашем случае электропечи, с обеспечением технологически приемлемых

Таблица 4 – Условия опытных плавок, выходы и составы продуктов, полученных при предварительных плавках шихты, состоящей из коренных руд месторождений Шован, Жолбарысты и Келиншектау в равных соотношениях и оксида кальция

Температура опыта, °С	CaO, % от конц.	Выходы продуктов, г,%				Составы продуктов опытных плавок											
		штейн		шлак		штейн, %					шлак, %						
		г	%	г	%	Cu	Fe	S	Au, г/т	Ag, г/т	As	Fe	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3
1400	15	19,46	11,28	80,54	46,58	2,5	53,3	36,95	26,2	669,2	0,05	5,3	53,3	20,5	4,9	4,0
	20	36,28	20,15	80,49	44,71	2,6	51,9	36,4	23,6	588,8	0,048	4,7	46,7	26,7	4,9	3,9
	25	31,25	16,66	123,75	66,0	2,2	52,6	37,1	26,8	627,4	0,074	8,3	41,9	26,7	4,9	4,1
1450	15	–	–	–	–	2,35	53,0	36,7	25,6	610,8	–	–	–	–	–	–
	20	–	–	–	–	2,35	54,5	35,25	23,6	568,0	–	–	–	–	–	–
	25	39,96	21,31	120,04	64,02	2,2	50,4	36,35	24,7	595,1	0,048	6,8	43,4	24,6	4,9	6,2
1500	15 (руда 75 г)	22,55	26,14	62,45	72,40	2,1	57,6	36,2	32,0	708,8	0,022	2,2	52,4	19,98	6,1	4,30
	20 (руда 75 г)	19,63	21,81	50,37	55,96	2.1	57,6	36,2	38,8	749,4	0,034	2,9	46,4	24,90	5,9	4,95

5 – Составы шихт и выходы продуктов плавки при изучении влияния добавки сульфидирующей руды Келиншектау на выход штейна при 1500 °С

Наименование материала	Количество в шихте		Выход продуктов			
			штейн		шлак	
	г	%	г	%	г	%
Шихта №1						
Р.Шован Р.Жолбарысты Р.Келиншектау $CaCO_3$	50 50 0 40	35,71 35,71 0 28,58	13,835	9,98	90,78	64,84
Шихта №2						
Р.Шован Р.Жолбарысты Р.Келиншектау $CaCO_3$	50 50 12,5 45	31,74 31,74 7,93 28,58	19,970	12,67	99,355	63,08
Шихта №3						
Р.Шован Р.Жолбарысты Р.Келиншектау $CaCO_3$	50 50 25 50	28,57 28,57 14,28 28,57	27,200	15,54	103,83	59,33
Шихта №4						
Р.Шован Р.Жолбарысты Р.Келиншектау $CaCO_3$	50 50 37,5 55	25,97 25,97 19,48 28,58	32,92	17,10	107,61	55,90
Шихта №5						
Р.Шован Р.Жолбарысты Р.Келиншектау $CaCO_3$	50 50 50 60	23,80 23,80 23,80 28,58	37,810	18,00	118,54	56,44

Таблица 6 – Влияние добавок сульфидирующей руды Келиншектау на состав продуктов опытных плавок при 1400-1500 °С

Шихта	Составы продуктов опытных плавок, %													
	штейн, %					шлак, %								
	Au, г/т	Ag, г/т	Fe	Cu	S	Au, г/т	Ag, г/т	As	Fe	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	CaO/ SiO_2
Температура 1400 ^0C														
1	37,4	666,6	44,7	1,76	27,95	1,04	16,8	0,06	4,7	49,2	29,3	3,7	4,8	0,59
2	32,6	702,2	51,9	1,91	31,85	0,82	11,0	0,05	3,6	49,9	30,1	4,7	4,8	0,60
3	31,6	730,0	48,9	1,91	35,0	0,90	17,2	0,05	3,6	48,9	30,7	4,5	4,8	0,61
4	25,6	658,0	56,2	2,06	37,2	1,06	22,5	–	4,3	47,5	31,2	4,7	2,5	0,65
5	21,6	544,6	44,7	1,47	28,85	0,94	14,4	0,05	2,9	49,6	31,8	4,3	4,6	0,64
Температура 1500 ^0C														
1	37,4	1135	61,9	2,21	35,55	1,0	9,8	0,055	4,3	48,6	27,9	4,0	7,5	0,57
2	32,6	701,2	51,9	1,91	31,85	0,82	11,0	0,05	3,6	48,9	30,1	4,7	4,8	0,61
3	30,5	737,0	54,7	2,06	35,7	0,7	4,4	0,05	2,5	46,3	30,9	4,3	7,25	0,66
4	29,7	704	54,7	2,21	35,1	1,0	19,3	–	4,3	47,5	31,2	4,7	2,5	0,65
5	24,3	646,4	53,3	1,19	36,25	0,9	9,4	0,05	3,6	48,3	31,8	4,7	7,1	0,65

выходов расплавленных продуктов будет установлен оптимальный выход штейнов. В данной работе экспериментально показана возможность регулирования в них содержания золота и серебра.

Содержания благородных металлов в шлаках данной серии опытов, г/т: 0,82-1,04 золота и 11,0-22,5 серебра определены химическим способом с использованием атомно-абсорбционного метода, дающего, как правило, завышенные данные. Об этом свидетельствуют результаты пробирного анализа подобных шлаков, содержащих, г/т: 0,1-0,2 золота и 0,7-1,5 серебра, полученных в условиях лабораторных и полупромышленных плавок той же трехкомпонентной шихты в заводских условиях ТОО «Терискей».

Продукты тигельных плавок данной серии экспериментов исследовались также физическими методами анализа. Так были выполнены рентгенофазовые, минералогические и термические анализы штейнов.

Рентгенофазовым анализом показано, что основным компонентом штейнов является сульфид железа $Fe_{0,96}S$ в количестве 91,0-100,0%, в отдельных штейнах обнаружен сульфид кальция CaS (ольдгамит) с содержанием до 7,2%.

Эти данные были подтверждены данными минералогических анализов с использованием микроскопа МИН-8 при увеличении ×300. На микроскопе OLIMPUS при увеличении ×400 были выполнены петрографические исследования составов штейнов. Было показано содержание в штейнах FeS (основная составляющая), халькозина Cu_2S в незначительных количествах, ольгдамита CaS (определяется в проходящем свете).

В ходе предварительных тигельных плавок трехкомпонентной шихты всех пяти составов детально изучались выхода и составы шлаковых расплавов, определяющих во многом успешное промышленное освоение процесса электроплавки коренных руд на штейн.

Прежде всего, необходимо отметить стабильные химические составы шлаков очень близких к расчетным, всех опытных плавок пяти шихт в пределах, %:

– при 1400 ^oC: 47,5-49,6 SiO_2; 29,3-31,8 CaO; 3,7-4,7 MgO; 4,6-4,8 Al_2O_3;

– при 1500 ^oC: 47,5-48,9 SiO_2; 30,1-30,9 CaO; 4,0-4,7 MgO; 4,8-7,5 Al_2O_3.

В связи с низким содержанием FeO в этих шлаках считаем возможным использование понятия их основности (CaO/SiO_2), которая для всех шлаков, полученных при 1400 и1500 ^oC, находилась в пределах 0,57-0,66. При этих показателях основности шлаков определенные по номограммам зависимости основных свойств шлаковых расплавов системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ [2] от основности шлаков найдены следующие величины для наших шлаков, полученные при 1500 ^0C: температура плавления 1370-1390 ^0C, вязкость 0,75-0,60 Па·с и электропроводность 1,5-1,2 1/(Ом·м).

На заключительном этапе исследований на оптимальных условиях были проведены балансовые плавки трехкомпонентной шихты путем проведения трех параллельных тигельных плавок в одинаковых условиях и при температуре 1500 ^oC. При этом химические анализы продуктов трех плавок проводились по отдельности и отдельно был определен химический состав смесей трех штейнов и трех шлаков. Содержания золота и серебра в этих продуктах определялись с использованием атомно-абсорбционного метода. Эти данные приведены в таблице 7. Из них видно, что по извлечению серебра в штейны и шлаки получены довольно устойчивые данные. Так, в штейны переходит 80,45-82,77% серебра, а в шлаках большинства опытов содержится 1,79-2,68% серебра. Эти данные хорошо коррелируются с показателями по извлечению серебра в условиях многих пирометаллургических процессов в цветной металлургии.

Поскольку концентрирование золота в штейновых расплавах аналогична поведению этого металла при пробирном анализе с извлечением его в металлический свинец, надо полагать, что в условиях наших тигельных плавок при 1500 ^oC обеспечивается почти полный перевод металла в сульфидный расплав.

Выводы. Приведенные выше результаты прямой пирометаллургической плавки трехкомпонентной шихты из упорных коренных руд месторождений Шован, Жолбарысты

Таблица 7 – Химический состав и выходы продуктов балансовых плавок трехкомпонентной шихты из коренных руд золота месторождений Шован, Жолбарысты, Келеншектау с добавкой 40% $CaCO_3$ и при температуре 1500 ^{0}C

Опытные плавки	Выход продуктов				Составы продуктов опытных плавок											
	штейн		шлак		штейн, %					шлак,%						
	г	%	г	%	Au, г/т	Ag, г/т	Fe	Cu	S	Au, г/т	Ag, г/т	Fe	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3
1	39,70	18,90	116,96	55,69	26,8	616,0	51,87	1,76	36,55	0,8	7,3	2,16	46,94	29,84	5,32	7,50
2	40,33	19,20	108,79	51,80	27,0	629,0	51,87	1,76	37,13	0,6	5,1	1,80	48,28	30,11	5,12	9,28
3	40,02	19,05	105,79	50,37	26,8	616,0	51,87	1,98	37,98	0,7	7,8	2,52	46,82	29,57	5,32	9,03
Суммарная плавка	120,06	19,05	331,54	52,62	27,4	616,0	51,87	1,76	37,92	0,6	7,4	2,52	47,34	29,29	5,52	8,77

и Келиншектау, минуя их обогащение, показал высокую эффективность СПС-процесса [1]. Экспериментально установлены оптимальные составы штейнов и шлаков. При этом по данным балансовых плавок исследуемой шихты при 1500 ^{0}С и с добавкой к смеси руд 40% $CaCO_3$ показана возможность получения штейнов, содержащих 26,8-27,4 г/т золота и 616,0-629,0 г/т серебра, и шлаков, содержащий 0,6-0,8 г/т золота и 5,1-7,8 г/т серебра.

Полученные данные по формированию и определению основных свойств штейновых и шлаковых расплавов при тигельных плавках вышеназванной трехкомпонентой шихты в лабораторных условиях, будут использованы при предстоящих опытно-заводских испытаниях и внедрения СПС-процесса прямой электроплавки коренных руд золота этого предприятия. Также они могут быть полезными при проведении лабораторных и опытных работ применительно к другим типам упорных коренных руд, концентратов золота и решении проблем в золотодобывающей отрасли [3, 4].

Литература

1 Ин. пат. 25568 РК. Способ переработки золотомышьякового сырья / Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Квятковский С.А.; опубл. 15.03.2012, Бюл. №3.

2 Процесс Ромелт /Под ред. В.А. Роменца. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2005. – С. 97-98.

3 Захаров В.А., Меретуков М.А. Золото: упорные руды. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2013 . – 452 с.

4 Гигантские месторождения золота Центральной Азии. Укрепление золоторудного потенциала Казахастана // Материалы Международного симпозиума. – Алматы, 2014. – 200 с.

НАУЧНЫЕ ТРУДЫ, ПРЕДСТАВЛЕННЫЕ В СБОРНИКЕ

1 Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Жарменов А.А., Тастанов Е.А. Горно-металлургический комплекс Казахстана: состояние и тенденции развития // Инновационные разработки и совершенствование технологий в горно-металлургическом производстве: мат. V Межд. конф. – Усть-Каменогорск, 2009. – Т. II. – С. 6-49.

2 Кожахметов С.М. Цветная металлургия Казахстана: состояние, проблемы минерально-сырьевых ресурсов, новых технологий и науки // Комплексное использование минерального сырья. – 2005. – № 2. – С. 3-13; «Состояние и перспективы цветной металлургии России, Украины и Казахстана»: сб. труд., посвящ. 75-летию Московского Государственного института стали и сплавов. – М.: Алитекс, 2005. – С. 104-112.

3 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Ушаков Н.Н., Шумский В.А. Тяжелые цветные металлы Казахстана: состояние, проблемы, новые технологии // Проблемы современного материаловедения: тр. XIV сессии научного совета по новым материалам МААН. – Гомель, 2010. – С. 10-18.

4 Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Квятковский С.А., Ужкенов Б.С. Техногенные месторождения горно-металлургического комплекса Казахстана и перспективы их комплексной переработки // Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья: мат. Междунар. науч.-практ. конф. – Екатеринбург, 2014. – Т. 1. – С. 37-45.

5 Кожахметов С.М. О монографии Е.Б. Бекмухамбетова «Цветная металлургия и горное дело дореволюционного Казахстана и об её авторе (Предисловие ко второму изданию). В кн.: Бекмухамбетов Е.Б. Цветная металлургия и горное дело дореволюционного Казахстана. 2 издание. – Алматы: КБТУ, 2013. – С. 5-17.

6 Кожахметов С.М. Разработка и освоение автогенных процессов в цветной металлургии Казахстана // «Состояние и перспективы цветной металлургии России, Украины и Казахстана»: сб. труд., посвящ. 75-летию Московского Государственного института стали и сплавов. – М.: Алитекс, 2005. – С. 113-127.

7 Кожахмметов С.М. Роль инженерно-технических работников БГМК и Балхашского медеплавильного завода в освоении автогенных процессов в цветной металлургии Казахстана // Проблемы и перспективы развития Прибалхашья: тр. Республ. науч.-практ. конф. – Балхаш, 2007. – 325 с.

8 Кожахметов С.М., Оспанов Е.А., Квятковский С.А., Байгуатов Д.И., Бекенов М.С., Камиридинов Г.Ш. Основные направления усовершенствования и повышения эффективности автогенного процесса плавки медных концентратов на ПО «Балхащцветмет» // Инновационные разработки и совершенствование технологий в горно-металлургическом производстве: мат. V Междунар. конф. – Усть-Каменогорск, 2009. – Т. II. – С. 106-109.

9 Kozhakhmetov S.M., Kvyatkovskiy S.A., Ospanov E.A., Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N. Processing of high-silikon copper sulfide concentrates by Vanyukov smelting // Copper 2010: мат. Междунар. науч.-практ. конф. – Hamburg, 2010. – Vol. 2. – P. 893-905.

10 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Шамгунов А.С., Бекенов М.С., Камиридинов Г.Ш., Семеновф А.С. Автогенная плавка сульфидных материалов в печи А.В. Ванюкова (ПВ) на Балхашском медеплавильном заводе // Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития: мат. Междунар. науч.-техн. конф. – Навои, 2010. – С. 108-109.

11 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Соколовская Л.В., Семенова А.С., Бекенов М.С., Камиридинов Г.Ш., Камиридинов А.Г. Развитие технологии автогенной плавки // Инновационные технологии в горно-металлургической отрасли: докл. VI Междунар. конф. – Усть-Каменогорск, 2011. – С. 218-222.

12 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Абишева З.С., Бекенов М.С., Камиридинов Г.Ш., Семенова А.С. Совершенствование технологии плавки медных концентратов в печи

Ванюкова // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завешенных фундаментальных исследований и НИОКР: тр. науч.-практ. конф. – Екатеринбург, 2013. – С. 186-189.

13 Kvyatkovskiy S.A., Kozhakhmetov S.M., Abisheva Z.S., Bekenov M.S., Semenova A.S. Inprovement technology of Vanyukov smelting // Proceedings of the Copper International Conference. – Santiago, 2013. – Vol. III. – P. 1059-1063.

14 Кожахметов С.М. Разработка принципов технологии и конструкции печи плавки в жидкой ванне на БГМК // Проблемы и перспективы развития Прибалхашья: тр. Республ. науч.-практ. конференции. – Балхаш, 2007. – 325 с.

15 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Соколовская Л.В., Квятковская М.Н., Семенова А.С., Камиридинов А.Г. Автогенная бесфлюсовая плавка смеси концентратов Казахстана // Комплексное использование минерального сырья. – 2009. – №6. – С. 81-90.

16 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Оспанов Е.А., Камиридинов Г.Ш., Бекенов М.С. Перспективы освоения бесфлюсовой автогенной плавки смеси высококремнистых и железистых медных концентратов на Балхашском медеплавильном заводе // Цветные металлы. – 2010. – №4. – С. 63-65.

17 Kozhakhmetov S.M., Kvyatkovskiy S.A., Ospanov E.A., Bekenov M.S., Kamirdinov G.Sh. Perspective of developing flux-free an autogenous smelting of a high-silica and high-ferrous copper concentrates mix on Balkhash coppere-smelting factory // Non-ferrous metals. – 2011. – №1. – P. 17-19.

18 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Соколовская Л.В., Шамгунов А.С., Семенова А.С. Совершенствование состава шихты ПВ с добавлением богатых высококремнистых медных концентратов // Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии. Абишевские чтения-2011: мат. Междунар. науч.-практ. конф. – Караганда, 2011. – С. 275-276.

19 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Соколовская Л.В., Сатанов А.С. Исследование восстановительных процессов, протекающих при переработке шлаков медного производства // Комплексное использование минерального сырья. – 2006. – №5. – С. 20-27.

20 Квятковский С.А., Кожахметов С.М. Технология восстановительной переработки жидких металлургических шлаков // Металлургия XXI века – состояние и стратегия развития: тр. Междунар. конф. – Алматы, 2006. – С. 422-425.

21 Кожахметов С.М., Омарова Н.С., Омарова А.С., Чокаев М.Т. Изучение кинетики и механизма взаимодействия в системе Cu_2O-$CaSO_4$-C в области высоких температур // Металлургия XXI века – состояние и стратегия развития: тр. Междунар. конф. – Алматы, 2006. – С. 465-468.

22 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Кенжалиев Э.Б., Ержанова Ж.А. Потери цветных металлов со шлаками // Металлургия XXI века – состояние и стратегия развития: тр. Междунар. конф. – Алматы, 2006. – С. 469-472.

23 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Василец С.Г., Сатанов А.С. Изучение влияния добавок смеси оксида бора и кальция на процесс восстановительной переработки шлака ПВ автогенной плавки // Комплексное использование минерального сырья. – 2007. – № 2. – С. 40-45.

24 Квятковский С.А., Кожахметов С.М., Василец С.Г., Сатанов А.С. Исследование влияния добавок оксидов бора и кальция на процесс восстановления шлака отражательной печи // Комплексное использование минерального сырья. – 2007. – №3. – С. 35-39.

25 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Омарова А.С., Чокаев М.Т., Алексеева Т.В. Исследование плавки жезказганского высококремнистого концентрата, богатого по меди, с получением обогащенного штейна // Проблемы и перспективы развития Прибалхашья: тр. Республ. науч.-практ. конф. – Балхаш, 2007. – 325 с.

26 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Билялова С.М. Современное состояние теории восстановления металлов и механизм восстановления оксидов меди и железа //

Проблемы и перспективы развития Прибалхашья: тр. Республ. науч.-практ. конф. – Балхаш, 2007. – 325 с.

27 Kozhakhmetov S.M., Kvyatkovskiy S.A., Ahmed A. Moniem Yossef. On the processing and complex utilization of non-ferrous metallurgy slag // Bridging the Cap between Minerals and Materials: Minerals to Materials Conference – M2M 08. – Cairo, 2008. – P. 51.

28 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Соколовская Л.В., Билялова С.М. Структура и фазовые превращения металлизированных продуктов процессов восстановления шлаков // Комплексное использование минерального сырья. – 2008. – № 1. – С. 74-80.

29 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Соколовская Л.В., Семенова А.С., Аубакиров М.И., Бекенов М.С. Совершенствование процессов обеднения шлаков медного производства // Металлургия, обогащение, материаловедение: сб. науч. тр. ЦНЗМО. – Алматы, 2009. – С. 20-25.

30 Кожахметов С.М. Квятковский С.А., Соколовская Л.В., Аубакиров М.И., Бекенов М.С., Камиридинов Г.Ш. Изучение влияния кинетических закономерностей окисления сульфидной фазы на оптимизацию процесса получения медистых чугунов // Металлургия, обогащение, материаловедение: сб. науч. тр. ЦНЗМО. – Алматы, 2009. – С. 25-31.

31 Кожахметов С.М., Квятковский С.А. Использование печи с коксовым фильтром для переработки металлургических шлаков // Современные металлические материалы и технологии: тр. Междунар. науч.-техн. конф. – СПб., 2009. – С. 578-583.

32 Квятковский С.А., Кожахметов С.М., Соколовская Л.В., Шамгунов А.С., Семенова А.С. Переработка шлаков медного производства // Инновационные разработки и совершенствование технологий в горно-металлургическом производстве: мат. V Междунар. конф. – Усть-Каменогорск, 2009. – Т. II. – С. 110-119.

33 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Соколовская Л.В., Семенова А.С., Бекенов М.С., Камиридинов Г.Ш. Использование различных методов для снижения потерь цветных металлов со шлаками автогенной плавки // Большой Алтай – уникальная редкометалльно-золото-полиметаллическая провинция Центральной Азии: мат. Междунар. конф. – Алматы - Усть-Каменогорск, 2010. – С. 204-205.

34 Кожахметов С.М., Соколовская Л.В., Квятковская М.Н., Семенова А.С., Иманбакиев В.Г. Закономерности изменения содержания металлов в шлаке автогенной бесфлюсовой плавки смеси медных концентратов // Комплексное использование минерального сырья. – 2010. – №6. – С. 24-33.

35 Кожахметов С.М., Соколовская Л.В., Бекенов М.С., Квятковский С.А., Семенова А.С. Получение медно-железистых сплавов из шлаков медеплавильного производства // Проблемы современного материаловедения: тр. XIV Сессии научного совета по новым материалам МААН. – Гомель, 2010. – С. 53-56.

36 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Соколовская Л.В., Шамгунов А.С., Иманбакиев В.Г., Семенова А.С. Исследование распределения меди и свинца в оксидно-сульфидных системах, образующихся при переработке сбалансированных смесей на основе концентратов Казахстана // Комплексное использование минерального сырья. – 2011. – № 5. – С. 39-46.

37 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Соколовская Л.В., Квятковская М.Н., Семенова А.С. Физико-химические закономерности распределения металлов при автогенных плавках медных концентратов // Инновационные технологии в горно-металлургической отрасли: докл. VI Междунар. конф. – Усть-Каменогорск, 2011. – С. 213-217.

38 Квятковский С.А., Кожахметов С.М., Соколовская Л.В., Шамгунов А.С., Семенова А.С. Распределение цинка и железа в оксидно-сульфидных системах, образующихся при переработке сбалансированных смесей на основе медных концентратов Казахстана // Комплексное использование минерального сырья. – 2012. – №3. – С. 37-45.

39 Квятковский С.А., Кожахметов С.М., Соколовская Л.В., Камиридинов А.Г., Квятковская М.Н., Семенова А.С. Технология переработки шлаков медеплавильного

производства в печи с коксовым фильтром // Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов. ТЕХНОГЕН-2012: тр. Междунар. конгр. – Екатеринбург, 2012. – С. 174-177.

40 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Бекенов М.С., Камиридинов Г.Ш. Пути сокращения выхода отвальных шлаков и получения богатых по меди штейнов при автогенной плавке медьсодержащего сырья на Балхашском медеплавильном заводе // Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов. ТЕХНОГЕН-2012: тр. Междунар. конгр. – Екатеринбург, 2012. – С. 380-384.

41 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Аубакиров М.И., Бекенов М.С., Камиридинов Г.Ш., Семенова А.С. Проблемы комплексной переработки шлаков медеплавильных заводов ТОО «Корпорация Казахмыс» // Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья: мат. Междунар. науч.-практ. конф. – Екатеринбург, 2014. – Т. 1. – С. 46-51.

42 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Соколовская Л.В., Семенова А.С., Бекенов М.С., Камиридинов А.Г. Бесфлюсовая переработка казахстанских медных концентратов // Большой Алтай – уникальная редкометалльно-золото-полиметаллическая провинция Центральной Азии: мат. Междунар. конф. – Алматы - Усть-Каменогорск, 2010. – С. 200.

43 Бобров В.М., Кожахметов С.М., Ситько Е.А. Флюсы медеплавильного производства // Цветные металлы. – 2010. – №4. – С.51-55.

44 Бобров В.М., Кожахметов С.М., Ситько Е.А. К вопросу о флюсах медеплавильного производства // Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития: мат. Междунар. науч.-техн. конф. – Навои, 2010. – С. 101-102.

45 Бобров В.М., Акбетов Г.С., Кожахметов С.М., Ситько Е.А., Таненов Б.Т., Тулегенова З.К. Использование отвального шлака в качестве флюса и теплового агента при конвертировании штейнов на Жезказганском медеплавильном заводе // Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов. ТЕХНОГЕН-2012: тр. Междунар. конгр. – Екатеринбург, 2012. – С. 84-87.

46 Бобров В.М., Кожахметов С.М., Ситько Е.А. Классификация флюсующих свойств силикатных и силикатно-известковых руд и техногенных отходов // Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов. ТЕХНОГЕН-2012: тр. Междунар. конгр. – Екатеринбург, 2012. – С. 80-84.

47 Кожахметов С.М., Быстров В.П., Чумарев В.М., Садыков С.Б., Квятковский С.А., Коковешникова Т.А. Об организации производств никеля, кобальта, олова и сопутствующих тугоплавких металлов из руд месторождений Казахстана // Инновационные разработки и совершенствование технологий в горно-металлургическом производстве: мат. V Междунар. конф. – Усть-Каменогорск, 2009. – Т. II. – С. 120-128.

48 Ин. пат. 24888 РК. Способ переработки сырья, содержащего цветные металлы и железо / Садыков С.Б., Быстров В.П., Кожахметов С.М., Садык М.Б., Усачев А.Б., Чайжунусов Т.Ж.; опубл. 15.11.2011, Бюл. №11.

49 Садыков С.Б., Быстров В.П., Кожахметов С.М., Айдаров В.Р., Садык М.Б. Инновационный проект никелевого завода в Казахстане // Стратегия развития горно-металлургического комплекса Казахстана: тр. Междунар. науч.-практ. конф. – Алматы, 2013. – С. 193-199.

50 Садыков С.Б., Быстров В.П., Кожахметов С.М., Усачев А.Б. Инновационная технология переработки низкосортных окисленных кобальт-никелевых руд в Казахстане // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завешенных фундаментальных исследований и НИОКР: тр. науч.-практ. конф. – Екатеринбург, 2013. – С. 22-27.

51 Садыков С.Б., Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Садыков Т.С., Чекимбаев А.Ф. Изучение свойств искусственных шлаков, моделирующих шлаки плавок окисленных кобальт-никелевых руд Горностаевского месторождения // Комплексное использование минерального сырья. – 2015. – №1. – С. 59-63.

52 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Садыков С.Б., Чекимбаев А.Ф., Садыков Т.С. Плавка кобальт-никелевых руд Горностаевского месторождения на ферроникель // Комплексное использование минерального сырья. – 2015. – №1. – С. 25-30.

53 Кожахметов С.М., Садыков С.Б., Квятковский С.А., Садыков Т.С., Чекимбаев А.Ф., Квятковская М.Н., Ким Л.П. Исследование жидкофазных превращений в кобальт-никелевых рудах Горностаевского месторождения при их нагреве до 1400 ^{0}С // Вестник КазНТУ. – 2015. – №2. – С. 432-438.

54 Кожахметов С.М., Садыков С.Б., Келаманов Б.С., Чекимбаев А.Ф., Садыков Т.С. Экспериментальные дериватографические исследования процессов превращений в кобальт-никелевой руде Горностаевского месторождения, её взаимодействий с восстановителем и расчет величин энергии активации твердофазных пиропроцессов // Вестник КазНТУ. – 2015. – №2. – С. 439-447.

55 Кожахметов С.М., Садыков С.Б., Квятковский С.А. Перспективы использования новых сократительных пирометаллургических процессов для извлечения цветных и благородных металлов из бедного и упорного сырья // Эффективное использование ресурсов и охрана окружающей среды – ключевые вопросы развития горно-металлургического комплекса. Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: мат. IX Междунар. и XII Междунар науч. конф. – Усть-Каменогорск, 2015. – Т.4. – С. 210-215.

56 Кожахметов С.М., Омаров С.И., Омарова Н.С., Ниталина В.А., Омарова А.С. Электроплавка на металлизированный штейн как способ извлечения благородных металлов из упорных золото-мышьяковистых концентратов // Цветные металлы. – 2004. – №4. – С. 49-51.

57 Ин. пат. 26083 РК. Способ переработки золото-мышьяковых концентратов, содержащих кобальт / Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Квятковский С.А., Омарова Н.С.; опубл. 15.09.2012, Бюл. №9.

58 Ин. пат. 25568 РК. Способ переработки золотомышьякового сырья / Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Квятковский С.А.; опубл. 15.03.2012, Бюл. №3.

59 Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Квятковский С.А. Пирометаллургическое обогащение труднообогатимых упорных руд золота // Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья. Плаксинские чтения-2012: мат. Междунар. совещ. – Петрозаводск, 2012. – С. 259-261.

60 А.с. 917541 СССР. Шихта для получения золотосодержащего штейна / А.Н. Квятковский, В.Д. Нагибин, С.М. Кожахметов, А.В. Ванюков, М.В. Якушин, Д.Н. Павлов, В.П. Быстров, В.Б. Мейерович, Г.Л. Скорнякова, В.М. Бобров.

61 А.с. 1189118 СССР. Способ переработки золотосурьмяных концентратов / П.В. Нестеров, Р.А. Исакова, С.М. Кожахметов, Т.С. Даулетбаков, К.Г. Грязнов.

62 Кожахметов С.М., Исакова Р.А., Челохсаев Л.С., Лебедев Н.И., Храпунов В.Е. Пирометаллургический способ извлечения золота из огарков от вакуумного удаления мышьяка из концентратов //Комплексное использование минерального сырья. – 1991. – №7. – С. 60-62.

63 Бектурганов Н.С., Кожахметов С.М. О перспективах интенсификации производства золота в Республике Казахстан // V Всемирный конгресс инжиниринга и технологий – WCET-2012 «Наука и технологии: шаг в будущее». – Алматы, 2012.

64 Омарова Н.С., Кожахметов С.М., Омарова А.С. Использование сульфата кальция при электроплавке углистых золотомышьяковых концентратов // Цветные металлы. – 2008. – №9. – С. 31-33.

65 Бектурганов Н.С., Жарменов А.А., Кожахметов С.М. Вопросы технологии переработки упорных руд золота // Гигатские месторождения золота Центральной Азии. Укрепление золоторудного потенциала Казахстана: мат. Междунар. симп. – Алматы, 2014. – С. 84-89.

66 Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Квятковский С.А., Есетов У.Е. Разработка технологии пирометаллургической селекции упорных руд на примере месторождения Саяк-4 с переводом золота в штейн // Гигатские месторождения золота Центральной Азии. Укрепление золоторудного потенциала Казахстана: мат. Междунар. симп. – Алматы, 2014. – С. 182-184.

67 Квятковский С.А., Кожахметов С.М., Семенова А.С., Омирзаков Б.А., Есетов У.Е., Ким Л.П. Экспериментальные плавки коренных руд золота месторождения Бестюбе // Вестник КазНТУ. – 2015. – №2. – С. 427-431.

68 Кожахметов С.М., Бектурганов Н.С., Омаров С.И., Квятковский С.А., Омарова Н.С. Сократительная пирометаллургическая селекция золото-мышьяк-кобальтовых концентратов месторождения Саяк-4 // Вестник Каз НАЕН. – 2015. – №1. – С. 51-55.

69 Бектурганов Н.С., Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Джумабаева З.Ш., Ким Л.П. Прямая пирометаллургическая переработка коренных руд золота ТОО «Терискей» // Вестник Каз НАЕН. – 2015. – №1. – С. 4-8.

Содержание

Предисловие ответственного редактора 3

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ РАЗВИТИЯ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Горно-металлургический комплекс Казахстана: состояние и тенденции развития 9
Цветная металлургия Казахстана: состояние, проблемы минерально-сырьевых ресурсов, новых технологий и науки 49
Тяжелые цветные металлы Казахстана: состояние, проблемы, новые технологии 59
Техногенные месторождения горно-металлургического комплекса Казахстана и перспективы их комплексной переработки 71
О монографии Е.Б. Бекмухамбетова «Цветная металлургия и горное дело дореволюционного Казахстана и об её авторе 78

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАВКИ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В ЖИДКОЙ ВАННЕ – ПРОЦЕСС ВАНЮКОВА И КОНВЕРТИРОВАНИЕ МЕДНЫХ ШТЕЙНОВ

ТЕХНОЛОГИЯ АВТОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПЛАВКИ КОНЦЕНТРАТОВ В ЖИДКОЙ ВАННЕ В ПЕЧИ ВАНЮКОВА

Разработка и освоение автогенных процессов в цветной металлургии Казахстана 87
Роль инженерно-технических работников БГМК и Балхашского медеплавильного завода в освоении автогенных процессов в цветной металлургии Казахстана 99
Основные направления усовершенствования и повышения эффективности автогенного процесса плавки медных концентратов на ПО «Балхашцветмет» 109
Processing of high-silikon copper sulfide concentrates by Vanyukov smelting 107
Автогенная плавка сульфидных материалов в печи А.В. Ванюкова (ПВ) на Балхашском медеплавильном заводе 118
Развитие технологии автогенной плавки 120
Совершенствование технологии плавки медных концентратов в печи Ванюкова 126
Inprovement technology of Vanyukov smelting 130
Разработка принципов технологии и конструкции печи плавки в жидкой ванне на БГМК 134
Автогенная бесфлюсовая плавка смеси концентратов Казахстана 137
Перспективы освоения бесфлюсовой автогенной плавки смеси высококремнистых и железистых медных концентратов на Балхашском медеплавильном заводе 145
Perspective of developing flux-free an autogenous smelting of a high-silica and high-ferrous copper concentrates mix on Balkhash coppere-smelting factory 150
Совершенствование состава шихты ПВ с добавлением богатых высококремнистых медных концентратов 154

ШЛАКИ АВТОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПЛАВКИ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Исследование восстановительных процессов, протекающих при переработке шлаков медного производства 157
Технология восстановительной переработки жидких металлургических шлаков 164

Изучение кинетики и механизма взаимодействия в системе Cu_2O-$CaSO_4$-C в области высоких температур 167
Потери цветных металлов со шлаками 170
Изучение влияния добавок смеси оксида бора и кальция на процесс восстановительной переработки шлака ПВ автогенной плавки 174
Исследование влияния добавок оксидов бора и кальция на процесс восстановления шлака отражательной печи 179
Исследование плавки жезказганского высококремнистого концентрата, богатого по меди, с получением обогащенного штейна 183
Современное состояние теории восстановления металлов и механизм восстановления оксидов меди и железа 186
On the processing and complex utilization of non-ferrous metallurgy slag 188
Структура и фазовые превращения металлизированных продуктов процессов восстановления шлаков 189
Совершенствование процессов обеднения шлаков медного производства 195
Изучение влияния кинетических закономерностей окисления сульфидной фазы на оптимизацию процесса получения медистых чугунов 200
Использование печи с коксовым фильтром для переработки металлургических шлаков 208
Переработка шлаков медного производства 214
Использование различных методов для снижения потерь цветных металлов со шлаками автогенной плавки 225
Закономерности изменения содержания металлов в шлаке автогенной бесфлюсовой плавки смеси медных концентратов 227
Получение медно-железистых сплавов из шлаков медеплавильного производства 234
Исследование распределения меди и свинца в оксидно-сульфидных системах, образующихся при переработке сбалансированных смесей на основе концентратов Казахстана 239
Физико-химические закономерности распределения металлов при автогенных плавках медных концентратов 246
Распределение цинка и железа в оксидно-сульфидных системах, образующихся при переработке сбалансированных смесей на основе медных концентратов Казахстана 252
Технология переработки шлаков медеплавильного производства в печи с коксовым фильтром 260
Пути сокращения выхода отвальных шлаков и получения богатых по меди штейнов при автогенной плавке медьсодержащего сырья на Балхашском медеплавильном заводе 264
Проблемы комплексной переработки шлаков медеплавильных заводов ТОО «Корпорация Казахмыс» 270

ФЛЮСЫ В ПИРОМЕТАЛЛУРГИИ МЕДИ

Бесфлюсовая переработка казахстанских медных концентратов 274
Флюсы медеплавильного производства 276
К вопросу о флюсах медеплавильного производства 284
Использование отвального шлака в качестве флюса и теплового агента при конвертировании штейнов на Жезказганском медеплавильном заводе 286
Классификация флюсующих свойств силикатных и силикатно-известковых руд и техногенных отходов 290

ПРОИЗВОДСТВО НИКЕЛЯ ИЗ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД КАЗАХСТАНА СПОСОБОМ ПЛАВКИ В ЖИДКОЙ ВАННЕ

Об организации производств никеля, кобальта, олова и сопутствующих тугоплавких металлов из руд месторождений Казахстана 295
Способ переработки сырья, содержащего цветные металлы и железо 304
Инновационный проект никелевого завода в Казахстане 307
Инновационная технология переработки низкосортных окисленных кобальт-никелевых руд в Казахстане 313
Изучение свойств искусственных шлаков, моделирующих шлаки плавок окисленных кобальт-никелевых руд Горностаевского месторождения 318
Плавка кобальт-никелевых руд Горностаевского месторождения на ферроникель 322
Исследование жидкофазных превращений в кобальт-никелевых рудах Горностаевского месторождения при их нагреве до 1400 ^{0}C 327
Экспериментальные дериватографические исследования процессов превращений в кобальт-никелевой руде Горностаевского месторождения, её взаимодействий с восстановителем и расчет величин энергии активации твердофазных пиропроцессов 333
Перспективы использования новых сократительных пирометаллургических процессов для извлечения цветных и благородных металлов из бедного и упорного сырья 340

СОКРАТИТЕЛЬНАЯ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ СЕЛЕКЦИЯ УПОРНЫХ И ДВОЙНОЙ УПОРНОСТИ КОРЕННЫХ РУД ЗОЛОТА И КОНЦЕНТРАТОВ ЗОЛОТА

Электроплавка на металлизированный штейн как способ извлечения благородных металлов из упорных золото-мышьяковистых концентратов 345
Способ переработки золото-мышьяковых концентратов, содержащих кобальт 349
Способ переработки золотомышьякового сырья 352
Пирометаллургическое обогащение труднообогатимых упорных руд золота 354
Шихта для получения золотосодержащего штейна 357
Способ переработки золотосурьмяных концентратов 361
Пирометаллургический способ извлечения золота из огарков от вакуумного удаления мышьяка из концентратов 363
О перспективах интенсификации производства золота в Республике Казахстан 365
Использование сульфата кальция при электроплавке углистых золотомышьяковых концентратов 368
Вопросы технологии переработки упорных руд золота 371
Разработка технологии пирометаллургической селекции упорных руд на примере месторождения Саяк-4 с переводом золота в штейн 375
Экспериментальные плавки коренных руд золота месторождения Бестюбе 377
Сократительная пирометаллургическая селекция золото-мышьяк-кобальтовых концентратов месторождения Саяк-4 382
Прямая пирометаллургическая переработка коренных руд золота ТОО «Терискей» 390

Султанбек Мырзахметович Кожахметов

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ

НОВЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПИРОМЕТАЛЛУРГИИ МЕДИ, НИКЕЛЯ И ЗОЛОТА

Утверждено к печати Ученым советом
АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»

Компьютерный набор − *Семенова А.С.*
Верстка – *Жадыранова Г.Д.*
Арысбаева Г.

Подписано в печать
Тираж 300 экз

ҚР БҒМ «Ғылым ордасы» РМК баспасы
Алматы қ. Құрманғазы көшесі, 29.