

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

Институт новых материалов и технологий

Кафедра «Металлургия цветных металлов»

На правах рукописи

Шахалов Александр Александрович

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

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель:
член-корреспондент РАН,
доктор технических наук, профессор
Набойченко Станислав Степанович

Екатеринбург – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1 Гидрометаллургическая переработка медьсодержащего сырья	9
1.2 Автоклавные технологии в гидрометаллургии меди	11
1.2.1 Сернокислотное выщелачивание.....	12
1.2.2 Аммиачное выщелачивание	13
1.2.3 Нейтральное выщелачивание	14
1.3 Химизм автоклавного окисления основных минералов.....	16
1.4. Обзор гидрометаллургических технологий.....	17
1.5 Методы выделения меди из растворов	30
1.5.1 Жидкостная экстракция – электролиз (SX/EW).....	30
1.5.2 Осаждение сульфидами	33
1.5.3 Гидротермальная обработка (ГТО)	34
1.5.4 Прочие технологии	35
1.6 Переработка низкосортных цинковых концентратов на	38
Балхашском цинковом заводе	38
Заключение	44
ГЛАВА 2. АВТОКЛАВНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ.....	46
2.1 Характеристика исходных медных концентратов	46
2.2 Характеристика дисперсности концентратов	47
2.3 Минералогический состав	48
2.4 Автоклавное окислительное выщелачивание медных концентратов	54
2.4.1 Особенности динамики автоклавного окисления.....	57
2.4.2 Влияние подготовительных операций	60
2.4.3 Влияние параметров процесса окисления	62
2.4.4 Влияние состава автоклавного раствора.....	65
2.4.5 Очередность окисления сульфидов.....	73
Выводы	75
ГЛАВА 3. ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ОБРАБОТКА МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ	77
3.1 Методика экспериментов.....	77
3.2 Влияние доизмельчения концентрата.....	78
3.3 Влияние температуры	78
3.4 Влияние состава подаваемого раствора.....	80

3.5 Влияние предварительного окисления	82
3.6 Скорость процесса осаждения меди.....	85
Выводы	89
ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ.....	91
4.1 Автоклавное окислительное выщелачивание.....	91
4.1.1 Расчёт кинетических параметров	91
4.1.2 Методика проведения испытаний	95
4.1.3 Технологические параметры.....	98
4.1.4 Показатели процесса	99
4.1.5 Результаты и их обсуждение.....	101
4.1.6 Состав продуктов.....	103
4.2 Гидротермальная обработка	110
4.2.1 Расчёт кинетических параметров	111
4.2.2 Методика проведения испытаний	113
4.2.3 Технологические параметры.....	114
4.2.4 Показатели процесса	114
4.2.5 Результаты и их обсуждение.....	117
Выводы	122
ГЛАВА 5. КОНТУРЫ ТЕХНОЛОГИИ.....	124
5.1 Контуры технологии	124
5.1.1 Отходы производства.....	128
5.1.2 Аппаратурная схема предлагаемой технологии.....	129
5.1.3 Технологический эффект гидрометаллургической обработки.....	133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	135
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	139
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	144
Приложение А	144
Приложение Б.....	148
Приложение В.....	150
Приложение Г.....	158
Г.1 Технологические реагенты.....	160
Г.2 Экономическая оценка.....	164
Г.3 Изменение экономических показателей ТОО «Казахмыс Смэлтинг»	170
Приложение Д.....	176

ВВЕДЕНИЕ

Горно-металлургическая отрасль - это один из наиболее конкурентоспособных и динамично развивающихся секторов промышленности Казахстана. Казахстан обладает разнообразными полезными ископаемыми. Из 105 элементов таблицы Менделеева в недрах Казахстана выявлено 99, разведаны запасы по 70, вовлечено в производство более 60 элементов. Значимое место в горно-металлургической отрасли всегда занимала и занимает цветная металлургия. Производство меди в свою очередь занимает лидирующую позицию в цветной металлургии Казахстана.

Согласно данным Комитета геологии и недропользования Республики Казахстан по выявленным ресурсам (33,2 млн т) и подтвержденным запасам (18,3 млн т) меди Казахстан занимает, соответственно, 14-е и 10-е место в мире. В стране известно более 90 меднорудных и медьсодержащих месторождений, основная часть которых относится к стратиформному, колчеданному, медно-порфировому и скарновому геолого-промышленным типам. Ведущее место, как по запасам, так и по добыче меди занимает Центральный Казахстан, где выделены Жезказганский (месторождения Жезказган, Жомарт, Жиландинская группа), Балхашский (месторождения Актогай, Жайсан, Шатыркуль, Коунрад, Саяк-I, Саяк-III), Карагандинский (месторождения Абыз, Нурказган) и Майкаинский (месторождение Бозшаколь) рудные районы.

Актуальность темы исследования

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

Исследовательскими институтами и предприятиями ведутся работы, направленные на поиск новых или модернизированных технологических решений. При выборе

технологии учитывается минеральный состав сырья, географическое расположение месторождения, удалённость от основных промышленных районов, наличие существующих производственных мощностей, доступность квалифицированной рабочей силы, стоимость кислорода, электроэнергии, реагентов.

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

Степень разработанности темы

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

Цель работы

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

Задачи исследования

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

- определение свойств рассматриваемых концентратов и возможности их автоклавного окислительного выщелачивания с переводом меди и цинка в раствор;
- определение возможности рационального использования и анализ пригодности действующего автоклавного оборудования Цинкового завода ТОО «Корпорация Казахмыс» для проведения операций автоклавного окисления и гидротермального осаждения;
- определение рабочих параметров процессов автоклавного окисления и гидротермального осаждения;

- определение методов выделения основных продуктов в рассматриваемой схеме;
- снижение общей себестоимости продукции (производства меди) за счет снижения выхода отходов производства, снижения циклической нагрузки и увеличения производительности предприятия;
- оптимальная компоновка технологической схемы в условиях существующего производства.

Научная новизна:

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

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Впервые принято решение использовать низкосортные полиметаллические концентраты по разным направлениям технологической схемы, с целью получения кондиционного селективных концентратов, а также дополнительного извлечения других ценных компонентов в селективные продукты, в частности, в цинковый и свинцовый концентраты, золотосеребряный цементат, а также снижения выбросов вредных веществ основного пирометаллургического производства компании.
2. Определены кинетические характеристики процесса гидротермальной обработки в режиме частичного окисления в первой секции автоклава, позволяющие моделировать промышленный процесс.
3. Предлагаемая технологическая схема может быть реализована на Балхашской промышленной площадке металлургического производства ТОО «Kazakhmys Smelting (Казахмыс Смэлтинг)» в качестве экономически выгодной и позволяющей перерабатывать некондиционные полиметаллические концентраты с селективным извлечением попутных ценных компонентов. Определен положительный экономический эффект от внедрения.

Методология и методы исследования

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

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

Положения, выносимые на защиту

1. Автоклавное окислительное выщелачивание концентрата БОФ при температуре 170 °С и парциальном давлении кислорода 0,6 МПа позволяет перевести медь в раствор на 89 % и цинка на 63 % при ограниченном окислении пирита.
2. Гидротермальное осаждение меди после частичного автоклавного выщелачивании концентрата ЖГОК при температуре 170 °С и парциальном давлении кислорода 0,6 МПа позволяет переводить в твердую фазу более 99 % меди.
3. Технологическая схема гидрометаллургической переработки полиметаллического сырья, состоящая из параллельных веток, первая из которых включает в себя автоклавное окисление концентрата БОФ, флотационное обогащение кека АОВ, а вторая – гидротермальное осаждение меди, обогащение кека ГТО, позволяет получить объединенный медно–сульфидный концентрат с содержанием меди более 28 %.

Достоверность результатов

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

Апробация результатов

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на:

- Конгрессе «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (Екатеринбург, 2017);

– Международной научно–практической конференции «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование» (Санкт–Петербург, 2018);

– XXIV Международной научно–технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2019).

Публикации

Основное содержание работы опубликовано в 9 научных трудах, включая 3 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в международную базу данных Scopus.

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю Набойченко Станиславу Степановичу и кафедре МЦМ УрФУ им. Первого Президента России Б.Н.Ельцина, а также коллективу компании ООО «НИЦ «Гидрометаллургия» и лично Шнеерсону Якову Михайловичу и Фоменко Илье Владимировичу.

Особая благодарность выражается Оспанову Ержану Арыстанбековичу за внимание к работе, методическую и финансовую поддержку.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Гидрометаллургическая переработка медьсодержащего сырья

В течение долгого времени пирометаллургические способы являлись основными и традиционными для переработки сульфидного медьсодержащего сырья. Началом разработки нового направления переработки сульфидного медьсодержащего сырья можно назвать семидесятые годы XX века, когда стали предприниматься попытки разработать и внедрить в промышленных масштабах технологии гидрометаллургических процессов. Работы [1-8] наиболее полно освещают историю становления и развития автоклавно-гидрометаллургического направления, а также актуальные в наше время способы переработки медьсодержащего сырья, и являются фундаментальными в данной области.

На сегодняшний день гидрометаллургические процессы производства цветных металлов, в частности меди, имеют широкую перспективу развития. Среди основных причин возросшего интереса к гидрометаллургическим способам получения металлов в качестве основного можно выделить значительное снижение содержания целевых компонентов в добываемой руде, и эта тенденция имеет общемировой характер. Обоedнение руды ведет к снижению эффективности пирометаллургических процессов, либо нерентабельности и невозможности их применения [6]. Помимо этого, использование гидрометаллургических процессов позволяет решить ряд проблем экологического и экономического характера. Так, например, при гидрометаллургическом процессе производства меди, удается избежать выбросов вредного сернистого газа в атмосферу, что является немаловажной проблемой пирометаллургического производства. Наряду с экологической выдержанностью производства, применение гидрометаллургических процессов позволяет вовлекать в переработку накопленные техногенные минеральные отходы. В пользу экономического аспекта применения гидрометаллургических процессов свидетельствует возможность вовлечения в переработку бедных и труднообогатимых руд, как правило, с минимальными затратами реагентов и относительно простым аппаратным оформлением. Сюда же следует отнести рост экономической эффективности в связи с разработкой и обширным применением экстракционных и сорбционных методов очистки растворов [5].

Также следует отметить возможность комплексной переработки сырья с высокой степенью извлечения целевых компонентов при применении гидрометаллургических технологий.

Важным моментом для промышленной реализации гидрометаллургических процессов является сравнительная легкость их интеграции в существующие схемы производства цветных металлов.

Определяющими факторами для выбора гидрометаллургических приемов служат минеральный состав и характеристика перерабатываемого сырья, географическое местоположение месторождения, удалённость от основных промышленных районов, наличие существующих производственных мощностей, доступность квалифицированной рабочей силы, стоимость кислорода, электроэнергии, реагентов [6].

Одним из наиболее распространенных и рациональных по применению методов переработки некондиционного сырья является кучное выщелачивание. Процесс кучного выщелачивания остается эффективным даже при значительном содержании сульфидных минералов, в частности халькопирита, в исходном сырье. Содержание халькопирита имеет большое значение, так как его растворение протекает весьма затруднительно. Именно это свойство халькопирита послужило причиной разработки большого числа различных технологий выщелачивания. Тем не менее, эффективность данных технологий в значительной мере зависит от состава сырья. Нашли свое применение и такие методы, как подземное выщелачивание и агитационное выщелачивание.

Однако в последние десятилетия приобрел значительную актуальность и нашел широкое применение метод автоклавного выщелачивания. Данный метод эффективен для переработки руды и концентратов достаточно высокого качества, и обычно требует предварительной подготовки исходного сырья.

Основными направлениями подготовки сырья к автоклавному выщелачиванию являются создание однородного фазового состава и равномерное измельчение.

В случае сульфидного сырья в качестве подготовки чаще всего используют:

- доизмельчение;
- термическую подготовку (прокалку, обжиг, плавку);
- гидротермальную активацию;
- введение нейтрализатора кислотности.

Самыми распространенными методами подготовки медьсодержащего сырья для гидрометаллургической переработки являются сульфатизирующий и низкотемпературный хлорирующий обжиг.

1.2 Автоклавные технологии в гидрометаллургии меди

Автоклавная гидрометаллургия основывается, главным образом, на принципах классической гидрометаллургии. В общем, в гидрометаллургии цветных металлов, автоклавные технологии используются в процессах выщелачивания, очистки растворов и осаждения целевых компонентов в элементной форме. Если рассматривать уровень коммерческой реализации и объем технологических исследований, то наиболее распространенным является процесс автоклавного выщелачивания [1-5].

Применение автоклавных технологий в гидрометаллургических процессах медьсодержащего сырья и их дальнейшее внедрение в промышленных масштабах было стимулировано высокой интенсивностью процессов выщелачивания в результате использования повышенной температуры и давления реакционных газов [5]. Также к достоинствам автоклавных технологий относятся высокая селективность процесса выщелачивания и полнота извлечения целевых компонентов.

Автоклавные технологии отвечают требованиям производственной безопасности с точки зрения возможности автоматизации и механизации большинства процессов.

Также применение автоклавных технологий позволяет синтезировать новые материалы, которые обладают уникальными свойствами [5].

Еще одним значительным плюсом применения автоклавных технологий для гидрометаллургической переработки медьсодержащего сырья является возможность вовлечения в переработку сложного по составу полиметаллического сырья. В результате подобной переработки можно получить не только катодную медь, но также ряд других товарных продуктов, таких как кобальт, никель, золото, серебро, металлы платиновой группы (далее МПГ).

В настоящее время автоклавное выщелачивание находит широкое применение для переработки различных руд и концентратов, в частности медных. Касательно производства меди, среди используемых автоклавных технологий, наибольшее практическое применение нашли сернокислотный, аммиачный, азотнокислый и нейтральный методы выщелачивания.

1.2.1 Серноокислотное выщелачивание

Исследования серноокислотного вскрытия медно-цинковых концентратов широко отражено в литературе [10-15]. Уточнялось поведение сопутствующих элементов, показана целесообразность организации двухстадийного противоточного выщелачивания, установлено положительная роль ионов Cu (II) и Fe (III) на показатели окисления сульфидов.

Основными причинами, сдерживающими промышленную реализацию автоклавного серноокислотного выщелачивания в цинковом производстве, стали:

- повышенные капитальные затраты из-за существенной продолжительности операции;
- неустойчивость технологического процесса в частности, температурного режима, вызывающего локальные перегревы, образование настывлей и частые остановки автоклава на профилактическое обслуживание.

Революционным событием в усовершенствовании автоклавного серноокислотного выщелачивания сульфидных концентратов стало выявление роли поверхностно-активных веществ (ПАВ), способных предотвращать смачивание сульфидов пленкой расплавленной серы, обеспечив ее автономное пребывание в объеме пульпы. Это в свою очередь позволило поднять температуру выщелачивания до 145-155 °С и тем самым значительно интенсифицировать процесс, повышая вскрываемость обрабатываемых сульфидов.

При использовании исходных кислых растворов ($\text{pH} < 1,0$) окисление сульфидов большинства металлов, при повышенных температурах и давлениях кислорода, протекает с образованием элементарной серы. Использование серноокислотных сред позволяет применять отработанный цинковый электролит в замкнутом реагентном цикле по схеме "выщелачивание - извлечение цинка". Серноокислотные растворы малотоксичны, взрыво-пожаробезопасны, умеренно агрессивны; современные антикоррозионные материалы обеспечивают создание надежных аппаратов для проведения процесса при повышенных температурах.

Основные особенности протекания автоклавного серноокислотного окисления сульфидов металлов следующие:

- образование элементарной серы, нерастворимых сульфатов, гидратированных оксидов железа - продуктов, которые могут экранировать реакционную поверхность сульфидов и создавать значительные диффузионные сопротивления;
- инконгруэнтное растворение сложных сульфидов;

- активирующая роль по отношению к молекуле кислорода ионов переменной валентности;
- преимущественное окисление простых сульфидов (типа ZnS, FeS, PbS) с образованием элементарной и сульфатной серы - в основном при окислении пирита;
- заметный тепловой эффект реакций автоклавного окисления сульфидов, составляющий в среднем 200-700 кДж/моль.

По сернокислотному варианту автоклавного выщелачивания возможна также организация эффективной переработки полупродуктов существующего цинкового производства (огарка, кеков, пылей), поэтому целесообразно применять этот способ выщелачивания совместно с металлургическим производством, где есть электролитные цеха и возможность замкнутого цикла производства цинка, меди и редких металлов.

1.2.2 Аммиачное выщелачивание

В работе [16] исследовали технологическую схему с использованием автоклавного аммиачного выщелачивания цинковых концентратов. При 410-430 К, $P(O_2)=0,5$ МПа за 4-6 ч количественно окисляли сульфиды металлов, при этом в раствор извлекали на 98-99 % Cu, Zn, Cd, Ag, S, а Te, Pb, As, Sb, Bi, In, Sn, а компоненты пустой породы оставались в кеке.

Последующая переработка раствора включала сорбционное извлечение благородных металлов, цементационную очистку раствора, осаждение карбоната цинка диоксидом углерода при 300 ± 5 К, $P(O_2)=0,3$ МПа и получение сульфата аммония. Карбонат цинка предлагали или растворять в обратном электролите, и затем извлекать цинк электролизом, или прокалить с получением оксида цинка. Рекомендованные параметры выщелачивания обеспечивали полное извлечение цветных металлов из разнообразных концентратов, а разработанная технология характеризовалась высокой комплексностью использования сырья.

В полупромышленном масштабе испытана аммиачная технология переработки медно-цинковых концентратов [17]. Технологическая схема переработки коллективных концентратов включает автоклавное аммиачное выщелачивание, разделение пульпы; с направлением свинцово-железистого кека на переработку. Полученный раствор обрабатывают для отгонки избыточного аммиака, доокисления полиционатов и затем направляют на автоклавное осаждение меди водородом. После

цементации цинковой пылью остаточного содержания меди и кадмия, раствор обрабатывают диоксидом углерода, осажая карбонат цинка. Раствор, после осаждения цинка, очищают от примесей и направляют на получение сульфата аммония. Дополнительным вариантом переработки растворов может служить экстракционное разделение меди и цинка.

Характерным для автоклавного аммиачного выщелачивания является следующее:

- высокая селективность извлечения меди, цинка и кадмия относительно железа и компонентов пустой породы (железо пирита практически не окисляется);
- экзотермичность процесса (до 5000 кДж/кг концентрата);
- более полное выщелачивание меди в сравнении с извлечением цинка и кадмия;
- образование сульфата аммония и, как следствие, повышенный расход аммиака;
- необходимость сбыта сульфата аммония или специальной схемы регенерации аммиака;
- окисление сульфидной серы не только до сульфатной, но и до полисульфатных форм (последнее осложняет переработку раствора).

Технологии, основанные на использовании аммиачных растворов, более предпочтительны для переработки концентратов с повышенным содержанием меди, поскольку выщелачивание цинка, особенно из пиритсодержащего сырья, на 10-15 % ниже, а схема его извлечения громоздка. Это производство предполагает сооружение самостоятельного завода и не может быть вписано в схему, например, действующего предприятия. Экономичность технологии во многом определяется условиями реализации сульфата аммония. Аммиак является токсичным, взрывопожароопасным реагентом, особенно при контакте с кислородом и повышенных температурах. В последнем случае существенно возрастает общее давление в системе, что ограничивает параметры выщелачивания и требует развитой системы утилизации газовых потоков.

1.2.3 Нейтральное выщелачивание

При нейтральном выщелачивании сульфидный концентрат обрабатывают при $T=440-470\text{ K}$, $P(O_2)=0,6-1,0\text{ МПа}$, используя раствор с исходной величиной $pH>1,0$. Характерным для этого процесса является:

- высокая интенсивность, количественное и селективное извлечение цинка, кадмия, меди в раствор относительно железа и компонентов пустой породы;
- небольшой выход кека (30-40 %) и, как следствие, значительное обогащение его свинцом, благородными металлами, окисление сульфидной серы до сульфатной;
- значительная экзотермичность процесса;
- полная сульфатизация свинца, олова, количественное соосаждение с железистым кеком мышьяка, сурьмы, а также галлия, таллия, германия;
- хорошая фильтруемость пульпы.

В работах [18-20] представлены результаты исследования процессов рафинирования медьсодержащего сырья с применением комбинированной автоклавно-обогащительной технологии.

Были разработаны варианты гидрометаллургической обработки, включающие следующие основные операции: автоклавное окисление концентратов, нейтрализацию, гидротермальную высокотемпературную обработку оборотными медными растворами, флотационное разделение твердых автоклавных продуктов и извлечение примесных металлов из растворов выщелачивания.

В способе [21] сульфидный медно-цинковый полиметаллический концентрат подвергают автоклавному окислительному выщелачиванию под давлением кислорода при повышенной температуре с последующей выдержкой суспензии в неокислительной атмосфере, без промежуточной нейтрализации. Причем выщелачивание ведут до окисления 25-50 % сульфида меди при начальном рН пульпы выше 1,0 и температуре 160-200 °С.

По аналогичному способу проведены исследования по повышению качества медного концентрата Учалинской обогащительной фабрики [22-23].

В исследовании [24] по автоклавному выщелачиванию медно-цинкового материала (%: Zn 3-20; Cu 2-12; Fe 29-38) при подборе соответствующих окислительных и восстановительных условий процесса ($T=450\pm 5\text{K}$, $P(\text{O}_2)=0,15-0,4\text{ МПа}$, $t=1,0-2,5\text{ ч}$, $ж/т\geq 5$), удалось добиться извлечения Zn в раствор 92-96 %, при этом переход меди не превышал 2-5 %.

Подобные результаты по селективному выщелачиванию цинка из медно-цинкового материала описаны в работе [25]. Испытания проводили с пробой медно-цинкового концентрата следующего состава, %: 20,3 Zn; 8,5 Cu; 23,7 Fe; 37,1 S; 1,81 Pb.

1.3 Химизм автоклавного окисления основных минералов

Для химизма процесса выщелачивания определяющим фактором является температура. Выделяют низкотемпературное выщелачивание (далее НТВ), среднетемпературное (далее СТВ) и высокотемпературное выщелачивание (далее ВТВ). НТВ проводят при температуре ниже 115 °С, то есть ниже точки плавления элементарной серы, при этом большинство сульфидов в данных условиях окисляются с образованием элементарной серы. СТВ проводится в температурном диапазоне от 115 до 180 °С, при этом имеют место, как процесс образования элементарной серы, так и процесс образования сульфат-иона. ВТВ проводится при температуре свыше 180 °С, и при таких условиях сульфиды окисляются до сульфат-ионов [1-8].

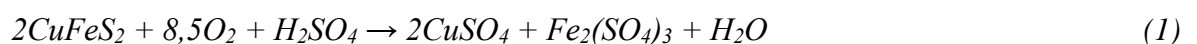
С точки зрения химизма очень важно подобрать оптимальную температуру проведения автоклавного выщелачивания, так как она определяет предельно допустимую скорость процесса и сильно влияет на полноту извлечения металла. Критическим моментом, ограничивающим повышение температуры, является рост нежелательных побочных явлений, таких как агрессивность среды, давление в автоклаве, оплавление элементарной серы, гидролиз солей и других [5].

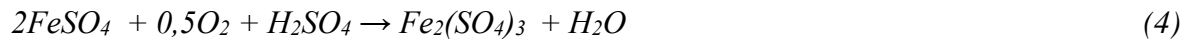
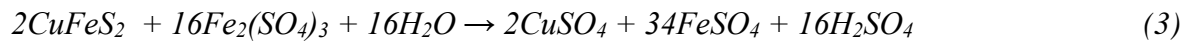
В целом скорость процесса автоклавного окисления в значительной мере зависит от давления кислорода, действия катализаторов и крупности сырья, так как с увеличением площади контакта возрастают скорость и полнота реакций. Авторы [5] рекомендуют крупность исходного сырья не более 74 мкм. По этой же причине рекомендуется предварительная механохимическая активации сульфидов. В данном случае повышение реакционной способности сульфидов позволит влиять на химизм процесса, интенсифицировать его и снизить давление кислорода в системе.

Также к основным параметрам, оказывающим влияние на показатели автоклавного выщелачивания, относят состав раствора, концентрацию растворителя, плотность пульпы, продолжительность операции и интенсивность перемешивания.

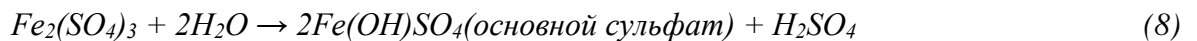
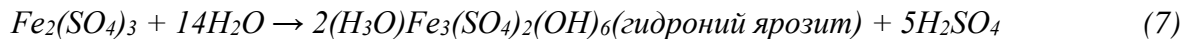
Возвращаясь к основополагающему фактору выбора, как самой технологии, так и параметров процесса, рассмотрим химизм автоклавного окисления основных минералов, входящих в состав исходного сырья.

Химизм окисления халькопирита и пирита при ВТВ описывается следующими реакциями:

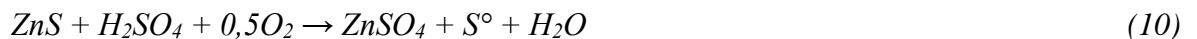




При этом образующийся и накапливающийся сульфат железа (III) в зависимости от его концентрации склонен к гидролизу:

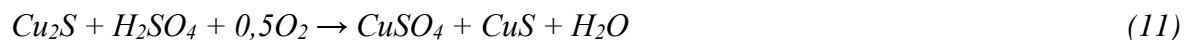


Основные взаимодействия, происходящие при разложении сфалерита, описываются следующими реакциями:



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

Сопутствующие сульфиды окисляются согласно реакциям:



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

1.4. Обзор гидрометаллургических технологий

В начале 90-х годов было проведено немало исследований в направлении разработки технологий гидрометаллургической переработки медьсодержащего сырья, особое внимание уделялось переработки полиметаллического сырья, с возможностью извлечения нескольких ценных компонентов. Работы [3-8] освещают наиболее значимые достижения в этом направлении. Ниже приведены основные детали технологий, которые представляют интерес при выборе наиболее подходящих и перспективных технологий, а также для использования отдельных технологических решений.

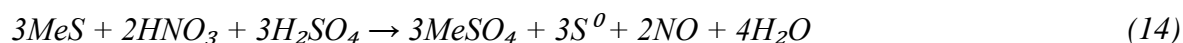
Гидрометаллургические технологии переработки сульфидных медных руд можно условно разделить на две большие группы: хлоридные и сульфатные, причем последние делятся на автоклавные и атмосферные (в т. ч. бактериальные) технологии. При этом автоклавные процессы являются значительно более интенсивными и производительными (с точки зрения использования рабочего объема оборудования), особенно при переработке сульфидного сырья.

Халькопирит и халькозин являются наиболее распространенными минералами меди. Халькопирит, в отличие от халькозина, который сравнительно легко выщелачивается в растворе сульфата железа (III), является трудноокисляемым сульфидом. Это свойство халькопирита является определяющим при разработке технологий переработки медьсодержащих концентратов. Для его окисления применяют повышенное давление кислорода, высокую температуру, катализаторы процесса окисления (к примеру, азотистые соединения, такие как нитрат или нитрит), тонкое измельчение, предварительную обработку бактериями-термофилами, добавки галогенидов, изменение окислительно-восстановительного потенциала [8].

Рассмотрим реализованные на практике технологии окисления сульфидов в хронологическом порядке.

В 1984 году в США (штат Айдахо) в промышленном масштабе был реализован проект Sunshine Mining Project. Технология получила название NSC (Nitrogen Species Catalyzed) и была разработана для переработки полиметаллических сульфидных концентратов с содержанием драгоценных металлов. Процесс основан на использовании азотистых соединений в качестве катализаторов окисления сульфидов. Проводится в сернокислой среде при температуре 125-155 °С, крупность материала 10 мкм [26]. Основным минералом, входящим в состав перерабатываемого концентрата, является халькозин. Состав медного концентрата, %: 24 Cu, 4.3 Ag, 2-20 Pb, 18 Fe, 35 S. Для перевода в пульпу использовали оборотный электролит, давление кислорода в автоклаве 0,4 МПа.

Химизм процесса описывается следующими реакциями:



В качестве катализатора процесса использовали нитрит натрия ($2 \text{ г/дм}^3 \text{ NaNO}_2$). В результате реакции окисления серебро и медь переходили в раствор, после чего серебро осаждали с помощью добавления хлорида натрия. Раствор перерабатывали по схеме: нейтрализация – осаждение железа – жидкостная экстракция – электроэкстракция.

К достоинствам использования азотистого катализатора относятся:

- значительное ускорение процесса при низкой температуре ($125\text{-}155 \text{ }^\circ\text{C}$) и низком давлении кислорода в автоклаве;

- малый расход катализатора с возможностью его регенерации;

- сравнительно простое аппаратное оформление.

Завод был закрыт в 1995 году по причине истощения запасов серебра.

В 1994 году компания Mount Isa Mines разработала технологию Albion Process, которая была запатентована по всему миру [27,28]. Позднее компания вошла в состав Xstrata Plc. Технология основана на применении ультратонкого помола (класс измельчения 98 %) концентратов с последующим окислительным выщелачиванием при атмосферном давлении. Измельчение производится в горизонтальных мельницах Isa Mill, главным преимуществом которых является высокая энергетическая эффективность (энергоемкость 300 кВт/м^3).

Выщелачивание проводят при $85\text{-}90 \text{ }^\circ\text{C}$ в растворах оборотного анолита, содержащим серную кислоту и ионы Fe (III) в присутствии кислорода в течение 24 часов.

Реакторы для выщелачивания оснащены двухъярусными мешалками, кислород подают в пульпу со сверхзвуковой скоростью ($450\text{-}550 \text{ м/с}$) через сопла питающих трубок (высокая скорость массопереноса, не забиваются сопла). Процесс протекает в автотермическом режиме, температура контролируется расходом кислорода, плотностью пульпы и объемом удаленной парогазовой смеси. Извлечение меди 97-99 %.

По мнению разработчиков, процесс Albion нетребователен к составу исходного материала, что позволяет рентабельно перерабатывать низкосортные медные концентраты. Капитальные затраты процесса значительно меньше, чем при автоклавном варианте. На сегодняшний день известно о применении технологии Albion на двух цинковых заводах в Испания и Германия, а также на золотоизвлекательных заводах в Доминиканской республике, Армении, Румынии, Киргизии (предприятие КУМТОР) и Казахстане (Васильковский ГОК).

На рисунке 1 приведена технологическая схема процесса Albion.

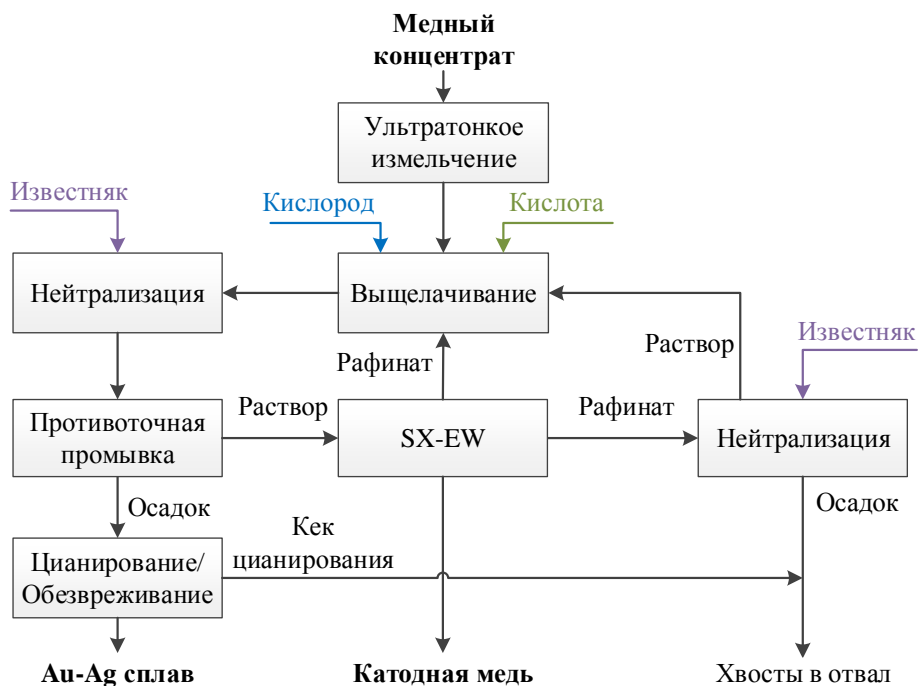


Рисунок 1 - Технологическая схема процесса Albion [27].

В 1998 году в Австралии (штат Квинсленд) компанией Western Metals Resources Ltd был реализован проект MT Gordon с использованием технологии низкотемпературного автоклавного окисления [9].

Выщелачивание руды, измельчённой до 75 мкм, проводили при температуре 90 °С и общем давлении 0,8 МПа, в течение 60 минут. Халькозин окислялся практически полностью, окисление же пирита было ограничено 2–3 %. Было показано, что для окисления халькопирита требуется сверхтонкое измельчение. Пульпа после автоклавного окисления поступала в реакторы атмосферного выщелачивания для дополнительного растворения меди. Насыщенный раствор перерабатывался по стандартной схеме SX/EW.

Автоклавный завод выпускал 50 000 тонн меди и был закрыт в 2004 году в связи со сменой сырья и собственника.

В 1998 году компания Western Minerals Technology (WMT) приобрела право интеллектуальной собственности у компании Dominion Mining (DM), адаптировав технологию Jakabinide для переработки упорных золотых концентратов, и переименовала её в Activox [29, 30].

Процесс Activox представляет собой комбинацию ультратонкого измельчения (UFG – ultra-fine grinding) и автоклавного выщелачивания. Измельчение до 100 % класса 5–15 мкм. Автоклавное выщелачивание при $T < 127$ °С, $P(O_2) \leq 1,0$ МПа, 10 % твёрдого, $\tau = 1-2$ часа, расход кислоты 44 кг/т, 4 г/дм³ Cl⁻. Через 3 часа извлекали более 90 % Cu.

Наблюдали образование основных солей меди (атакамит, антлерит) в зависимости от солевого состава раствора.

На рисунке 2 приведена технологическая схема завода MT Gordon.

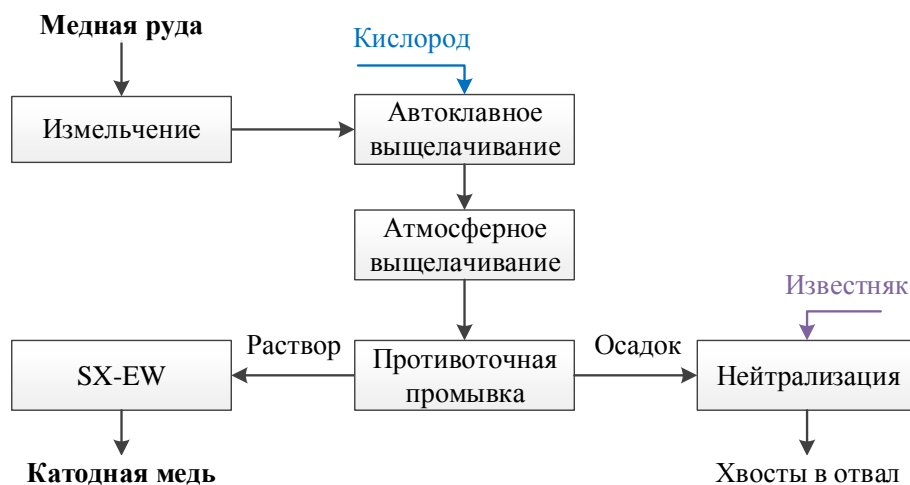


Рисунок 2 - Технологическая схема завода MT Gordon [9].

В 2003 году фирма «Phelps Dodge» в США в штате Аризона внедрила технологию переработки халькопиритных концентратов на предприятии Bagdad [31,32].

Выщелачивание медного халькопиритного концентрата производится в автоклаве при 225 °С и давлении кислорода 0,7 МПа. Автоклавная пульпа после охлаждения поступает на противоточную промывку и далее на нейтрализацию известью; нейтрализованный кек поступает на цианирование для извлечения благородных металлов. Медный раствор объединяется с раствором, поступающим с кучного выщелачивания, и далее перерабатывается по стандартной схеме жидкостная экстракция – электроэкстракция (SX/EW). Производство катодной меди составляет 15 700 тонн в год.

Образовавшаяся в ходе автоклавного окисления серная кислота (в количестве 130 тонн в день) используется на кучном выщелачивании меди.

На рисунке 3 приведена технологическая схема завода Bagdad.

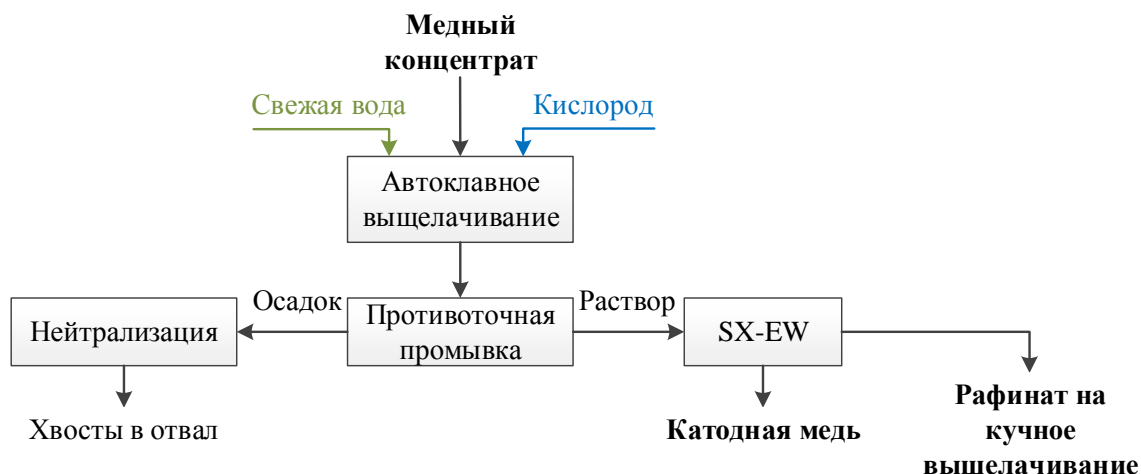


Рисунок 3 - Технологическая схема завода Bagdad.

В 2005 году в Лаосе (провинция Саваннахкет) компанией MMG Ltd на базе месторождения Seron был реализован проект с применением технологии высокотемпературного автоклавного окисления (НТ РОХ). Технология предусматривает атмосферное выщелачивание меди из измельчённой руды, содержащей в основном халькозин и пирит, кислым раствором сульфата железа (III) при 80 °С в течение 8 часов [33,34,35]. При этом извлечение меди составляет до 90 %. Производительность завода составляет 60 000 тонн катодной меди в год.

На рисунке 4 представлена технологическая схема завода Seron.

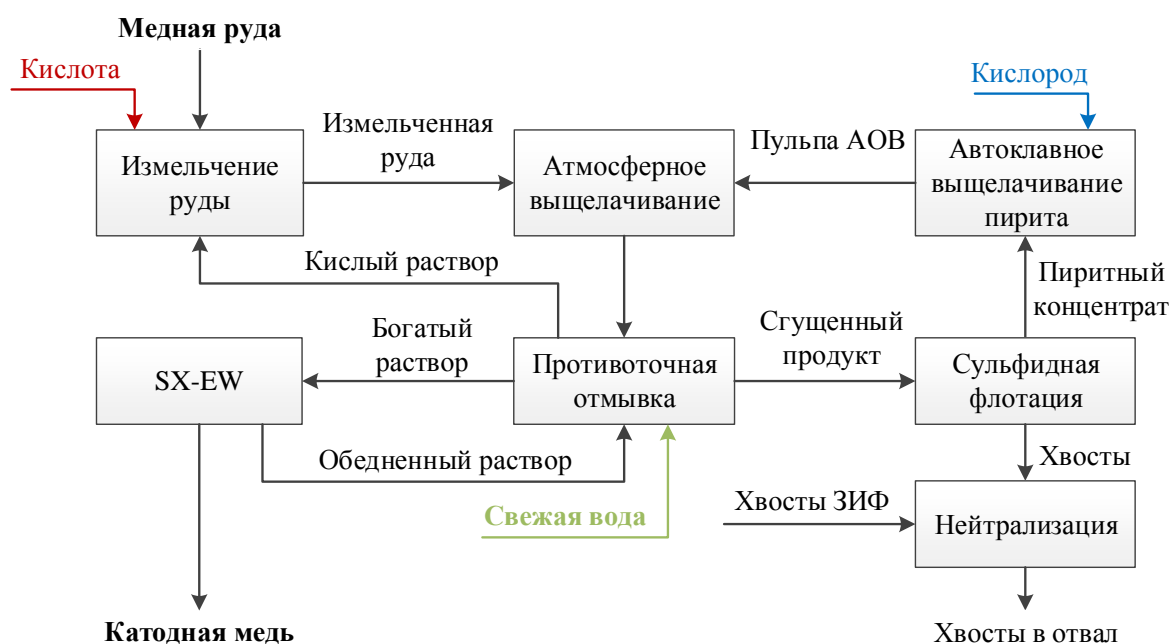


Рисунок 4 - Технологическая схема завода Seron [35].

Раствор (г/дм³: 13–17 Cu, 30–35 Fe, 12–16 H₂SO₄) перерабатывают по схеме SX/EW. Кек после атмосферного выщелачивания отмывается в сгустителях сначала рафинатом, затем водой. Нижний слив поступает на флотационное выделение оставшихся сульфидов и образовавшейся элементарной серы. Полученный концентрат окисляется в автоклаве при 220–230 °С и давлении кислорода 0,8 МПа. Преимущественное образование основного сульфата (по сравнению с альтернативным продуктом гидролиза – гематитом) достигается за счёт поддержания кислотности автоклавного раствора на уровне более 65 г/дм³ за счёт подачи кислого рафината в автоклав для охлаждения пульпы. Основной сульфат железа, после выгрузки пульпы из автоклава и её охлаждения до температуры менее 100 °С, обратно растворяется с образованием сульфата железа(III) и направляется на атмосферное выщелачивание меди.

В 2005 году была запатентована технология HydroCopper [36,37,38], рисунок 5. Процесс основан на атмосферном (85–95 °С) двухстадийном хлоридном выщелачивании халькопиритного концентрата при pH=1,5-2,5.

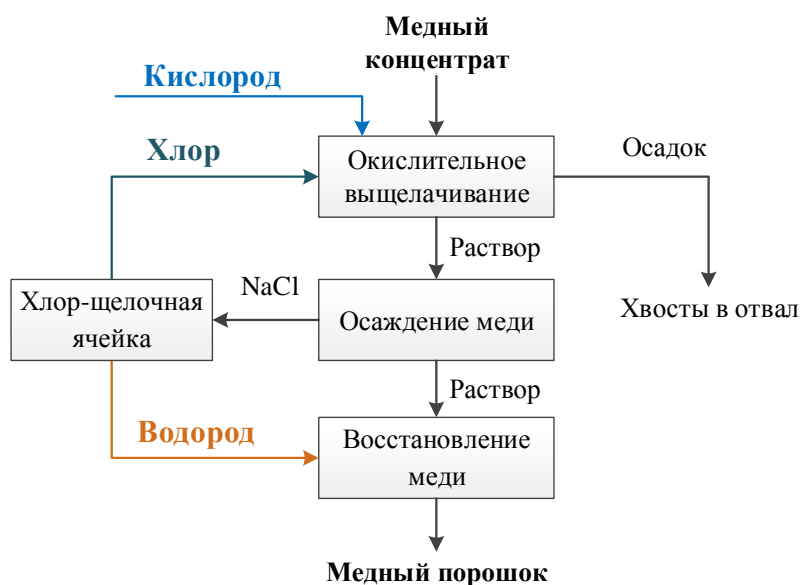


Рисунок 5 - Технологическая схема процесса HydroCopper.

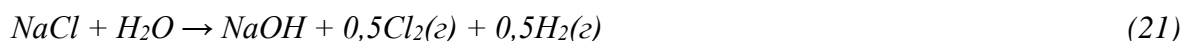
Технология включает в себя последующее осаждение меди по реакции:



Восстановление меди водородом до металла:



Регенерация водорода и хлора происходит в электролитической ячейке по реакции:



Достоинствами этого процесса являются высокое извлечение ценных компонентов, удаление элементной серы вместе с гётитом, регенерация хлора и водорода внутри схемы.

Существует ряд проблем, связанных с этой технологией. Прежде всего, нестабильность поведения примесей, невысокая чистота конечного продукта (необходима дополнительная очистка), необходимость постоянной добавки свежей воды в процесс и поддержания высокой чистоты электролита в хлор-щелочной ячейке.

В 2007 году в США (штат Аризона), компанией Freeport-McMoRan Inc. Была внедрена технология, аналогичная применённой на заводе Bagdad [39]. Автоклавное окисление проводили при температуре 160 °С, ультратонком измельчении халькопиритного концентрата (P80=7 мкм), что обеспечивало перевод значительной части сульфидной серы в элементную (вместо сульфатной). В связи с увеличением количества окисленных и вторичных сульфидных руд, температура автоклавного окисления была увеличена до 210 °С, чтобы привести выход кислоты в соответствие с её увеличившимся потреблением на кучном выщелачивании. На рисунке 6 приведена технологическая схема завода Morenci:

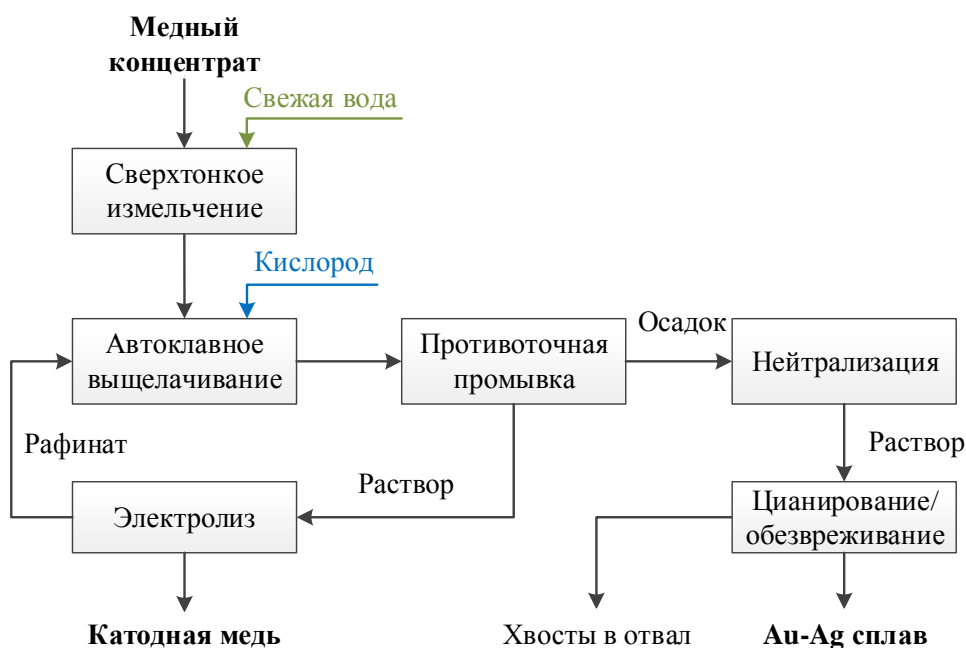


Рисунок 6 - Технологическая схема завода Morenci [39].

Особенностью технологии Morenci являлась «прямая» электроэкстракция большей части автоклавного раствора, минуя стадию жидкостной экстракции. Производительность завода по медным катодам составляла 75 000 тонн в год. Завод был закрыт на реконструкцию в 2009 году.

Также в 2007 году компания First Quantum реализовала технологию высокотемпературного автоклавного окисления в Замбии, на заводе Kansanshi [40,41], рис.7.

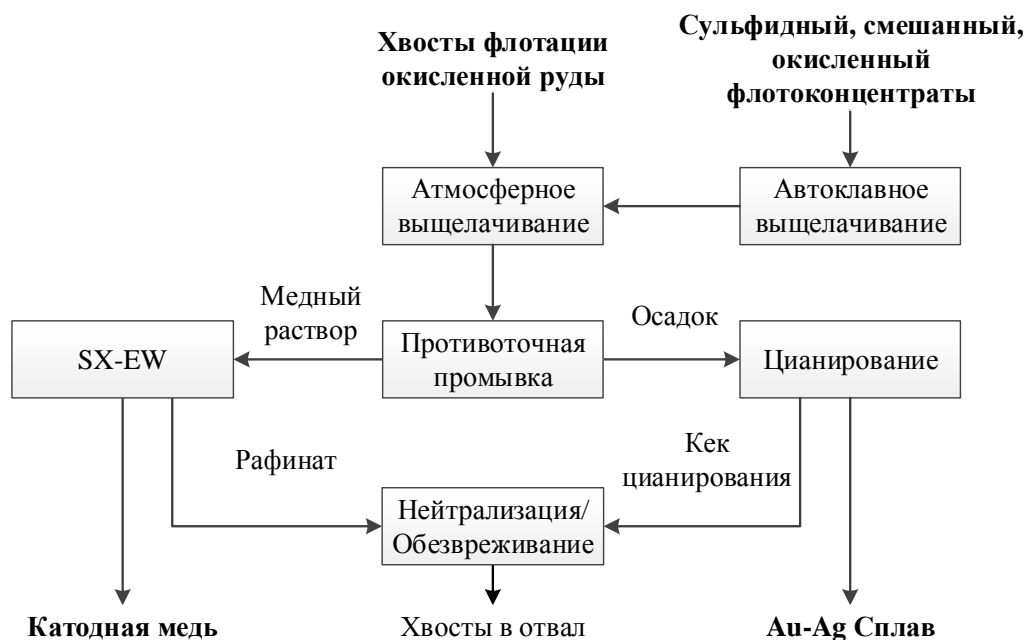


Рисунок 7 - Технологическая схема завода Kansanshi.

Сульфидная и смешанная руды поступают каждая на передел флотационного обогащения. Полученные концентраты, содержащие халькопирит, частично отправляются на плавильный завод, частично – на автоклавное окисление. Окисление проводят при температуре 220 °С и избыточном давлении кислорода до 0,9 МПа. Кислотность автоклавной пульпы контролируется по аналогии с заводом Seron для преимущественного получения необходимого количества растворимого сульфата железа (III). Пульпу после окисления охлаждают и направляют на атмосферное выщелачивание окисленной руды. Автоклавный кек поступает на цианирование для извлечения золота. Медный раствор после атмосферного выщелачивания перерабатывается по схеме SX/EW. Производят около 70 000 тонн товарной меди в год.

Технология CESL (Comico Engineering Services Limited) была реализована компанией Vale (Бразилия) в 2008 году на демонстрационной установке Usina Hidro Carajas [42,43]. Технология основана на автоклавном окислении концентратов, измельчённых до крупности $D_{95}=45$ мкм, при температуре около 150 °С и давлении кислорода 0,9–1,0 МПа, 1 час. Производительность установки составила 10 000 тонн катодной меди в год. Процесс отличается низкой капиталоемкостью и малочувствителен к составу сырья.

На рисунке 8 представлена технологическая схема процесса CESL.

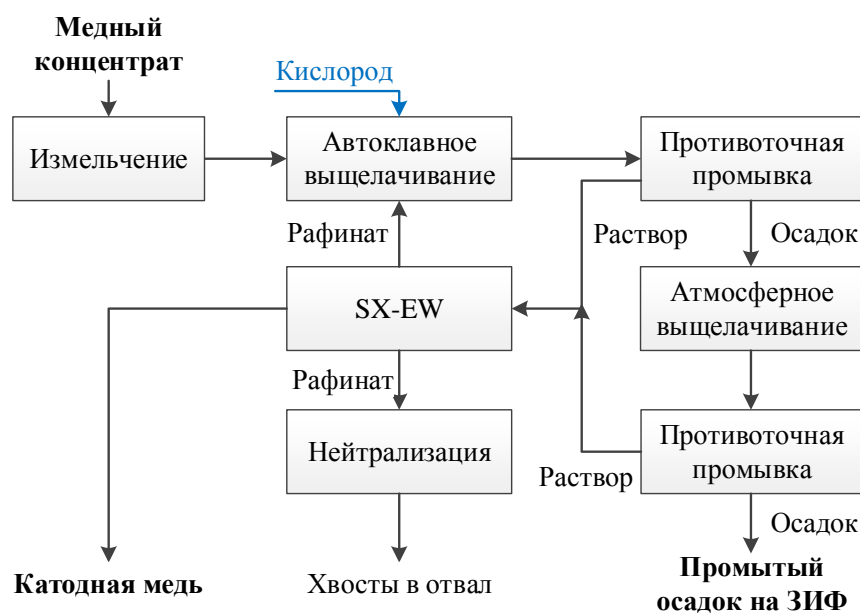


Рисунок 8 - Технологическая схема процесса CESL.

Хлорид-ион катализирует реакции окисления сульфидов, препятствуя смачиванию их расплавленной элементарной серой и образованию серо – сульфидных конгломератов. Концентрация хлорида в автоклавном растворе поддерживается на уровне 10-12 г/дм³. Медь в ходе окисления переходит в форму основного сульфата, железо – гематита, сера окисляется до элементарного состояния.

Автоклавная пульпа фильтруется, а полученный кек отправляется на вторую стадию выщелачивания – атмосферную. Медные растворы после автоклавного и атмосферного выщелачивания направляются на получение меди способом SX/EW.

В 2005-2006 годах в США (штат Миннесота) проводили пилотные испытания процесса Platsol. Проект получил название North Met, пилотные испытания проводились компанией PolyMet Mining [44,45].

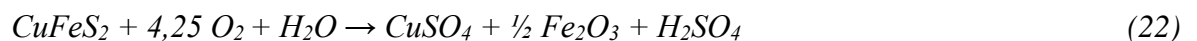
Процесс Platsol, аналогично процессу CESL, использует автоклавное окисление сульфидного сырья (%: 15,5 Cu, 3,7 Ni, 0,15 Co, а также Au, Ag и МПГ) в присутствии хлорид-иона (5-10 г/дм³), рисунок 9.

Технологическая схема процесса Platsol приведена на рисунке 9.



Рисунок 9 - Технологическая схема процесса Platsol.

Автоклавное окисление проводят при температуре 220–230 °С и давлении кислорода 0,7 МПа в течение 2 часов, 25 г/дм³ H₂SO₄. В таких условиях происходит не только окисление сульфидов, но и растворение МПГ и золота с образованием хлоридных комплексов. Основные реакции процесса:



Извлекали до 99 % Cu в раствор. Сгущённая пульпа автоклавного окисления делится на две части: четверть фильтруется, кек промывается и отправляется в хвостохранилище; оставшаяся часть объединяется с питанием автоклава.

Автоклавный раствор поступает на выделение золота и МПГ путём восстановления и соосаждения с сульфидом меди (II). Осадок отделяется на фильтре и промывается.

Раствор после выделения золота и МПГ нейтрализуется известняком и направляется на SX/EW для получения меди. Рафинат очищается от железа и меди и направляется на выделение никеля и кобальта: либо в виде смешанного гидроксида путём добавки MgO, либо путём жидкостной экстракции кобальта и последующего осаждения гидроксида никеля.

Процесс Platsol обеспечивает извлечение в раствор широкого спектра металлов (цветных, МПГ, золота и серебра). Производительность по меди составляет 33 000 тонн в год.

В 2008 году была разработана технология Intec Copper Process (ICP) [46], которая предполагает противоточное выщелачивание измельчённого концентрата ($P_{80}=25$ мкм) с добавкой галогенидов (CaCl_2 и CaBr_2) при $80\text{--}85$ °С с дальнейшим электролитическим осаждением меди в ваннах с диафрагмой, рис. 10.

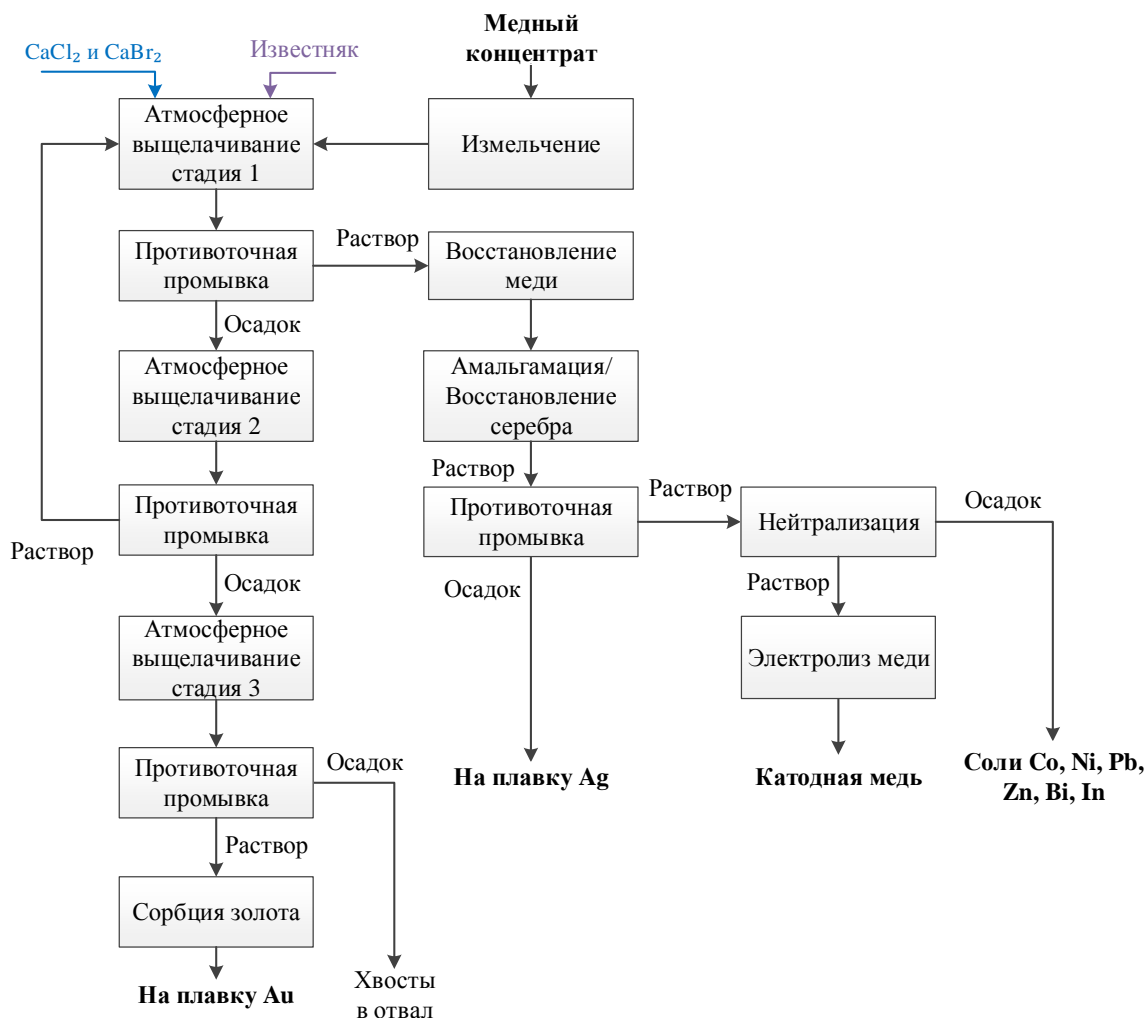
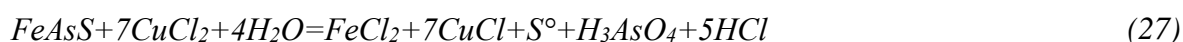
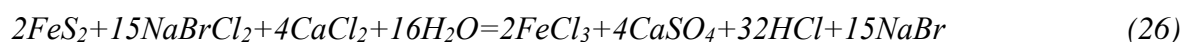
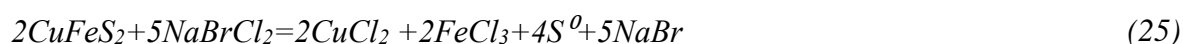
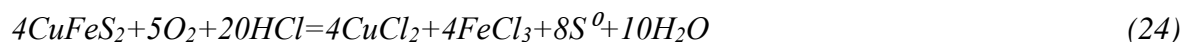


Рисунок 10 - Технологическая схема процесса Intec Copper Process.

Основные реакции процесса Intec:



Образование вторичных осадков железа:



К достоинствам можно отнести невысокие капиталовложения, по сравнению с пирометаллургической и автоклавной гидрометаллургией, нетребовательность к составу концентрата, отсутствие экстракции из раствора (SX), низкая цена электролиза (медь Cu^+ вместо Cu^{2+}).

При реализации хлоридных схем необходимы токсичные газообразные реагенты, развитые схемы аспирации и утилизации хлорсодержащих стоков, оборудование с повышенной коррозионной устойчивостью (уже при концентрации более $150 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}_2$). Катодный медный осадок имеет дендритную структуру и требует дополнительной обработки перед продажей.

Технология Intec Copper Process не имеет промышленной реализации.

С 2012 года в Доминиканской Республике на заводе Pueblo Viejo перерабатывается руда, ценными компонентами которой являются золото, медь и серебро. Всего завод производит 14 700 т/год меди и 19,2 т/год золота. Медь на данном предприятии является попутным продуктом, поскольку основную ценность представляет содержащееся в концентрате золото [47].

Предварительно материал измельчается до крупности 80 % класса частиц менее 80 мкм. Автоклавное окислительное выщелачивание реализуется при температуре $230 \text{ }^\circ\text{C}$ и парциальном давлении кислорода 0,65 МПа. При АОВ происходит глубокое вскрытие халькопирита и пирита. Разложение пирита необходимо для извлечения золота, ассоциированного с ним.

Далее проводится отделение осадка от раствора. Раствор проходит стадию гидролитического осаждения железа после чего из раствора производят осаждение сульфидов меди с помощью биогенного H_2S . Для получения сероводорода используется биотехнология Raques THIOTEQ, заключающаяся в биовосстановлении элементной серы до H_2S . Осаждённые сульфиды меди являются готовым продуктом, который реализуется на пирометаллургические предприятия.

Твёрдый автоклавный осадок направляется на известковую обработку (Lime boiling) с целью разложения образовавшегося аргентоярозита, а затем направляется на выделение драгоценных металлов цианированием. На рисунке 11 приведена технологическая схема завода Pueblo Viejo.

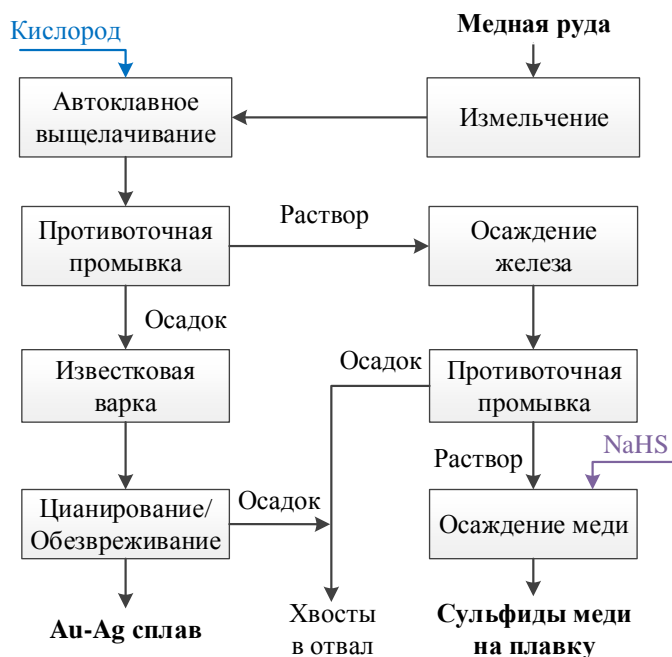


Рисунок 11 - Технологическая схема завода Pueblo Viejo [47].

По схожей схеме строится и планируется к запуску в 2018 году завод Söpler (Турция).

1.5 Методы выделения меди из растворов

1.5.1 Жидкостная экстракция – электролиз (SX/EW)

Жидкостная экстракция позволяет содержащуюся в растворе выщелачивания медь, во-первых, сконцентрировать, а во-вторых очистить от примесей. Это достигается применением специального органического раствора — экстрагента, который не смешивается с водой и водными растворами. Функциональной основой экстрагента является органический комплексообразователь, селективный к меди (соединение класса оксимов). За счет комплексообразования экстрагент способен селективно поглощать медь из водных растворов, обменивая ее на протоны. В результате раствор после контакта с экстрагентом и извлечения меди подкисляется. Данное взаимодействие обратимо, и при увеличении концентрации протонов (кислотности раствора) экстрагент может отдавать медь обратно, поглощая из водного раствора кислоту.

Контроль экстракционного равновесия ведется концентрацией кислоты в водном растворе. Эффективный переход меди в экстрагент идет до концентрации кислоты ~100 г/л. Экстракцию меди в органическую фазу ведут при низких исходных

содержаниях серной кислоты (до 10 г/л; рН обычно не ниже 1). При этом в водный раствор (рафинат) выделяется серная кислота в количестве, эквивалентном поглощенной меди. Это ограничивает извлечение меди в органическую фазу (обычно оно составляет ~90 %).

Для обратного перевода меди из экстрагента в водный раствор (реэкстракции) необходима высокая концентрация кислоты в водном растворе — более 150 г/л. Обычно для реэкстракции используют растворы с содержанием серной кислоты 170–250 г/л. При этом в водный раствор (реэкстракт) выделяется медь и расходуется серная кислота в количестве, эквивалентном количеству выделенной меди. В результате получают реэкстракты с содержанием меди до 45 г/дм³ и серной кислоты 150–200 г/л, пригодные для выделения меди электролизом.

Электролитическое выделение меди осуществляется в ваннах с нерастворимыми анодами. В процессе электролиза должно быть обеспечено получение высокого выхода по току и качества катодной меди. Оба этих показателя при правильном аппаратном оформлении электролиза связаны с наличием примесей в растворах электролиза и дозированием специальных реагентов (соли кобальта, органические добавки). Таким образом, процесс электролитического выделения меди сопровождается образованием в электролите эквивалентного количества кислоты. Отработанный медный электролит обычно содержит 170–250 г/дм³ серной кислоты и 30–35 г/дм³ меди.

Принципиальная схема технологии (SX/EW) представлена на рисунке 12.

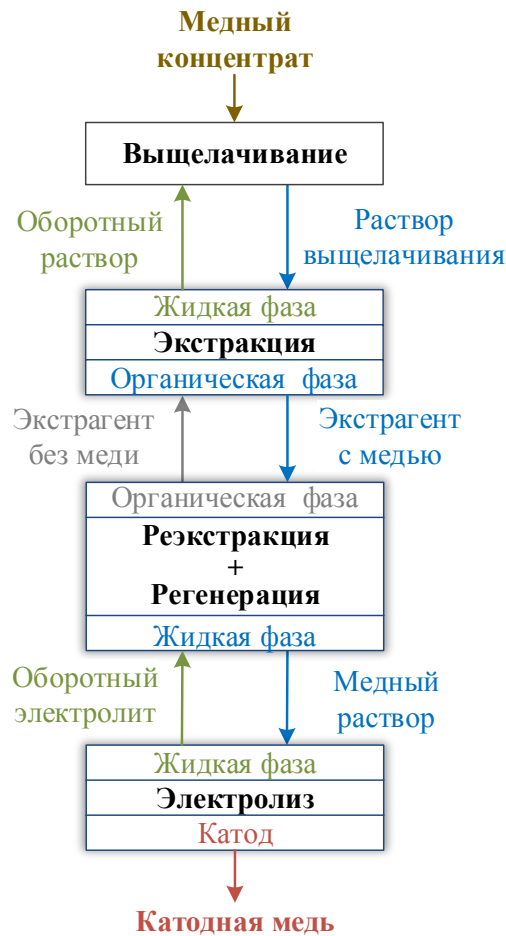


Рисунок 12 - Принципиальная технологическая схема процесса SX/EW.

В мире насчитываются десятки промышленных установок, выделяющих медь по схеме выщелачивание — жидкостная экстракция — электроэкстракция (SX/EW). Значительную часть из них спроектировала компания Оутотек (ранее Оутокумпу). При переработке сульфидного медного сырья данные процессы применяются, например, на таких крупных гидрометаллургических предприятиях, как Seron и Kansanshi [33,41].

В настоящее время технология SX/EW имеет обширный опыт промышленного применения к растворам самого различного состава, от бедных по меди растворов кучного или прямого выщелачивания руд до богатых растворов вскрытия сульфидных концентратов или медьсодержащих огарков. Накоплена обширная информация о влиянии различных примесей на показатели технологии. Аппаратурное оформление, как в экстракционной, так и электролизной части хорошо технически проработано и фактически стало типовым. В результате для большинства промышленных установок модули электролиза и экстракции являются практически стандартными, при этом для их проектирования необходим минимальный объем исходных данных и лабораторных

тестов. Выбор же технологии и аппаратного оформления узла выщелачивания зависит от состава перерабатываемого сырья и обычно требует значительной экспериментальной работы для определения критериев проектирования.

1.5.2 Осаждение сульфидами

Осаждение металлов в форме сульфидов применяют для их коллективного извлечения из растворов, выводимых из металлургического цикла или для селективного осаждения металлов-примесей из многокомпонентного раствора, а также для осаждения из растворов цианирования [4,5].

Есть несколько реагентов, используемых для осаждения сульфида меди, среди них: сероводород (H_2S), сульфид натрия (Na_2S), гидросульфид натрия ($NaHS$). Медь осаждается в виде сульфида меди (Cu_2S). На полноту осаждения сульфидов меди оказывают влияние такие факторы, как температура процесса, pH, природа осадителя и, в случае с сероводородом, его парциальное давление. В случае сероводорода процесс идёт по реакции:



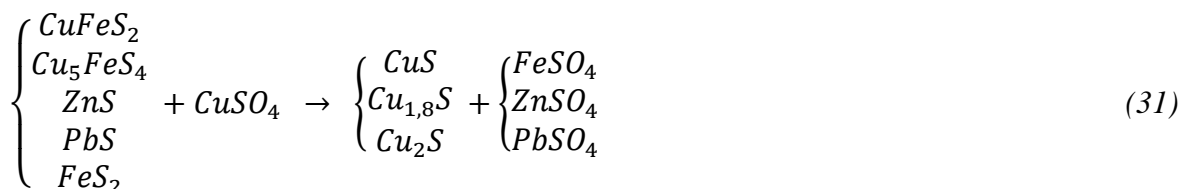
Преимуществами процесса являются относительно низкие капитальные затраты, небольшая площадь производства, подходящая для размещения в гористой местности, низкое энергопотребление процесса, является существенным при работе на удалённых территориях. Процесс подходит для переработки полиметаллического сырья.

К недостаткам можно отнести тот факт, что добавленная стоимость конечного продукта относительно мала и сопоставима с ценой флотационного концентрата. По этой причине данные процессы, как правило, находят применение в случае необходимости выделения меди как побочного продукта переработки руд, основным ценным компонентом которых являются другие металлы.

Примером использования данной технологии может служить завод Pueblo Viejo, на котором проводят осаждение CuS с помощью H_2S , получаемого по технологии Thioteq компании Raques [47]. Идея технологии Thioteq состоит в использовании бактериального процесса для получения H_2S из элементной серы в анаэробных условиях в присутствии водорода.

1.5.3 Гидротермальная обработка (ГТО)

Процесс ГТО представляет собой комплекс обменных реакций с участием Cu^{2+} и сульфидов, которые происходят в автоклавных условиях при температурах выше 150 °С и давлении выше 0,6 МПа. Процессы, происходящие при ГТО, можно условно охарактеризовать следующей записью:



В процессе ГТО происходит перевод исходных минералов, первичных сульфидов (халькопирит, борнит) в форму вторичных сульфидов (ковеллин, дигенит, халькозин), а также удаление из материала примесных элементов (железа и цинка) за счёт перевода их в раствор.

Условно можно выделить два режима проведения ГТО: среднетемпературный (150–170 °С) и высокотемпературный (210–220 °С).

Исследования среднетемпературного процесса ГТО ранее проводились в институтах «Унипромедь», «Гинцветмет», «Гипроникель» и в УПИ имени Кирова. В 2016-2017 годах исследования данной технологии были проведены в ООО НИЦ «Гидрометаллургия». Объектами исследований выступали концентраты Балхашской обогатительной фабрики (БОФ) и Жезкентского горно-обогатительного комбината (ЖГОК). В результате работы была показана возможность получения концентрата ГТО с содержанием меди до 35 %.

Примером высокотемпературного процесса ГТО служит процесс NONOX, который включён в схему Hydromet компании OZ Minerals [48]. Принципиальное отличие процесса высокотемпературного процесса ГТО заключается в вовлечении пирита в процесс осаждения меди, которой начинается только при температуре выше 200 °С. Кроме того, при более высокой температуре стимулируется более полный переход сульфидов меди в халькозин, в результате чего содержание меди в конечном концентрате повышается до уровня 55–60 %.

На рисунке 13 представлена схема технологии Hydromet.

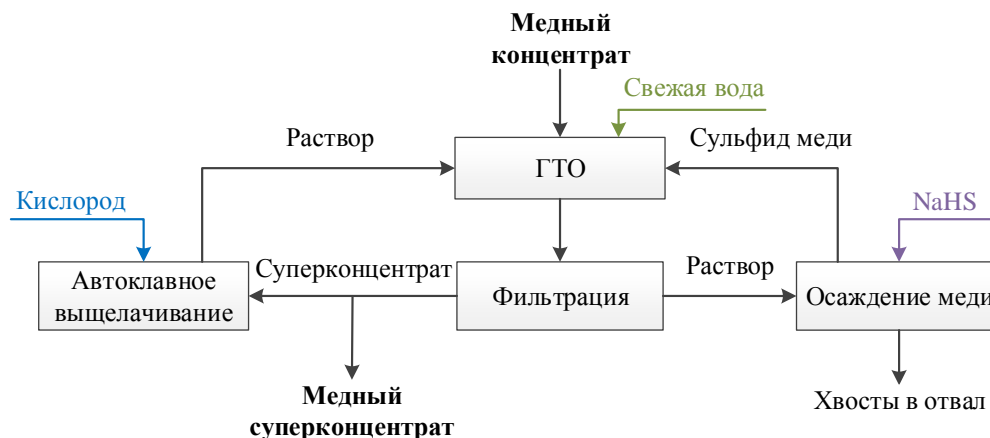


Рисунок 13 - Технологическая схема процесса «Hydromet» компании OZ Minerals [48].

В технологии Hydromet применена схема высокотемпературного процесса ГТО (215 °С) со среднетемпературным автоклавным окислительным выщелачиванием (150 °С). На схеме также показана доочистка раствора ГТО от остаточной меди с помощью гидросульфида натрия. Очевидно, что далее раствор нейтрализуют и выводят удалённые из концентрата примеси в отвал.

Такой вариант позволил получить концентрат ГТО с содержанием 55–60 % меди [48]. В данной схеме всё золото остаётся в концентрате ГТО.

1.5.4 Прочие технологии

Цементация

Технология цементации меди — это хорошо известный процесс [49], позволяющий восстанавливать медь из кислых растворов под действием более электрохимически активных металлов (находящихся левее меди в ряду активности металлов).

Цементация меди железными металлизированными окатышами используется с незапамятных времён. Несмотря на появление эффективных экстракционных способов извлечения меди из растворов, цементация продолжает оставаться важным промышленным способом, поскольку, как технологический процесс, обладает рядом достоинств, из которых наиболее существенными являются:

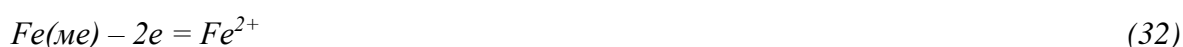
- высокие скорости процесса;
- низкие капиталовложения;
- простота аппаратного оформления;

- отсутствие загрязнения технологических растворов.

Цементацию меди из растворов, получаемых при выщелачивании руд или концентратов, как правило, ведут железом. Выбор железа при этом обуславливается его сравнительно низкой стоимостью, а также присутствием железа в перерабатываемом растворе. В случае переработки медно-цинковых концентратов возможно рассмотрение целесообразности применения металлического цинка (цинковой пыли) для восстановления меди.

В процессе цементации меди железом происходит растворение железа на анодных участках и осаждение меди на катодных участках.

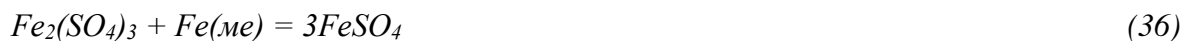
Процесс на аноде:



Процессы на катоде:



Процесс выделения водорода является конкурирующим и возможен в определённых условиях лишь в водных растворах. В процессе взаимодействия компонентов раствора с металлическим железом или цинком будут иметь место следующие реакции:



Кислотность растворов и присутствие ионов Fe(III) в них играют значительную роль в протекании процессов цементации. Однако из имеющихся литературных данных трудно сделать обобщающие выводы о роли этих компонентов раствора, так как исследования в большинстве случаев проведены для частных значений концентраций не только кислоты и железа, но и меди в растворе.

Наиболее часто применяемыми в гидрометаллургии меди являются растворы следующего состава, кг/м³: 0,3-5,0 Cu; 2,0-8,0 Fe; pH=1,4-3,2. Концентрация меди свыше 20 кг/м³ приводит к остановке процесса цементации, что требует либо предварительного разбавления раствора, либо предварительной активации поверхности железа (цементатора). Растворы перед цементацией подвергают обработке, включающей регулирование pH, восстановление или осаждение Fe (III).

Основной проблемой процесса является осаждение соединений железа и блокировка поверхности окатышей. Таким образом, осадок получается грязным,

необходима дополнительная стадия переплавки. Процесс также характеризуется высоким расходом кислоты и высокими трудозатратами.

Восстановление водородом

Процесс восстановления водородом [49] был известен довольно давно – с середины 19 века. Осаждение меди проводится при повышенной температуре и кислотности, а сущность метода описывается реакцией:



Восстановление ионов меди (II) водородом протекает по гетеролитическому механизму и включает следующие стадии [4,5]:

1. Растворение водорода и насыщение им водной фазы.

2. Активация водорода ионами меди:



3. Образование и накопление ионов Cu(I):



4. Диспропорционирование избыточных по отношению к равновесной концентрации ионов Cu (I):



Процесс входил в схему предприятия Sheritt Gordon [4,5]. Медь восстанавливалась по реакции:



Прямой электролиз

Прямой электролиз [49] – традиционный способ получения катодной меди из медьсодержащих растворов. До широкого внедрения схемы SX-EW этот метод в комбинации с пирометаллургическими операциями был широко распространён по всему миру. Основными проблемами прямого электролиза являются избыточное содержание примесей и, как следствие этого, низкая эффективность расхода электрического тока и невысокое качество структуры катодов.

Таким образом, такой метод применим только для электролиза меди из растворов с высоким содержанием меди и крайне низким содержанием примесей.

В последнее время разрабатываются новые конфигурации электролитических ванн, способных работать с более грязными растворами, например, ячейка EMEW [50] компании Electrometals. Такой вариант применим для сбросных растворов. Однако, на данный момент метод практически не используется в промышленном масштабе.

Ионный обмен – электролиз

Технология ионный обмен – электролиз [50] разработана для очистки сбросных растворов от остаточной меди. Предполагается, что она должна использоваться в связке с ячейкой EMEW. Основные преимущества: низкие капитальные затраты, отсутствие стадии жидкостной экстракции, что положительно сказывается на экологии производства, возможность переработки неочищенных растворов или пульп с использованием метода «Смола в пульпе». Наиболее часто эта технология используется в производстве урана и золота.

Ионный обмен – жидкостная экстракция – электролиз

Метод был разработан компанией Iontech Engineering реализован на заводе Visim в Македонии в 2012 году [50]. Перерабатывался раствор с содержанием 0,5 г/дм³ меди, производительность по катодной меди составила 2400 тонн в год. В системе ионного обмена были использованы самоочищающиеся колонны. Основными преимуществами стали возможность переработки растворов с низким содержанием меди, работа при низких температурах (ниже 0 °С), сокращение объёма передела жидкостной экстракции, низкие объёмы последующих дорогостоящих операций и низкие потери органических экстрагентов. Главный недостаток – такой метод подходит только для растворов с низким содержанием меди.

Жидкостная экстракция – Получение сульфата меди

Технология основана на замене дорогостоящего процесса электролиза на бюджетное производство сульфата меди из растворов реэкстракции меди [50]. Цена серной кислоты, потраченной на производство сульфата меди, примерно равна стоимости электроэнергии при электролизе. Далее используется кристаллизация (Freeport Sierrita Operation, США, Аризона и Cockle Creek Operations, NSW, Австралия) или более дешёвый метод высаливания (Чили). Однако конечный продукт этой технологии имеет ограниченную сферу применения в соответствии с потребностями рынка.

1.6 Переработка низкосортных цинковых концентратов на Балхашском цинковом заводе

В конце 90-х в связи с ухудшением состава выпускаемых Корпорацией «Казахмыс» цинковых концентратов (низкое содержания цинка, существенные концентрации меди и железа) осложнилась ситуация с их продажей и переработкой по

классической схеме. С учетом мирового опыта в 1999 г. руководством Компании было принято решение о строительстве цинкового завода производительностью 100 тыс. т/год с использованием автоклавного выщелачивания [51].

Целями проекта служило:

- полнее использовать добываемое рудное сырье;
- повысить качество выпускаемой продукции;
- значительно сократить токсичные выбросы в окружающую атмосферу;
- создать дополнительные рабочие места.

Балхашский цинковый завод - первый в мире завод с автоклавной технологией переработки концентратов, построенный как самостоятельный комплекс, не связанный с действующим цинковым производством и не имеющий готовых растворов на пусковой период. Проект завода был выполнен институтом «Казгипроцветмет» на основе исходных данных, представленных фирмой «Dynates» и институтом «ВНИИцветмет».

Товарная продукция производства:

- цинк марки Ц0 в форме слитков или в форме блоков массой 1 т;
- медные (6,6 тыс. т) и медно-кадмиевые (4,4 тыс. т) кеки;
- цинковая пыль (7,8 тыс. т).

Условные отходы технологии:

- кек после автоклавного выщелачивания (124 тыс. т) и гипсовый кек (51,5 тыс. т), которые относятся к IV классу опасности;
- остатки от гашения извести (0,56 тыс. т) IV класса опасности.

Сырьевой базой завода являлись концентраты, поставляемые Жезкентским ГОКом, Верхне-Казахстанским медно-химическим комбинатом, Белоусовским, Иртышским рудниками. Проектный объем поставки концентратов - 255 тыс. т/год; усредненный состав, %: 45,3 Zn; 2,0 Cu; 0,2 Cd; 11,0 Fe; 0,05 Mg; 0,1 Mn; 0,43 Ca; 0,84 Pb; 34,6 S.

Проектные решения

Площадкой строительства завода был выбран Балхашский ГМК в виду наличия необходимой ресурсной и энергетической базы, развитой схемы внешних инженерных коммуникаций, вспомогательных и ремонтных служб, автомобильных и железной дорог.

В состав Цинкового завода вошли следующие основные производственные участки:

- цех приемки и подготовки концентратов, в том числе для условий приемки сырья в зимний период времени;
- автоклавное отделение с участком подготовки реагентов;
- цех очистки раствора (предварительная нейтрализация, цементационная очистка, медно-кадмиевая очистка);
- цех электролиза с участками механической сдирки катодов и анодоочистки;
- установка воздушного охлаждения электролита;
- катодоплавильное отделение (индукционная печь, линия разлива цинка в слитки и блоки, получение цинковой пыли);
- отделение получения цинкового купороса;
- вспомогательные службы.

При выборе аппаратного оформления технологии были заложены следующие принципы:

1. Использование однотипного оборудования;
2. Использование сгустителей «Supaflo» («Оутокумпу», Финляндия);
3. Использование фильтр-прессов «Hoesch» (Германия);
4. Унификация реакторов и емкостей в ряду (по объему), м³: 25, 50, 65, 100;
5. Изготовление перемешивающих устройств к реакторам, насосов для перемещения растворов и пульп фирмой «Sulzer» (Германия);
6. Перемещение технологических материалов, ремонтные работы с помощью грузоподъемных механизмов (мостовые краны, кранбалки, тельферы, электро-авто-погрузчики);
7. Оснащенность всех аппаратов системами аспирации, обеспечивающими санитарные нормативы на рабочих местах. Для очистки аспирационных газов использовать скрубберы (для влажных газов), циклоны, рукавные фильтры.
8. Степень механизации труда 83 %.

В цехе автоклавного выщелачивания было установлено 3 автоклава (1 резервный) емкостью по 185 м³ фирмы «Japrotek» (Финляндия); автоклавы футерованы кислотоупорным кирпичом, рассчитаны на температуру работы до 170 °С и на давление 1,7 МПа с использованием технологического кислорода.

Описание технологического процесса

Пульпа концентрата с помощью насоса высокого давления закачивается в заполненный кислым раствором и предварительно нагретый до 140 °С автоклав. Поток пульпы составляет 20-22 т/час, расход кислорода 800-900 кг/час.

Автоклав вышел на проектный режим через 2 часа с автоматическим поддержанием параметров: расход пульпы 17,5-18,0 т/час, расход раствора серной кислоты – 39-40 м³/час, расход кислорода 2,5 т/час; температура по камерам составляет 145-155 °С; расход лигносульфоната 15-20 кг/т концентрата (при проектном 3,0 кг/т). Возросший расход лигносульфоната был связан с повышенным содержанием меди в концентрате.

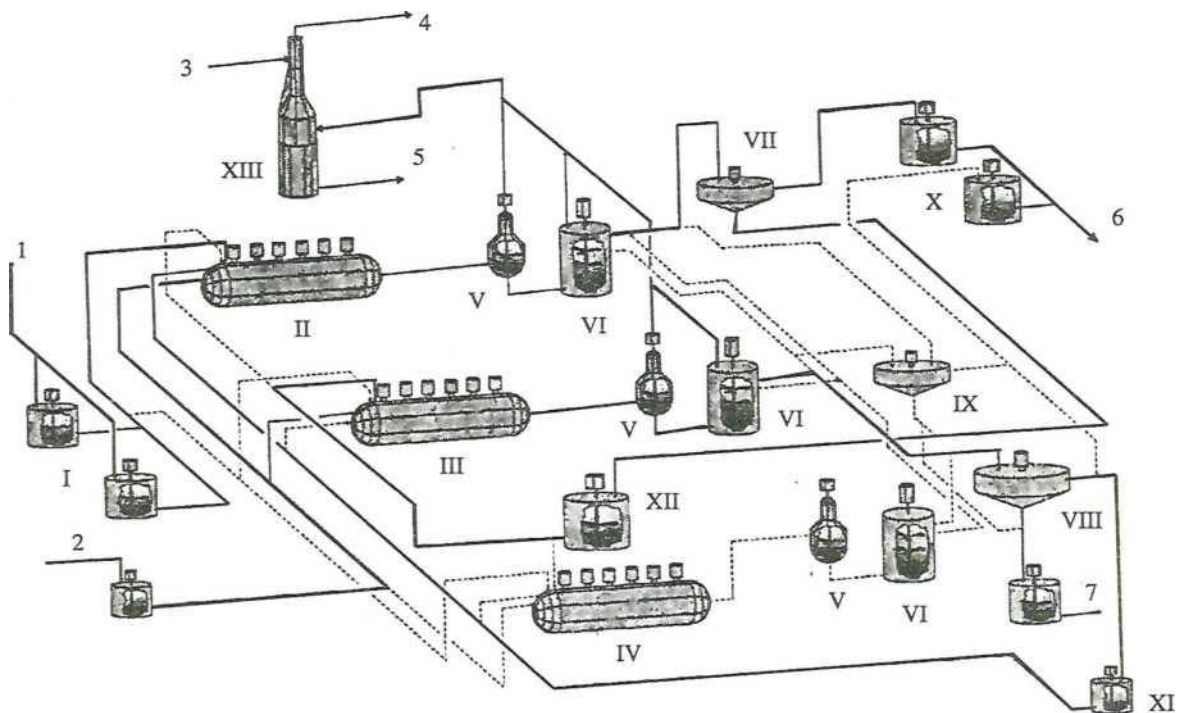


Рисунок 14 - Схема цепи аппаратов двухстадийного автоклавного выщелачивания:

1 — цинковый концентрат, 2 — отработанный электролит, 3 — технологическая вода, 4 — сброс в атмосферу, 5 — на промывку кека, 6 — в цех очистки раствора, 7 — на фильтрацию нижнего слива.

I — реакторы для приготовления пульпы концентрата, II — автоклав для первой стадии выщелачивания, III — автоклав для второй стадии выщелачивания, IV — резервный автоклав, V — самоиспарители, VI — реакторы кондиционирования, VII — сгуститель для первой стадии выщелачивания, VIII — сгуститель для второй стадии выщелачивания, IX — резервный сгуститель, X — сборник верхнего слива, направляемого в цех очистки, XI — сборник раствора, получаемого со второй стадии выщелачивания, XII — расходный репульпатор для второй стадии выщелачивания, XIII — скруббер

На практике было обеспечено получение растворов, близких по составу к проектному, г/дм³: 12-26 H₂SO₄; 4,0-5,5 Cu; 3,5-4,5 Fe_{общ}; 2,5-3,6 Fe²⁺; 0,20-0,5 Mn; 0,17-2,0 Mg; 0,35-0,65 Ca; 2,8-3,5 SiO₂; не более 0,001 K; 0,1-0,15 Na; мг/л: 2-3 As; 1-2 Sb; 1,2-1,4 Co; 17-23 Ni; 0,17-0,2 Cl; г/л: <0,03 F. Состав автоклавного кека, %: 4-8 Zn; 1,7-2,5 Cu; 13,5-15 Fe; 45-50 S.; 1,3 Pb; 0,24 Cd; 0,27 Ca. Выход кека составил 60 % от массы концентрата.

В цехе очистки растворов (ЦОР) производили следующие операции:

- предварительная нейтрализация раствора из цеха автоклавного выщелачивания концентрата;
- цементация меди и очистка от хлора цинковой пылью;
- очистка раствора и гидролизующих примесей (Fe, As, Sb, Ge);
- 3-х стадийная цементационная очистка от меди, кадмия, никеля, кобальта;
- обработка промвод известковым молоком с получением гипсогидратов;
- измельчение пиролюзита и выщелачивание дрессов.

Все промывные растворы собираются и обрабатываются пульпой извести при 60 °С в реакторе емкостью 60 м³. Пульпу фильтруют, осадок гипсогидратов репульпируют и используют на стадии гидrolитической очистки. Осаждение гипсогидратов позволит доизвлечь цинк, исключить оборот промвод и разбавление технологических растворов.

Технико-экономические показатели предприятия

Численность производственного персонала 770 чел., в т. ч. 655 рабочих, 111 ИТР, 4 служащих. Степень механизации труда по заводу 64 % (по основному производству 83 %).

Величина передельных затрат на 1 т чушкового цинка была определена равной 221,4 \$., что было почти на 140 долларов США меньше, чем на мировом рынке по стандартной схеме производства цинка «обжиг–выщелачивание–электролиз». Это обусловлено тем, что отсутствуют затраты на капиталоемкие производства (сернокислотное, вельцевание), меньше штаты, расходы электроэнергии, снижаются затраты на охрану окружающей среды.

Стоимость товарной продукции 77,2 млн \$, в т. ч. 94,4 % приходится на долю чушкового цинка, 1,7 % - на цинковый купорос, остальное - на медные кеки.

Сумма капитальных вложений определена равной 114,4 млн \$, в т. ч. строительно-монтажные работы 50,2 млн \$.

Основными причинами снижения технико-экономических показателей эффективности строительства цинкового завода по сравнению с показателями ТЭО являются:

- падение цены на цинк чушковый на Лондонской бирже металлов по сравнению с 1999 г. на 26,4 %;
- необходимость строительства новых объектов, не предусмотренных в ТЭО;
- приобретение дополнительного импортного оборудования и изготовление баковой аппаратуры из специальных коррозионных сталей;
- использование для химзащитных работ специальных материалов зарубежных фирм.

Как следствие срок окупаемости капитальных вложений возрос с 2,4 года (данные ТЭО) до 14,8 лет.

В конце 2009 г. Балхашский цинковый завод был остановлен на реконструкцию, а впоследствии законсервирован.

Заключение

Гидрометаллургические процессы находят более широкое применение при производстве меди. Наибольшее распространение они получили для переработки окисленных медьсодержащих материалов. В случае сульфидного сырья гидрометаллургические технологии составляют конкуренцию традиционным пирометаллургическим процессам благодаря тому, что:

- позволяют вовлекать в производство материалы с низким содержанием меди и серы, переработка которых в пирометаллургических схемах невозможна или менее эффективна в экономическом плане;
- во многих случаях позволяют эффективнее, чем в пирометаллургии, перерабатывать полиметаллическое сырьё сложного состава с выделением в товарную продукцию не только меди, но и сопутствующих металлов;
- позволяют проводить рафинирование сырья, как до катодной меди, так и до ликвидных промежуточных продуктов (цементная медь, богатые сульфидные концентраты), что дает возможность легко интегрировать гидрометаллургические схемы в структуру существующих производственных комплексов (в том числе с использованием пирометаллургических технологий).

Важнейшим элементом в гидрометаллургии меди является ее перевод в раствор — выщелачивание. Автоклавно–гидрометаллургическая технология оказывается одним из наиболее эффективных методов выщелачивания сульфидного медьсодержащего сырья. Применение автоклавных процессов для переработки сульфидного медьсодержащего сырья обеспечивает высокую интенсивность выщелачивания, селективность и полноту извлечения ценных компонентов в раствор. Начиная с 1970 года, было разработано и внедрено в промышленность большое количество автоклавных процессов для его переработки.

В зависимости от минерального состава сульфидов, доступности реагентов и энергоносителей, возможности утилизации серы, наличия существующих производственных мощностей автоклавное вскрытие может быть реализовано в различных вариантах: высокотемпературном (свыше 180 °С), среднетемпературном (115 – 180 °С), низкотемпературном (менее 115 °С). В высокотемпературных процессах перевод меди в раствор сопровождается практически полным окислением серы до сульфатной, а в процессах с меньшей температурой значительная часть серы переходит в элементную форму, не требуя затрат окислителя (кислород, воздух).

Наиболее распространенным и промышленно отработанным способом выделения меди из растворов выщелачивания является метод жидкостной экстракции с последующей реэкстракцией и электролизом меди — SX/EW, который позволяет получать качественную и высоколиквидную катодную медь. По данному методу работают множество крупных и мелких производителей меди в мире.

Сочетание автоклавного выщелачивания с экстракционно-электролизным окончанием часто требует значительных инвестиций в производство. Поэтому при наличии существующих мощностей рафинирования меди более привлекательными могут оказаться варианты выделения меди в промежуточные продукты: цементную медь или богатые, свободные от сопутствующих цветных металлов (цинка, свинца) сульфидные концентраты. Для получения последних весьма эффективен метод автоклавно-гидротермального осаждения меди.

ГЛАВА 2. АВТОКЛАВНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

2.1 Характеристика исходных медных концентратов

Химический состав концентратов ЖГОК и БОФ представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав сульфидных концентратов ЖГОК и БОФ.

Концентрат	Содержание основных и ценных компонентов, %				
	Cu	Zn	Fe	Pb	S
ЖГОК	20,3	5,4	29,4	4,2	37,1
БОФ	14,7	5,5	30,1	1,09	26,5

Концентраты ЖГОК и БОФ содержат большое количество сульфидов — 95 % и 68 %, соответственно. Из них основную ценность представляют халькопирит и сфалерит: их суммарное содержание составляет 65 % в ЖГОК и 44 % - в БОФ. Содержание цинка и железа в материалах находится примерно на одинаковом уровне. Концентрат ЖГОК отличается повышенным содержанием меди, свинца, серы и серебра. Содержание золота в обоих материалах небольшое: в ЖГОК - 1,5 г/т и в БОФ - 4,5 г/т.

В таблице 2 приведена стоимость ценных компонентов сырья и их вклад в общую ценность. В расчёте были приняты следующие величины рыночной стоимости металлов: Cu – 4600 \$/т, Zn – 2300 \$/т, Pb – 2000 \$/т, Au – 1250 \$/тр.унцию, Ag - 20 \$/тр.унцию.

Таблица 2 - Стоимость ценных компонентов в тонне концентрата и их доля в общей стоимости.

Концентрат	Cu		Zn		Pb		Au		Ag		Всего (\$/т)
	(\$/т)	(%)	(\$/т)	(%)	(\$/т)	(%)	(\$/т)	(%)	(\$/т)	(%)	
ЖГОК	933,8	71	124,2	9	84	6	59,5	5	117,7	9	1319,2
БОФ	676,2	63	126,5	12	21,8	2	180	17	66,9	6	1071,8

Свинец вносит заметно меньший вклад – 6 % и 2 % соответственно. Стоимость золота и серебра - 14 % от общей ценности компонентов для ЖГОК и 23 % для БОФ. Таким образом, драгоценные металлы имеют заметную долю в общей стоимости ценных компонентов.

Несмотря на то, что основное внимание при исследовании данных материалов уделили извлечению меди и цинка в ценные продукты, попутное извлечение благородных металлов актуально.

2.2 Характеристика дисперсности концентратов

Крупность материалов определяли методами ситового анализа, который выполняли на виброгрохоте Analisette 3 Pro (Fritsch).

Перед проведением ситового анализа исходный концентрат был распульпирован в ацетоне в течение 15 минут при соотношении массы концентрата и ацетона равном 1:1. Ацетон использовали для разрушения флотореагентов, присутствующих в концентратах, и предотвращения агломерации частиц. После обработки пульпа была отфильтрована на вакуумном фильтре, концентрат был дополнительно промыт на фильтре ацетоном с массовым расходом ацетона 0,35 г/г. Далее материал был репульпирован в воде, пульпа пропущена через последовательно установленные сита с размером ячеек 45, 63, 71 и 125 мкм на виброгрохоте при непрерывной подаче воды на верхнее сито (45 мкм). Результаты ситового анализа исходных концентратов представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Результаты ситового анализа.

Концентрат	Содержание классов частиц (%)				
	< 45 мкм	45-63 мкм	63-71 мкм	71-125 мкм	> 125 мкм
ЖГОК	79	12,9	5,5	1,4	0,2
БОФ	53	13,5	10,5	8,4	14,6

Концентраты ЖГОК и БОФ существенно отличаются по крупности. Основная масса частиц в концентрате ЖГОК (около 80 % масс.) имеет крупность частиц менее 45 мкм, крупность остальных классов (20 % масс.) находится в диапазоне от 45 до 125 мкм, а частицы крупнее 125 мкм практически отсутствуют. В концентрате БОФ только около половины частиц имеют крупность менее 45 мкм и значительное количество частиц (около 30 % масс.) имеют размер более 125 мкм.

Дополнительно был проведён химический анализ различных классов частиц на содержание в них основных компонентов, материалы были разделены на классы при помощи сит 45, 71 и 125 мкм (Таблица 4).

Состав различных классов в концентрате ЖГОК по содержанию основных компонентов (Fe, S, Cu) существенно не меняется. Заметно снижение содержания цинка (с 5,7 до 3,7 %) и одновременное повышение содержания свинца (с 4,1 до 7,1), которое происходит при увеличении размера частиц концентрата ЖГОК.

Таблица 4 - Результаты химического анализа различного класса крупности концентратов.

Концентрат	Класс частиц	% масс.	Содержание компонентов (%)									
			As	Fe	S	Cu	Zn	Pb	Si	Ca	Ag (г/г)	Au (г/г)
ЖГОК	-45	79	0,06	27,9	34,1	20,3	5,7	4,1	0,5	0,03	192	3,3
	45-71	18,4	0,05	30,5	36,3	20,4	4,6	3,5	0,3	0,02	135	1,1
	+71	1,6	0,04	26,7	32,5	21,7	3,7	7,1	0,8	0,08	235	2,5
БОФ	-45	53	0,4	29,1	22,5	17,1	6,4	1,4	4,2	0,9	125	4,4
	45-71	24	0,3	29,8	25,7	11,2	4,5	0,5	3,9	1,4	66	4,7
	+71	43	0,4	33,8	27,4	12,9	4,6	0,7	7,1	0,9	62,4	5,0

На концентрате БОФ с увеличением крупности происходит заметное увеличение содержания железа (с 29,1 до 33,8 %) и серы (с 22,5 до 27,4 %), при этом снижается содержание меди (с 17,1 до 12,9 %) и цинка (с 6,4 до 4,6). Таким образом, крупная фракция в концентрате БОФ обогащена по содержанию пирита (FeS_2), а более мелкая имеет повышенное содержание халькопирита (CuFeS_2) и сфалерита (ZnS).

2.3 Минералогический состав

Для определения минералогического состава концентратов был проведён их первичный рентгенофазовый анализ. После получения результатов анализа пробы были переданы на подробный минералогический анализ, который включал в себя анализ фазового состава и распределения элементов между структурными составляющими.

Фазовый состав, структурное распределение фаз были исследованы на оптическом микроскопе Zeiss; средний химический состав фаз, строение и состав компонентов, распределение элементов между структурными составляющими определены на растровом электронном микроскопе Tescan Vega LMN II LMN (Чехия) с ЭД спектрометром и системой микроанализа INCA (Oxford Instruments, UK). Минимально определяемая концентрация (чувствительность) элементов составляет 0,15-0,20 % масс.

Исходные концентраты были рассеяны на классы крупности минус 45 мкм и 45-71 мкм, а БОФ дополнительно ещё на плюс 71 мкм. Для исследования вещественного состава продуктов из материала проб каждого класса были изготовлены искусственные полированные шлифы с укладкой зёрен в один слой и заливкой их эпоксидной смолой.

Предварительный рентгенофазовый анализ концентрата ЖГОК (без разделения на классы крупности) показал, что основу концентрата представляет халькопирит.

Присутствует заметное количество пирита (20–30 %), сфалерит, а также первые проценты англезита (PbSO_4) и следы галенита (PbS).

Минералогический анализ был проведён на концентрате ЖГОК, разделённом на два класса крупности: минус 45 мкм и 45–71 мкм. Главными минералами концентрата являются халькопирит (59,1 % об.) и пирит (23,3 % об.) (таблица 5). Данные минералы присутствуют на всех снимках (рисунки 15 и 16) под номерами: 1 – халькопирит, 2 – пирит.

Таблица 5 - Фазовый состав концентрата ЖГОК (% об.).

Класс крупности (мкм)	Выход (%)	Халькопирит	Пирит	Сфалерит	Галенит	Халькозин-Дигенит	Англезит	Прочие нерудные
Минус 45	82	60	22	9	5	1	1	2
45-71	18	55	29	8	4	1	1	2
Всего	100	59	23	9	5	1	1	2

Содержание сфалерита в концентрате составляет 8,8 % об., галенита – 4,8 % об.

В концентрате ЖГОК присутствуют вторичные медные сульфидные минералы халькозин-дигенитового состава (порядка 1 % об.). Вокруг зёрен галенита часто присутствует сульфат свинца - англезит (1 % об.) (рисунок 16). Редко встречаются зёрна борнита. Количество нерудных минералов не превышает 2 % об. Нерудные минералы представлены кварцем, калиевым полевым шпатом, силикатами.

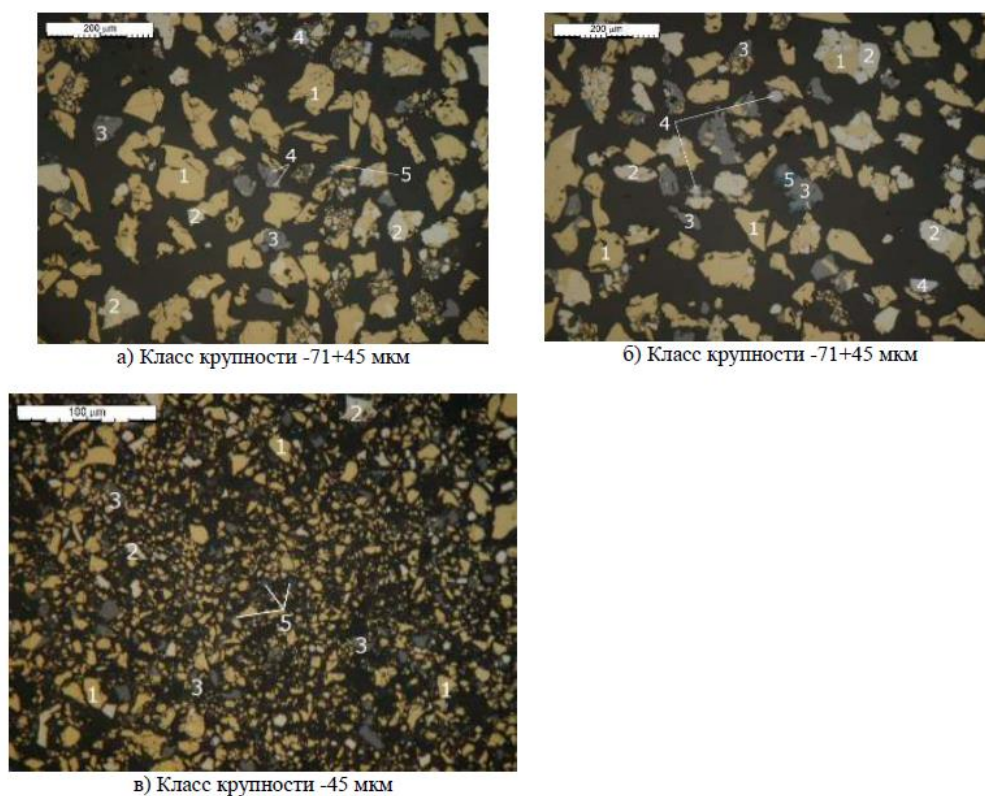


Рисунок 15 - Общий вид концентрата ЖГОК (Приложение Д).

Изображение сделано на оптическом микроскопе, в отражённом свете, без анализатора. 1 – халькопирит, 2 – пирит, 3 – сфалерит, 4 – галенит, 5 – халькозин-дигенит, 6 – нерудные минералы, 7 – англезит

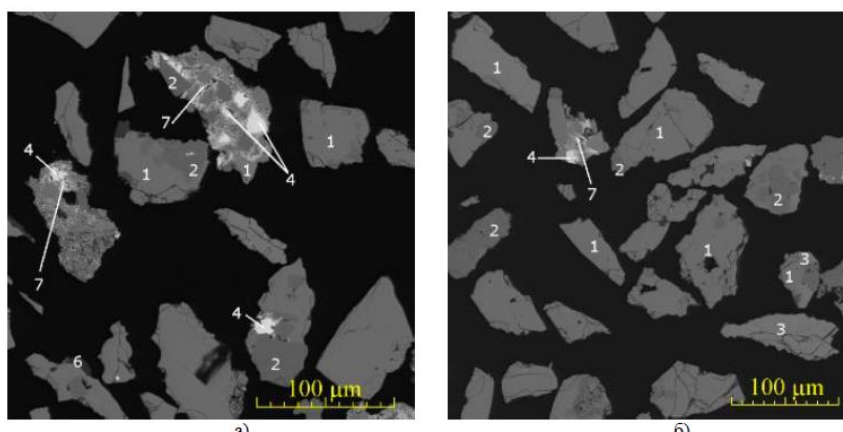


Рисунок 16 - Общий вид концентрата ЖГОК, фракция минус 45 мкм (Приложение Д).

Изображения в режиме отражённых электронов. 1 – халькопирит, 2 – пирит, 3 – сфалерит, 4 – галенит, 5 - халькозин-дигенит, 6 – нерудные минералы, 7 – англезит

Химический состав основных минеральных фаз, составляющих концентрат ЖГОК, представлен в таблице А.1 (Приложение А).

Рациональный состав концентрата был рассчитан на основании химического состава и результатов его минералогического исследования.

Таблица 6 - Рациональный состав концентрата ЖГОК.

Минералы	Содержание компонента в %								
	Cu	S	Si	Fe	Pb	Zn	As	Прочее	Итого
Халькопирит (CuFeS_2)	20,0	20,2		17,6					57,7
Сфалерит (ZnS)		2,6				5,4			8,0
Пирит (FeS_2)		13,5		11,8					25,3
Арсенопирит (FeAsS)		0,03		0,04			0,06		0,13
Галенит (PbS)		0,5			3,4				3,9
Дигенит ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$)	0,3	0,1							0,4
Англезит (PbSO_4)		0,1			0,8			0,3	1,2
Нерудные материалы	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	2,6	3,3
Всего	20,3	37,1	0,6	29,4	4,2	5,4	0,1	2,9	100

Изучение проб исходного сырья показало, что ценные компоненты (Cu, Zn, Pb, S, Au, Ag) практически полностью входят в состав природных минералов: халькопирита, пирита, сфалерита, галенита. Таким образом, проба концентрата представлена частицами, размер которых не превосходит $R_{80}=45$ мкм, в связи чем, концентрат возможно направлять на гидрометаллургические операции без дополнительного измельчения.

Предварительный рентгенофазовый анализ концентрата БОФ (без разделения на классы крупности) показал, что его фазовый состав включает халькопирит, пирит, сфалерит, магнетит (порядка 10 %) и фаялит (Fe_2SiO_4 , 10–15 %). Содержание халькопирита существенно ниже, по сравнению с предыдущим образцом – концентратом ЖГОК: содержание пирита также несколько меньше.

Минералогический анализ был проведён на концентрате БОФ, для трёх классов крупности: минус 45 мкм, 45–71 мкм и плюс 71 мкм. Основными минеральными фазами являются – халькопирит (31,4 % об.), пирит (29,4 % об.) (таблица 8). Данные минералы присутствуют на всех снимках (рисунки 17 и 18) под номерами: 1 – халькопирит, 2 – пирит.

Таблица 7 - Фазовый состав концентрата БОФ (% об.).

Класс крупности (мкм)	Выход (%)	Халькопирит	Пирит	Сфалерит	Галенит	Халькозин-Дигенит	Борнит	Металлическая медь	Пирротин	Оксидная фаза железа	Zn-фаялит	Прочие нерудные
Минус 45	53	32	30	6	+	4	2	+	0,5	8	5,5	12
45-71	24	29	30	5,5	0,5	3	4	-	1	12	4	11
Плюс 71	23	33	25	6	1	3	4	+	1	10	5	12
Всего	100	31	290	6	0,5	3,5	3	+	1	9	5	12

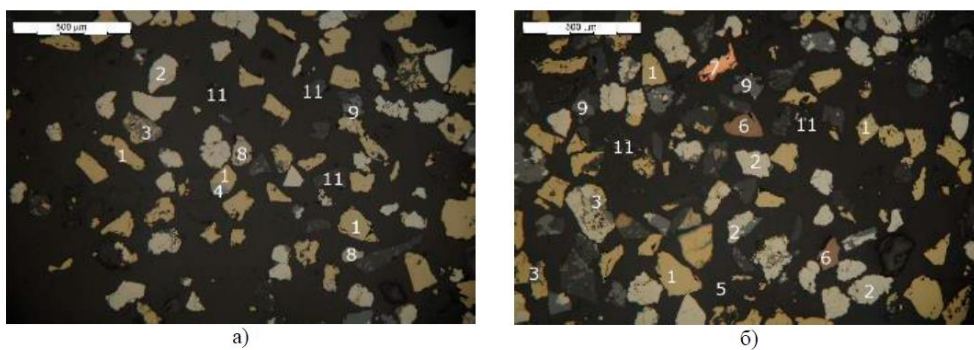


Рисунок 17 - Общий вид класса плюс 71 мкм концентрата БОФ, в отражённом свете.

1 – халькопирит, 2 – пирит, 3 – сфалерит, 4 – галенит, 5 – халькозин-дигенит, 6 – борнит-идаит, 7 – медь металлическая, 8 – пирротин, 9 – оксидная фаза железа, 11 – нерудная составляющая

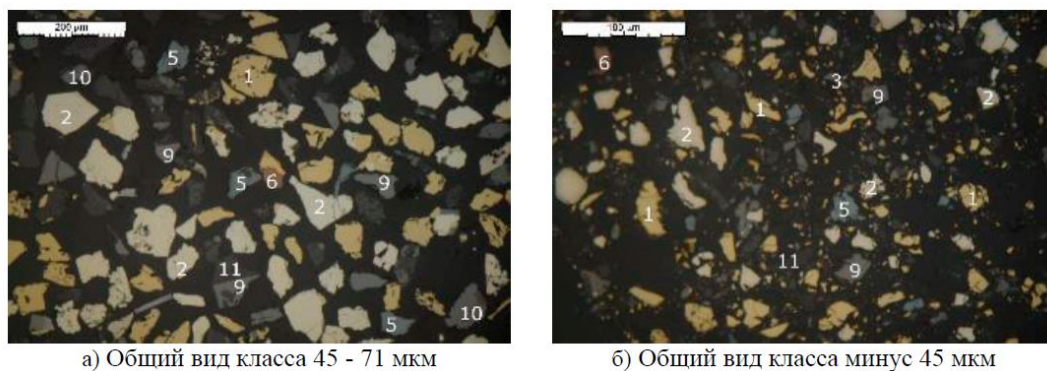


Рисунок 18 - Общий вид класса 45 – 71 мкм (а) и минус 45 мкм (б) концентрата БОФ, в отражённом свете (Приложение Д).

1 – халькопирит, 2 – пирит, 3 – сфалерит, 4 – галенит, 5 - халькозин-дигенит, 6 – нерудные минералы, 7 – англезит 9 – оксидная фаза железа, 10 – Zn-фаялит, 11 – нерудная составляющая

Количество нерудной составляющей в концентрате находится на уровне 11,8 % об. Нерудные минералы представлены кварцем, калиевым полевым шпатом, силикатами и алюмосиликатами железа и магния. Содержание сфалерита составляет 5,9 % об., халькозин-дигенитовой фазы – 3,6 % об., борнитной фазы – 2,7 % об., пирротина – 0,7 % об., галенита – 0,3 % об. Оксидная фаза железа (9,2 % об.) часто образует сростки с Zn-фаялитом (5,1 % об.). В пробах отмечены единичные частицы металлической меди.

Химический состав основных минеральных фаз, составляющих концентрат БОФ, представлен в таблице А.2 (Приложение А).

Основываясь на среднем составе фазы Zn-фаялит, может быть получена следующая формула соединения: $(\text{Fe}_{1.77}\text{Zn}_{0.21}\text{Mg}_{0.08})_{2.06}\text{Si}_{0.91}\text{O}_4$. Наблюдаемые зерна Zn-фаялита - удлинённые, призматические.

Исходя из характера ассоциации халькозина, дигенита, борнита с основными минералами концентрата (пиритом, халькопиритом, сфалеритом), можно полагать, что вторичные медные минералы имеют природный генезис. Халькозин и дигенит часто образуют сростания по халькопириту, в разной степени замещая его. Борнит присутствует как в сростках (с халькопиритом и сфалеритом), так и в свободных зёрнах. На рисунке 19 приведены несколько примеров обнаружения халькозина, дигенита и борнита в сростках с халькопиритом, пиритом, сфалеритом.

Цинксодержащие фазы - сфалерит (66,1 % масс.), фаза, соответствующая по составу Zn-фаялит (6,8 % масс.), оксидная фаза железа (3,5 % масс.).

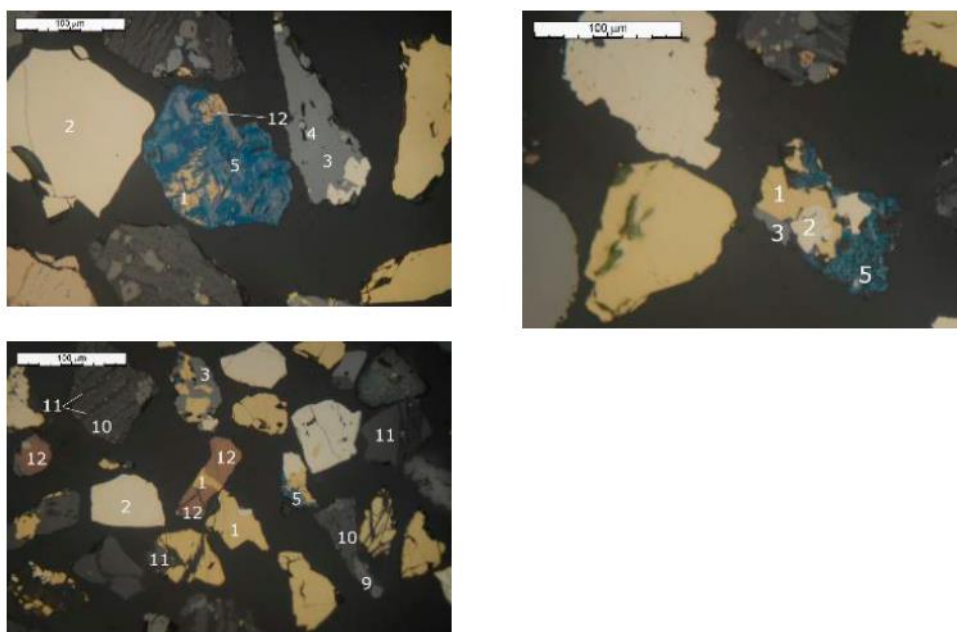


Рисунок 19 - Халькозин, дигенит и борнит в сростках концентрата БОФ.

1 – халькопирит, 2 – пирит, 3 – сфалерит, 4 – галенит, 5 – халькозин-дигенит, 9 – оксид железа, 10 – Zn-фаялит, 11 - нерудные минералы, 12 –борнит

Рациональный состав концентрата БОФ приведён в таблице 8, он был рассчитан на основании химического состава и результатов его минералогического исследования.

Таблица 8 - Рациональный состав концентрата БОФ.

Минералы	Содержание компонента в %								
	Cu	S	Si	Fe	Pb	Zn	As	Прочее	Итого
Халькопирит (CuFeS_2)	10,7	10,8		9,4					31,0
Дигенит ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$)	2,5	0,7							3,2
Борнит (Cu_5FeS_4)	1,5	0,6		0,3					2,3
Сфалерит (ZnS)		2,4				4,9			7,4
Пирит (FeS_2)		11,3		9,8					21,1
Пирротин (FeS)		0,3		0,6					0,9
Арсенопирит (FeAsS)		0,2		0,3			0,4		0,9
Галенит (PbS)		0,2			1,1				1,3
Zn-фаялит			0,7	2,5		0,4		1,7	5,3
Оксидная фаза железа				6,3		0,2		2,7	9,2
Нерудные материалы	0,0	0,0	3,6	0,9	0,0	0,0	0,0	13,0	17,5
Всего	14,7	26,5	4,3	30,1	1,1	5,5	0,4	17,4	100

Проба концентрата БОФ оказалась существенно богаче по содержанию меди (14,7 вместо 10,8 %) и беднее по содержанию серы (26,5 вместо 34,5 %), чем заявленная. Она также имеет более сложный минералогический состав, чем пробы концентрата ЖГОК. Ценные компоненты (Cu, Zn, Pb, S, Au, Ag) находятся не только в первичных минералах: халькопирите, пирите, сфалерите, галените; но также во вторичных сульфидных и окисленных минералах: борните, сульфидах ряда халькозин – дигенит, фаялите, оксидах железа. Проба представлена более крупными зёрнами, чем ЖГОК — 75 % частиц не превосходит 71 мкм. В связи с этим, данный концентрат не может использоваться на гидromеталлургических операциях без дополнительного измельчения.

В обоих типах концентратов основную ценность, с точки зрения получения готовой продукции, представляет медь (60 %). Цинк и благородные металлы (серебро и золото) вносят близкий вклад на уровне 10 – 20 %. Наименьшую ценность представляет свинец, доля в стоимости готовой продукции которого не превосходит 6 % (для концентрата БОФ ~ 2 %). Таким образом, рассматриваемое сырьё носит ярко выраженный комплексный характер.

2.4 Автоклавное окислительное выщелачивание медных концентратов

Основное внимание в ходе исследований уделено влиянию параметров процесса окисления (концентрации меди, цинка, кислоты, давления кислорода и др.) на извлечение основных ценных компонентов и скорость протекания процесса выщелачивания. Основное количество экспериментов было проведено на более бедном по содержанию меди концентрате БОФ, так как именно его целесообразно перерабатывать с получением цинк- и медьсодержащих растворов.

Автоклавное окисление проводили в титановом автоклаве Büchi ёмкостью 1,1 дм³. Автоклав снабжён контроллером, позволяющим задавать и автоматически поддерживать температуру процесса (с точностью $\pm 0,5$ °С) и скорость вращения перемешивающего устройства. В качестве последнего использовали открытую турбинную мешалку с диаметром лопастей 60 мм, вращающуюся со скоростью 800 об/мин. Кислород подавали из баллона, используя систему автоматического поддержания давления и непрерывного измерения расхода подаваемого газа Bronkhorst.

Кислород, подаваемый в автоклав, расходовался на окисление сульфидов, а расходом газа на побочные реакции (не на сульфиды) в общем случае можно пренебречь, что, как правило, подтверждается высокой степенью совпадения расчётного стехиометрического и фактического экспериментального расходов окислителя. Таким образом, зависимость количества поглощённого кислорода от времени достаточно точно отражает скорость и полноту окисления сульфидной серы (т. е. кинетику процесса).

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

- режим 3 – мокрое измельчение с шарами диаметром 20 мм в количестве 30 шт. в течение 5 минут; это стандартный режим измельчения, применяемый к материалам флотационной крупности перед автоклавным окислением;
- режим 8 – мокрое измельчение с шарами диаметром 10 мм в количестве 180 шт. в течение 20 минут; данный режим позволяет добиться тонкого измельчения исходного материала.

Крупность доизмельчённых концентратов была проанализирована методами ситового анализа и лазерной дифракции, результаты измерения крупности представлены в таблице 9 и 10.

Таблица 9 - Результаты ситового анализа.

Концентрат	Содержание класса +71 мкм (%)		
	Исходный	P3	P8
ЖГОК	1,4	1	0,5
БОФ	23	12	2

Таблица 10 - Результаты дифракционного анализа.

Концентрат	Показатель P80 (80% частиц менее данного значения) (мкм)		
	Исходный	P3	P8
ЖГОК	38	30	14
БОФ	74	35	12

Пульпу после доизмельчения фильтровали. Твёрдый материал во влажном виде загружали в автоклав и распульповывали с использованием дистиллированной воды. В некоторых опытах производили замену дистиллированной воды на оборотный раствор (синтетический или реальный). Содержание твёрдого в пульпе было выбрано на основании расчёта материального и теплового балансов промышленного автоклава.

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

Далее пульпу фильтровали под вакуумом на воронке Бюхнера. Полученный кек промывали на фильтре дистиллированной водой. В фильтрате, охлаждённом до комнатной температуры, определяли величину рН и ОВП. Пробу фильтрата передавали на химический анализ для определения содержания Cu, Zn, Fe, S, H₂SO₄, Fe²⁺, As, Pb. Автоклавный остаток полностью высушивали при 60 °С и определяли массу сухого остатка. Далее окисленный материал сдавали на анализ: Cu, Zn, Fe, S, S(SO₄), S⁰, As, Pb. На основании полученных данных рассчитывали степень извлечения ценных компонентов в раствор.

Параметры и показатели всех опытов по автоклавному окислению сведены в таблице А.3 (Приложение А).

2.4.1 Особенности динамики автоклавного окисления

Первые автоклавные эксперименты были проведены с целью определения характера процесса автоклавного окисления исследуемых медно-цинковых концентратов.

Эксперименты были проведены на материале измельчённом в режиме РЗ при температуре 170 °С (максимально возможная рабочая температура для промышленных агрегатов автоклавного отделения ТОО «Kazakhmys Smelting (Казахмыс Смэлтинг)»), избыточном давлении кислорода равном 0,7 МПа (общее давление 1,39 МПа) и соотношении Ж:Т (отношение массы подаваемой жидкой фазы к массе подаваемого твёрдого) равном 13. Именно такое высокое значение Ж:Т будет получено в случае проведения полного окисления концентрата ЖГОК при данных параметрах. Из-за большого количества серы в материале понадобится большое количество охлаждающей воды для поддержания постоянного температурного режима в автоклаве.

Основные показатели экспериментов, проведённых на концентратах ЖГОК и БОФ, приведены в таблице 11, графики поглощения кислорода - на рисунках 20 и 21.

Таблица 11 - Результаты автоклавных экспериментов (Ж:Т=13, P(O₂)=0,7 МПа, T=170 °С).

Кон-т	Шифр опыта	V(O ₂) (нл/100г)	τ (мин)	рН	ОВП (мВ)	γ (%)	Состав кека (%)								Извлечение в раствор (%)	
							Cu	Zn	Pb	Fe	S	S ²⁻	S ⁰	Cu	Zn	
ЖГОК	КМФ1-1	44,4	170	0,3	497	58	6,7	0,6	6,6	40,2	13,3	8,7	0,8	81	93	
БОФ	КМФ2-1	32,6	180	0,3	453	62	2,3	1,38	1,9	45,6	6,1	5,4	<0,5	90	84	

Примечание:

V(O₂) – объём поглощённого кислорода (нл/100 г);

τ – продолжительность процесса (мин);

ОВП – окислительно-восстановительный потенциал раствора (мВ, относительно хлорсеребряного электрода);

γ – выход кека после автоклавного окисления (%).

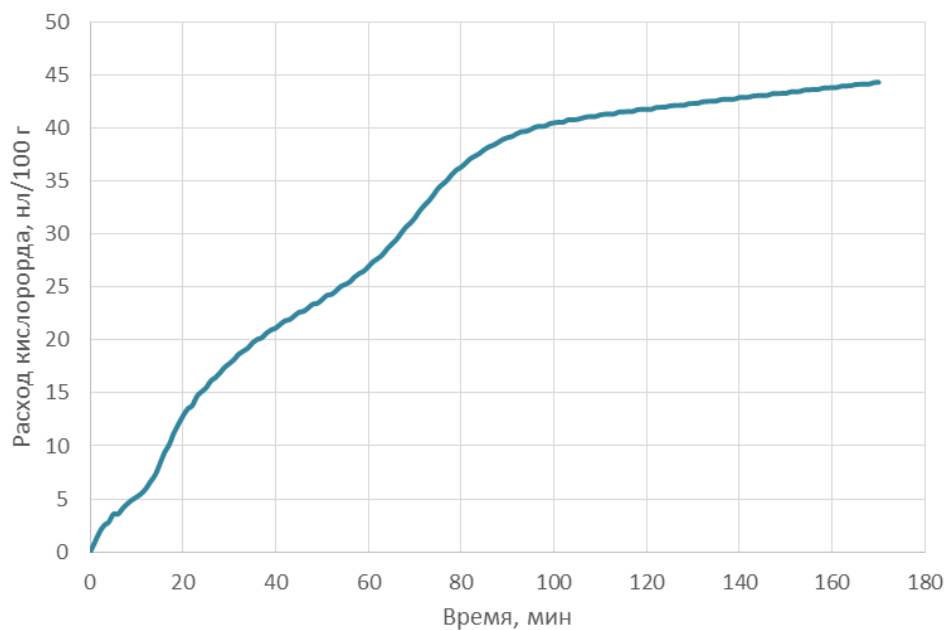


Рисунок 20 - Интегральное потребление кислорода в опыте КМФ1-1 (концентрат ЖГОК).

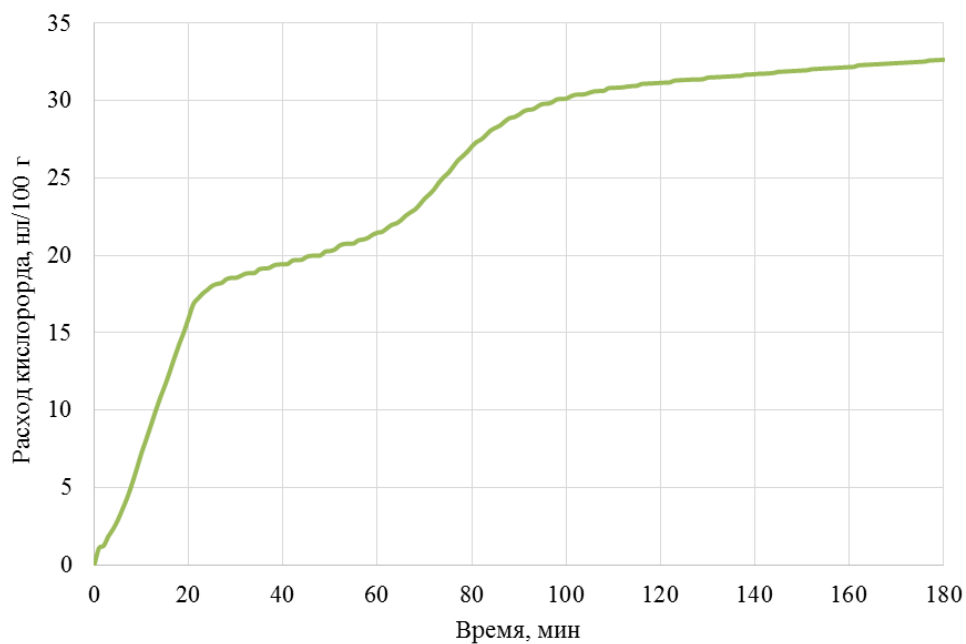


Рисунок 21 - Интегральное потребление кислорода в опыте КМФ2-1 (концентрат БОФ).

На кривых поглощения кислорода можно выделить 3 периода, в которых происходит интенсивное окисление сульфидов. Наиболее отчетливо все три периода видны на рисунке 21.

Очевидно, что такой сложный характер окисления связан с многообразием сульфидных фаз в исследуемых концентратах. Из литературных данных известно, что по реакционной способности минералы могут быть расположены в следующей последовательности:

сфалерит (ZnS) > халькозин (Cu_2S) \approx дигенит ($Cu_{1,8}S$) > халькопирит ($CuFeS_2$) > пирит (FeS_2)

Таким образом, можно предположить, что на первом участке интенсивно окисляется сфалерит, а также халькозин и дигенит, на втором - халькопирит и на заключительном – более упорный пирит.

Удельный расход кислорода, необходимый для окисления содержащихся в концентратах сульфидов (рассчитанный на вариант полного перевода сульфидной серы в сульфатную), представлен в таблице 12.

Таблица 12 - Удельный расход кислорода необходимый для окисления сульфидов.

Концентрат	Удельный расход кислорода на окисление сульфидов ($S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$), нл/100 г						
	Халькопирит	Пирит	Сфалерит	Дигенит и борнит	Галенит	Арсенопирит	Всего
ЖГОК	30,0	17,7	3,7	0,1	0,7	0,1	52,3
БОФ	16,1	14,6	3,5	1,7	0,2	0,5	36,6

Расход кислорода, необходимый на окисление сфалерита и дигенита, составляет менее 5 нл/100 г, что соответствует высоте первого периода на рисунке 20. Далее происходит окисление халькопирита и пирита, но, несмотря на большую продолжительность процесса (около 3-х часов), полного окисления сульфидов в данных условиях не происходит.

Причиной неполного окисления сульфидов, а также возможной причиной сложной динамики поглощения кислорода, может быть образование элементной серы. Как известно, при температурах АОВ выше температуры плавления элементной серы (112 °С) последняя плавится, обволакивает сульфиды пленкой и резко тормозит их дальнейшее окисление. Это обстоятельство следует учитывать при анализе кинетических кривых автоклавного окисления концентратов ЖГОК и БОФ.

Из сопоставления рисунков 20 и 21 видно, что для концентрата БОФ переход от окисления медных минералов к окислению пирита является более выраженным. Это позволяет рассчитывать на возможность проведения селективного выщелачивания меди и цинка из данного концентрата.

2.4.2 Влияние подготовительных операций

Дополнительное измельчение за счёт увеличения площади реакционной поверхности позволяет снизить параметры выщелачивания (температуру, давление и др.), а также способствует уменьшению необходимого времени процесса.

На обоих концентратах были проведены автоклавные эксперименты при измельчении исходного концентрата в режимах P3 и P8, при Ж:Т=13, Т=170 °С и P(O₂)=0,7 МПа. Основные показатели приведены в таблице 13, ход протекания процесса окисления представлен на рисунках 22 и 23.

Таблица 13 - Результаты автоклавных экспериментов (Ж:Т=13, P(O₂)=0,7 МПа, Т=170 °С).

Конц.	Шифр опыта	Изм.	V(O ₂) (нл/100г)	τ (мин)	рН	ОВП (мВ)	Выход кека (%)	Состав кека (%)						Извлечение в раствор (%)	
								Cu	Zn	Pb	Fe	S	S ⁰	Cu	Zn
ЖГОК	КМФ1-1	P3	44,4	170	0,1	497	58	6,7	0,6	6,6	40,2	13,3	0,8	81	93
ЖГОК	КМФ1-3	P8	37,2	81	0,3	438	51	5,8	0,3	7,6	43,5	15,3	1,4	85	97
БОФ	КМФ2-2	P3	25,8	58	0,3	393	68	4,6	1,3	1,9	41,8	16,6	<0,5	79	83
БОФ	КМФ2-3	P8	33,8	80	0,3	458	62	2,0	1,0	1,8	45,5	5,0	<0,5	95	88

Примечание:

V(O₂) – объём поглощённого кислорода (нл/100 г);

τ – продолжительность процесса (мин);

ОВП – окислительно-восстановительный потенциал раствора (мВ, относительно хлорсеребряного электрода)

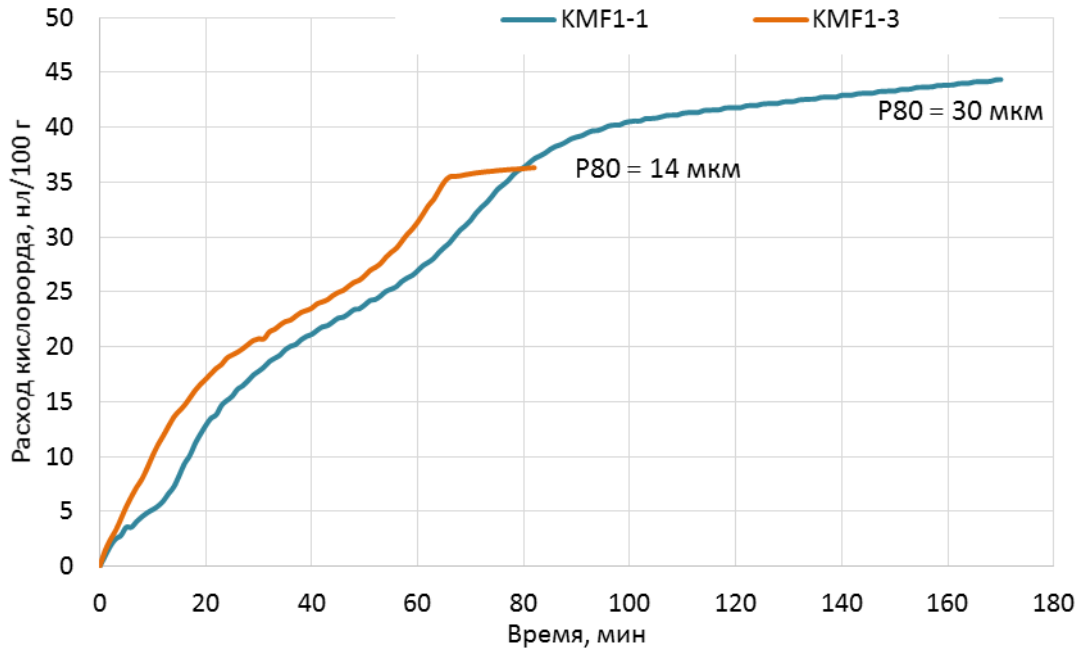


Рисунок 22 - Влияние крупности материала на скорость протекания процесса окисления концентрата ЖГОК.

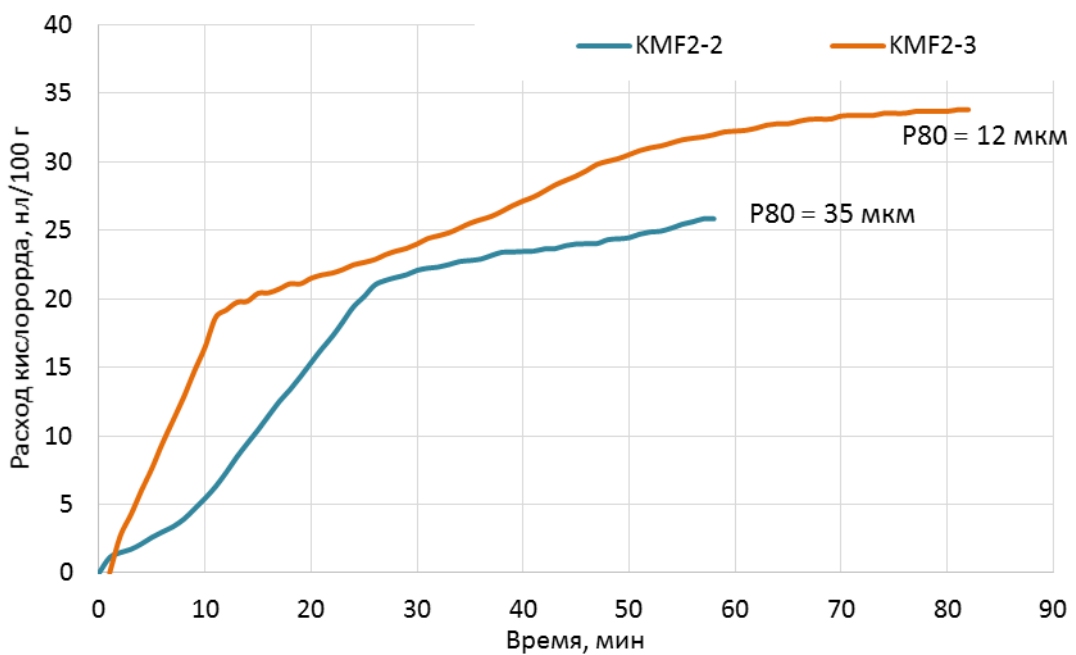


Рисунок 23 - Влияние крупности материала на скорость протекания процесса окисления концентрата БОФ.

Доизмельчение материалов приводит к увеличению скорости процесса, особенно для концентрата БОФ.

Анализ полученных кеков в опытах, проведённых на концентрате ЖГОК, свидетельствует о протекании процесса окисления с образованием элементарной серы. Причём в опыте КМФ1-3, проведённом на более мелком материале, количество элементарной серы в остатке составляет 1,4 %, против 0,8 % серы в опыте КМФ1-1, проведённом при измельчении в обычном режиме Р3. Вероятно, именно образовавшаяся в процессе окисления элементарная сера привела к резкому торможению процесса на 65 минуте. В то же время, извлечение ценных компонентов (Cu и Zn) в опыте КМФ1-3 заметно выше, чем в опыте КМФ1-1. Таким образом, более тонкое доизмельчение материала ЖГОК привело к более глубокому вскрытию ценных компонентов, в то время как торможение процесса произошло на стадии «паразитного» окисления пирита.

В опытах КМФ2-2 (измельчение Р3) и КМФ2-3 (измельчение Р8) на концентрате БОФ продолжительность окисления ограничились 58 минутами и 80 минутами соответственно, с целью селективного растворения сфалерита и халькопирита относительно пирита. Извлечение меди и цинка в опыте КМФ2-2 свидетельствует о недостаточной продолжительности процесса окисления. В опыте КМФ2-3 было достигнуто достаточно высокое извлечение ценных компонентов: Cu – 95 % и Zn – 88 %, в то время как расход кислорода составил 33,8 нл/100 г. Повышения концентрации элементарной серы в кеке автоклавного окисления концентрата БОФ не отмечено.

Предварительная кислотная обработка и промывка концентратов перед их автоклавным окислением не целесообразны, так как по данным химического анализа данные материалы практически не содержат карбонатов.

2.4.3 Влияние параметров процесса окисления

Дальнейшие эксперименты на концентрате БОФ были проведены при соотношении Ж:Т=6,0. Именно такое Ж:Т соответствует тепловому балансу процесса при проведении селективного окисления Zn и Cu содержащих минералов, и незначительным окислением пирита.

Результаты опытов, проведённых при различных температурах и давлениях, приведены в таблице 14, влияние парциального давления кислорода на продолжительность окисления – на рисунке 24. Эксперименты КМФ2-4 и КМФ2-22 были проведены при температуре 170 °С и продолжительности окисления около 60 минут.

Таблица 14 - Результаты автоклавных экспериментов (концентрат БОФ, Ж:Т=6, измельчение РЗ).

Шифр опыта	Т (°С)	P(O ₂) (МПа)	V(O ₂) (нл/100 г)	τ (мин)	ОВП мВ	Выход кека (%)	Состав кека (%)						Извлечение в раствор (%)	
							Cu	Zn	Pb	Fe	S	S ⁰	Cu	Zn
КМФ2-4	170	0,7	20,6	61	441	73	3,9	1,0	1,6	40,9	18,6	2,2	80	87
КМФ2-30	160	0,7	16,9	62	430	75	5,8	1,4	1,4	39,2	21,9	1,8	71	81
КМФ2-22	170	0,3	24,4	63	451	71	3,2	1,0	1,4	39,5	15,1	1,9	85	87
КМФ2-29	180	0,3	27,6	63	462	69	3,1	0,9	1,5	41,0	12,4	2,2	85	89

Примечание:

Т – температура автоклавного окисления (°С);

P(O₂) – парциальное давление кислорода в автоклаве (МПа);

V(O₂) – объём поглощённого кислорода (нл/100 г);

τ – продолжительность процесса (мин);

ОВП – окислительно-восстановительный потенциал раствора (мВ, относительно хлорсеребряного электрода)

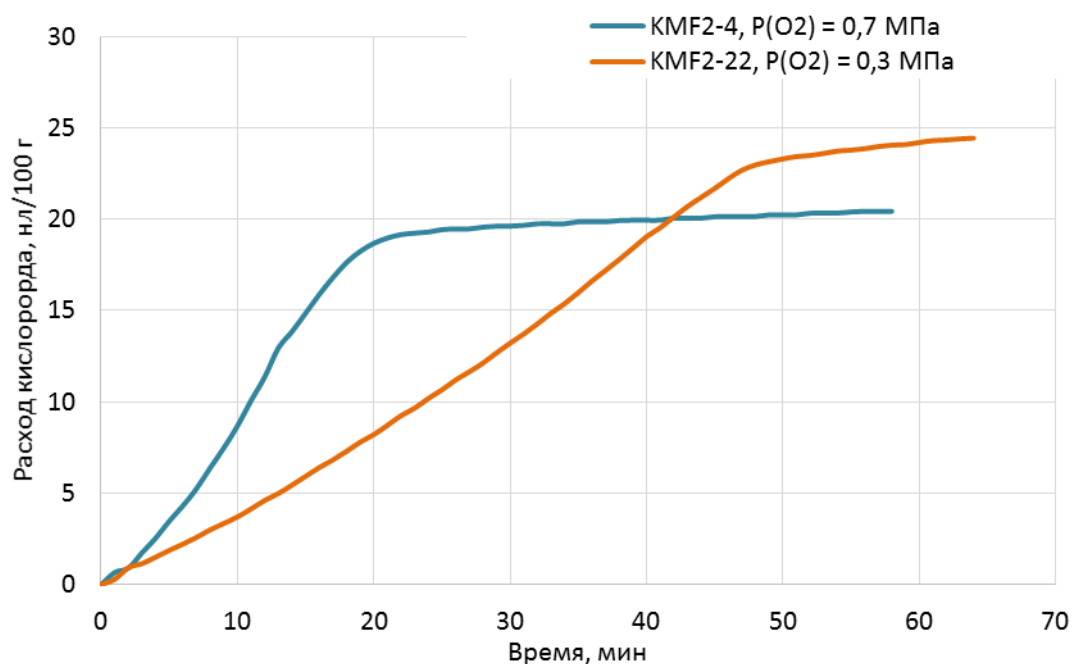


Рисунок 24 - Влияние парциального давления кислорода.

Согласно рисунку 24, снижение парциального давления кислорода привело к замедлению процесса автоклавного окисления. В то же время, суммарный расход кислорода за 60 минут в опыте с пониженным давлением оказался заметно выше при меньшем количестве элементарной серы в автоклавном остатке.

Извлечение меди повысилось на 5 % с 51 до 61 % за счёт более высокой конечной степени окисления сульфидов. Извлечение цинка осталось неизменным ≈ 87 %.

Влияние температуры на продолжительность автоклавного окисления показано на рисунке 25.

Снижение температуры ожидаемо привело к замедлению процесса окисления, а также к снижению суммарного расхода кислорода по прошествии 60 минут. Снижение расхода кислорода в опыте КМФ2-30 (160 °С) связано со снижением общей степени окисления сульфидов. Извлечение меди и цинка также оказалось заметно ниже - меди 71 %, цинка 81 %.

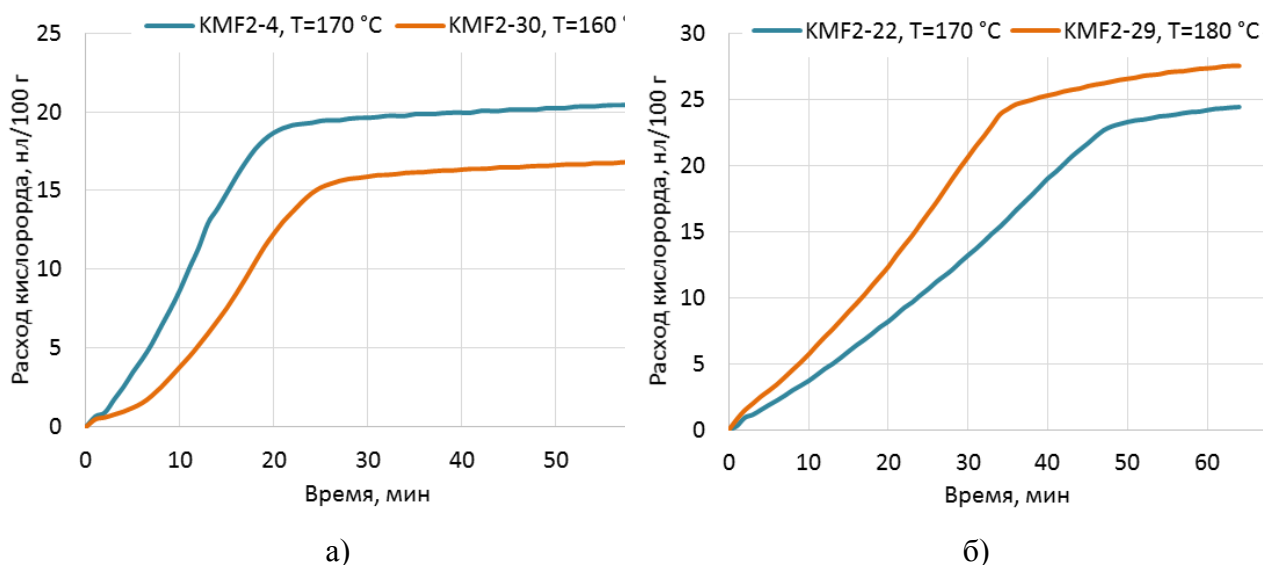


Рисунок 25 - Влияние температуры на скорость автоклавного окисления:

а) при $P(O_2)=0,7$ МПа; б) при $P(O_2)=0,3$ МПа

На рисунке 25б, представлена скорость процессов, проведённых при $P(O_2)=0,3$ МПа и температурах 170 °С и 180 °С с одинаковой продолжительностью выщелачивания ≈ 60 минут. Суммарный расход кислорода в опыте КМФ2-29 (180 °С) оказался ещё выше, что также связано с более полным окислением сульфидов в данном опыте. Несмотря на это, извлечение меди в раствор в данных опытах оказалось одинаковым - 85 %. Извлечение цинка при повышении температуры повысилось всего на 2 % и составило 89 %.

Относительно низкое извлечение цинка в опытах (не более 89 %), а также его малая чувствительность к степени окисления сульфидов, температуре и давлению кислорода, может быть объяснена тем, что ассоциированный с фаялитом и оксидной фазой железа цинк (≈ 13 % цинка) не извлекается в данных условиях.

Данная гипотеза будет проверена на последующих этапах исследования и может быть подтверждена, в том числе, путём исследования минералогического состава продуктов автоклавного окисления.

2.4.4 Влияние состава автоклавного раствора

2.4.4.1 Концентрация меди

Для проверки влияния концентрации меди в растворе на скорость и глубину выщелачивания концентрата БОФ были проведены эксперименты с подачей в исходную автоклавную пульпу раствора сульфата меди до концентрации меди в растворе 10, 20 и 40 г/л. Продолжительность всех экспериментов составляла около 1 часа.

Скорость потребления кислорода представлена на рисунке 26, основные показатели процесса - в таблице 15, а также на рисунке 27.

Таблица 15 - Результаты автоклавных экспериментов (Ж:Т=6, P(O₂)=0,7 МПа, T=170 °С).

Шифр опыта	Добавка Cu ⁺² (г/дм ³)	V(O ₂) (нл/100 г)	τ (мин)	ОВП (мВ)	γ (%)	Состав кека (%)						Извлечение в раствор (%)	
						Cu	Zn	Pb	Fe	S	S ⁰	Cu	Zn
КМФ2-4	0	20,6	61	441	73	3,9	1,0	1,6	40,9	18,6	2,2	80	87
КМФ2-5	10	23,5	60	452	71	3,6	0,83	1,5	40,2	15,8	1,8	83	89
КМФ2-9	20	23,1	67	426	67	3,1	0,82	1,6	40,4	14,1	1,4	86	90
КМФ2-17	40	24,9	61	452	69	3,0	0,77	1,4	39,2	15,8	2,4	86	90,5

Примечание:

V(O₂) – объём поглощённого кислорода (нл/100 г);

τ – продолжительность процесса (мин);

ОВП – окислительно-восстановительный потенциал раствора (мВ, относительно хлорсеребряного электрода);

γ – выход кека после автоклавного окисления (%)

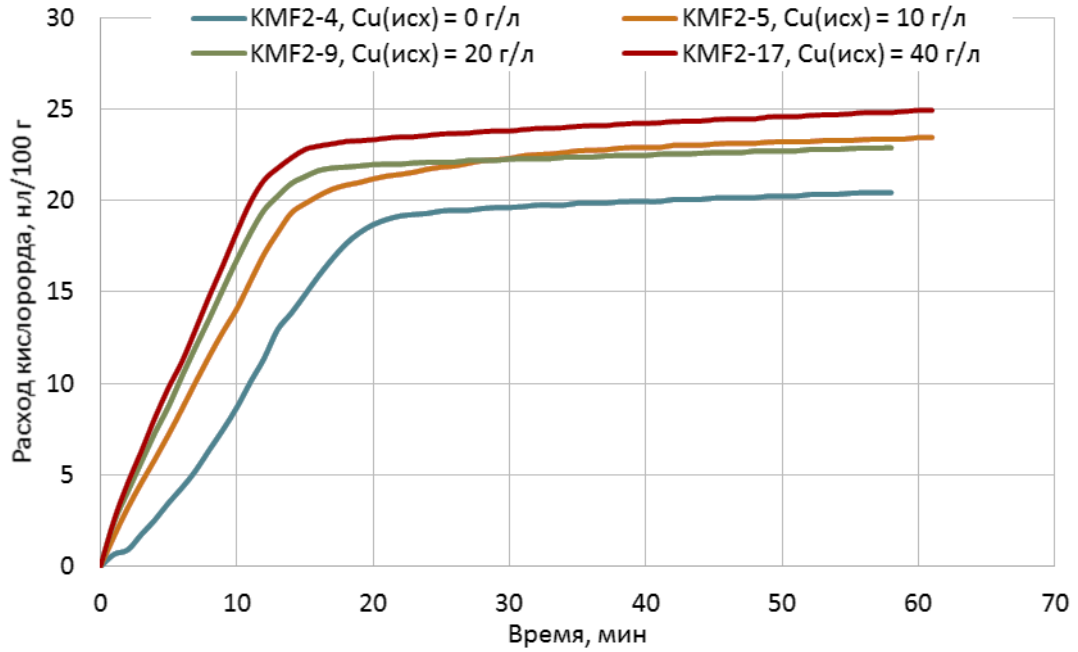


Рисунок 26 - Влияние начальной концентрации меди на скорость протекания процесса автоклавного окисления концентрата БОФ.

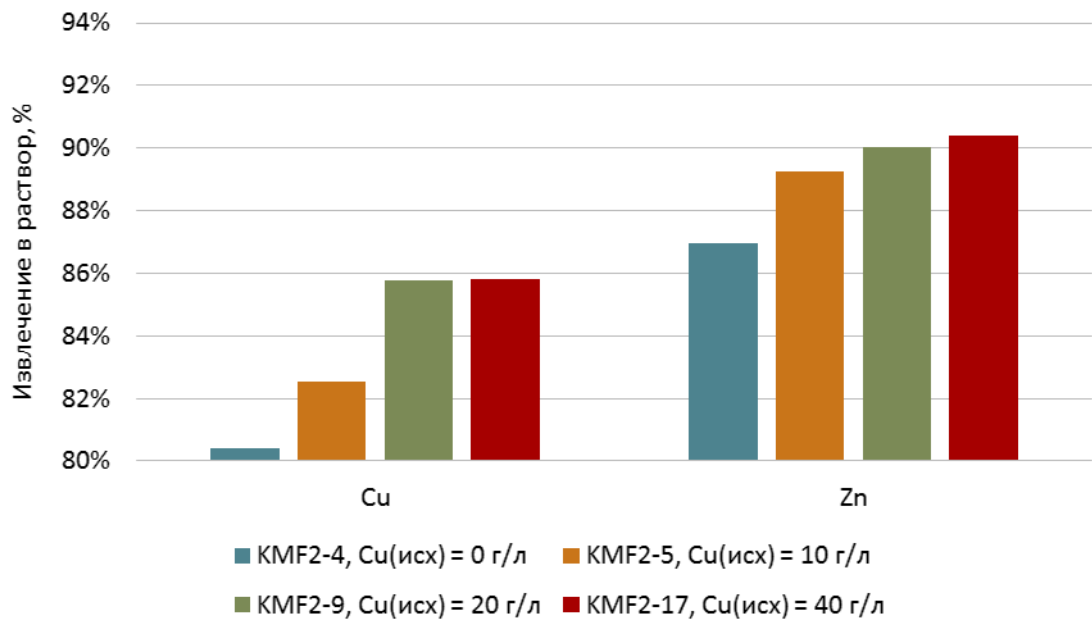


Рисунок 27 - Влияние начальной концентрации меди на извлечение меди и цинка из концентрата БОФ.

Согласно рисунку 26, повышение концентрации меди в растворе приводит к заметному увеличению скорости процесса автоклавного окисления, а также глубины протекания реакции за отведённое время.

При повышении концентрации меди до 20 г/дм³ извлечение Cu увеличивается с 80 до 86 %, а Zn с 87 до 90 % (рисунок 27). Дальнейшее увеличение концентрации меди (с 20 до 40 г/л) уже практически не сказывается на кинетике автоклавного окисления и не приводит к росту извлечения металлов.

Ограничение времени окисления материала БОФ до одного часа обеспечило достаточно высокую селективность процесса окисления сульфидов. Расчётная степень окисления пирита повышается с 15 % до 35 % с повышением концентрации меди в исходном растворе с 0 до 20 г/л.

2.4.4.2 Концентрация цинка

Для проверки влияния концентрации цинка на скорость и глубину выщелачивания концентрата БОФ были проведены эксперименты с подачей в исходную автоклавную пульпу раствора сульфата цинка до концентрации цинка в растворе 10 и 20 г/л. Продолжительность всех экспериментов составляла около 1 часа. Основные показатели процесса приведены в таблице 16, скорость потребления кислорода - на рисунке 28.

Таблица 16 - Результаты автоклавных экспериментов (Ж:Т=6, P(O₂)=0,7 МПа, T=170 °С).

Шифр опыта	Добавка Zn ⁺² (г/дм ³)	V(O ₂) (нл/100 г)	τ (мин)	ОВП (мВ)	γ (%)	Состав кека (%)						Извлечение в раствор (%)	
						Cu	Zn	Pb	Fe	S	S ⁰	Cu	Zn
КМФ2-4	0	20,6	61	441	73	3,9	0,98	1,6	40,9	18,6	2,2	80	87
КМФ2-7	10	21,7	66	479	72	4,3	1,58	1,5	40,4	16,5	2,3	79	79
КМФ2-24	20	20,1	54	454	74	4,2	1,65	1,3	37,6	20,1	3,0	79	78

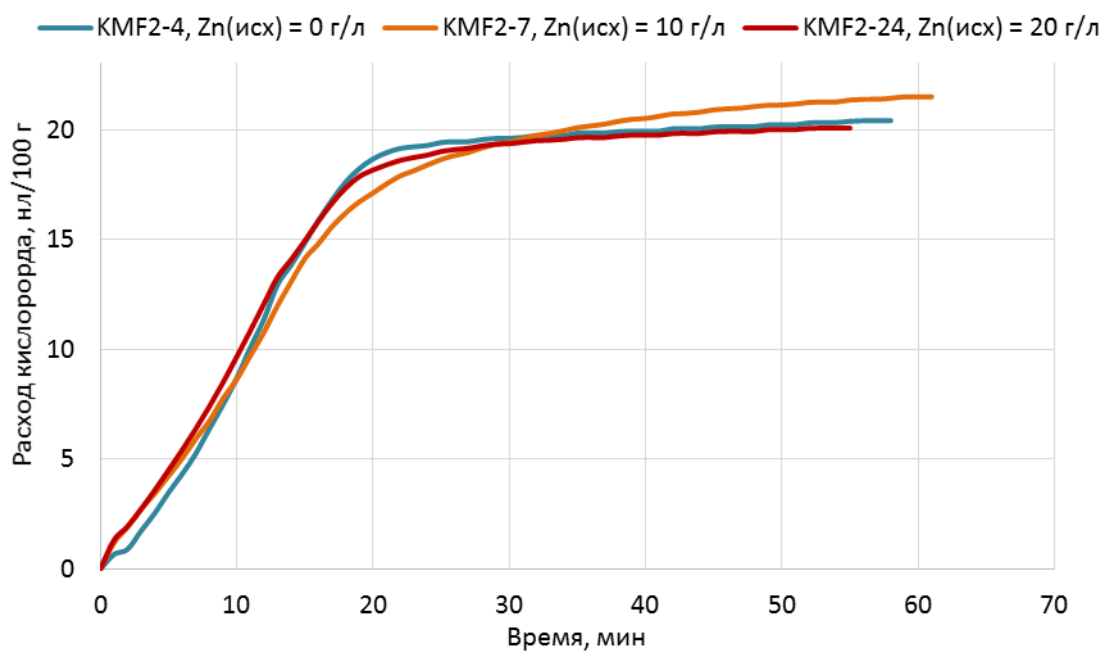


Рисунок 28 - Влияние начальной концентрации цинка на скорость протекания процесса автоклавного окисления концентрата БОФ.

Концентрация цинка практически не сказывается на кинетике автоклавного окисления, однако оказывает существенное влияние на извлечение цинка в раствор. Извлечение цинка снизилось с 87 до 79 % при повышении концентрации цинка с 0 до 10 г/л. Дальнейшее повышение концентрации цинка в растворе выщелачивания (с 10 до 20 г/л) практически не сказалось на извлечении меди и цинка.

Концентрация цинка не сказывается на содержании элементной серы в автоклавном остатке, которое во всех опытах составило 2 - 3 %.

2.4.4.3 Концентрация кислоты

Одним из факторов, оказывающих влияние на скорость и глубину окисления концентрата БОФ, является концентрация кислоты в исходном растворе. Была проведена серия автоклавных экспериментов с разной концентрацией кислоты в исходном растворе (10, 20 и 40 г/л). Основные показатели процесса сведены в таблицу 17, графики потребления кислорода в опытах приведены на рисунке 29. Важно отметить, что данная серия экспериментов была проведена при продолжительности автоклавного окисления 3 часа и более. Это связано с тем, что добавка кислоты существенно изменила вид кинетических кривых (рисунок 29), поэтому в ходе проведения опыта было не понятно, когда завершается процесс окисления сфалерита и халькопирита.

Таблица 17 - Результаты экспериментов (Ж:Т=6, P(O₂)=0,7 МПа, T=170 °С).

Шифр опыта	Добавка H ₂ SO ₄ (г/дм ³)	V(O ₂) (нл/100 г)	τ (мин)	ОВП (мВ)	γ (%)	Состав кека (%)						Извлечение в раствор (%)	
						Cu	Zn	Pb	Fe	S	S ⁰	Cu	Zn
КМФ2-1*	0	38,4	180	441	62	2,3	1,4	1,9	45,6	6,10	<0,5	90	84
КМФ2-21	10	30,0	205	479	61	2,5	0,68	1,6	38,6	9,2	1,5	90	92
КМФ2-18	20	29,8	184	479	60	2,3	0,65	1,5	37,9	8,3	1,7	91	93
КМФ2-8	40	27,3	217	454	70	8,5	0,64	1,4	31,6	18,6	7,1	60	92

Примечание: * - окисление материала в опыте КМФ2-1 проводилось при соотношении Ж:Т=13.

V(O₂) – объём поглощённого кислорода (нл/100 г);

τ – продолжительность процесса (мин);

ОВП – окислительно-восстановительный потенциал раствора (мВ, относительно хлорсеребряного электрода);

γ – выход кека после автоклавного окисления (%)

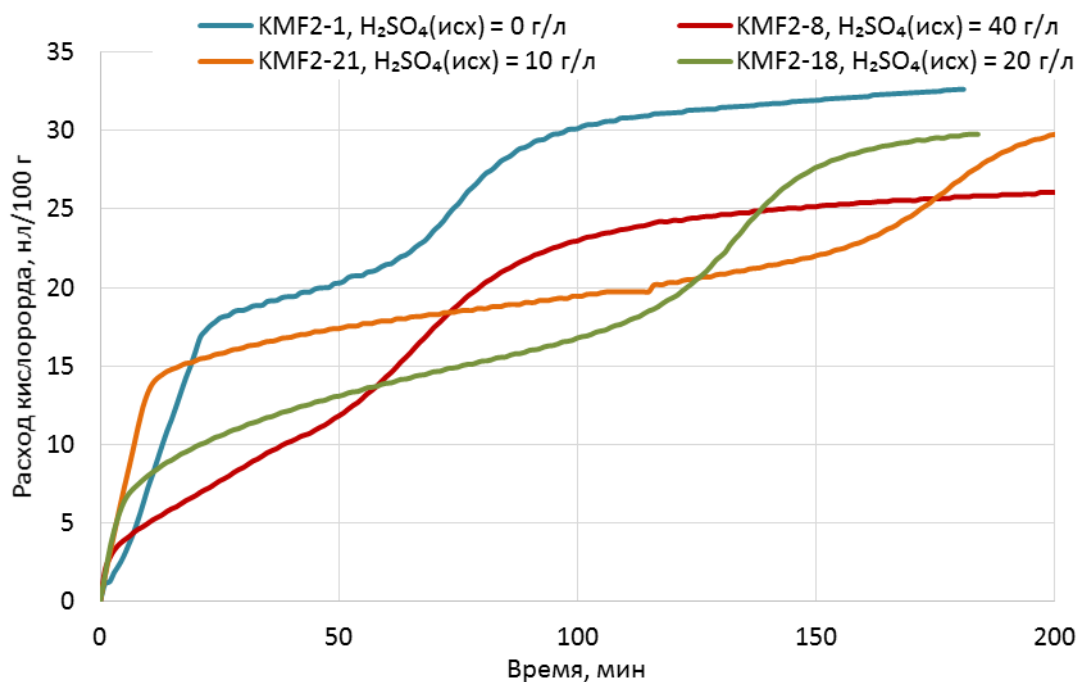


Рисунок 29 - Влияние начальной концентрации серной кислоты на скорость протекания процесса автоклавного окисления концентрата БОФ.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при повышении концентрации кислоты в автоклавном растворе происходит изменение механизма окисления сульфидов в сторону увеличения выхода элементарной серы (таблица 17). Количество элементарной серы сначала увеличилось до $\approx 1,5$ % при начальной концентрации кислоты в растворе 10 и 20 г/л, а затем до 7,1 % при концентрации кислоты 40 г/дм³ (опыт КМФ2-8). Образующаяся в процессе автоклавного окисления элементарная сера пассивирует поверхность сульфидов и способствует агломерации частиц. Содержание частиц класса плюс 125 мкм в

автоклавном остатке в опыте КМФ2-8 составило 15,6 %, в то время как в других опытах при содержании элементной серы в автоклавном остатке на уровне 1–3 % масса их не превышала 3 %.

Опыт КМФ2-8 выделяется низким извлечением меди – всего 60 %, против ≈ 90 % в остальных экспериментах. В то же время, извлечение цинка осталось на достаточно высоком уровне и даже повышалось с повышением концентрации кислоты.

Во всех опытах с повышенной концентрацией кислоты извлечение цинка было заметно выше, чем в базовом варианте. Это может быть связано с тем, что при более высокой кислотности раствора происходит процесс выщелачивания цинка из железистых фаз (Zn-фаялита и оксидной фазы железа), которые в концентрате БОФ содержат до 13 % цинка.

2.4.4.4 Обратный раствор

Отдельная серия экспериментов была проведена с использованием обратного кислого раствора (далее ОКР), полученного в ходе автоклавного выщелачивания данного материала с добавкой сульфатов меди и цинка для получения концентрации меди 20 г/дм³ и цинка 10 г/л. Состав использованного обратного раствора приведён в таблице 18.

Таблица 18 - Характеристика обратного раствора.

Шифр опыта	рН	ОВП (мВ)	Состав раствора (г/дм ³)								
			As	Fe _{общ}	Fe ²⁺	Fe ³⁺	S _{общ}	H ₂ SO ₄	Cu	Zn	Pb
КМФ2-11	0,3	473	0,004	1,8	0,5	1,3	42,2	33,3	41,8	18,7	<0,01

При проведении экспериментов использовали 500 мл указанного раствора, навеску (100 г) концентрата БОФ и 135 мл дистиллированной воды. Таким образом, обратный раствор при приготовлении исходной пульпы разбавлялся водой в соотношении ОКР/вода=500/135. Концентрация основных компонентов в начале процесса выщелачивания составляла: Cu=32,9 г/л, Zn=14,8 г/л, H₂SO₄=26,3 г/л.

Результаты экспериментов с подачей обратного кислого раствора в автоклав представлены в таблице 19 и на рисунке 30.

Скорость поглощения кислорода (рисунок 30) демонстрирует существенное увеличение скорости процесса, по сравнению с базовым опытом, несмотря на наличие в начальном растворе значительного количества серной кислоты, которая, как было показано ранее, способна существенно замедлить процесс автоклавного окисления

концентрата БОФ. Очевидно, что присутствие в ОКР меди полностью нивелирует негативное действие серной кислоты на кинетику автоклавного окисления.

Таблица 19 - Результаты экспериментов (Ж:Т=6, P(O₂)=0,7 МПа, T=170 °С).

Шифр опыта	Доля ОКР в растворе (об. %)	V(O ₂) (нл/100 г)	τ (мин)	ОВП (мВ)	γ (%)	Состав кека (%)						Извлечение в раствор (%)	
						Cu	Zn	Pb	Fe	S	S ⁰	Cu	Zn
КМФ2-4	0	20,6	61	441	73	3,9	0,98	1,60	40,9	18,6	2,2	80	87
КМФ2-23	79	22,7	25	459	70	3,1	0,77	1,55	36,6	9,2	3,8	85	90
КМФ2-25	79	26,9	60	468	66	3,4	0,80	1,43	32,8	8,3	4,0	85	90
КМФ2-27*	79	25,4	60	468	68	3,3	0,92	1,45	34,7	16,5	1,0	85	89

Примечание: * - окисление материала в опыте КМФ2-27 проводилось при P(O₂)=0,3 МПа.

V(O₂) – объём поглощённого кислорода (нл/100 г);

τ – продолжительность процесса (мин);

ОВП – окислительно-восстановительный потенциал раствора (мВ, относительно хлорсеребряного электрода);

γ – выход кека после автоклавного окисления (%)

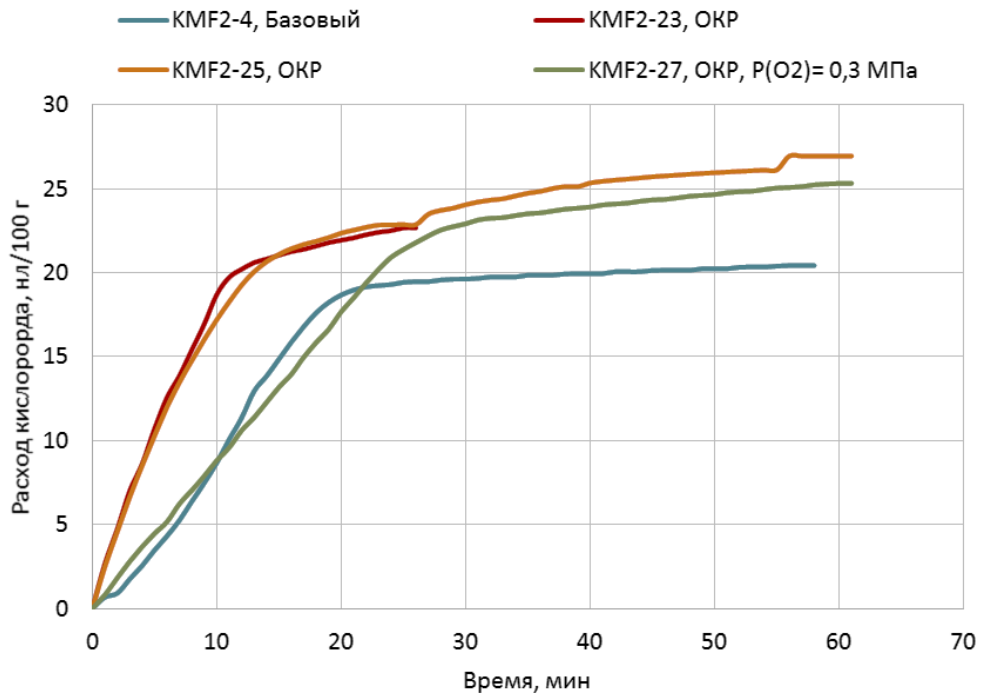


Рисунок 30 - Влияние оборотного раствора на скорость протекания процесса автоклавного окисления концентрата БОФ.

Опыты КМФ2-23 и КМФ2-25 отличались только продолжительностью автоклавного окисления. В опыте КМФ2-23 она составила всего 25 минут, а удельный расход кислорода – 22,7 нл/100 г против 60 минут и 26,9 нл/100 г в опыте КМФ2-25. В то же время,

извлечение ценных компонентов в данных экспериментах оказалось одинаковым: Cu – 85 %, Zn – 90 %. Это свидетельствует о том, что затягивание процесса и повышение удельного расхода кислорода не приводит к повышению извлечения ценных компонентов, а связано с протеканием негативной или «паразитной» реакции окисления пирита.

Опыт КМФ2-27 был проведён при парциальном давлении кислорода $P(O_2)=0,3$ МПа. Ранее было показано, что при снижении давления кислорода до 0,3 МПа происходит замедление кинетики автоклавного окисления, однако извлечение меди оказывается выше, чем в базовом варианте. В опыте КМФ2-27 скорость окисления сульфидов на начальном этапе практически совпала со скоростью окисления в базовом опыте, при этом суммарный расход кислорода был заметно выше, что отразилось и на степени окисления сульфидов. Извлечение меди в данном опыте составило 85 %, а цинка 89 %. Таким образом, суммарного улучшения извлечения металлов за счёт добавки оборотного раствора и снижения парциального давления кислорода не произошло. Следует отметить, что снижение парциального давления кислорода привело к заметному снижению содержания элементной серы в кеке после автоклавного выщелачивания, содержание S^0 снизилось в 4 раза и составило всего 1 %.

2.4.4.5 Окисление с добавкой нейтрализатора кислотности

Добавка известняка или извести в процесс автоклавного окисления позволяет существенно повлиять на кислотность автоклавной пульпы на начальном этапе окисления. Более высокое значение pH автоклавной пульпы способствует окислению сульфидов до сульфат-иона и минимизирует выход элементной серы, что решает проблему пассивации поверхности сульфидов под воздействием элементной серы. Однако важно сохранять расход нейтрализатора невысоким, чтобы в конце автоклавного окисления в растворе успевала накапливаться свободная кислота, необходимая для растворения меди и цинка.

Результаты экспериментов с подачей нейтрализатора (извести или известняка) в исходную пульпу перед автоклавным окислением представлены в таблице 20.

Проведение автоклавного окисления с добавкой известняка в периодическом режиме осложняется «запиранием» автоклава углекислым газом, выделяющимся в процессе нейтрализации известняка. Необходимость сброса CO_2 вызывает неопределённость в количестве кислорода, пошедшем на окисление материала. Количество кислорода и продолжительность опыта, указанные в таблице, относятся к активному участку кривой окисления.

Таблица 20 - Результаты экспериментов (Ж:Т=6, P(O₂)=0,7 МПа, T=170 °С, измельчение Р3).

Шифр опыта	Добавка реагента (кг/т)	V(O ₂) (нл/100 г)	τ (мин)	ОВП (мВ)	γ (%)	Состав кека (%)						Извлечение в раствор (%)	
						Cu	Zn	Pb	Fe	S	S ⁰	Cu	Zn
КМФ2-4	0	20,6	61	441	73	3,9	0,98	1,60	40,9	18,6	2,2	80	87
КМФ2-26	100 CaCO ₃	21,6	46	451	83	3,1	0,83	1,20	32,9	15,3	0,6	83	88
КМФ2-28*	100 CaCO ₃	26,4	31	468	81	2,2	0,72	1,2	32,8	12,5	2,0	88	89
КМФ2-33	74 Ca(OH) ₂	28,7	64	448	80	2,83	1,1	1,3	33,9	11,3	0,7	85	84

Примечание: * - доизмельчение материала было проведено в режиме Р8.

V(O₂) – объём поглощённого кислорода (нл/100 г);

τ – продолжительность процесса (мин);

ОВП – окислительно-восстановительный потенциал раствора (мВ, относительно хлорсеребряного электрода);

γ – выход кека после автоклавного окисления (%)

Добавка нейтрализатора позволяет снизить содержание элементной серы в кеке автоклавного выщелачивания. При этом извлечение меди и цинка находится на достаточно высоком уровне 83 и 88 % соответственно.

В случае более тонкого измельчения материала (режим Р8, Р80=12 мкм) необходимое время окисления в активной фазе составляет всего 30 минут. При этом, в случае добавки известняка, тонкое измельчение материала не привело к образованию серо-сульфидных гранул, содержание элементной серы осталось на приемлемом уровне ≈ 2 %.

2.4.5 Очередность окисления сульфидов

Для изучения очередности окисления сульфидов был проведён специальный эксперимент на лабораторном автоклаве Premex объёмом 8 л на концентрате БОФ. Опыт был проведён при параметрах, обеспечивающих высокую скорость процесса и максимальную полноту выщелачивания меди и цинка:

- температура 170 °С;
- парциальное давление кислорода 0,7 МПа; общее давление в автоклаве 1,4 МПа;
- измельчение концентрата до крупности (88 % частиц класса минус 71 мкм);
- подача оборотного кислого раствора в автоклав (Cu до 20 г/л, Zn до 10 г/л);

Продолжительность автоклавного окисления была увеличена до 5 часов с целью получения данных о дальнейших превращениях в кеке при избыточном окислении.

Непосредственно в процессе окисления из автоклава отбирали пробы пульпы объёмом 50 мл, данного количества было достаточно для проведения химического анализа.

Потребление кислорода в данном опыте представлено на рисунке 31.

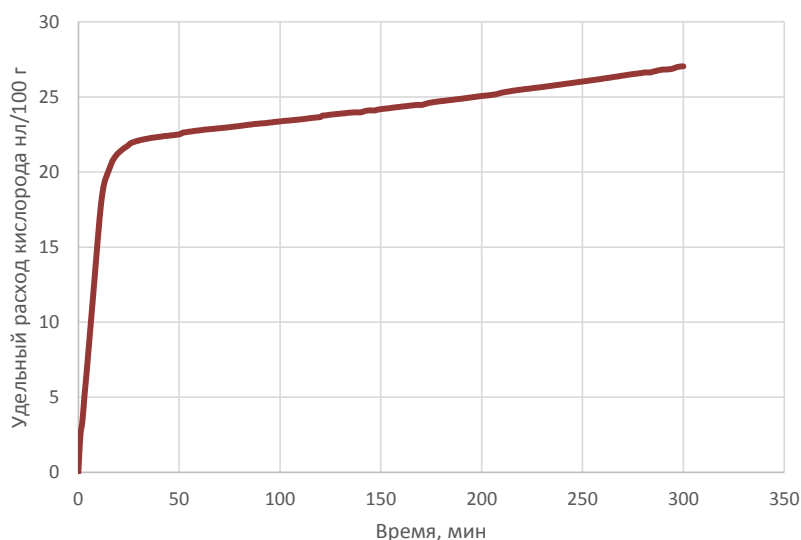


Рисунок 31 - Потребление кислорода при окислении концентрата БОФ (Ж:Т=6, Р(O₂)=0,7 МПа, Т=170 °С, С(Cu)=40 г/дм³).

Химический анализ кеков, отобранных в процессе выщелачивания, представлен в таблице 21.

Таблица 21 - Химический анализ окисленных кеков.

Время отбора (мин)	Cu	Zn	S ⁰	S _{общ.}	S(SO ₄ ²⁻)	Pb	As	Fe	ε _{Cu} (%)	ε _{Zn} (%)
Исходный концентрат БОФ	14,7	5,5	<0,5	26,5	0,2	1,1	0,4	30,1	0	0
10 мин	12,3	1,9	<0,5	19,0	0,8	1,2	0,4	33,2	21	67
25 мин	4,5	1,3	2,4	16,8	1,0	1,4	0,5	38,8	78,4	82,8
50 мин	2,7	1,0	2,4	13,0	1,0	1,6	0,5	39,9	87,0	87,6
120 мин	2,7	0,7	2,6	19,4	0,9	1,4	0,5	41,3	86,8	91,1
210 мин	2,1	0,5	1,9	16,4	1,0	1,5	0,5	42,1	89,7	93,4
300 мин	1,6	0,4	0,6	14,2	0,7	1,5	0,6	44,1	92,2	94,4
Разгрузка автоклава	1,3	0,4	0,7	10,0	1,0	1,6	0,5	41,0	93,6	94,8

Результаты данного опыта подтвердили, что окисление сульфидов происходит в следующей последовательности:

сфалерит (ZnS) > халькозин (Cu₂S) ≈ дигенит (Cu_{1,8}S) > халькопирит (CuFeS₂) > пирит (FeS₂)

Извлечение цинка в раствор уже через 10 минут окисления составило 67 %, а меди всего 21 %. Далее извлечение меди существенно повышалось и уже к 25 минуте составляло 78 % при извлечении цинка 83 %. После 50 минут извлечения металлов составляет около 87 % и при дальнейшем окислении повышается очень медленно.

Минералогический анализ продуктов автоклавного окисления свидетельствует о том, что причины недоизвлечения меди и цинка носят разный характер. Медь в автоклавном остатке ассоциирована в основном с недоокисленным халькопиритом. Предположительно, медь не выщелачивается по причине образования пленки элементной серы на поверхности сульфидов. Из данных, представленных в таблице 21, следует, что элементная сера в данных условиях окисляется медленно и параллельно с её окислением увеличивается извлечение меди в раствор.

Цинк, содержащийся в автоклавном остатке, ассоциирован с железо-оксидной фазой - $(Fe, Zn)_2O_4$. Эта фаза предположительно является продуктом разложения Zn-фаялита, содержащем значительную долю цинка в исходном материале БОФ. Очевидно, что кинетика разложения этих фаз сильно отстаёт от кинетики автоклавного окисления сульфидов

Результат данного опыта подтвердил, что оптимальная продолжительность выщелачивания составляет 50 – 60 минут, так как уже за это время достигается высокая степень извлечения металлов, а для дальнейшего повышения извлечения требуется увеличение продолжительности в 2-3 раза либо добавки ПАВ, что вызовет соответствующее снижение производительности автоклава.

Выводы

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

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

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

- температура 170 °С;
- парциальное давление кислорода 0,7 МПа при общем давлении в автоклаве 1,4 МПа;
- измельчение концентрата до крупности 88 % частиц класса минус 71 мкм;
- подача оборотного кислого раствора в автоклав (Cu 20 - 40 г/дм³, Zn до 20 г/дм³, H₂SO₄ до 40 г/дм³);
- продолжительность автоклавного окисления 30–60 минут.

ГЛАВА 3. ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ОБРАБОТКА МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

При исследовании процесса гидротермальной обработки (ГТО) концентратов ЖГОК. Основное внимание в ходе исследований было уделено влиянию параметров процесса (концентрации меди, цинка, кислоты, предварительного окисления и др.) на извлечение основных ценных компонентов и скорость протекания процесса.

3.1 Методика экспериментов

Гидротермальную обработку проводили в титановых автоклавах Premex и Büchi ёмкостью 1,2 и 1,1 дм³, соответственно. Автоклавы снабжены контроллерами, позволяющими задавать и автоматически поддерживать температуру процесса (с точностью $\pm 0,5$ °С) и скорость вращения перемешивающего устройства (открытая турбинная мешалка диаметром 60 мм, скорость вращения 400 об/мин).

Пульпа для ГТО представляла собой смесь исходного концентрата ЖГОК и раствора после АО концентрата БОФ. Содержание твёрдого в пульпе ГТО составляло 20 %. В некоторых экспериментах в автоклав подавали кислород для стимулирования перехода цинка в раствор. Кислород подавали из баллона, используя систему автоматического поддержания давления и непрерывного измерения расхода подаваемого газа Bronkhorst. На период подачи кислорода скорость вращения мешалки увеличивали до 600 об/мин. После потребления заданного количества газа подачу кислорода прекращали и производили сброс газовой фазы из автоклава до давления паров воды при рабочей температуре.

Доизмельчение исходного материала проводили аналогично методике, описанной в разделе 2.3.

По окончании процесса автоклав охлаждали и выгружали пульпу. Пульпу ГТО фильтровали под вакуумом на воронке Бюхнера. Полученный кек промывали на фильтре дистиллированной водой. Пробу фильтрата передавали на химический анализ для определения содержания Cu, Zn, Fe, S, H₂SO₄, Fe²⁺, As, Pb. Часть полученного кека ГТО сдавали на анализ: Cu, Zn, Fe, S, S(SO₄), S⁰, As, Pb. На основании полученных данных рассчитывали степень извлечения ценных компонентов.

3.2 Влияние доизмельчения концентрата

Сравнительные эксперименты были проведены на концентрате ЖГОК без доизмельчения и измельчённом в режиме РЗ при следующих параметрах процесса гидротермальной обработки: Ж:Т=4, $\tau=1$ час, $T=170$ °С и подаче в автоклав синтетических растворов с различным содержанием меди. Основные показатели опытов приведены в таблице 22.

Таблица 22 - Результаты гидротермальной обработки (ЖГОК, Ж:Т=4, $t=1$ час, $T=170$ °С).

Шифр Опыта	Изм.	Исходный раствор (г/дм ³)			Раствор после ГТО (г/дм ³)				Кек ГТО (%)			Выход кека (%)	Извлечение (%)	
		Cu	Zn	H ₂ SO ₄	Cu	Fe ²⁺	Zn	H ₂ SO ₄	Cu	Zn	Pb		Cu*	Zn
ГТО-1	Нет	10,0	4,1	37,4	0,07	7,5	6,8	25,2	23,9	4,3	4,3	94,1	99,3	24
ГТО-2	РЗ	10,1	4,2	36,8	0,01	7,4	5,4	30,8	24,5	4,7	4,0	95,6	99,9	16
ГТО-6	Нет	30,4	15,0	36,8	0,17	20,4	18,0	51,4	31,1	4,0	4,2	101,2	99,4	25
ГТО-4	РЗ	31,0	13,2	38,9	0,01	18,2	15,4	52,2	31,3	4,4	3,8	100,5	99,9	18

Примечание * - извлечение меди из раствора в твердую фазу.

При обработке концентрата ЖГОК кислыми медьсодержащими растворами при температуре 170 °С в течение одного часа происходит глубокое осаждение меди из раствора. Остаточная концентрация меди зависит от начальной концентрации меди и от крупности исходного материала.

Измельчение исходного концентрата ЖГОК в режиме РЗ позволяет снизить концентрацию меди в растворе после ГТО с 70-170 до 10 мг/дм³. Это объясняется тем, что доизмельченный материал имеет бóльшую поверхность, что благоприятно сказывается на скорости гетерогенного процесса осаждения меди из раствора в процессе ГТО.

Предварительная кислотная обработка и промывка концентратов перед их автоклавным окислением нецелесообразны, так как по данным химического анализа данные материалы практически не содержат карбонатов.

3.3 Влияние температуры

Варьировали температуру процесса в диапазоне от 100 до 170 °С. Остальные параметры процесса сохраняли постоянными: измельчение – режим РЗ, Ж:Т=4, $\tau=1$ час, кроме опыта при 98 °С, где $\tau=4$ часа, состав исходного раствора - $Cu \approx 20$ г/дм³, $Zn \approx 12$ г/дм³, $H_2SO_4 \approx 33$ г/дм³. Серную кислоту и сульфат цинка подавали в автоклав до нагрева.

Концентрированный медный раствор ($C(\text{Cu})=70 \text{ г/дм}^3$) вкачивали в автоклав непосредственно перед началом эксперимента. Это было сделано для того, чтобы устранить протекание процесса ГТО во время нагрева автоклава до рабочей температуры, так как время нагрева автоклава порой составляет до 40 минут, что сравнимо со временем всего эксперимента.

Результаты опытов при различных температурах приведены в таблице 23 и на рисунке 32.

Таблица 23 - Результаты гидротермальной обработки (ЖГОК, Ж:Т=4, $t=1$ час, $T=170^\circ\text{C}$).

Шифр Опыта	Т (°C)	Исходный раствор (г/дм ³)			Раствор после ГТО (г/дм ³)				Кек ГТО (%)			Выход кека (%)	Извлечение (%)	
		Cu	Zn	H ₂ SO ₄	Cu	Fe ²⁺	Zn	H ₂ SO ₄	Cu	Zn	Pb		Cu ¹	Zn
ГТО-15 ²	98	19,9	10,0	36,4	13,3	4,2	12,4	35,9	22,4	4,6	4,2	98,5	33,2	15,5
ГТО-14	130	20,7	12,5	33,1	7,0	7,8	13,1	35,9	25,7	4,0	4,3	97,5	66,1	27,2
ГТО-13	150	21,2	12,5	32,9	0,2	12,7	14,5	33,2	27,0	3,8	4,0	99,7	99,3	29,0
ГТО-11	170	21,1	12,1	33,1	0,1	16,2	12,3	31,7	28,2	4,9	3,9	97,2	99,7	12,3

Примечания:

- 1 – извлечение меди из раствора в твердую фазу;
- 2 – продолжительность процесса при 98°C составляла 4 часа.

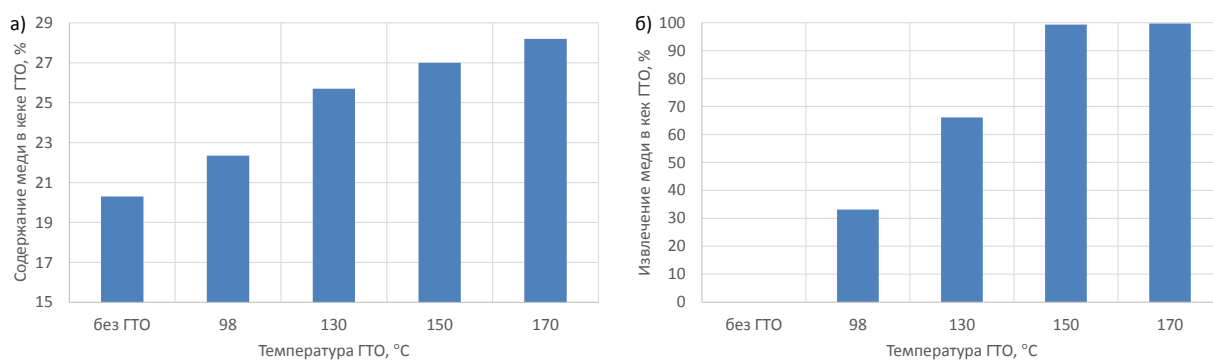


Рисунок 32 - Влияние температуры на: а) конечное содержание меди в кеке ГТО; б) извлечение меди из раствора

При температурах 150 и 170°C за 1 час происходит практически полное осаждение меди из раствора (более 99 %). Однако содержание меди в опыте при 170°C составило 28,2 %, что на 1,2 % выше, чем в опыте, проведённом при 150°C . Это главным образом связано с более низким выходом кека при более высокой температуре.

При снижении температуры до 130°C и ниже, степень извлечения меди из раствора резко снижается, извлечение меди в кек при 100 и 130°C составило 33 и 66 %

соответственно. В опыте ГТО-15-8 продолжительность процесса была увеличена до 8 часов при температуре 98 °С, составы кеков и растворов оказались практически идентичными с полученными при проведении процесса в течение 4-х часов.

3.4 Влияние состава подаваемого раствора

Изменяли концентрацию меди в диапазоне от 10 до 70 г/дм³, концентрацию цинка принимали равной половине концентрации меди, что примерно соответствует соотношению этих компонентов в концентрате БОФ. Концентрацию серной кислоты не изменяли и задавали равной около 37 г/л. Остальные параметры процесса сохраняли постоянными: измельчение – режим Р3, Т=170 °С, Ж:Т=4, τ=1 час.

Результаты опытов приведены в таблице 24 и на рисунке 33.

Таблица 24 - Результаты гидротермальной обработки (ЖГОК, Ж:Т=4, τ=1 час, Т=170 °С).

Шифр опыта	Исходный р-р (г/дм ³)			Отношение (Cu)/(CuFeS ₂), (моль/моль)	Р-р после ГТО (г/дм ³)				Кек ГТО (%)			Выход кека (%)	Извлечение (%)	
	Cu	Zn	H ₂ SO ₄		Cu	Fe ²⁺	Zn	H ₂ SO ₄	Cu	Zn	Pb		Cu	Zn
ГТО-2	10,1	4,2	36,8	0,20	0,01	7,4	5,4	30,8	24,5	4,7	4,0	95,6	99,90	15,9
ГТО-3	19,5	9,9	36,4	0,38	0,01	11,7	9,0	38,5	28,4	5,1	3,8	95,5	99,95	8,9
ГТО-4	31,0	13,2	38,9	0,61	0,01	18,2	15,4	52,2	31,3	4,4	3,8	100,5	99,97	18,2
ГТО-17	46,8	19,7	37,0	0,92	0,21	25,6	21,0	63,1	38,7	3,6	4,1	104,0	99,6	30,6
ГТО-25	73,2	34,0	37,0	1,44	1,5	28,8	33,3	83,7	45,3	2,5	3,7	109,4	98,0	48,6

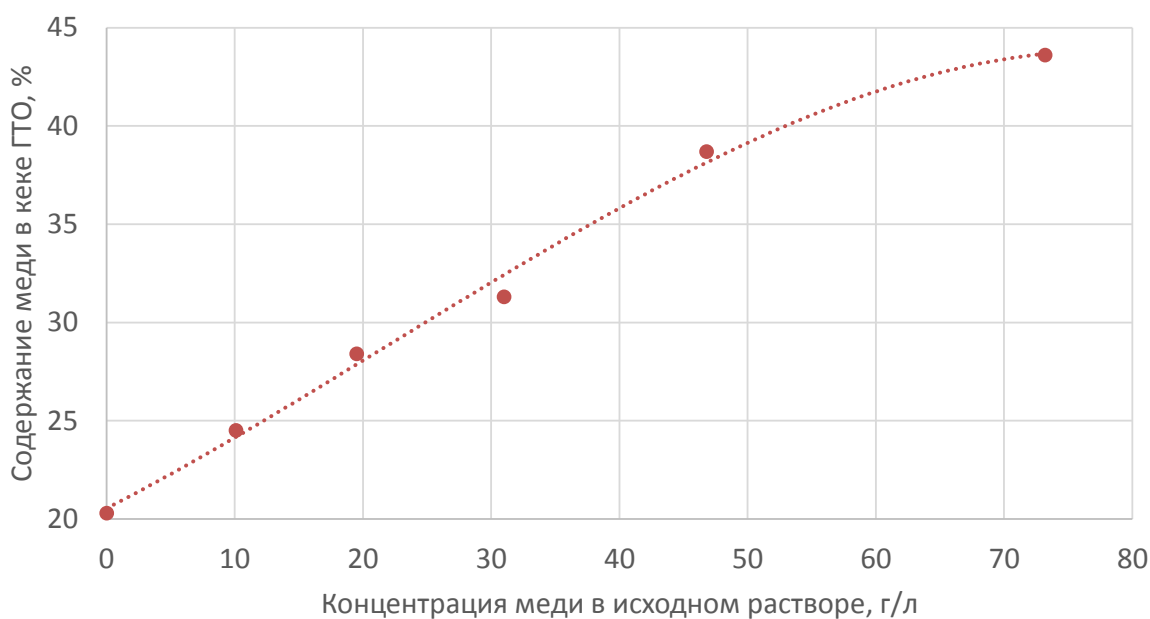


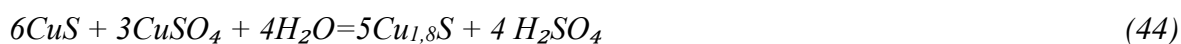
Рисунок 33 - Влияние концентрации меди в исходном растворе на содержание меди в продукте ГТО.

Остаточная концентрация меди в растворе составляет 10 мг/дм³ даже при повышении концентрации меди в исходном растворе до 31 г/дм³. Дальнейшее повышение количества меди в исходном растворе до 46 г/дм³ и 73 г/дм³ привело к повышению концентрации меди в растворе до 0,2 г/дм³ и 1,5 г/дм³, соответственно.

Важным параметром процесса ГТО можно считать отношение количества меди в растворе (моль) к исходному количеству халькопирита (моль) как основного медь-осаждающего сульфида. Данный показатель также представлен в столбце с результатами (Cu)/(CuFeS₂), (моль/моль), что соответствует реакции:



Результаты, полученные в опыте ГТО-25, свидетельствуют о том, что осаждение меди ухудшается при повышении данного отношения выше единицы, однако осаждение меди продолжается. При этом извлечение цинка в раствор практически не изменилось (\approx 30 %). Вероятно, что дальнейшее осаждение меди происходит с образованием дигенита по реакции:



Именно по протеканием данного процесса объясняется повышение кислотности раствора в процессе ГТО. В данной серии опытов чётко прослеживалась закономерность: чем больше начальная концентрация меди в растворе, тем больше конечная концентрация кислоты (рисунок 34).

Результаты фазового анализа кека, полученного в опыте ГТО-17 представлены в таблице Б.1 (Приложение Б). Фазовый анализ подтверждает образование ковеллина и дигенита в процессе ГТО, причем количество дигенита (19 % масс) даже превышает количество образующегося ковеллина (11 % масс).

Свинец в кеке ГТО присутствует в виде сульфата свинца, что позволяет в дальнейшем провести его выделение из кека ГТО в отдельный продукт с содержанием свинца 40–44 %.

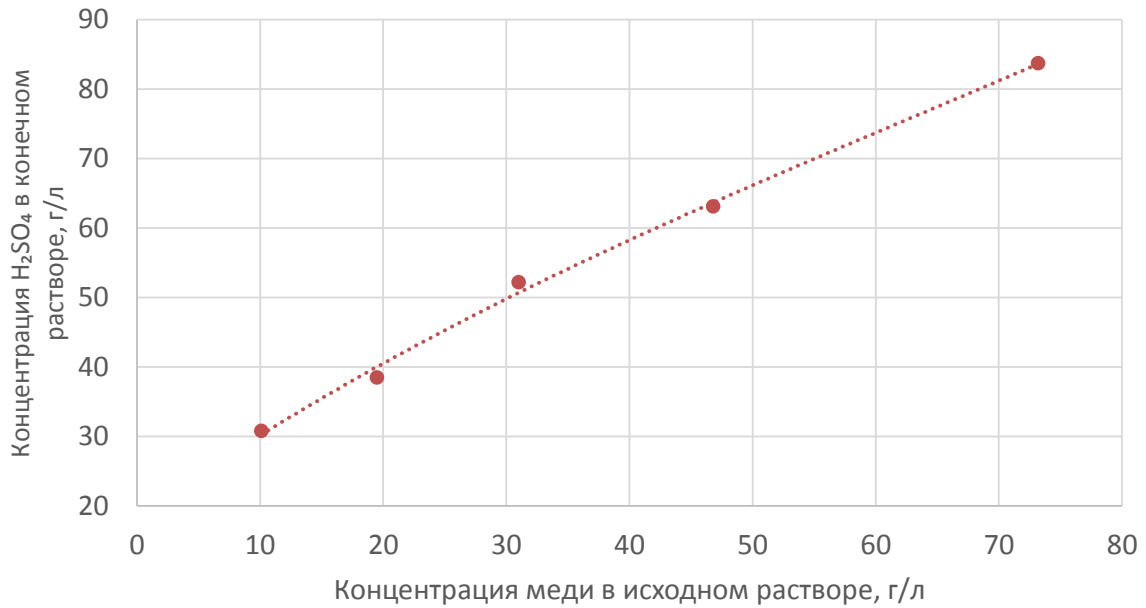


Рисунок 34 - Влияние концентрации меди в исходном растворе на концентрацию кислоты в растворе ГТО.

3.5 Влияние предварительного окисления

Наиболее перспективным вариантом проведения процесса ГТО представляется вариант с проведением частичного автоклавного окисления материала в начале процесса. Такой комбинированный процесс можно условно обозначить как «АО+ГТО». За счёт предварительного окисления, проводимого в первых секциях промышленного автоклава, можно добиться автогенности процесса, что приведёт к существенной экономии энергоресурсов в предлагаемом варианте.

Для определения влияния предварительного окисления на протекание дальнейшего процесса ГТО были проведены эксперименты, в которых в начале процесса проводили окисление материала путём подачи заданного удельного расхода кислорода. Затем подачу кислорода прекращали, проводили сдвукку газовой фазы до давления паров воды и далее продолжали процесс до суммарного времени процесса в 1 час.

В данной серии экспериментов варьировали удельный расход кислорода в диапазоне от 0 до 129 нл/кг. Остальные параметры процесса сохраняли постоянными: измельчение – режим РЗ, Ж:Т=4, суммарная продолжительность 1 час, состав исходного раствора: $Cu \approx 20$ г/л, $Zn \approx 10$ г/л, $H_2SO_4 \approx 35$ г/л.

Результаты опытов при различном расходе кислорода приведены в таблице 25.

Таблица 25 - Влияние удельного расхода кислорода на показатели процесса АО+ГТО.

Шифр опыта	Исходный р-р (г/дм ³)			G O ₂ (нл/кг)	τ(АО) ¹ (мин)	P(O ₂) (МПа)	Р-р после ГТО (г/дм ³)				Кек ГТО (%)			Выход кекка (%)	Извлечение (%)	
	Cu	Zn	H ₂ SO ₄				Cu	Fe ²⁺	Zn	H ₂ SO ₄	Cu	Zn	Pb		Cu ²	Zn
ГТО-3	19,5	9,9	36,4	0	0	0	0,01	11,7	9,0	38,5	28,4	5,1	3,8	95,5	99,95	8,9
ГТО-7	19,6	9,5	35,5	42	7	0,3	0,06	20,4	13,0	39,2	29,8	3,2	4,7	91,0	99,7	46,0
ГТО-9	20,6	10,3	35,5	75	10	0,3	0,13	11,2	16,1	39,6	32,9	2,4	4,9	84,3	99,4	62,7
ГТО-27	20,7	10,3	38,1	129	18	0,3	4,7	29,0	16,5	58,8	34,2	1,7	5,6	68,5	77,5	78,9
ГТО-6 ³	20,0	9,9	38,1	122	15	0,7	12,3	20,3	18,6	45,8	26,1	0,9	5,1	75,7	38,5	87,2

Примечания:

¹ - время проведения стадии автоклавного окисления;

² - извлечение меди из раствора в твердую фазу.

Кинетика окисления материала ЖГОК была рассмотрена в разделе 2.4. На окисление всех сульфидов, содержащихся в 1 кг данного материала, необходимо 512 нл кислорода, из которых на окисление халькопирита и сфалерита приходится только 337 нл. В данной серии опытов подавали до 129 нл кислорода на кг, что составляет 38 % от количества необходимого для окисления ценных минералов. Время, необходимое для потребления такого количества кислорода (τ(АО) в таблице), составляло до 18 минут.

Проведение предварительного окисления материала существенно сказывается на показателях процесса. Во-первых, с повышением удельного расхода кислорода происходит повышение остаточной концентрации меди в растворе и, соответственно, снижается степень извлечения меди в кек. Особенно резко остаточная концентрация меди возрастает при повышении удельного расхода кислорода до 129 нл/кг (C(Cu)=4,7 г/л), что соответствует извлечению 77,5 % меди из раствора.

Во-вторых, с увеличением удельного расхода кислорода существенно повышается извлечение цинка в раствор (рисунок 35). Видно, что уже при расходе кислорода 42 нл/кг извлечение цинка увеличивается с 9 до 46 %. При более высоких расходах окислителя извлечение цинка достигает 87 %, что близко к значениям, полученным при исследовании процесса АОВ данного концентрата.

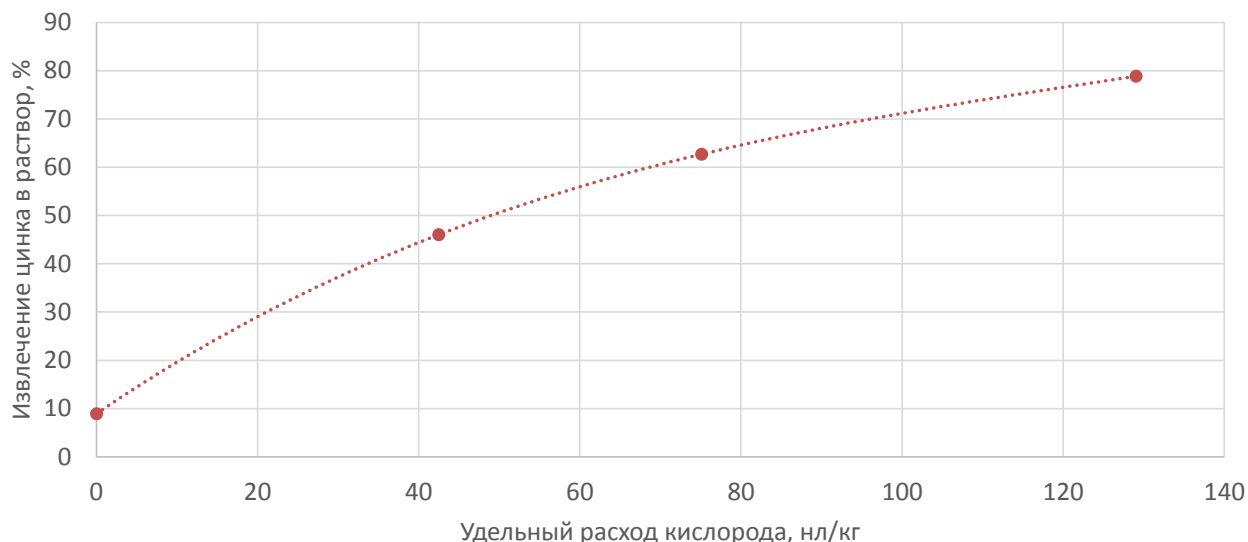


Рисунок 35 - Влияние удельного расхода кислорода на извлечение цинка в раствор.

В-третьих, за счет частичного окисления материала происходит снижение выхода кека, что благоприятно сказывается на содержании меди в получаемом остатке.

С целью ускорения процесса АО был проведен опыт при парциальном давлении кислорода 0,7 МПа (см. опыт ГТО-6 в таблице 25). В опыте был получен неудовлетворительный результат – низкое извлечение меди из раствора (всего 38,5 %). Было отмечено образование гематита и присутствие ионов железа(III) в растворе. Вероятно, при повышенном давлении кислорода происходит также процесс окисления сульфидов кислородом с выделением элементарной серы, что приводит к пассивации сульфидов. В результате ухудшается протекание последующего процесса ГТО.

Оптимальным удельным расходом при проведении процесса АО+ГТО можно считать расход около 75 нл/кг при парциальном давлении кислорода 0,3 МПа. При данных параметрах обеспечивается высокое извлечение цинка в раствор (62,7 %), а также высокое извлечение меди в автоклавный остаток (99,7 %) при остаточной концентрации меди в растворе менее 0,2 г/л. Содержание меди в остатке выщелачивания составляет 32,9 %.

Расчёт теплового баланса промышленного автоклава, работающего в процессе АО+ГТО показал, что удельного расхода кислорода 75 нл/кг достаточно для нагрева исходной пульпы концентрата ЖГОК до 170 °С и подачи в автоклав 2,8 т/т кислого медьсодержащего раствора со стадии АО. Таким образом, обеспечивается автогенность процесса при Ж:Т=3,5. Оптимальный расход кислорода должен быть уточнён в процессе эксплуатации, учитывая его влияние на глубину осаждения меди, извлечение цинка и степень сокращения массы кека.

Результаты фазового анализа кека, полученного в опыте ГТО-18 (проведенного в режиме АО+ГТО с удельным расходом кислорода 74 нл/кг), представлены в таблице Б.2 (Приложение Б). Результаты фазового анализа подтверждают образование ковеллина и дигенита в процессе ГТО. От опыта без добавления кислорода (фазовый анализ опыта ГТО-17 представлен в таблице Б.1, Приложение Б) полученные результаты отличаются только более низким количеством исходных сульфидов (халькопирита, сфалерита и пирита) и более высоким количеством вторичных сульфидов (дигенита и ковеллина). Свинец в кеке опыта ГТО-18 также находится в форме сульфата свинца.

3.6 Скорость процесса осаждения меди

Для анализа процесса осаждения меди проведены специальные эксперименты с отбором нескольких проб по ходу процесса.

Первый опыт ГТО (без предварительного окисления) был проведён при следующих параметрах:

- измельчение концентрата в режиме P3 (P80=30 мкм);
- температура 170 °С;
- соотношение Ж:Т пульпы 4:1;
- подача синтетического раствора до концентрации Zn^{+2} 10 г/дм³ и H_2SO_4 35 г/дм³;
- подача медьсодержащего раствора в автоклав до концентрации $Cu=20$ г/дм³;
- продолжительность процесса 1 час.

Подача меди в автоклав производилась при помощи поршневого насоса после нагрева пульпы до рабочей температуры, продолжительность подачи медьсодержащего раствора составила 2 минуты. Время ГТО замерялось после завершения подачи меди. Подача меди в автоклав обеспечила правильное измерение продолжительности процесса за счет устранения процесса осаждения меди в процессе нагрева пульпы.

В таблице 26 представлены результаты химического анализа проб отобранных в процессе ГТО.

Таблица 26 - Скорость осаждения меди в процессе ГТО.

Время отбора пробы (мин)	Р-р после ГТО (г/дм ³)				Кек ГТО (%)				Извлечение (%)	
	Cu	Fe ²⁺	Zn	H ₂ SO ₄	Fe	Cu	Zn	Pb	Cu ²	Zn ³
0 ¹	21,1	0	10,1	33	29	20	5,4	4,2	0,0	0,0
2	5,4	7,2	11,1	31	24	28	4,3	4,0	74,5	7,5
5	0,8	10,3	12,1	37	23	30	4,3	4,4	96,0	14,9
10	0,4	12,3	12,9	39	22	29	4,2	4,3	97,9	21,6
20	0,2	12,5	11,7	35	21	29	4,3	3,9	99,0	12,0
30	0,1	13,1	11,2	33	20	29	4,4	3,9	99,5	8,1
45	0,2	14,0	11,3	31	22	29	4,6	4,0	99,1	8,4
60	0,2	14,3	11,0	30	22	29	4,9	4,0	99,1	6,0

Примечания: ¹ - состав начального раствора был рассчитан по подаче реагентов, состав кека соответствует исходному концентрату ЖГОК;

² - извлечение меди из раствора в кек, рассчитано на основании состава раствора;

³ - извлечение цинка из кека в раствор, рассчитано на основании состава раствора.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс ГТО протекает очень быстро. Уже за первые 5 минут концентрация меди в растворе снизилась до 0,8 г/дм³, а после двадцатой минуты остаточная концентрация меди стабилизировалась на уровне 0,2 г/л, что при начальной концентрации меди 20 г/дм³ соответствует извлечению меди в кек 99 %. Изменение концентрации меди в растворе представлено на рисунке 36.

Интересно отметить поведение цинка в процессе ГТО. В процессе активного осаждения меди (от начала опыта и по 10 минуте) извлечение цинка в раствор возрастает. Однако, после завершения осаждения меди, концентрация цинка в растворе начинает снижаться, что говорит о протекании процесса обратного осаждения цинка, вероятно, с образованием вторичного сфалерита.

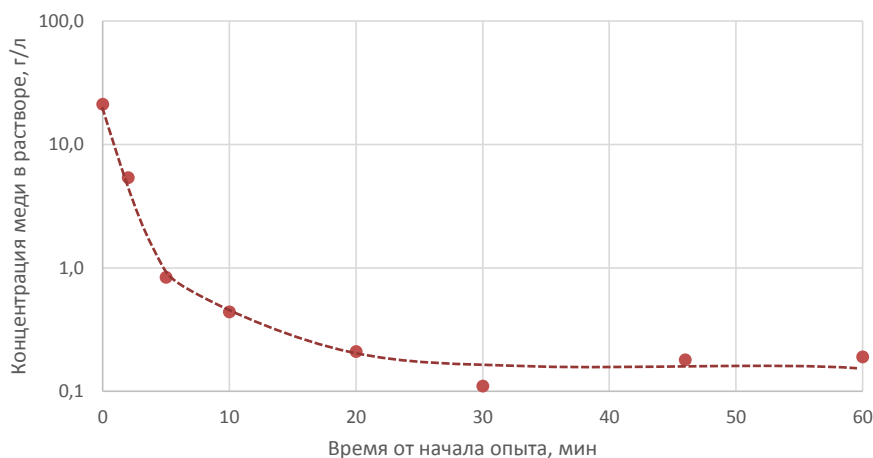


Рисунок 36 - Скорость осаждения меди в процессе ГТО.

Концентрация железа в растворе возрастает на протяжении всего процесса. Очевидно, что резкое возрастание концентрации ионов железа(II) в растворе в первые 10 минут эксперимента связано с осаждением ионов меди(II) из раствора. Дальнейшее медленное возрастание концентрации железа можно объяснить протеканием обратного осаждения цинка, вероятно, по реакции:



Второй опыт АО+ГТО (с предварительным окислением) был проведен при следующих параметрах:

- измельчение концентрата РЗ (P80=30 мкм);
- температура 170 °С;
- соотношение Ж:Т=4;
- подача синтетического раствора до концентрации $\text{Zn}^{2+}=10$ г/дм³ и $\text{H}_2\text{SO}_4=35$ г/дм³;
- подача медьсодержащего раствора в автоклав до концентрации $\text{Cu}^{2+}=20$ г/дм³;
- подача кислорода при давлении 3 бара, в течении 10 минут, удельное потребление кислорода 78 нл/кг;
- сдувка кислорода и проведение ГТО в течении 1 часа.

Подача меди в автоклав производилась при помощи насоса после нагрева пульпы до рабочей температуры, продолжительность подачи медьсодержащего раствора составила 2 минуты. Сразу после завершения подачи меди проводили окисление материала в течение 10 минут. В процессе окисления проб не отбирали. После завершения стадии окисления произвели сброс газовой фазы из автоклава до давления паров воды и начали отсчет времени ГТО.

В таблице 27 представлены результаты химического анализа проб, отобранных в процессе АО+ГТО.

Таблица 27 - Скорость осаждения меди в процессе АО+ГТО.

Время отбора пробы (мин)	Р-р после ГТО (г/дм ³)				Кек ГТО (%)				Извлечение (%)	
	Cu	Fe ²⁺	Zn	H ₂ SO ₄	Fe	Cu	Zn	Pb	Cu ²	Zn ³
0 ¹	21,1	0,0	10,1	33,1	29,4	20,3	5,4	4,2	0,0	0,0
2	12,0	12,6	15,5	41,5	23,4	25,7	3,0	4,9	43,2	57,6
5	9,4	16,5	15,9	42,4	21,1	27,5	2,9	5,0	55,7	64,1
10	6,2	18,8	16,1	45,4	19,9	30,4	2,8	5,2	70,7	68,0
20	2,5	19,4	14,8	38,3	17,6	34,1	3,0	5,5	88,0	50,4
30	0,8	23,1	14,4	39,4	15,2	37,0	3,1	5,7	96,4	45,1
45	0,3	24,5	14,9	41,5	15,1	36,3	3,3	6,3	98,7	46,4
60	0,3	23,5	13,9	38,5	14,5	36,8	3,3	6,0	98,7	37,3

Примечания: ¹ - состав начального раствора был рассчитан по подаче реагентов, состав кека соответствует исходному концентрату ЖГОК;

² - извлечение меди из раствора в кек, рассчитано на основании состава раствора;

³ - извлечение цинка из кека в раствор, рассчитано на основании состава раствора.

Осаждение меди в варианте АО+ГТО протекает медленнее, чем в варианте без предварительного окисления. Остаточная концентрация меди не превышает 1 г/дм³ только после 30 минут выкрутки. Стабилизация концентрации меди произошла после 45 минут процесса на уровне 0,3 г/дм³, что при начальной концентрации меди 20 г/дм³ соответствует извлечению меди в кек 98,7 %. Изменение концентрации меди в растворе представлено на рисунке 37.

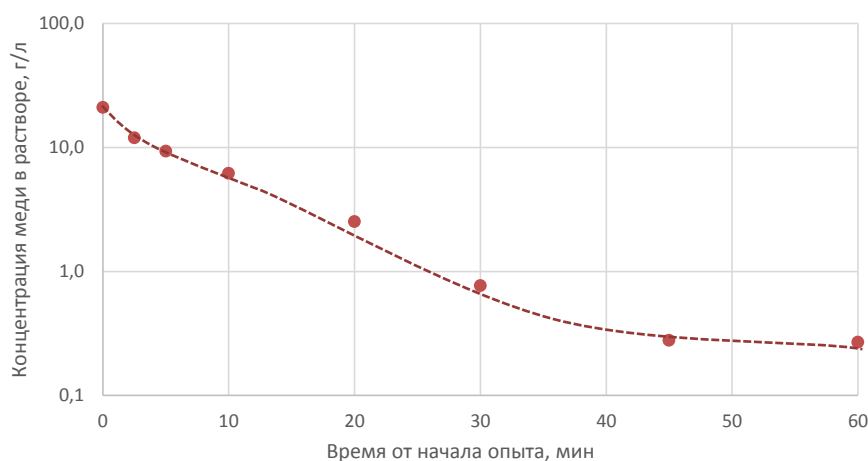


Рисунок 37 - Скорость осаждения меди в процессе АО+ГТО.

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

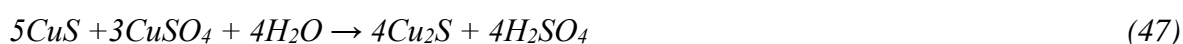
Предотвратить обратное осаждение цинка можно путем увеличения степени разложения халькопирита за счет окисления (в варианте АО+ГТО) и за счет его взаимодействия с поданной в процесс медью. При достаточном уровне окисления халькопирита осаждение цинка не происходит.

С целью более полного перевода цинка в раствор исследовали вариант высокотемпературного ГТО (180-220 °С). Методику, исходные концентраты сохранили прежними.

Исследовали влияние отношения Cu_{p-p}/Cu_{k-t} 0,8-2,2, концентрации кислоты (10-40 г/дм³ H₂SO₄). Оценивали извлечение в раствор цинка, железа. Результаты экспериментов обрабатывали с помощью программного продукта StatGraphics Microsoft World Excel.

Сохраняется позитивное влияние температуры и исходной величины Cu_{p-p}/Cu_{k-t} на полноту осаждения меди, содержание которой в кеке выросло до 55-57 %, преимущественно в форме низших сульфидов. Степень осаждения меди достигала 97-99 %, а остаточное ее содержание в растворе не превышало 0,3-0,5 г/дм³.

Переход цинка в раствор вырос до 60-64 %, железа – до 64-70 % в форме ионов Fe (II). Влияние начальной кислотности практически не проявилось: конечное ее содержание возросло до 65-70 г/дм³, вероятно за счет протекания реакций:



Изучение структуры частиц полученного кека показало формирование стойкой формы «исходный сульфид – пленка вновь осажденных низших сульфидов меди». По-видимому, при высоких температурах ГТО происходит быстрое развитие обменной реакции (47), в результате которой первичные зерна сфалерита покрываются плотной плохо проницаемой пленкой свежесаженных сульфидов меди, препятствующей дальнейшему развитию обменной реакции взаимодействия сфалерита с ионами Cu (II).



Таким образом, проведение ГТО при повышенных температурах обеспечивает ускорение процесса, однако незначительно влияет на извлечение цинка, то есть неперспективно.

Выводы

Осаждение меди в процессе гидротермальной обработки происходит достаточно быстро. Остаточная концентрация меди 0,2 - 0,3 г/дм³ достигается за \approx 20 минут в варианте ГТО и \approx 50 минут в варианте АО+ГТО.

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

Оптимальным удельным расходом при проведении процесса АО+ГТО можно считать расход около 75 нл/кг при парциальном давлении кислорода 3 бара. При данных параметрах обеспечивается высокое извлечение цинка в раствор (62,7 %), а также высокое извлечение меди в автоклавный остаток (99,7 %), при остаточной концентрации меди в растворе менее 0,2 г/л. Содержание меди в остатке выщелачивания составляет 32,9 %.

Доизмельчение материала не сильно сказывается на показателях процесса ГТО. Основное отличие заключается в увеличении остаточной концентрации меди в растворе при одинаковой степени обогащения концентрата.

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

Экспериментально было показано, что содержание меди в остатке ГТО при продолжительности процесса 1 час может быть доведено до 43 %, при этом остаточная концентрация меди в растворе повышается до 1,5 г/дм³.

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

- измельчение концентрата РЗ (Р45 85 % и минус 71 мкм 98 %);
- температура 170 °С;
- окисление в течении 10 - 15 минут, парциальное давление кислорода 0,3 МПа; общее давление в автоклаве 1,0 МПа, удельный расход кислорода 70 - 90 нл/кг;
- подача кислого раствора в автоклав (Cu до 20 - 40 г/дм³, Zn до 20 г/дм³, H₂SO₄ до 40 г/дм³) вместо острой воды;
- продолжительность бескислородной стадии процесса: 45–50 минут.

При данных параметрах может быть получен кек содержащий более 30 % меди, 6-7 % свинца и 2 – 3 % цинка, и раствор содержащий: меди менее 0,5 г/дм³ (извлечение меди в кек более 98,5 %), цинка 20 – 30 г/дм³ и H₂SO₄ более 50 г/дм³.

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

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Основным отличием полупромышленных испытаний является проведение основных гидрометаллургических операций в непрерывном режиме и с использованием реальных оборотных растворов, что позволяет рассчитывать на получение более достоверных данных о показателях процесса, расходных коэффициентах и оптимальных режимах работы.

Основными целями работы по данному этапу являются:

- Уточнение параметров и показателей технологии гидрометаллургической переработки медных некондиционных концентратов, полученных на стадии лабораторных испытаний.

- Уточнение показателей автоклавного окислительного выщелачивания концентрата БОФ и гидротермальной обработки концентрата ЖГОК в непрерывном режиме. В ходе работы необходимо определить влияние важнейших параметров (продолжительности автоклавного процесса, избыточного давления кислорода в автоклаве, расхода кислорода и крупности исходного сырья) на показатели указанных процессов.

4.1 Автоклавное окислительное выщелачивание

Автоклавное окислительное выщелачивание концентрата БОФ проводили в горизонтальном автоклаве, внутреннее пространство которого разделено перегородками на пять секций. Полезный объём аппарата составляет 32,8 л. В каждой секции имеется одно перемешивающее устройство (турбинная мешалка). В ходе процесса в автоклав непрерывно подавали исходную пульпу питания (смесь концентрата БОФ и воды), кислород и охлаждающую жидкость (оборотный медьсодержащий раствор) и непрерывно выгружали из него окисленную пульпу и абгаз (избыток кислорода, углекислый газ и азот).

4.1.1 Расчёт кинетических параметров

При создании и проектировании автоклавных производств традиционно используют результаты лабораторных экспериментов и математического моделирования непрерывного процесса, которые проверяют на стадии полупромышленных испытаний.

Это наиболее простой и достоверный способ масштабирования результатов лабораторных экспериментов на уровень промышленного процесса.

В НИЦ «Гидрометаллургия» имеется собственное программное обеспечение *Horizontal* (далее – модель), которое представляет собой адаптированную версию математической модели, разработанной Е.М. Вигдорчиком и А.Б. Шейниным [53,54], для высокотемпературного автоклавного окисления как в периодическом, так и в непрерывном режимах. В её основе лежит система уравнений материального и теплового балансов автоклавного окисления сульфидных минералов цветных металлов.

Модель использует понятие кинетической функции, под которой понимается зависимость доли непрореагировавшего компонента от безразмерного времени, т. е. от отношения продолжительности выщелачивания ко времени полного растворения (времени достижения максимального извлечения полезного компонента). Преимущество использования кинетической функции состоит в ее инвариантности от температуры и концентрации кислорода: вид кинетической функции сохраняется при любых сочетаниях этих параметров, а их влияние на скорость выщелачивания определяется специальным показателем – временем полного растворения.

Для расчёта процесса АОВ концентрата БОФ по модели необходимо было определить кинетические характеристики на основании серии лабораторных опытов, проведённых и обработанных надлежащим образом. Расчёт кинетических характеристик окисления пробы сульфидного концентрата БОФ был проведён в соответствии с методиками, изложенными в работах [**Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. По экспериментальным данным были рассчитаны:

- кинетическая функция в виде графика и коэффициентов $a_1 - a_4$ полинома:

$$\omega(x) = (1 - x)(1 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4) \quad (49)$$

где: ω – доля нерастворившегося компонента;

x – безразмерное время, равное отношению продолжительности растворения (t) к времени активного растворения (τ) ($x = t/\tau$);

- порядок реакции по кислороду;
- энергия активации;
- время полного растворения.

По данным лабораторных опытов были сформированы массивы исходных данных и по ним построен график кинетической функции (рисунок 38). Расчётные коэффициенты полинома полученной кинетической функции приведены в таблице 28.

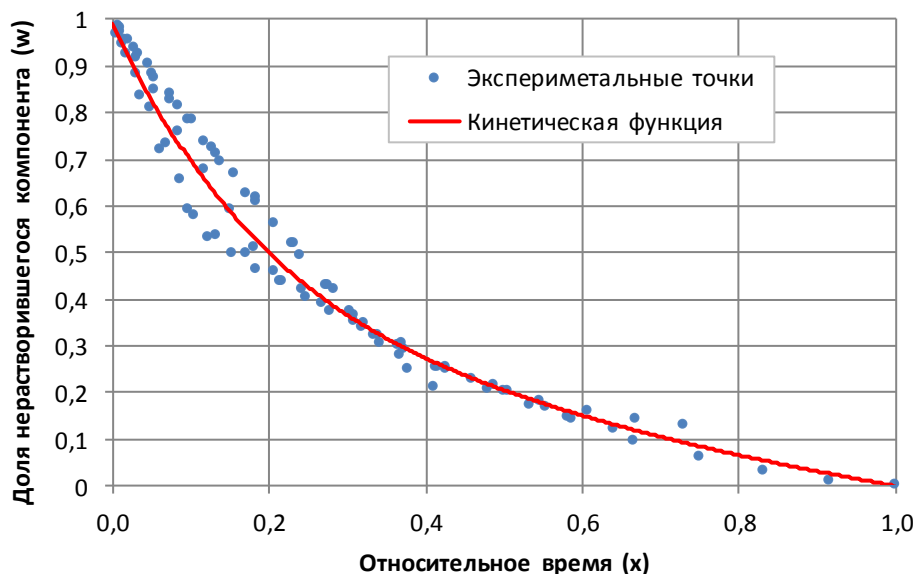


Рисунок 38 - Кинетическая функция окисления сульфидного концентрата БОФ.

Таблица 28 - Коэффициенты полинома кинетической функции окисления концентрата БОФ.

№ пробы	Коэффициенты полинома			
	a1	a2	a3	a4
КМФ12 (БОФ)	- 2,35	2,85	- 0,908	-0,454

Порядок реакции по кислороду рассчитан для температуры 170 °С в интервале давлений кислорода от 0,15 до 0,5 МПа, энергия активации – для парциального давления кислорода 0,3 МПа в интервале температур 160 – 180 °С. Результаты расчётов сведены в таблицу 29. В ней же приведено значение времени полного растворения пробы концентрата.

В основу расчёта порядков реакции по концентрации активных реагентов и энергии активации положено уравнение:

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{P_0}{P} \right)^{\alpha_0} \cdot \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (50)$$

где: τ - время активного растворения меди при температуре (Т) и парциальном давлении кислорода (Р);

τ_0 - то же, что и τ , но при T_0 и P_0 ;

T_0 и P_0 соответствуют "стандартным" условиям, которые выбираются произвольно, в нашем случае это давление кислорода 0,1 МПа и температура 170 °С;

E – кажущаяся энергия активации процесса;

α_0 - порядок реакции по кислороду;

R – универсальная газовая постоянная.

Для определения порядка реакции уравнение (50) примет вид:

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{P_0}{P} \right)^{\alpha_0} \quad (51)$$

После логарифмирования получаем:

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_p) - \alpha_0 \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (52)$$

Строится зависимость $\ln(\tau)$ от $\ln(P/P_0)$. Набор точек аппроксимируется прямой (рисунок 39) в соответствии с уравнением (52). P_0 при этом принимается равным 0,1 МПа. По этой зависимости легко можно рассчитать порядок реакции по кислороду и время полного растворения концентрата.

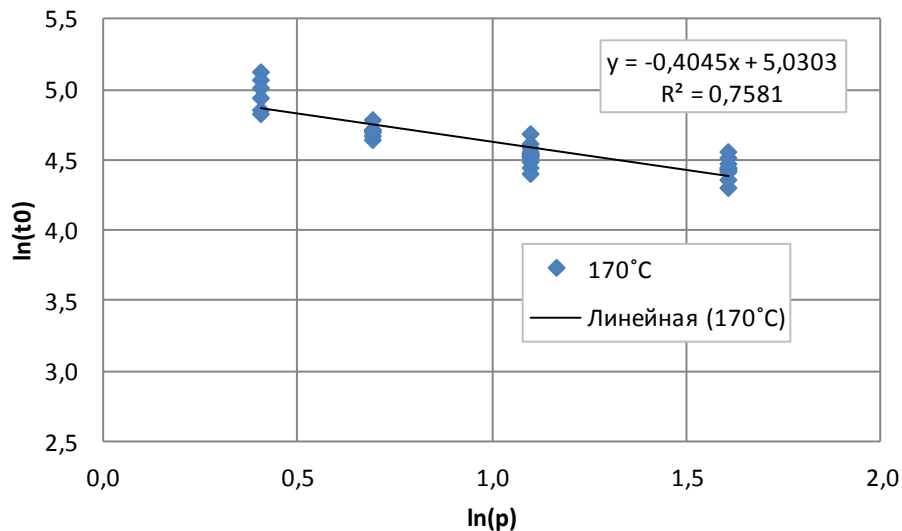


Рисунок 39 - Расчёт порядка реакции по кислороду.

Определение энергии активации проводится аналогичным образом. Сопоставляются результаты опытов, проведённых при одном давлении кислорода и разных температурах.

Из уравнения (50) следует:

$$\tau = \tau_p \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (53)$$

В уравнении (50) τ_p означает время полного растворения при $T = T_0$ и парциальном давлении кислорода (P). После логарифмирования уравнения (50) получаем:

$$\ln \tau = \ln \tau_p + \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) = \ln \tau_p - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_0} + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} = k + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (54)$$

Полученное уравнение используется при определении энергии активации (E). Экспериментальные данные наносятся на график в системе координат $\ln(\tau) = f(1/T)$ (рисунок 40). Набор точек аппроксимируется прямой в соответствии с уравнением (51).

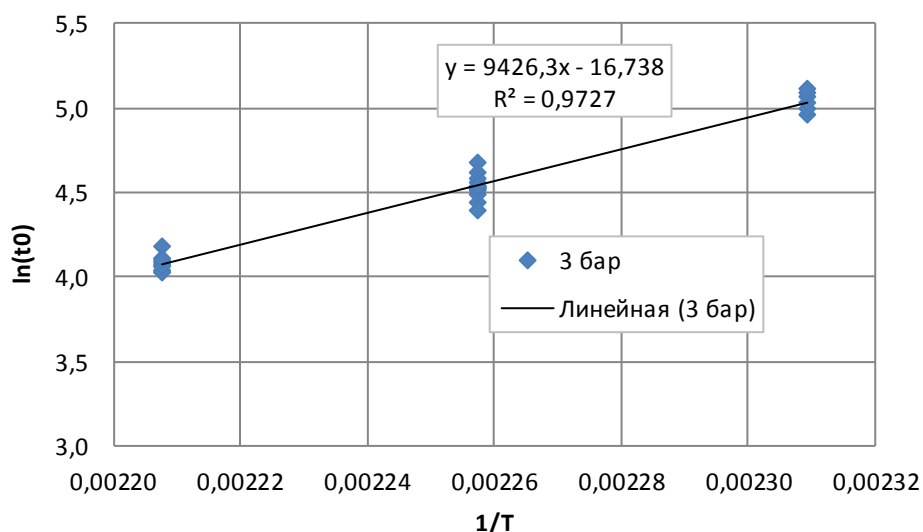


Рисунок 40 - Расчёт энергии активации.

Кинетические характеристики окисления концентрата БОФ приведены в таблице 29. Данные параметры были использованы при расчёте показателей процесса окисления в опытах КБ1–КБ7.

Таблица 29 - Кинетические характеристики окисления сульфидного концентрата БОФ.

№ пробы	Порядок реакции по кислороду	E/R	Энергия активации (кДж/моль)	Время активного растворения (ч)
КМФ12 (БОФ)	0,4	9426	78,6	0,15

4.1.2 Методика проведения испытаний

Исходный концентрат БОФ перед подачей в автоклав подвергали измельчению в шаровой мельнице в периодическом режиме партиями по 25 – 30 кг. Доизмельчённую пульпу выгружали в баки питания автоклава (ёмкостью по 200 л каждый). В данных ёмкостях корректировали содержание твёрдого в пульпе и поддерживали его во всех опытах на уровне 45 – 50 %. В виду небольшого содержания карбонатов в сырье предварительную кислотную обработку концентрата не проводили.

Автоклав заполняли водой (первую секцию – оборотным раствором), герметизировали и опрессовывали в течение 15 – 30 минут азотом на давление, превышающее рабочее в 1,1 – 1,2 раза, после чего сбрасывали избыточное давление газа и включали нагрев автоклава. После нагрева аппарата до рабочей температуры (170 °С) внешними нагревателями корпуса (ТЭНами) начинали подачу исходной пульпы. Пульпу из баков питания в первую секцию автоклава подавали винтовым насосом высокого давления Netzsch. Расход пульпы контролировали и регулировали с помощью расходомера Mag 5500, установленного на данном трубопроводе, в автоматическом режиме.

Одновременно с подачей пульпы в автоклав начинали подавать кислород из баллонов через регуляторы расхода Bronkhorst. Кислород подавали в первые четыре секции в слой пульпы непосредственно под мешалку по заглублённым трубкам. Далее задавали потоки охлаждающего оборотного раствора по секциям автоклава согласно расчётам по математической модели (собственное программное обеспечение Horizontal позволяет выполнять расчёты непрерывных высокотемпературных процессов окисления сульфидного сырья в автоклавных условиях), а компенсацию тепловых потерь осуществляли нагревом ТЭНов автоклава до температур 200 – 450 °С. В случае, если компенсация тепла ТЭНами была избыточной и температура в секциях превышала задание на 1 – 1,5 °С, то избыток тепла в них отводили внутренними теплообменниками, подавая в них холодную водопроводную воду.

Избыток пульпы, образующийся в автоклаве вследствие непрерывной подачи в него пульпы, кислорода и оборотного раствора, из последней секции самотёком перетекал в буферную ёмкость (верхний сосуд выгрузки пульпы). В данном сосуде происходило постоянное накопление окисленной пульпы, которую порциями выгружали в накопительную ёмкость через промежуточный сосуд (нижний сосуд выгрузки пульпы). Узел выгрузки пульпы постоянно работал в автоматическом режиме, система управления выполняла строгий алгоритм действий (последовательное открытие закрытие нескольких единиц запорной арматуры). Окисленную пульпу накапливали в металлическом баке с перемешивающим устройством.

Первые 30 – 35 л пульпы (один объём автоклава), вытесненные из автоклава, перекачивали из накопительного бака в отдельную ёмкость для утилизации (нейтрализации). Всю остальную пульпу накапливали для проведения последующих операций и наработки оборотного кислого медьсодержащего раствора.

Окисленную некондиционную пульпу, накопленную в ходе вытеснения трёх объёмов автоклава (100–110 л), перекачивали в реактор пресс-фильтра и кондиционировали при температуре 95 °С в течение 2 часов. Далее пульпу сгущали при использовании флокулянта Superfloc N-100, декантировали верхний слив, который собирали в отдельном баке. Сгущённую часть пульпы фильтровали на пресс-фильтре без определения показателей, фильтрат объединяли с верхним сливом. Главной задачей переработки данной пульпы была наработка оборотного автоклавного раствора. Раствор от каждого опыта использовали в качестве охлаждающей жидкости для проведения последующего эксперимента.

После выхода автоклава на стационарный режим (стабилизация параметров процесса и вытеснение трёх объёмов пульпы) начинали сбор представительной кондиционной пульпы и отбор проб пульпы с выгрузки автоклава. Продолжительность работы в устойчивом технологическом режиме для стандартных опытов составляла 2 – 3 часа. За это время отбирали по четыре пробы пульпы по 4 – 6 л с выгрузки автоклава. В длительном опыте продолжительность работы в режиме составила 9 часов, за это время было отобрано 7 проб пульпы с выгрузки автоклава.

Всю кондиционную пульпу перекачивали в реактор пресс-фильтра и кондиционировали при температуре 95 °С в течение 2 часов. Кондиционированную пульпу сгущали при использовании флокулянта Superfloc N-100, сгущённую часть пульпы фильтровали на пресс-фильтре с определением показателей. Фильтрат и верхний слив объединяли с растворами, полученными после обезвоживания некондиционной пульпы. Автоклавные остатки после каждого опыта собирали отдельно для проведения их флотационного обогащения.

Абгаз из автоклава непрерывно поступал в верхний сосуд выгрузки пульпы, в котором происходила частичная конденсация водяных паров. Регулировочный клапан поддерживал давление в автоклаве на заданном уровне с точностью 0,01-0,02 МПа, периодически сбрасывая часть газовой фазы из автоклава и этого сосуда в скруббер. Часть газовой фазы через систему подготовки газа постоянно поступала в газоанализатор ГАММА 100. В ходе всего опыта контролировали содержание кислорода и CO₂ в сбрасываемом абгазе.

Перед завершением стандартных экспериментов одновременно отбирали пробы пульпы (по 0,4–0,8 л) из всех пяти секций автоклава в специальные пробоотборники, снабжённые рубашкой охлаждения. В длительном опыте посекционный отбор пульпы выполняли два раза, в середине и конце эксперимента.

Пробы из секций сразу фильтровали на воронках Бюхнера под вакуумом, а с выгрузки автоклава делили на две части, первую – фильтровали, вторую – подвергали кондиционированию и последующей фильтрации. Полученные осадки промывали на фильтре дистиллированной водой. От промытых автоклавных остатков отбирали пробы для химического и пробирного анализов.

После отбора секционных проб процесс останавливали. Для этого отключали подачу исходной пульпы и охлаждающего оборотного раствора. Через пять минут отключали подачу кислорода и включали подачу воды во внутренние теплообменники. Время охлаждения автоклава до 90 – 100 °С составляло 30 – 40 минут. Далее сбрасывали избыточное давление из автоклава и промывали его водопроводной водой, подавая воду через трубопровод подачи исходной пульпы. Промывные воды перекачивали в отдельный бак для утилизации.

4.1.3 Технологические параметры

В ходе полупромышленных испытаний было проведено три предварительные серии автоклавных экспериментов по АОВ:

- Опыты КБ1, КБ2 и КБ4 при разной производительности по концентрату (времени пребывания материала в автоклаве);
- Опыты КБ3 и КБ5 при разном парциальном давлении кислорода в автоклаве;
- Опыт КБ6 при меньшей крупности исходного сырья.

По результатам предварительных опытов были выбраны условия, обеспечивающие достижение наилучших технологических показателей. В таком режиме был проведён длительный эксперимент КБ7, целью которого являлась оценка устойчивости процесса и стабильности показателей при продолжительной работе АПУ (9 часов).

Основные технологические параметры АОВ концентрата БОФ представлены в таблице В.1 (Приложение В). В данной таблице также приведено сравнение производительностей для каждого опыта со значениями, полученными в ходе лабораторных исследований.

Автоклавное окислительное выщелачивание во всех стандартных опытах (КБ1–КБ6) вели при температуре 170 ± 2 °С и общем давлении в автоклаве 1,0–1,4 МПа, при этом избыточное давление кислорода в автоклаве (разница общего давления в автоклаве ($P_{общ}$) и давления паров воды (P_{H_2O}) при заданной температуре) находилось на уровне 0,2–0,6 МПа.

Производительность по сульфидной сере для пилотного автоклава составила 2,2 кг/ч. В зависимости от условий эксперимента производительность по сере находилась в диапазоне 2,2–3,2 кг/ч, в опыте КБ2 она была максимальной и составила 145 %. Производительность по концентрату и меди находилась в диапазоне 86–126 % от аналогичных регламентных значений.

Удельный расход кислорода в первых двух опытах составил 316–318 нл/кг концентрата, в последующих опытах он был увеличен до 350 ± 1 нл/кг. Основное количество кислорода подавали в первую секцию автоклава (44–57 %), во вторую около 25–32 %, в третью – 10–16 % и в четвёртую – 8–10 %. В пятую секцию кислород не подавали. Содержание кислорода в баллонах находилось в диапазоне 99,0–99,5 %. Расчётная степень использования кислорода составляла 70–82 %.

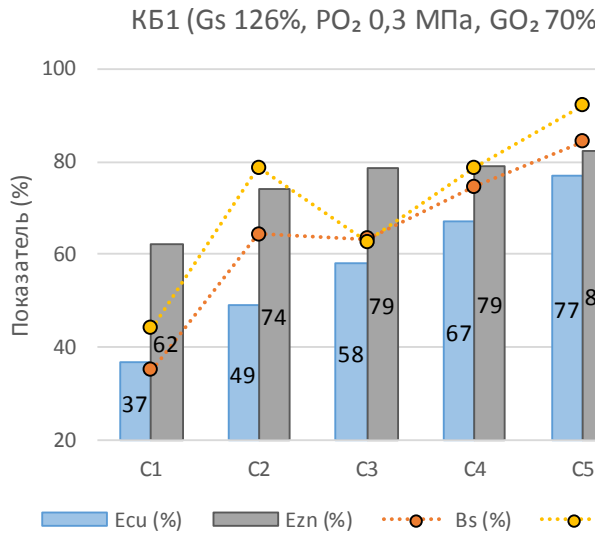
В качестве охлаждающей жидкости использовали оборотный автоклавный раствор с содержанием 21–26 г/дм³ меди, 1,3–2,1 г/дм³ цинка и 35–45 г/дм³ серной кислоты, основное количество которого подавали в первую секцию. Конечное Ж : Т на выгрузке составляло 7,3 – 8,5 л/кг (Ж : Т исходной пульпы питания было равным 1,0 – 1,1 л/кг). В зависимости от условий обработки время пребывания материала в автоклаве варьировалось от 39 до 47 минут.

В опыте КБ6 в автоклав подавали концентрат, крупность которого была несколько меньше, чем в предыдущих пяти опытах (показатели Р+45 и Р+71 составляли 10,6 % и 1,7 % вместо стандартных 15 – 18 % и 3 – 5 % соответственно). Для получения более мелкого сырья продолжительность измельчения была увеличена с 60 до 80 минут.

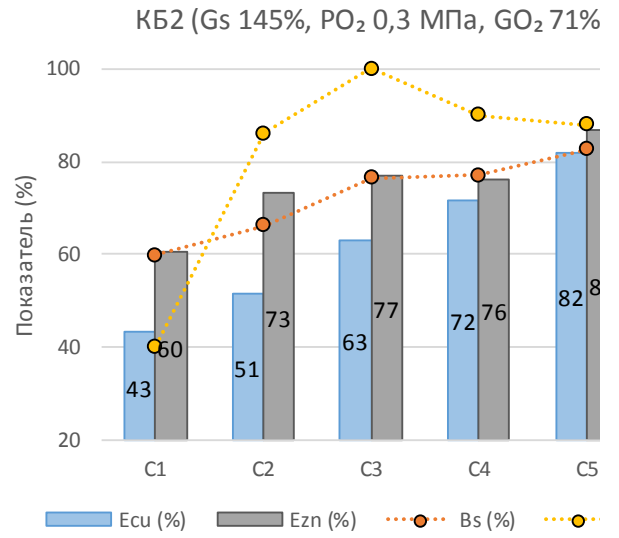
Основные параметры длительного опыта КБ7 соответствовали опыту КБ5. Отличительными его особенностями были использование в качестве охлаждающей жидкости более концентрированного по меди (49 г/дм³ вместо 21 – 26 г/дм³) и цинку (2,8 г/дм³ вместо 1,3 – 2,1 г/дм³) автоклавного раствора и меньший общий удельный расход кислорода (324 нл/кг вместо 350 нл/кг).

4.1.4 Показатели процесса

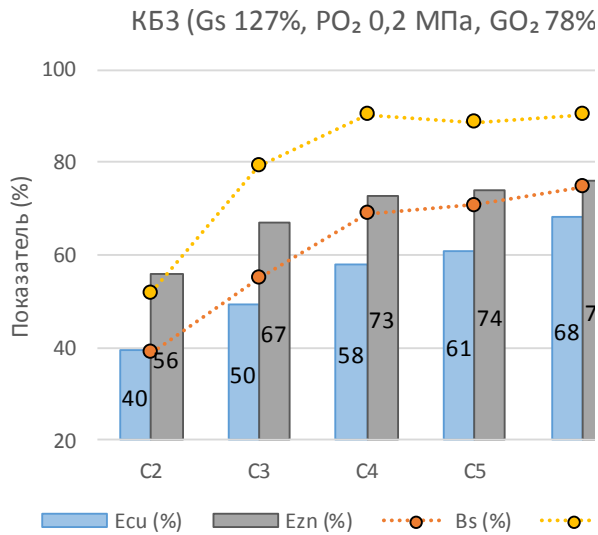
Ключевые технологические показатели процесса автоклавного окислительного выщелачивания концентрата БОФ и кондиционирования автоклавной пульпы приведены в таблице В.2 (Приложение В), графическое изображение изменения технологических показателей по секциям пилотного автоклава в опытах – на рисунке 41.



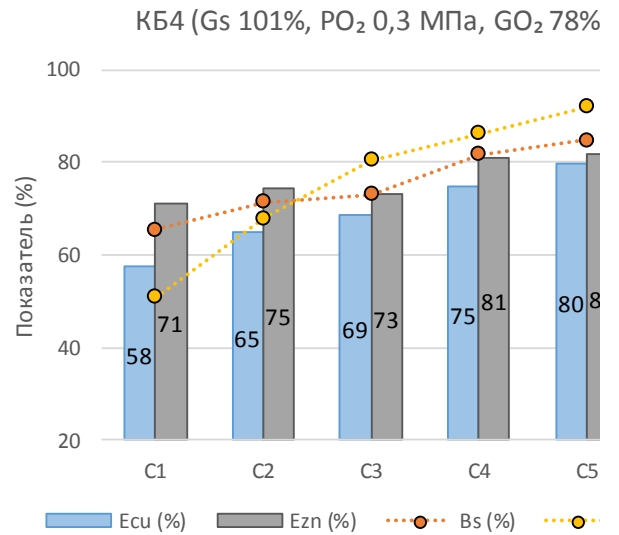
А



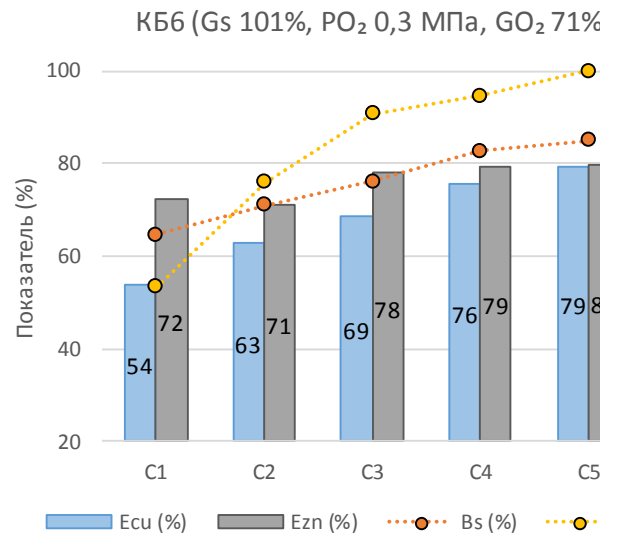
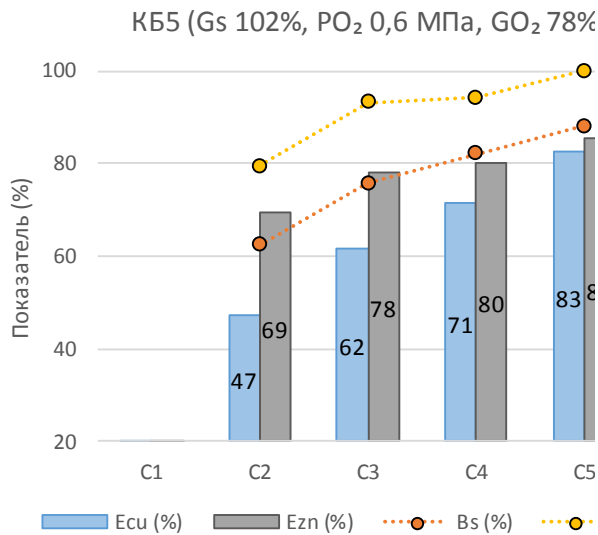
Б

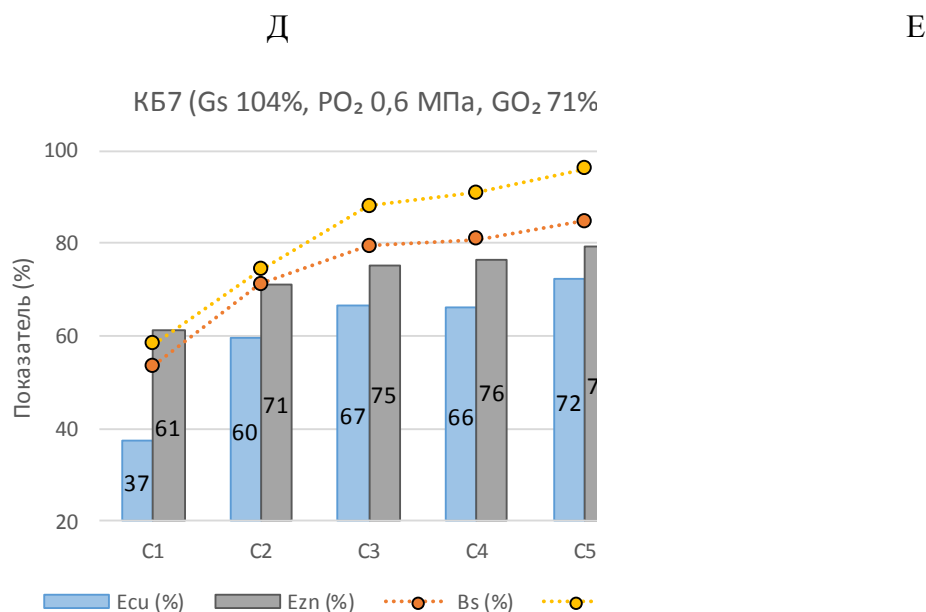


В



Г





Ж

Рисунок 41 - Основные технологические показатели АОВ концентрата БОФ: Ecu – Степень перехода (извлечение) меди в раствор; Ezn – Степень перехода (извлечение) цинка в раствор; Bs – Степень окисления сульфидной серы; ОВП – Окислительно-восстановительный потенциал раствор

4.1.5 Результаты и их обсуждение

В первую очередь следует обратить внимание на то, что показатели, полученные в пробах с выгрузки автоклава, заметно отличаются от проб, отобранных из пятой секции автоклава (таблица В.2, приложение В). Практически в каждом опыте расчётная степень перехода меди в раствор в пробах с выгрузки была на 15 – 40 % меньше аналогичного показателя в пробах из последней секции, цинка – на 3 – 10 %. При этом расчётный выход кека увеличивался на 10 – 20 %. Вероятнее всего, данный феномен может быть следствием специфики работы установки. Во время разгрузки горячая окисленная пульпа в течение нескольких минут находится в сосудах выгрузки без перемешивания, причём в нижней ёмкости она контактирует с инертным газом – азотом (используется на АПУ во время разгрузки). При наличии в пульпе недоокисленных сульфидов и элементарной серы это могло способствовать созданию восстановительной среды и условий, благоприятных для обратного осаждения меди из раствора. В промышленных условиях такая ситуация маловероятна, поэтому в качестве конечных результатов опытов по АОВ концентрата БОФ использованы данные последней секции автоклава.

При существенном снижении ключевых показателей АОВ (извлечение меди и цинка в раствор) в пробах разгрузки (Р) эффект от кондиционирования автоклавной пульпы (пробы РК) выглядит неоднозначным. С одной стороны, после кондиционирования извлечение обоих металлов в раствор увеличивается в среднем на 2 – 4 %, с другой, оно остается меньше, чем для проб из пятой секции автоклава (С5). При кондиционировании происходит растворение части вторичных фаз железа, при этом выход кека снижается в среднем на 10 – 15 % (таблица В.2).

Конечные данные по извлечению меди и цинка в раствор в серии предварительных экспериментов (КБ1 – КБ6) по АОВ концентрата БОФ приведены на рисунке 41, по остаточному содержанию меди и цинка, а также элементной серы в автоклавных остатках – на рисунке 42. На рисунке 41 также приведены данные по расчётной степени окисления сульфидной серы.

Из рисунка 42 видно, что во всех опытах (кроме КБ3) было достигнуто извлечение меди (Е_{сu}) в раствор на уровне 77 – 83 %, а цинка (Е_{zп}) – 80 – 87 %. При этом были получены автоклавные остатки с остаточным содержанием меди 3 – 6 % и цинка 0,1 – 0,2 % (рисунок 42).

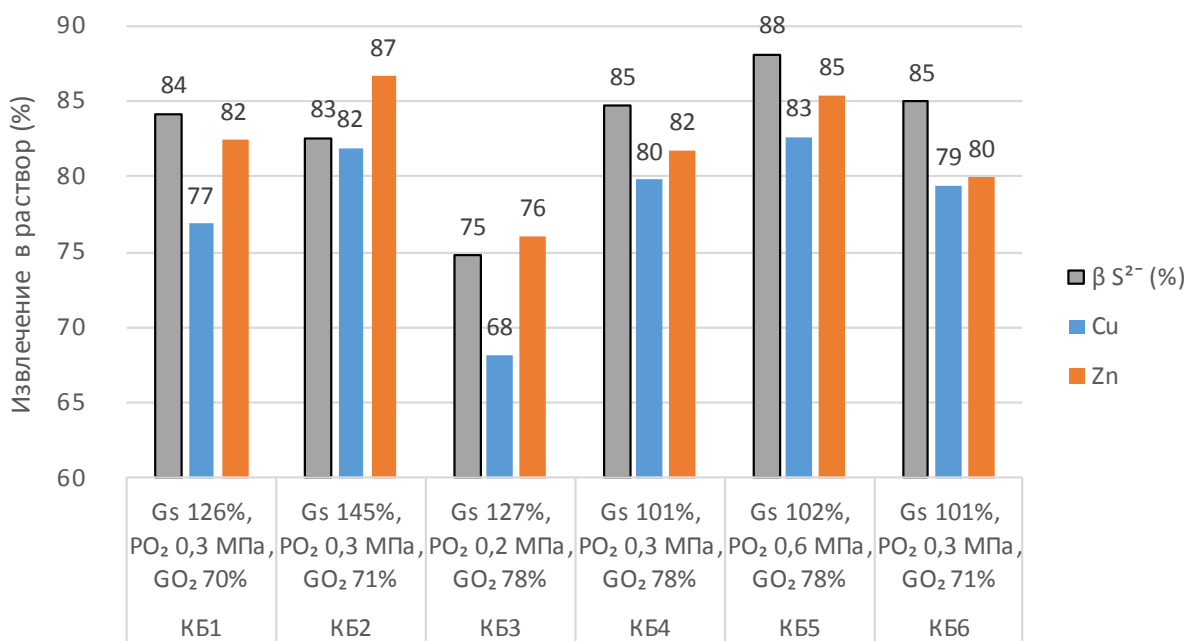


Рисунок 42 - Конечная степень окисления сульфидной серы (βS^{2-}), извлечение меди и цинка в раствор в опытах АОВ концентрата БОФ.

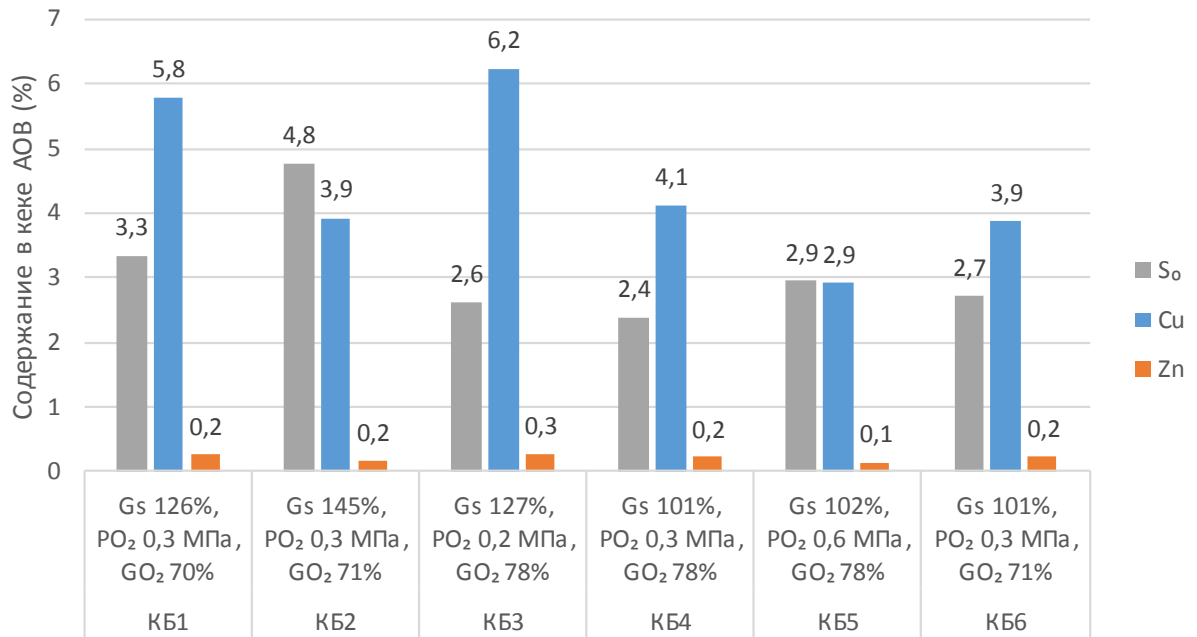


Рисунок 43 - Содержание меди, цинка и элементной серы в конечных автоклавных остатках в опытах АОВ концентрата БОФ.

4.1.6 Состав продуктов

Результаты химического и пробирного анализов продуктов автоклавного окислительного выщелачивания концентрата БОФ (пробы С1 – С5 и Р) и кондиционирования (пробы РК) приведены в таблице В.3 (Приложение В).

Условиям лабораторных исследований в большей степени соответствовали параметры опыта КБ4. В данном эксперименте в автоклав подавали концентрат с производительностью по сульфидной сере около 100 % (относительно регламентного значения). При давлении кислорода 0,3 МПа и общем удельном расходе кислорода 351 нл/кг (78 % от стехиометрически необходимого количества на полное окисление всего материала) было окислено порядка 85 % сульфидной серы. Извлечение меди составило 80 % и 82 % цинка, что примерно на 5 % меньше, чем получалось в лабораторных условиях при тех же параметрах (температуре, парциальном давлении и расходе кислорода). Важно отметить, что степень использования кислорода и степень окисления сульфидов при этом остались на высоком уровне, таким образом, низкие извлечения меди могут быть связаны с процессом обратного осаждения меди на сульфидах (процесс аналогичен ГТО). Также следует отметить несколько повышенное содержание элементной серы в секционных пробах автоклавных кеков: 2,5 – 3 %. Ранее считалось, что оптимальным её содержанием в кеках является 1,5 – 2 % [1].

В опытах КБ1 и КБ2 производительность по сере была увеличена на 26 % и 45 % соответственно, при этом время пребывания материала в автоклаве уменьшилось с 47 минут (КБ4) до 39 – 41 минуты. Данные опыты были проведены при сниженном удельном расходе кислорода (316 – 318 нл/кг или 70 – 71 % от стехиометрии). Увеличение производительности и, как следствие этого, уменьшение времени пребывания не сильно сказалось на конечных показателях, извлечение меди находилось в интервале 77 – 82 %, цинка – 82 – 87 %. Расчётная степень окисления сульфидной серы в опытах составила 83 – 84 %.

Наилучшие и худшие результаты были получены в опытах КБ5 и КБ3 с разным парциальным давлением кислорода. В эксперименте КБ3 снижение давления кислорода в автоклаве до 0,2 МПа заметно уменьшило скорость и глубину окисления материала. Конечная степень окисления сульфидной серы снизилась до 76 %, что закономерно привело к понижению главных показателей процесса. Извлечение меди не превысило 68 %, а цинка – 76 %. Содержание элементной серы в автоклавных остатках находилось на уровне 3 %.

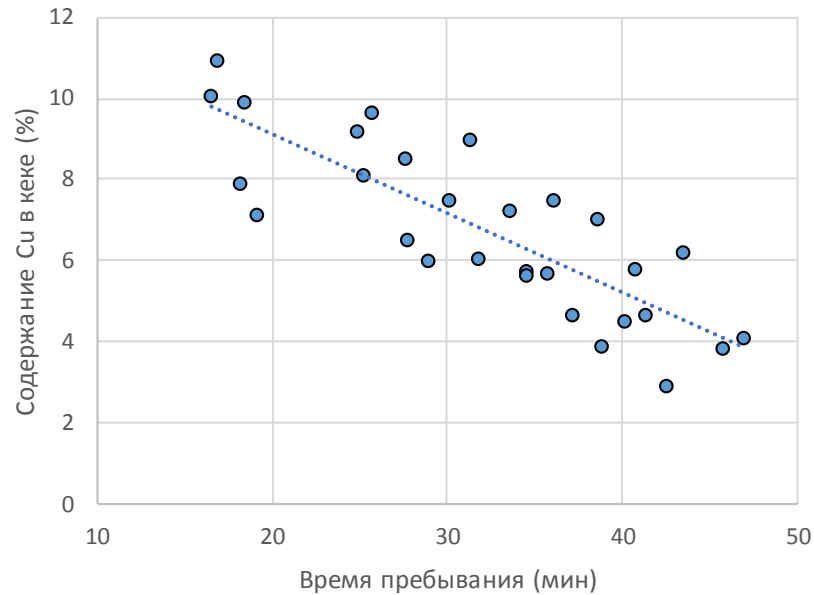
Интенсификация процесса окисления в опыте КБ5 за счёт повышения давления кислорода до 0,6 МПа позволила увеличить количество окисленной сульфидной серы до 88 % и повысить извлечение меди до 83 %, при этом остаточное её содержание в конечных кеках не превысило 3 %. Было получено извлечение цинка на уровне 85 %. Содержание элементной серы составило около 3 %.

Следует отметить, что во всех опытах проводили гранулометрический анализ кеков после автоклавного окисления. Ни в одном эксперименте не было отмечено укрупнения материала, по-видимому, образующаяся элементная сера распределяется на поверхности недоокисленных сульфидов и не приводит к их агломерации и укрупнению твердой фазы.

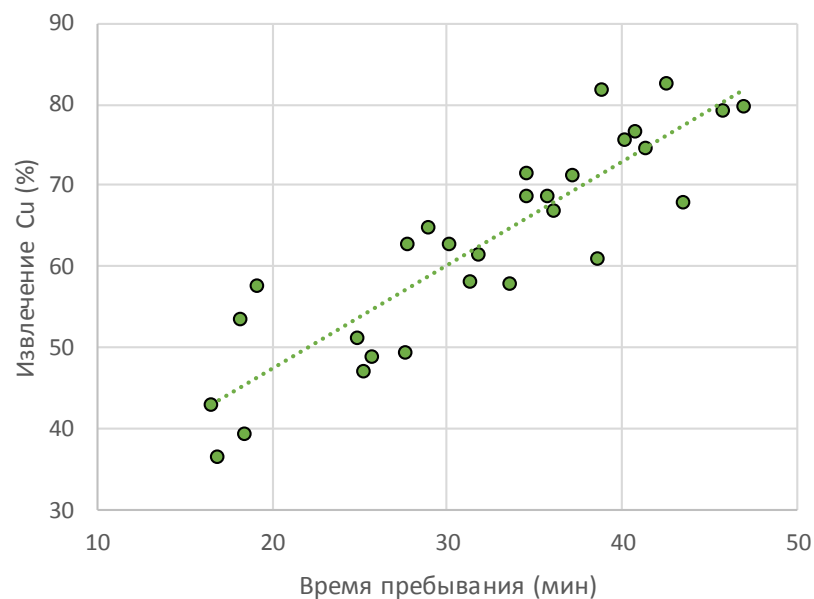
В опыте КБ6 в автоклав подавали концентрат меньшей крупности, незначительное понижение содержания класса частиц более 45 мкм с 15 до 11 % и класса частиц более 71 мкм с 4 до 2 % не сильно сказалось на скорости протекания процесса. Конечные результаты соответствовали базовому эксперименту КБ4 (рисунки 42 и 43).

При тщательном анализе полученных результатов в предварительной серии экспериментов КБ1 – КБ6 было установлено влияние некоторых технологических параметров и показателей на остаточное содержание меди в окисленных остатках и степень её перехода в раствор (извлечение). К ним относятся, во-первых, время пребывания материала в автоклаве, во-вторых, расчётная степень окисления сульфидной серы.

На рисунке 44 приведены зависимости содержания меди в кеках АОВ концентрата БОФ и извлечения меди в раствор от времени пребывания материала в автоклаве. Для построения графиков были использованы данные, полученные только по секциям автоклава.



А



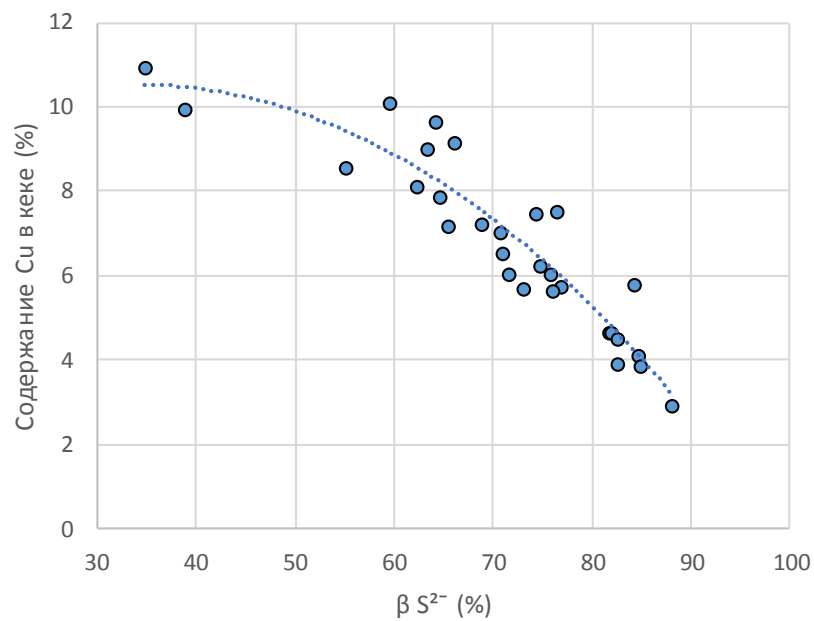
Б

Рисунок 44 - Зависимость (А) содержания меди в кеках АОВ и (Б) извлечения меди в раствор от времени пребывания материала в автоклаве.

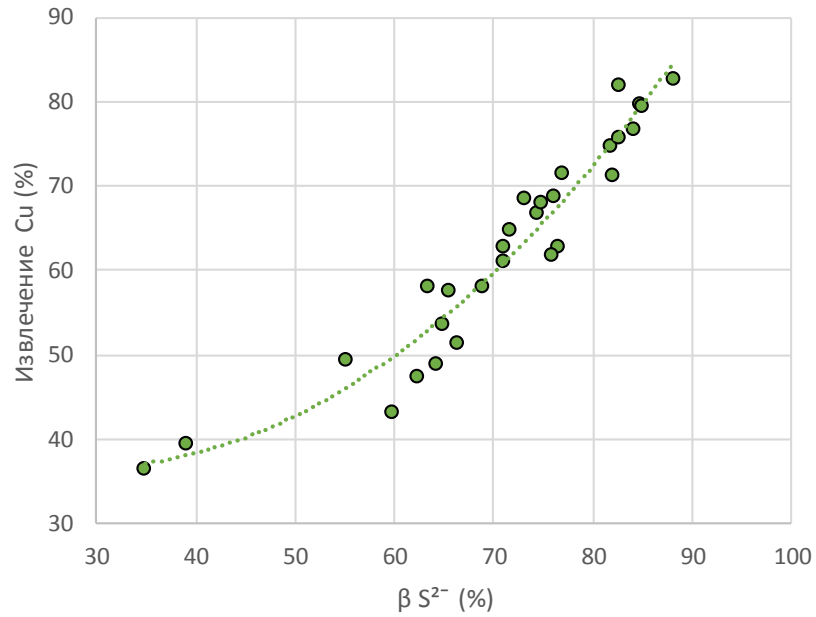
Согласно рисунку 44(А), по мере продвижения материала по автоклаву снижается содержание меди в автоклавном остатке. Данная зависимость носит линейный характер. Для наиболее полного перевода меди в раствор необходимо обеспечить время пребывания материала в автоклаве не менее 40 – 45 минут.

На рисунке 45 приведены зависимости содержания меди в кеках АОВ концентрата БОФ и извлечения меди в раствор от расчётной степени окисления сульфидной серы. Для построения графиков также были использованы данные, полученные только по секциям автоклава.

Из рисунка 45(А) видно, что остаточное содержание меди в автоклавном остатке закономерно уменьшается по мере окисления сульфидной серы. Минимальному содержанию меди (около 3 %) в кеке соответствует степень окисления сульфидов порядка 90 %. При окислении такого количества серы достигается извлечение меди в раствор выщелачивания более 80 % (рисунок 45(Б)).



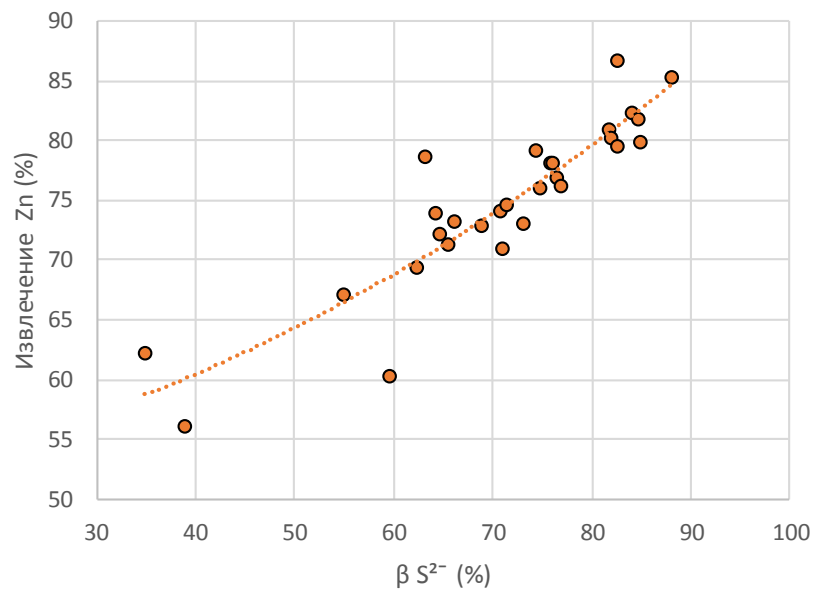
А



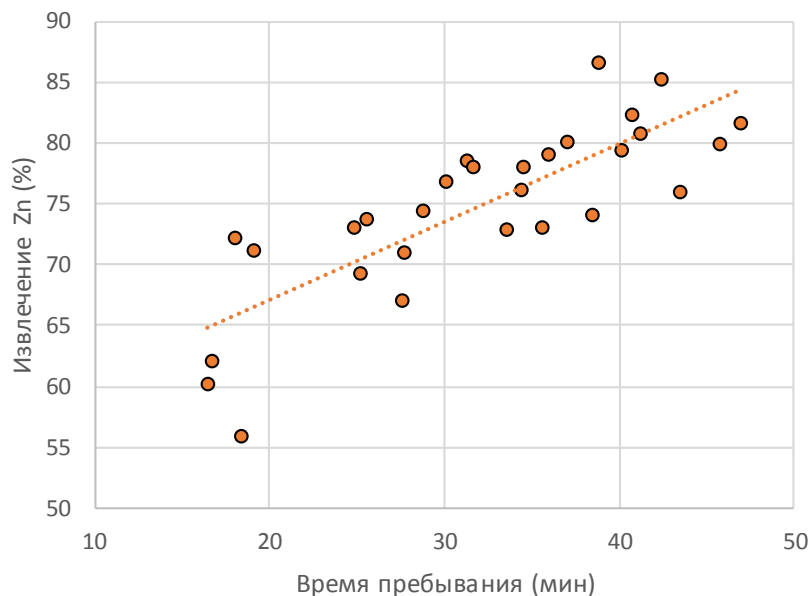
Б

Рисунок 45 - Зависимость (А) содержания меди в кеках АОВ и (Б) извлечения меди в раствор от расчётной степени окисления сульфидной серы (βS^{2-}).

Аналогичная ситуация обстоит и с переводом цинка в раствор (рисунок 46). При нахождении материала в автоклаве в течение 40 – 45 минут извлечение цинка достигает 80 – 85 %.



А



Б

Рисунок 46 - Зависимость извлечения цинка в раствор от (а) расчётной степени окисления сульфидной серы (βS^{2-}) и (б) времени пребывания материала в автоклаве.

По результатам анализа автоклавных остатков, отобранных по секциям автоклава, можно сделать вывод о том, что образование элементной серы мало зависит от окислительных условий в автоклаве. Содержание элементной серы в большинстве опытов находилось на уровне 2 – 4 %.

Таким образом, на основании результатов предварительной серии опытов в качестве оптимального режима автоклавной переработки концентрата БОФ были выбраны условия проведения эксперимента КБ5 (G_s 100 %, T 170 °C, PO_2 0,6 МПа, GO_2 78 %). При аналогичных параметрах был проведён длительный эксперимент КБ7, цель которого заключалась в оценке устойчивости процесса и стабильности показателей при продолжительной работе (9 часов) установки.

Опыты КБ5 и КБ7 отличались между собой составом охлаждающего раствора и общим расходом кислорода. Перед опытом был приготовлен автоклавный раствор с содержанием меди 49 г/дм³ и около 3 г/дм³ цинка, концентрация данных металлов была примерно в 1,5–2 раза больше, чем в стандартном опыте КБ5. При проведении опыта КБ7 возникли некоторые проблемы с подачей кислорода в четвёртую секцию автоклава. Часть кислорода была перераспределена в первые секции, однако выдержать общий расход как в опыте КБ5 не удалось. В опыте КБ7 суммарный удельный расход газа составил 324 нл/кг вместо необходимых 350 нл/кг.

На рисунке 47 приведено изменение технологических показателей в длительном опыте КБ7. Для сравнения на этот рисунок добавлены аналогичные данные, полученные в опыте КБ5.

Из приведённых данных следует, что профили окисления сульфидной серы (рисунок 47(А)) в обоих опытах обладают хорошей сходимостью. Степень окисления сульфидов монотонно увеличивалась от первой до последней секции, что сопровождалось закономерным увеличением окислительно-восстановительного потенциала в растворе (рисунок 47(Б)). Конечная степень окисления серы составила около 88 %, ОВП раствора – 525 – 530 мВ.

По мере окисления сульфидов увеличивалось извлечение меди и цинка в раствор. Уже в первой секции автоклава около 40 % меди и 60 % цинка перешло в раствор выщелачивания. В последней секции оба показателя находились на уровне 80 – 85 %. Данные по извлечению металлов и степени окисления серы в пятой секции при втором отборе проб (9 часов), вероятнее всего, следует признать некорректными. Возможной причиной этого является погрешность при отборе пробы пульпы или подготовке твёрдой пробы к анализу. Видимых предпосылок для снижения всех указанных показателей в конце опыта КБ7 не было. Кислород подавался стабильно под первые три мешалки, степень его использования была практически постоянной (небольшие колебания ± 5 %) в течение всего опыта, о чём свидетельствуют результаты анализа абгаза.

В целом, по результатам проведения длительного опыта КБ7 можно сделать вывод о том, что ключевые показатели процесса окисления концентрата БОФ при проектной температуре 170 °С и общем давлении в автоклаве 1,4 МПа стабильны в течение продолжительного времени, извлечение меди и цинка в раствор устойчиво достигает 80 – 85 %.

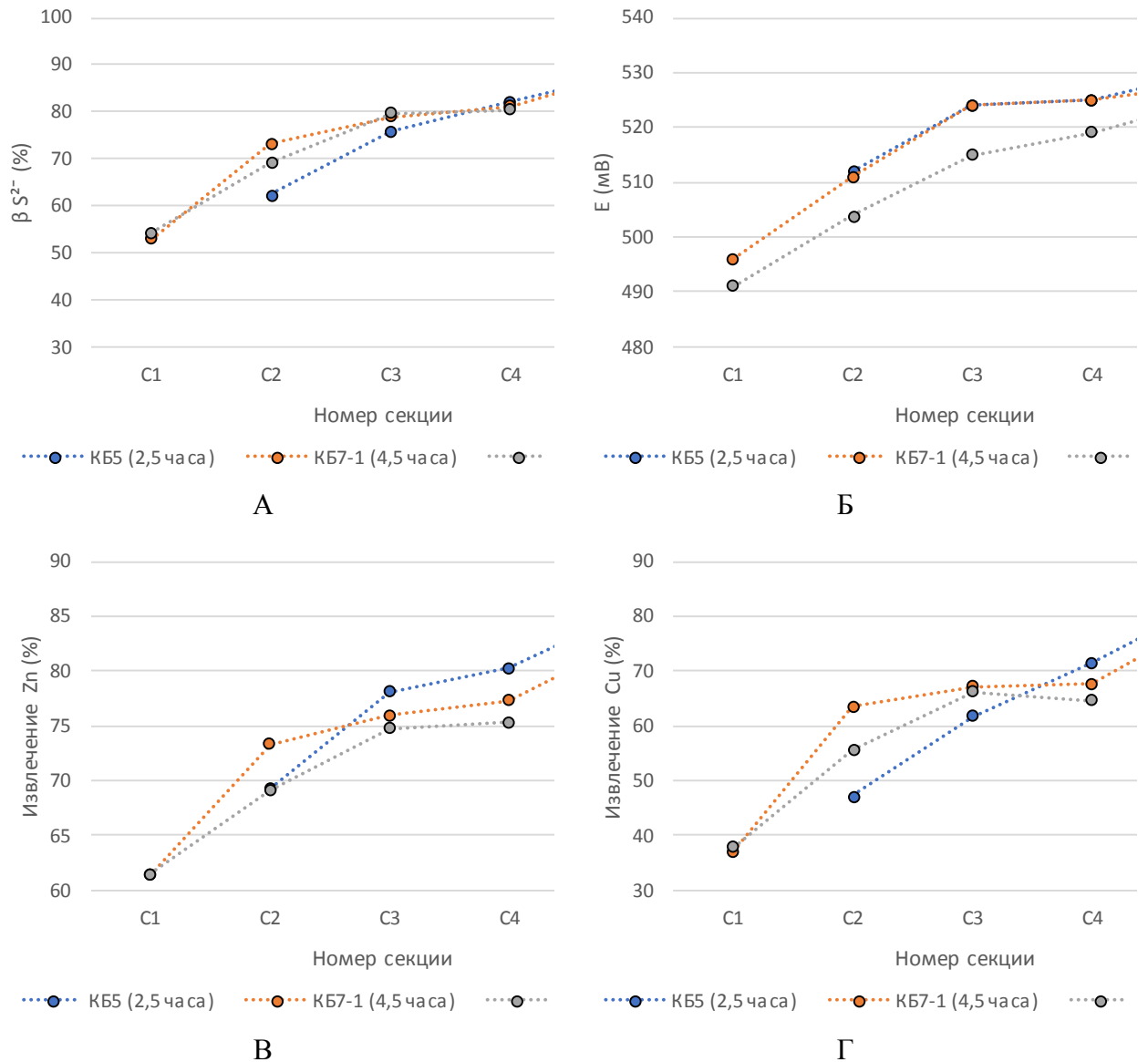


Рисунок 47 - Изменение технологических показателей по секциям автоклава в длительном эксперименте KB7 и стандартном опыте KB5: а) степень окисления сульфидной серы (βS^{2-}); б) ОВП раствора (E); в) извлечение цинка; г) извлечение меди. На графиках в скобках указано время отбора проб по секциям автоклава (от момента выхода установки на стационарный режим)

4.2 Гидротермальная обработка

Для проведения экспериментов по гидротермальной обработке в конструкцию установки и методику эксперимента были внесены некоторые изменения. Существенным отличием процесса ГТО от АОВ является сброс абгаза из первой секции, для этого был смонтирован дополнительный трубопровод, который был интегрирован в действующую систему удаления абгаза. Для повышения степени использования кислорода в первой

секции в ней было установлено двухъярусное перемешивающее устройство (турбина внизу, пропеллер сверху). Создание восстановительных условий для осаждения меди обеспечивалось за счёт подачи инертного газа (азота) в газовую фазу последней секции автоклава.

4.2.1 Расчёт кинетических параметров

Для определения вида кинетического уравнения был проведен лабораторный эксперимент АО+ГТО. Опыт проводили в титановом автоклаве Premex ёмкостью 8,0 дм³. Автоклав снабжён контроллером, позволяющим задавать и автоматически поддерживать температуру процесса (с точностью $\pm 0,5$ °С) и скорость вращения перемешивающего устройства. В качестве последнего использовали открытую турбинную мешалку, вращающуюся со скоростью 1200 об/мин на стадии предварительного автоклавного окисления и со скоростью 600 об/мин на стадии гидротермального осаждения. Кислород подавали из баллона, используя систему автоматического поддержания давления и непрерывного измерения расхода подаваемого газа фирмы Bronkhorst.

Расход кислорода, подаваемого в автоклав, составил 80 Нл/кг концентрата. После подачи расчетного количества кислорода, его подача была остановлена, отобрана проба автоклавной пульпы. Затем был произведен сброс парогазовой фазы из автоклава с целью удаления кислорода и снижения давления в автоклаве до 7,8 атм (0,78 МПа) что соответствует давлению паров воды при 170 °С. Сразу после сброса кислорода была отобрана проба пульпы, которую рассматривали как нулевую точку восстановительного процесса ГТО. Следующие пробы отбирались через 5, 10, 20, 30, 45 минут. Их фильтровали и раствор анализировали на содержание меди.

Динамика изменения концентрации меди в растворе в процессе ГТО представлена на рисунке 48. Характер полученной кривой позволяет определить порядок реакции осаждения меди по концентрации меди. Так для первого порядка реакции кинетическое уравнение имеет вид:

$$r = \frac{dC_{Cu}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{Cu} \quad (55)$$

где: r – скорость реакции (г/(л·мин));

C_{Cu} – концентрация меди в растворе (г/л);

τ – время (мин);

k_1 – константа скорости реакции (1/мин).

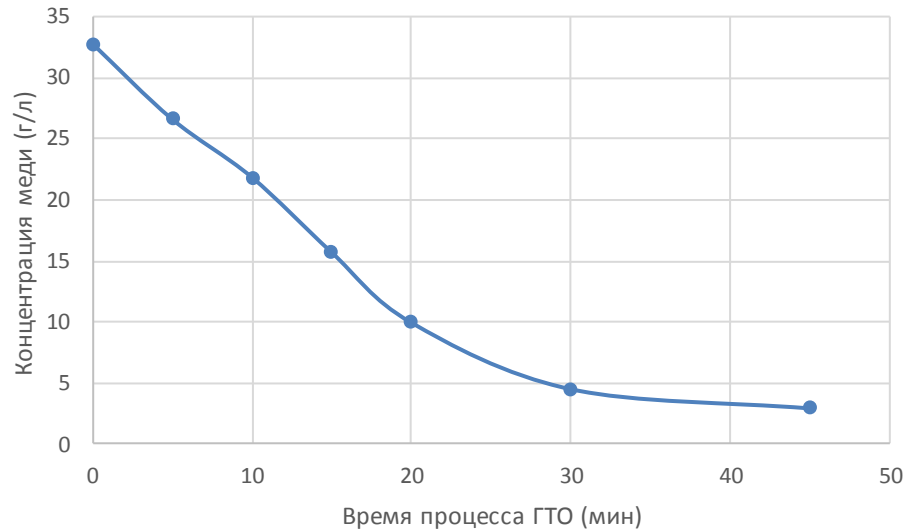


Рисунок 48 - Динамика изменения концентрации меди в растворе в процессе ГТО.

Из уравнения 55 можно получить линейную форму уравнения:

$$\ln(C_{Cu}) = \ln(C_0) - k_1 \cdot \tau \quad (56)$$

Экспериментальная кривая зависимости $\ln(C_{Cu})$ от времени процесса ГТО представлена на рисунке 49.

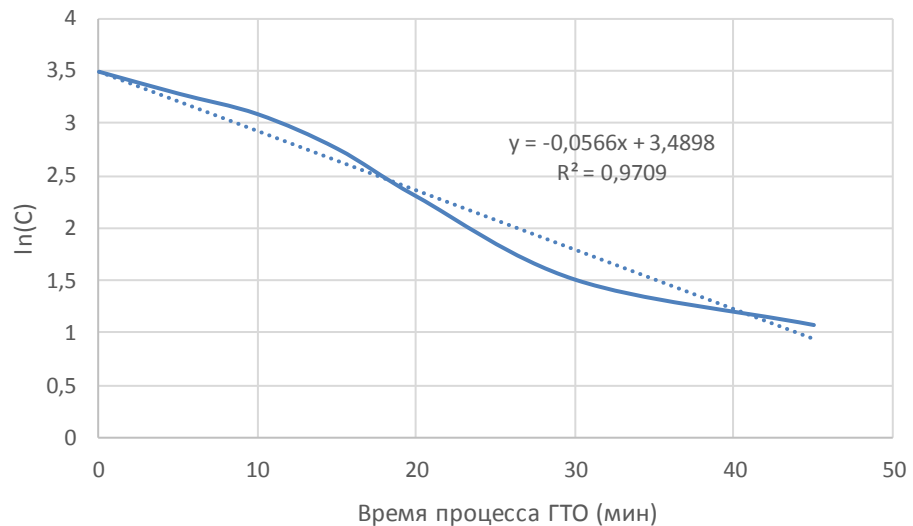


Рисунок 49 - График зависимости $\ln(C_{Cu})=f(\tau)$.

Полученная функция хорошо описывается линейным уравнением вида $y = A \cdot x + B$.

Это говорит о том, что процесс ГТО может быть описан уравнением первого порядка. Константа скорости реакции равна обратному значению коэффициента A данного уравнения, таким образом $k_1 = 0,0566$.

Кинетическое уравнение осаждения меди в процессе ГТО имеет следующий вид:

$$r = \frac{dC_{Cu}}{d\tau} = 0,0566 \cdot C_{Cu} \quad (57)$$

4.2.2 Методика проведения испытаний

Методики подготовки концентрата ЖГОК и автоклава были аналогичны серии экспериментов АОВ. При достижении температуры жидкости (в первых двух секциях – оборотный кислый раствор, в последующих – водопроводная вода) во всех секциях автоклава заданного значения (170 °С) начинали подавать исходную пульпу в автоклав. Для стабилизации теплового баланса процесса исходную пульпу питания подогрели до температуры 80 – 100 °С нагревателями, установленными последовательно на металлическом трубопроводе между расходомером пульпы и автоклавом.

После подачи исходной пульпы в первую секцию подавали кислород (кроме опыта КЖ2) в жидкую фазу непосредственно под мешалку. Одновременно с этим в газовую фазу пятой секции подавали азот. Расход газов регулировали и контролировали с помощью расходомеров Bronkhorst. За счёт подачи азота и организации новой системы сброса абгаза содержание кислорода в газовой фазе автоклава не превышало 10 – 15 %.

Через 5 – 10 минут после начала эксперимента в автоклав подавали охлаждающий медьсодержащий раствор насосами-дозаторами. При проведении полупромышленных испытаний исходный раствор удавалось подогреть только до 60 – 70 °С, поэтому в некоторых опытах часть (до 20 – 25 %) раствора перераспределяли во вторую секцию. При подаче всего объёма раствора в первую секцию температура пульпы в ней снижалась на 5 – 10 °С, при этом компенсация потерь тепла за счёт нагрева ТЭНов была недостаточной.

Всю автоклавную пульпу, накопленную в ходе опыта, порциями (по 70 – 90 л) перекачивали в реактор пресс-фильтра, сгущали при использовании флокулянта Superfloc N-300LMW. Сгущённую часть пульпы фильтровали на пресс-фильтре (режимную пульпу фильтровали с определением показателей), фильтраты объединяли с верхними сливами и накапливали в отдельной ёмкости для последующей переработки. Автоклавные остатки после каждого опыта собирали отдельно для проведения их флотационного обогащения.

4.2.3 Технологические параметры

В ходе полупромышленных испытаний было проведено три серии автоклавных экспериментов по ГТО:

- Опыты КЖ2, КЖ3 и КЖ4 при разном удельном расходе кислорода в первую секцию;
- Опыт КЖ1 при меньшем общем давлении в автоклаве;
- Опыты КЖ5 и КЖ6 при увеличенной производительности по концентрату и увеличенном расходе оборотного медьсодержащего раствора.

Основные технологические параметры ГТО концентрата ЖГОК представлены в таблице В.4 (Приложение В).

Гидротермальную обработку во всех опытах (КЖ1 – КЖ6) вели при средней температуре в автоклаве 170 ± 3 °С и общем давлении в автоклаве 1,4 МПа (КЖ1 при 1,1 МПа), при этом избыточное давление газовой фазы в автоклаве (разница общего давления в автоклаве (Робщ) и давления паров воды (РН₂О) при заданной температуре) находилось на уровне 0,6 МПа (в КЖ1 около 0,3 МПа).

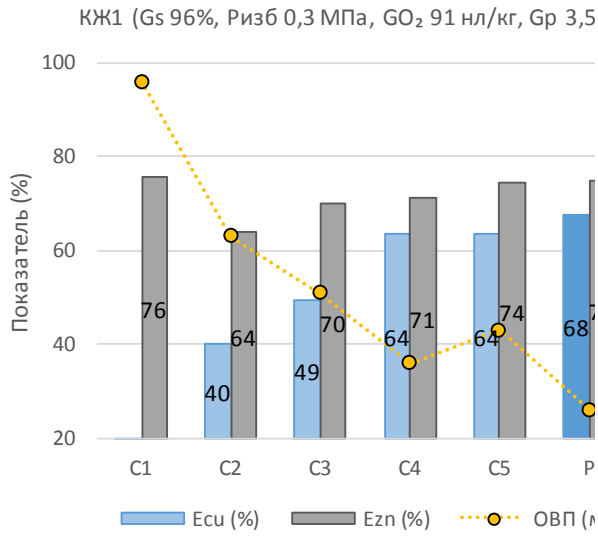
Производительность по сульфидной сере при переработке концентрата ЖГОК для пилотного автоклава составила 2,6 кг/ч. В зависимости от условий эксперимента производительность по сере находилась в диапазоне 2,4 – 3,1 кг/ч, в опыте КЖ6 она была максимальной и составила 122 % от значения от лабораторных исследований. Производительность по концентрату находилась в диапазоне 108 – 136 %, а по меди – 134 – 174 % от аналогичных регламентных значений.

Удельный расход кислорода в первую секцию составлял 41 – 91 нл/кг концентрата, в опыте КЖ2 кислород в автоклав не подавали. Для испытаний использовали кислород из баллонов, степень чистоты газа находилась в диапазоне 99,3 – 99,6 %.

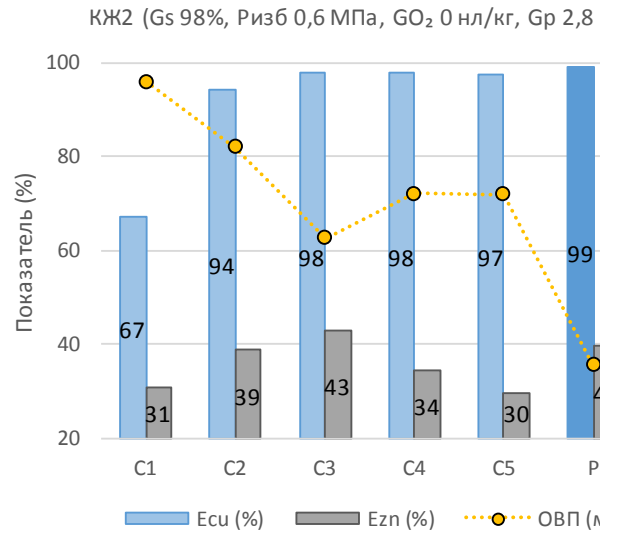
В качестве охлаждающей жидкости использовали оборотный автоклавный раствор после АОВ концентрата БОФ с содержанием 45 – 48 г/дм³ меди (в КЖ1 28 г/л), 2,5 – 2,9 г/дм³ цинка и 25 – 35 г/дм³ серной кислоты, основное количество (75 – 85 %) которого подавали в первую секцию, оставшееся количество во вторую. Конечное Ж : Т на выгрузке составляло 3,7 – 4,5 л/кг (Ж : Т исходной пульпы питания было равным 0,9 – 1,1 л/кг). В зависимости от условий обработки время пребывания материала в автоклаве варьировалось от 54 до 70 минут.

4.2.4 Показатели процесса

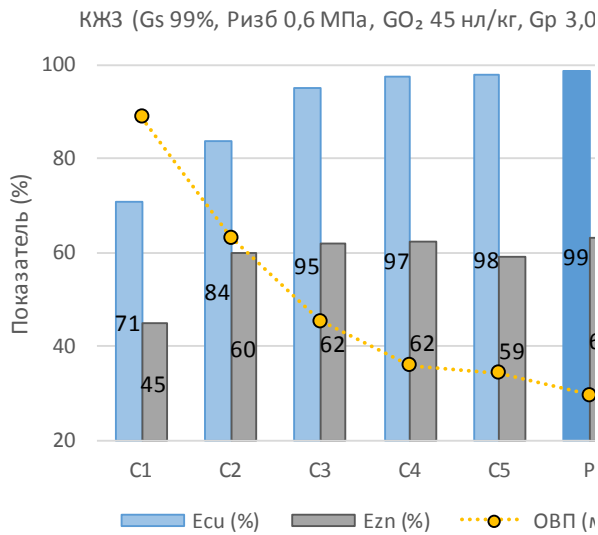
Ключевые технологические показатели процесса гидротермальной обработки концентрата ЖГОК приведены в таблице В.5 (Приложение В), графическое изображение изменения технологических показателей по секциям пилотного автоклава в опытах – на рисунке 50.



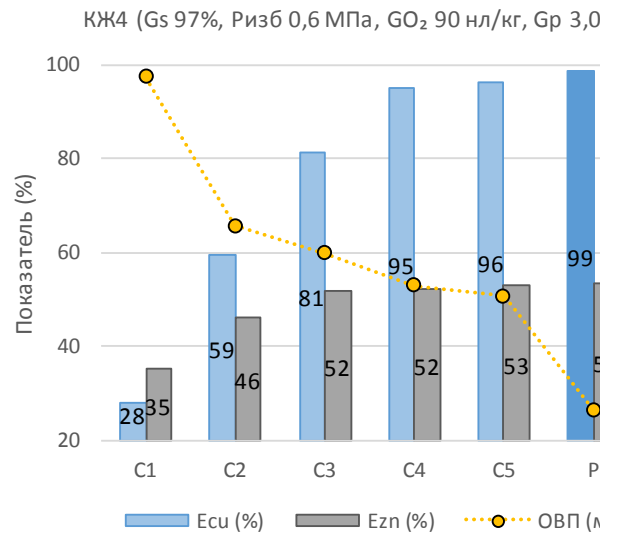
А



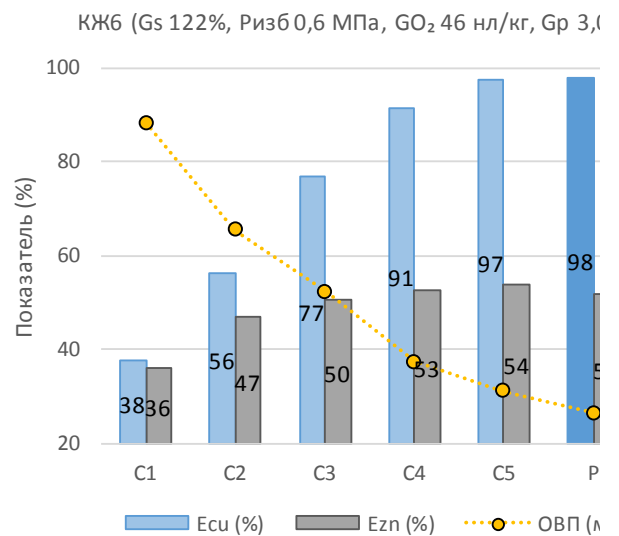
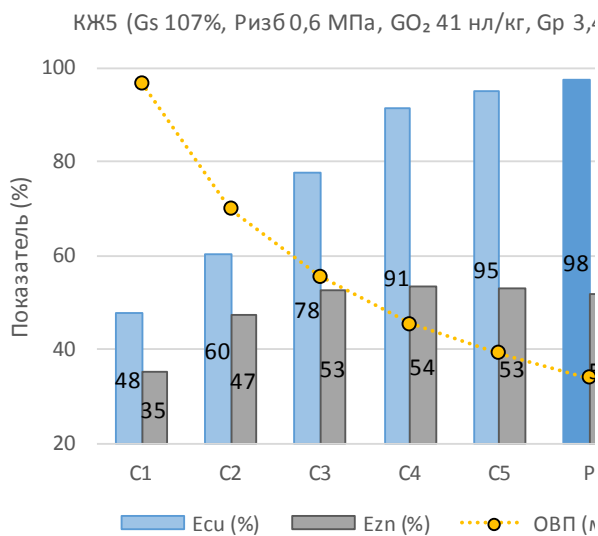
Б



В



Г



Д

Е

Рисунок 50 - Основные технологические показатели ГТО концентрата ЖГОК: E_{Cu} – Степень осаждения (извлечение) меди из раствора в кек; E_{Zn} – Степень перехода (извлечение) цинка в раствор; ОВП – Окислительно-восстановительный потенциал раствора

4.2.5 Результаты и их обсуждение

На рисунке 51 приведены данные по содержанию меди в автоклавных остатках ($C(Cu)$), расчётной степени осаждения меди раствора (E_{Cu}) и извлечению цинка в раствор (E_{Zn}) в опытах по гидротермальной обработке концентрата ЖГОК. На рисунке приведены данные для проб, отобранных из разгрузки автоклава (Р).

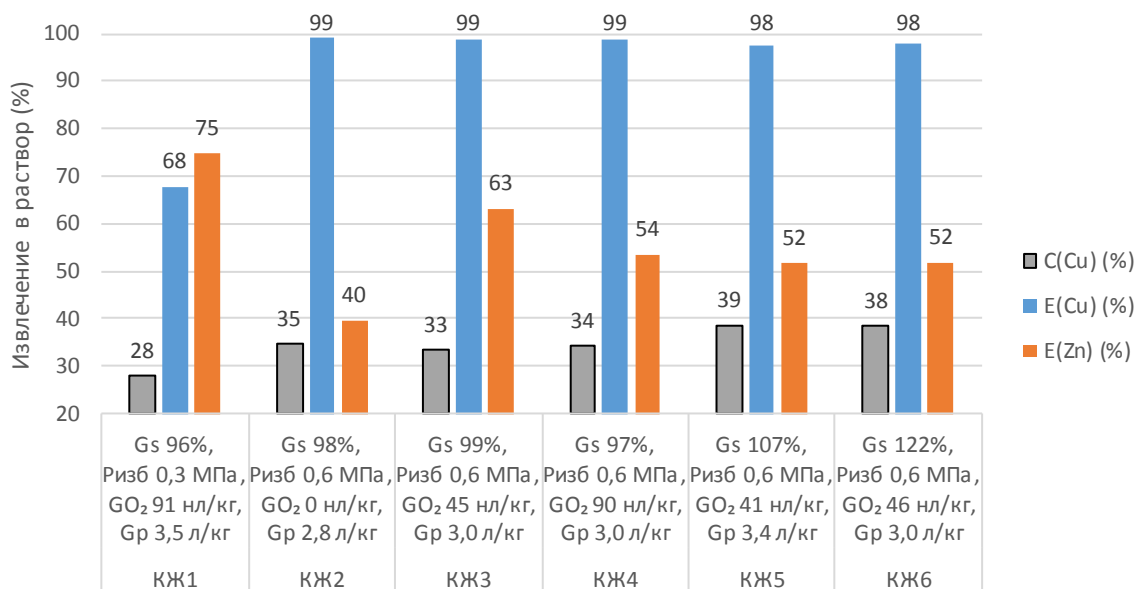


Рисунок 51 - Содержание меди в автоклавных остатках ($C(Cu)$), степень осаждения меди и извлечение цинка в раствор в опытах по ГТО концентрата ЖГОК.

Из рисунка видно, что худшие результаты по осаждению меди были получены в опыте КЖ1. Данный эксперимент был проведён с некоторыми методическими погрешностями. В ходе опыта в автоклав одновременно подавали кислород и азот, кислород – в первую секцию для окисления части материала и выщелачивания цинка, а азот – в последние секции для поддержания общего давления в автоклаве. Соотношение газов было примерно равным 1 : 1. При этом часть кислорода не успевала вступить в реакцию и, по всей видимости, попадала в газовую фазу последующих секций, даже при условии того, что абгаз сбрасывали из первой секции. В ходе всего опыта содержание

кислорода в абгазе составляло около 35 – 40 %. Присутствие кислорода в газовой фазе автоклава препятствовало осаждению меди из раствора, расчётная степень её осаждения составила порядка 68 %. В опыте был получен автоклавный осадок с содержанием меди примерно 28 %, при содержании её в исходном концентрате ЖГОК около 22 %. Остаточная концентрация меди в растворе находилась на уровне 7-8 г/дм³.

В данном опыте было получено максимальное для данной серии опытов извлечение цинка в раствор, которое составило 75 %, что также объясняется присутствием кислорода в газовой фазе.

Опыт КЖ2 был проведён в режиме ГТО без подачи кислорода в автоклав. При этом общее давление в автоклаве было увеличено с 1,1 до 1,4 МПа, избыточное давление азота в автоклаве составило 0,6 МПа. Весь объём оборотного раствора подавали в первую секцию автоклава, при этом температура пульпы в ней была на 8 – 10 °С ниже, чем в последующих (170 °С). Содержание меди в кеке составило 35 %, остаточная концентрация меди в растворе колебалась в диапазоне 0,2 – 0,3 г/дм³. Степень осаждения меди превысила 99 %. Извлечение цинка находилось на уровне 40 %.

В последующих опытах КЖ3 – КЖ6 был реализован режим АО+ГТО. После совершенствования методики проведения испытаний содержание кислорода в газовой фазе второй–пятой секций значительно уменьшилось и не превышало 10 – 15 %. Этого удалось добиться путём увеличения количества поданного в автоклав азота (количество подаваемого азота в 2 – 3 раза превышало количество подаваемого кислорода) и лучшего усвоения кислорода в первой секции.

Опыты КЖ3 и КЖ4 были проведены при проектной производительности по сере и температуре. Общее давление в автоклаве составляло 1,4 МПа. Опыты отличались между собой только удельным расходом кислорода в первую секцию, в опыте КЖ3 он составил 45 нл/кг, в опыте КЖ4 – 90 нл/кг. В обоих опытах получились схожие результаты по содержанию меди в автоклавных кеках (33 – 34 %) и степени осаждения меди (около 99 %). Остаточная концентрация меди в растворах находилась на уровне 0,4 г/дм³, при её содержании в оборотном растворе 48 г/дм³. Извлечение цинка в опыте КЖ3 с меньшим расходом кислорода составило 63 %, в опыте КЖ4 – 54 %.

Последние два опыта КЖ5 и КЖ6 отличались от проектного режима увеличенным расходом медьсодержащего раствора и производительностью по концентрату. Увеличение удельного расхода медьсодержащего раствора и производительности по концентрату привело к снижению времени пребывания материала до 57 и 54 минут и повышению остаточной концентрации меди в растворе с 0,3 – 0,4 г/дм³ до 0,7 – 0,9 г/дм³. Степень

осаждения меди снизилась до 97,5 – 98 %. Несмотря на это, в данных опытах были получены самые богатые по меди автоклавные кеки 38 – 39 %. Извлечение цинка в раствор составило 52 %.

Таким образом, во всех опытах (кроме КЖ1) в режиме АО+ГТО были получены автоклавные растворы с концентрацией меди менее 1 г/л.

На рисунке 52 приведена зависимость остаточной концентрации меди в растворах ГТО от времени пребывания материала в автоклаве. На графике синие точки соответствуют опытам КЖ3 – КЖ6, проведённым в проектном режиме АО+ГТО, оранжевые – опыту КЖ2 без частичного окисления материала в первой секции. Для построения графика использовались результаты анализов растворов в пробах, отобранных только из секций автоклава. Данные опыта КЖ1 на этом рисунке не учитывались из-за допущенных погрешностей при его проведении.

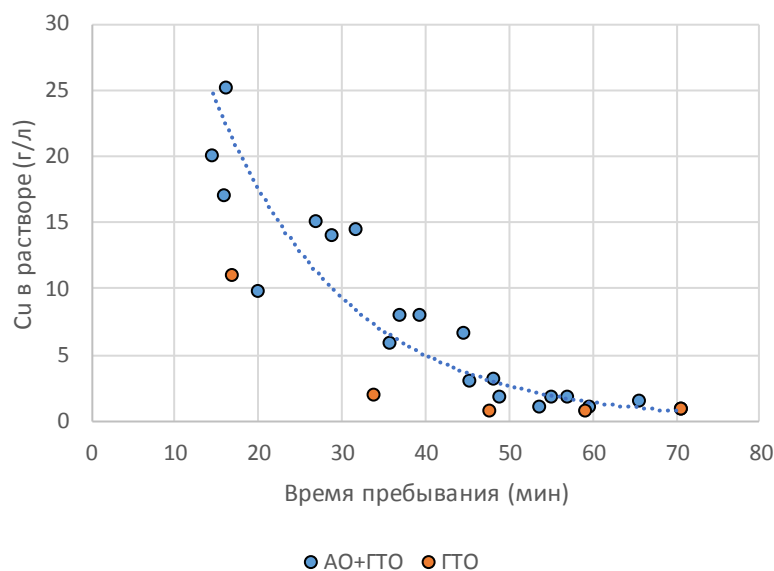


Рисунок 52 - Зависимость остаточной концентрации меди в жидкой фазе пульпы ГТО в зависимости от времени пребывания материала в автоклаве. АО+ГТО (КЖ3–КЖ6); ГТО (КЖ2).

Из рисунка 52 видно, что концентрация меди в растворе закономерно уменьшается по мере увеличения времени пребывания материала в автоклаве. В режиме ГТО без подачи кислорода в автоклав концентрация меди менее 1 г/дм³ достигается за 40 минут. При частичном окислении материала в первой секции для этого необходимо уже более 50 – 55 минут, в связи с тем, что первые 15 минут материал находится в окислительных условиях, препятствующих осаждению меди. Примерно такие же результаты были получены в лабораторных условиях при предварительном тестировании ГТО концентрата

ЖГОК. Результаты химического анализа продуктов гидротермальной обработки концентрата ЖГОК представлены в таблице В.6 (Приложение В).

Аналогичные зависимости степени осаждения меди и извлечения цинка в раствор от времени пребывания материала в автоклаве приведены на рисунке 53, от ОВП в растворе – на рисунке 54.

При увеличении времени пребывания материала в автоклаве степень осаждения меди в режиме АО+ГТО монотонно увеличивается и достигает максимального значения (99 %) ближе к 60 минутам (рисунок 53 а). За то же время в раствор переходит до 55–60 % цинка (рисунок 53 б). При этом отмечено, что изменение расхода кислорода в диапазоне 45–90 нл/кг не оказывает существенного влияния на его извлечение. В опыте КЖ2 по ГТО без подачи кислорода извлечение цинка уже в первой секции достигает 30 %, далее к 50 минуте оно увеличивается до 45 % и затем резко снижается до 30 % за счёт обратного его осаждения.

Влияние предварительного окисления на извлечение цинка хорошо иллюстрирует рисунок 55, на котором приведена зависимость остаточного содержания цинка в остатках ГТО от времени пребывания материала в автоклаве. Видно, в режиме АО+ГТО конечное содержание цинка составляет около 2 %, а в режиме ГТО оно находится на уровне 2,5 %. Таким образом, реализация процесса АО+ГТО в непрерывном режиме позволяет дополнительно извлечь до 20–25 % цинка.

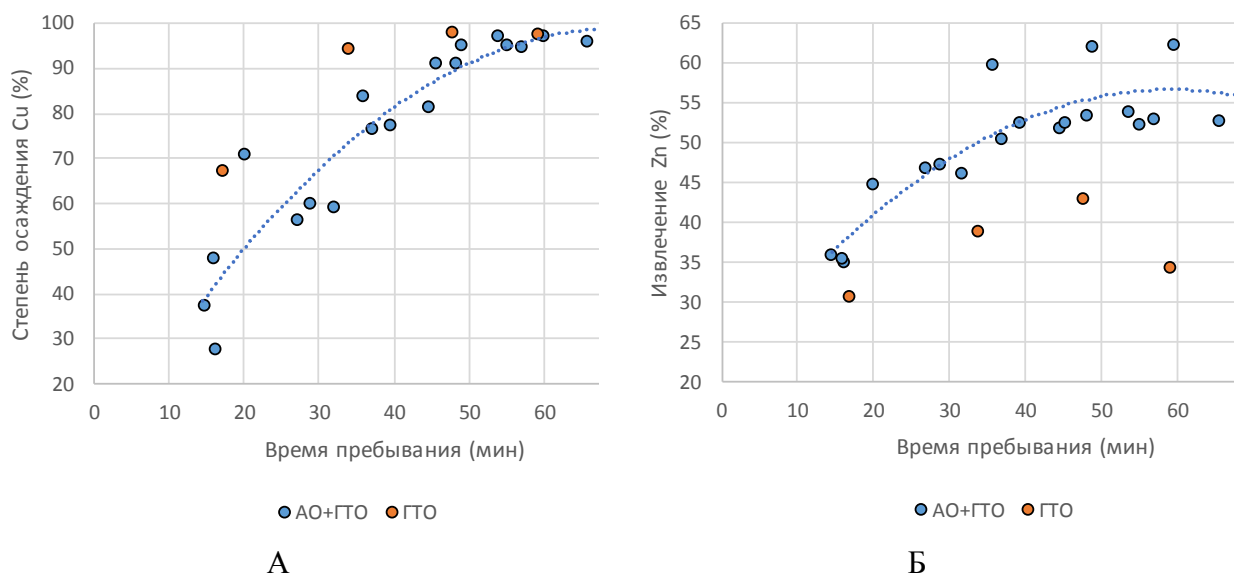


Рисунок 53 - Зависимость (а) степени осаждения меди и (б) извлечения цинка в раствор от времени пребывания материала в автоклаве.

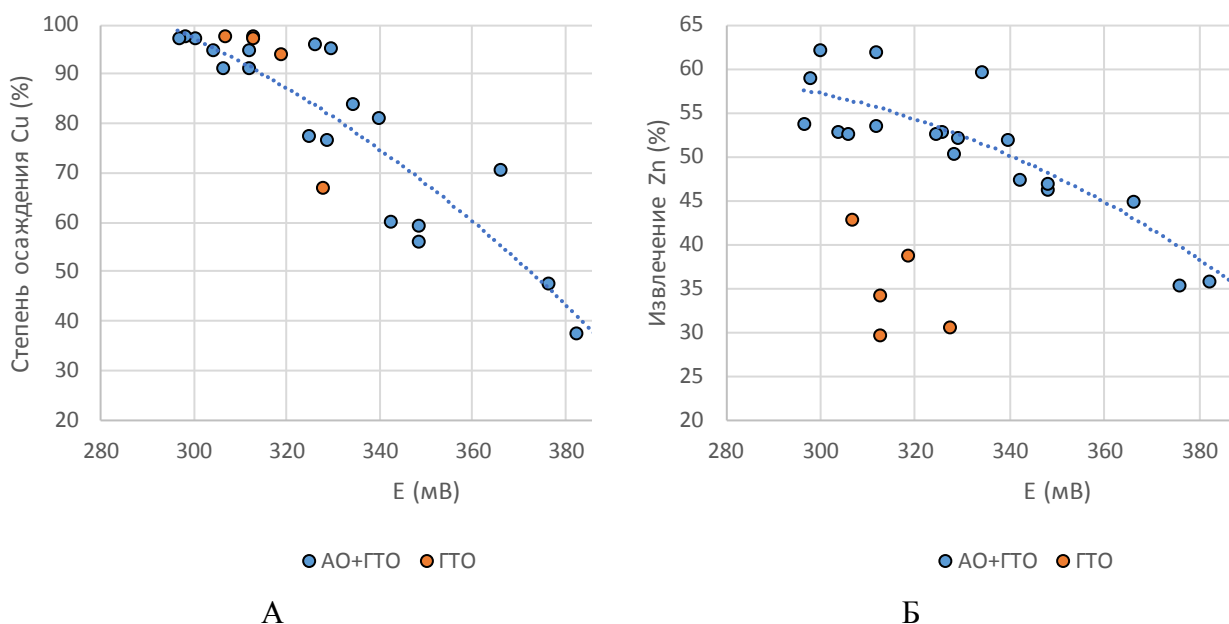


Рисунок 54 - Зависимость (а) степени осаждения меди и (б) извлечения цинка в раствор от ОВП в жидкой фазе пульпы ГТО.

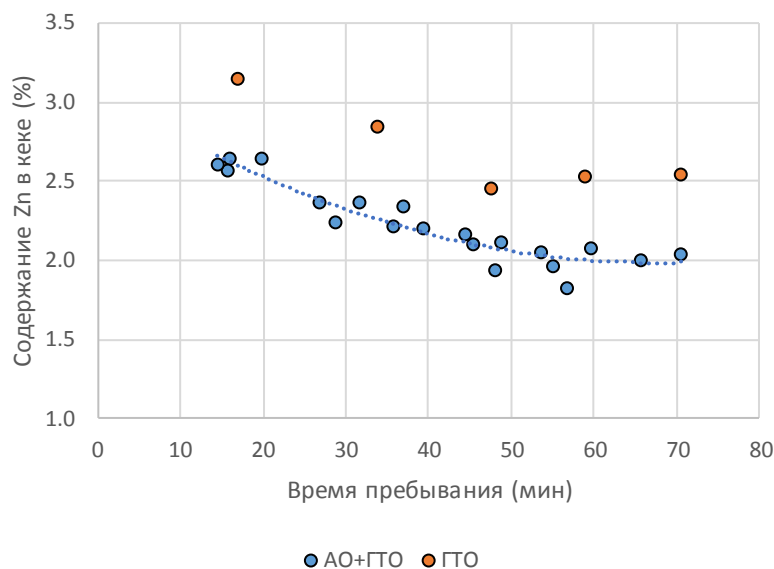


Рисунок 55 - Зависимость содержания цинка в автоклавных остатках ГТО от времени пребывания материала в автоклаве.

Из рисунка 54 а видно, что в первых секциях автоклава в режиме АО+ГТО при ОВП раствора (380 – 400 мВ) уже происходит частичное осаждение меди (до 40 – 50 %). При снижении ОВП раствора в восстановительной части процесса до 300 мВ практическая вся медь из раствора переходит в твёрдую фазу в виде вторичных медных сульфидов (халькозина и дигенита). В окислительной части автоклава (в первой секции) часть

сфалерита окисляется, при этом в раствор переходит около 35 % цинка (рисунок 54 б). На завершающей стадии процесса в раствор переходит ещё порядка 15 – 20 % этого металла.

Выводы

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

- измельчение концентрата до 85 % класса минус 45 мкм;
- температура 170 °С;
- парциальное давление кислорода 0,6 МПа при общем давлении в автоклаве 1,4 МПа;
- удельная производительность АОВ: 68 кг сульфидной серы в 1 час на 1 м³ пульпы в автоклаве (68 кг S/(ч·м³));
- удельный расход кислорода: 1090 Нл кислорода на 1 кг сульфидной серы (1090 Нл/кг S).

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

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

- измельчение концентрата до 88 % класса минус 45 мкм;
- температура 170 °С;
- проведение окисления в первой секции автоклава: при парциальном давлении кислорода 0,6 МПа; при общем давлении в автоклаве 1,4 МПа; и удельном расходе кислорода: 45 - 90 нл кислорода на 1 кг концентрата (45 - 90 нл/кг);
- удельная производительность АОВ: до 280 кг концентрата в 1 час на 1 м³ пульпы в автоклаве (283 кг/(ч·м³));
- остаточная концентрация меди в растворе ГТО (в разгрузке автоклава) от 0,5 до 1 г/дм³.

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

ГЛАВА 5. КОНТУРЫ ТЕХНОЛОГИИ

5.1 Контуры технологии

Предлагаемая технологическая схема гидрометаллургической переработки медных концентратов представлена на рисунке 56. Переработка сырья предусматривает автоклавное окислительное выщелачивание (АОВ) меди и цинка из бедного (по содержанию меди) сырья с последующим осаждением меди в процессе гидротермальной обработки (ГТО) богатого сырья. Параметры автоклавных операций (АОВ и ГТО) одинаковы: температура 170 °С, общее давление 1,4 МПа, парциальное давление кислорода 0,6 МПа.

Автоклавные остатки с обеих операций содержат окисленную и сульфидную фракции, разделение которых производится путём комбинирования процессов классификации и флотации. В результате обработки остаток ГТО разделяется на медный и свинцовый концентраты, а остаток АОВ – на сульфидный концентрат и окисленный кек АОВ. Выделенные медный и сульфидный концентраты объединяются, среднее содержание меди в объединенном медно-сульфидном концентрате составляет не менее 25 % масс.. Полученный медно-сульфидный концентрат является промежуточным продуктом и направляется на переработку по действующей технологии БМЗ (плавка в печи Ванюкова), а свинцовый концентрат (содержание свинца не менее 35 % масс.) сушат и реализуют потребителю.

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

Железо и сера, которые переходят в раствор на автоклавных операциях, выводятся из технологии в виде хвостов нейтрализации, содержащих не более 0,1 % масс. меди и не более 1 % масс. цинка. По водным потокам технология является замкнутой и не требует отдельной переработки сточных вод.

Хвосты обогащения кека АОВ, направляемого на цианирование для извлечения серебра, золота и меди из окисленного остатка. Далее драгоценные металлы и медь выделяют из раствора путем цементации цинковой пылью. Полученный цементат направляется на дальнейшую переработку на БМЗ.

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

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

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

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

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

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

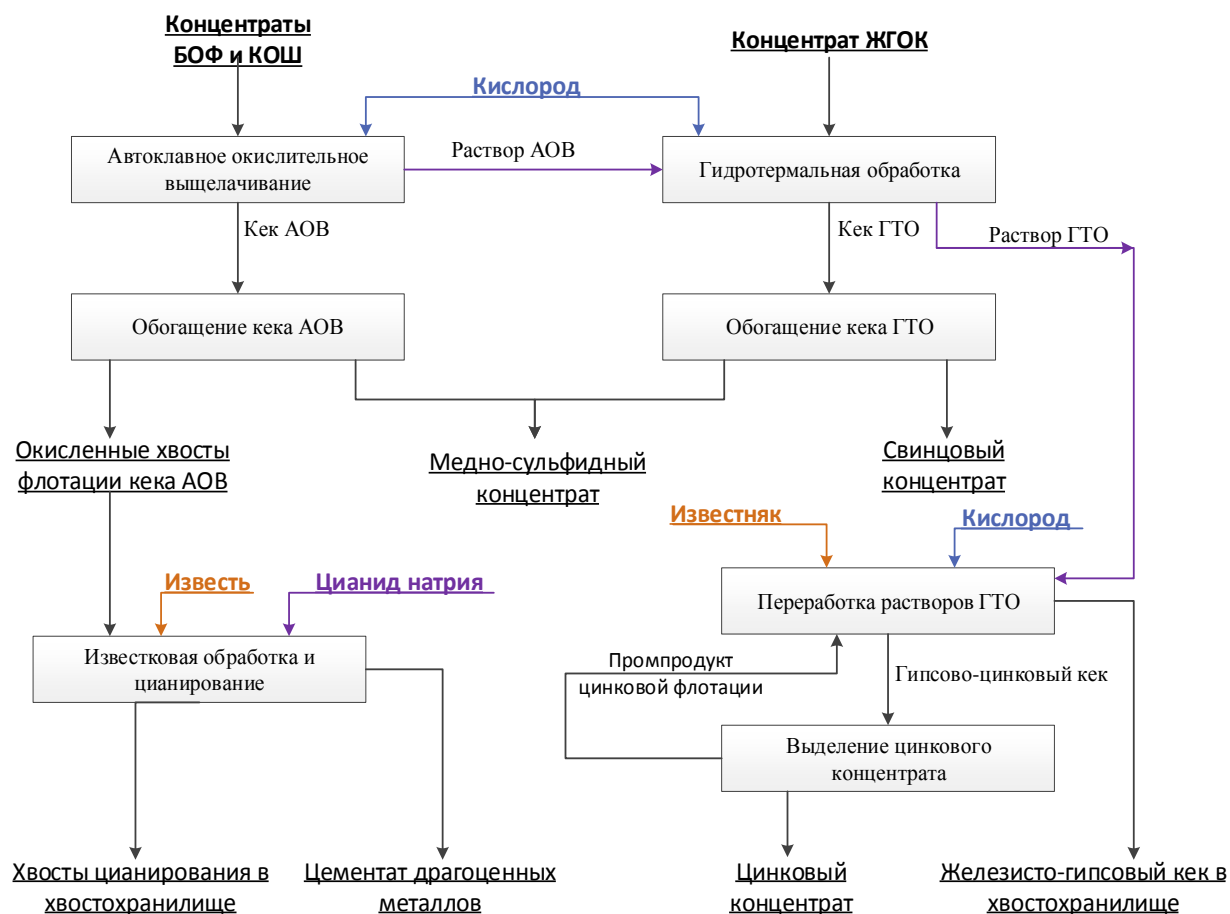


Рисунок 56 - Принципиальная технологическая схема гидрометаллургической переработки медных концентратов.

Исходным сырьём для проектируемого гидрометаллургического производства являются смесь концентратов Балхашской обогатительной фабрики и сульфидный медный концентрат Жезкентского горно-обогатительного комбината – концентрат ЖГОК. Химические и гранулометрические составы концентратов приведены в разделе 2.1.

Смесь концентратов из рудного и шлакового сырья БОФ поступает в переработку в виде сгущенного продукта, содержание влаги составляет 35 %. Концентрат ЖГОК поступает на площадку БМЗ железнодорожным транспортом, с влажностью - 10 %. Для расчётов для всех концентратов принята средняя плотность твёрдых частиц 4,0 т/м³.

Готовой продукцией проектируемого предприятия является:

- медно-сульфидный концентрат;
- цинковый концентрат;
- свинцовый концентрат;
- цементат драгоценных металлов.

Химический состав готовой продукции представлен в таблице 30.

Таблица 30 - Химический состав готовой продукции.

Компоненты (%)	Медно-сульфидный концентрат	Цинковый концентрат	Свинцовый концентрат	Цементат драгоценных металлов
Cu	28,8	0,37	2,8	74,1
Zn	0,89	40,7	0,11	19,5
Pb	0,76	Менее 0,01	37,7	Менее 0,01
S	35,3	4,9	14,5	Менее 0,01
Fe	25,7	0,09	2,1	Менее 0,01
SiO ₂	0,87	Менее 0,01	10,1	Менее 0,01
Au (г/т)	4,6	Не содержит	0,73	0,10 %
Ag (г/т)	110,3	Не содержит	36,7	6,28 %

Медно-сульфидный концентрат представляет собой материал чёрного цвета с влажностью 23 %. Является промежуточным продуктом, дальнейшее рафинирование которого производится по действующей технологии БМЗ. Качество медно-сульфидного концентрата соответствует требованиям к концентратам марки КМЗ по ГОСТ Р 52998-2008 [3]: меди не менее 25,0 %, цинка не более 5,0 %, свинца не более 4,5 %. Технологической схемой также предусмотрена возможность затаривания данного концентрата в мягкие контейнеры для направления на продажу. Производительность по медно-сульфидному концентрату составляет 217 764 т/год.

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

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

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

Гранулометрический и расчётный минеральный состав готовой продукции предприятия представлен в таблицах Г.1-Г.5 Приложения Г.

5.1.1 Отходы производства

В качестве отходов в процессе гидрометаллургической переработки медных концентратов образуются:

- хвосты нейтрализации: содержат 71 % гипса и 13 % гематита. Содержание ценных компонентов: меди менее 0,2 % и цинка менее 1 %. Данный материал относится к категории малоопасных отходов (расчётный 4 класс опасности) и может быть направлен в действующее хвостохранилище БМЗ. Характеристика хвостов нейтрализации дана в таблицах 37 и 38;

- хвосты цианирования: содержат 27 % гипса и 13 % гематита. Содержание ценных компонентов: меди менее 0,2 % и цинка менее 1 %. Данный материал относится к категории малоопасных отходов (расчётный 4 класс опасности) и может быть направлен в действующее хвостохранилище БМЗ. Характеристика хвостов цианирования дана в таблицах 31 и 32;

- автоклавные абгазы с операций АОВ и ГТО охлаждаются и очищаются в скруббере, после чего сбрасываются в атмосферу.

- газы и пары гидрометаллургических процессов (кондиционирования, нейтрализации и осаждения цинка) сбрасываются в атмосферу через существующую систему аспирации и газоочистки ЦЗ.

Таблица 31 - Характеристика хвостов переработки.

Название	Место формирования	Место потребления	Химический состав										Физические свойства							
			Твёрдая фаза (%)					Жидкая фаза (г/л)					Пульпа			Твёрдая фаза			ρ _ж (кг/м ³)	
			Cu	S _{общ}	Fe	Zn	Pb	Cu	S	Fe	Zn	H ₂ SO ₄	Ж:Т (м ³ /т)	ρ _п (кг/м ³)	Т (°C)	ρ _т (кг/м ³)	Размер частиц			
														Мах	P45	P71				
Хвосты цианирования	Цианирование кека АОВ: сгуститель поз. 750	Хвостохранилище	0,08	2,5	29,3	0,24	1,26	0	0,13	0	0	0	1,00	1500	20	3000	100	10	1	1000
Хвосты нейтрализации	Участок нейтрализации: Фильтр поз. 345	Хвостохранилище	0,09	13,1	9,3	0,24	0	0	0,38	0	0	0	1,33	1381	40	2800	150	20	3	1000

Примечания:

ρ_п - плотность пульпы (кг/м³);

ρ_т - плотность твёрдой фазы (кг/м³);

ρ_ж - плотность жидкой фазы (кг/м³);

P45 – доля частиц классом плюс 45 мкм (%);

P71 - доля частиц классом плюс 71 мкм (%);

Мах – максимальный размер частиц, присутствующих в потоке (мкм).

Таблица 32 - Минеральный состав твёрдых фаз хвостов переработки.

Наименование	Минеральный состав твёрдой фазы (%)								
	Халькопирит (CuFeS ₂)	Пирит (FeS ₂)	Дигенит (Cu _{1,8} S)	S(s)	S(SO ₄ ²⁻)	Основной сульфат железа (Fe(OH)SO ₄)	Гематит (Fe ₂ O ₃)	Гипс (CaSO ₄ · 2H ₂ O)	Сульфат свинца (PbSO ₄)
Хвосты цианирования	0,15	0,39	-	0,10	2,35	0,6	23,1	7,90	1,84
Хвосты нейтрализации	-	-	-	-	13,2	-	13,3	70,8	-

Технологические реагенты и их расчетные расходы приведены в Приложении Г (Таблицы Г.6 и Г.7).

5.1.2 Аппаратурная схема предлагаемой технологии

Общая схема цепей аппаратов представлена в конце раздела на рисунке Г.1 (Приложение Г).

На аппаратных схемах использованы следующие цветовые обозначения:

- зеленой заливкой выделены позиции необходимого нового оборудования;

- существующее оборудования цинкового завода, использованное в разрабатываемой технологии выделено оранжевой заливкой с указанием шифра оборудования согласно схемам ЦЗ;

- потоки твердой фазы выделены коричневым цветом;
- потоки пульпы (жидкий поток с содержанием твердого более 1 г/л) выделены черным цветом;
- потоки кислых растворов выделены фиолетовым цветом;
- потоки нейтральных растворов (свежая и оборотная вода) выделены синим цветом;
- газовые потоки выделены темно-зеленым цветом.

Аппаратурная схема АОВ

Перед автоклавной обработкой смесь концентратов БОФ и КОШ доизмельчают до достижения показателя $R_{85}=45$ мкм. Мельница (100) работает в замкнутом цикле с гидроциклоном (105). Слив гидроциклона сгущается (110) до $Ж:Т=0,7$ т/т, что соответствует содержанию твёрдого в пульпе около 59 %. Слив сгустителя возвращается в мельницу и на гидроциклонирование. Полученная сгущенная пульпа из сгустителя (110) поступает в бак питания автоклава (115), из которого она непрерывно подаётся в первую секцию шестисекционного автоклава (120) при помощи пары мембранно-поршневых насосов (119.1 и 119.2).

Кислород подаётся во все секции автоклава. Для поддержания постоянной температуры во все секции автоклава подаётся разбавленный кислый медьсодержащий раствор АОВ (из бака-накопителя поз.166). Газовая фаза (абгаз автоклава) сбрасывается из последней секции автоклава.

Окисленная пульпа из последней секции автоклава выгружается в самоиспаритель (125), где она остывает до ≈ 100 °С за счёт снижения давления и сброса водяного пара (абгаз самоиспарителя). После самоиспарителя пульпа проходит через каскад из 3-х реакторов кондиционирования (130, 135 и 140).

Далее пульпу сгущают и промывают в противоточном каскаде из трёх сгустителей (145, 150 и 155), сгущённый продукт третьего сгустителя (155) имеет $Ж:Т \approx 1,5$ т/т (содержание твёрдого 40 %). Сгущённый продукт фильтруют и промывают с использованием пресс-фильтра (160), кек направляют на обогащение. Полученные при фильтрации растворы (фильтрат и промывная вода) направляются в сгуститель (155).

Осветлённая фаза, выходящая из первого сгустителя (145) разделяется на два потока. Первую часть кислого раствора АОВ направляют в процесс ГТО (20 – 30 % от общей массы потока), а вторую охлаждают в аппарате мгновенного вскипания (165) до 40 °С и

направляют в бак-накопитель (166), в котором данный раствор разбавляется водой и подается в автоклав (120) в качестве охлаждающего раствора.

Абгаз из автоклава (120) и самоиспарителя (125) направляется в скруббер (170). В данный скруббер (170) также подается абгаз образующиеся на операции ГТО (поз. 220 и 225). В скруббере абгазы промываются водой с целью охлаждения и отделения твёрдых частиц. Собранная в скруббере пульпа направляется в сгуститель (145).

Аппаратурная схема ГТО

Согласно схеме, перед автоклавной обработкой исходный концентрат ЖГОК доизмельчают до достижения показателя $R_{90}=45$ мкм. Мельница (200) работает в замкнутом цикле с гидроциклоном (205).

Слив гидроциклона (205) сгущается (210) до $Ж:Т=0,7$, что соответствует содержанию твёрдого в пульпе около 59 %. Слив сгустителя возвращается в мельницу и на гидроциклонирование. Полученная сгущенная пульпа из сгустителя (210) поступает в бак питания автоклава (215), из которого она непрерывно подаётся в первую секцию шестисекционного автоклава (220). В первую секцию также подаётся кислород и кислый медьсодержащий раствор из бака-накопителя (260), в котором накапливается раствор, полученный на операции АОВ. Газовая фаза первой секции отделена перегородкой от остальных секций. Сброс газовой фазы (абгаз автоклава) осуществляют из первой секции автоклава.

Пульпа во второй секции попадает в восстановительные условия и в секциях 2 - 6 происходит процесс осаждения меди. После автоклава пульпа выгружается в самоиспаритель (225), где она остывает до ≈ 100 °С за счёт сброса давления и образования водяного пара (абгаз самоиспарителя).

Далее пульпу сгущают (230) до $Ж:Т \approx 1$ (содержание твёрдого 50 %). Сгущённый продукт фильтруют и промывают на пресс-фильтре (235), кек направляют на обогащение. Полученные при фильтрации растворы (фильтрат и промывная вода) направляются в сгуститель (230). Осветлённая фаза, выходящая из сгустителя, накапливается в баке (250), из которого она поступает на операцию нейтрализации.

Абгаз из автоклава (220) и самоиспарителя (225) направляется в скруббер (170) с целью охлаждения и отделения твёрдых частиц.

Аппаратурная схема участка переработки растворов ГТО

В схему включена подготовка известняка: измельчение в шаровой мельнице (305) до достижения показателя $R_{90}=45$ мкм, гидроциклонирование (310) и сгущение (315). Подготовленная пульпа известняка накапливается в ёмкости-накопителе (320), из которой

она дозируется в реакторы нейтрализации (330 - 337) и реакторы осаждения цинка (350 .. 352).

Переработка раствора ГТО происходит в реакторах с механическим перемешиванием. В первый реактор (325) подаётся промпродукт цинковой флотации. В нём происходит обратное растворение цинка и формирование зародышей гипса для дальнейшего осаждения более кристаллического осадка.

Далее пульпа проходит каскад реакторов (330 - 337), в которых происходит нейтрализация раствора до рН 3,5 путём дозировки пульпы известняка. В реакторы подаётся кислород для окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} , важно обеспечить хорошее перемешивание пульпы в реакторах для увеличения диспергаии подаваемого газа и ускорения растворения кислорода. Полученную пульпу сгущают (340) и фильтруют на пресс-фильтре (345). Фильтрат и оборотную воду направляют в сгуститель (340). Осветлённый раствор направляют на операцию осаждения цинка. Кек нейтрализации направляют на репульпацию в реактор (375). В реакторе (375) производят повышение рН хвостов нейтрализации до 7,5 – 8 путем подачи известкового молока. Пульпа со слабощелочным рН направляется в хвостохранилище.

Осаждение цинка проводят в каскаде реакторов (350 - 352). Для осаждения цинка также используется пульпа доизмельчённого известняка из ёмкости (320).

Полученный гипсово-цинковый осадок сгущают (360). Осветленный раствор накапливается в баке (370). Данный раствор является достаточно чистым и может использоваться в данной технологии в качестве оборотной воды. Полученный сгущенный продукт (360) направляется на обогащение.

Возможность и целесообразность использования очищенного абгаза сбрасываемого из скруббера (170) в качестве окислителя в процессе нейтрализации (замена свежего 98 % кислорода подаваемого в реакторы (330 - 337) на абгаз содержащий ≈ 80 % кислорода) должна быть определена на этапе проектирования.

Аппаратурная схема участка обогащения остатка АОВ

Для минимизации распространения флотореагентов по гидрометаллургической схеме промытый влажный кек АОВ репульпируют в баке (400) с использованием оборотной воды, формируемой при сгущении продуктов обогащения. В бак репульпации (400) также подаётся известковое молоко с Ж:Т=3 для доведения значения рН пульпы до 10,5 – 11.

Полученная пульпа проходит гидроциклонирование (405), где происходит отделение частиц крупностью более 30 мкм. Слив гидроциклона направляют на флотационное

обогащение в две стадии (410 и 415): основную и контрольную флотации. Хвосты обогащения направляются в сгуститель (425). Осветленная фаза сгустителя (425) используется для приготовления исходной пульпы в баке (400). Сгущенный продукт из сгустителя (425) поступает на фильтрацию в пресс-фильтр (430). Фильтр-кек является сырьём для передела цианирования.

Концентраты обогащения и пески гидроциклона (405) направляются в сгуститель (520), где они объединяются с концентратом обогащения кека ГТО.

Аппаратурная схема участка обогащения остатка ГТО

Для минимизации распространения флотореагентов по гидрометаллургической схеме промытый влажный кек ГТО репульпируют в баке (500) с использованием оборотной воды, формируемой на данном переделе. В бак репульпации (500) также подаётся известковое молоко с Ж:Т=3 т/т для доведения значения рН пульпы до 4,5 – 5.

Полученная пульпа проходит гидроциклонирование (505), где происходит отделение частиц крупностью более 25 мкм. Слив гидроциклона направляется на флотационное обогащение в две стадии (510 и 515): основную и контрольную флотации. Хвосты обогащения направляются в сгуститель (535) и далее на фильтрацию (540). Влажный кек после фильтрации (свинцовый концентрат) упаковывают в мягкие контейнеры при помощи упаковочной машины (545).

Концентраты обогащения и пески гидроциклона (505) направляются в сгуститель (520), где они объединяются с сульфидным концентратом обогащения остатка АОВ. Объединенный медно-сульфидный концентрат либо направляется в переработку в действующее пирометаллургическое производство БМЗ в виде пульпы, либо проходит фильтрацию на пресс-фильтре (525), с последующей упаковкой в мягкие контейнеры, при помощи упаковочной машины (530), для продажи стороннему потребителю.

Экономическая оценка технологии, товарная продукция, капитальные и эксплуатационные затраты, а также технико-экономические показатели, рассчитанные на основе финансово-экономической модели, представлены в приложении Г.

5.1.3 Технологический эффект гидрометаллургической обработки

Для демонстрации технологического эффекта, получаемого от гидрометаллургической обработки медного концентрата, были проведены расчёты металлургического передела БМЗ в вариантах **Ошибка! Источник ссылки не найден.** (базовый), **Ошибка! Источник ссылки не найден.** (автоклавный).

Сравнение технико-экономических показателей вариантов приведено в таблице Г.12 (Приложение Г). Из таблицы видно, что общий объём переработки концентратов на БМЗ увеличится с 1204,4 тыс. т/год (в варианте **Ошибка! Источник ссылки не найден.**) до 1359,2 тыс. т/год, что на 12,9 % больше чем в базовом варианте.

Прирост производительности произойдет за счёт того, что 201,0 тыс. т/год концентрата БОФ и 181,4 тыс. т/год концентрата ЖГОК (всего 382,5 тыс. т/год) будут перерабатываться на гидromеталлургическом предприятии.

В процессе гидromеталлургического обработки концентратов также достигается удаление цинка и свинца. В результате среднее содержание цинка в шихте снижается с 2,54 % (в варианте **Ошибка! Источник ссылки не найден.**) до 1,94 % (в варианте **Ошибка! Источник ссылки не найден.**), что соответствует снижению массы цинка на 7,5 тыс.т (с 30,6 до 23,1 тыс. т) или на 24,5 %. Среднее содержание свинца в шихте снижается с 1,89 % (в варианте **Ошибка! Источник ссылки не найден.**) до 1,25 % (в варианте **Ошибка! Источник ссылки не найден.**), что соответствует снижению массы свинца на 7,86 тыс.т (с 22,8 до 14,9 тыс. т) или на 34,5 %.

За счёт поступления более качественного сырья на пирометаллургическом переделе увеличивается выпуск катодной меди на 35,2 тыс.т/год (с 218,4 до 253,6 тыс. т/год), при этом также происходит повышение извлечения меди в продукцию с 92,9 до 93,7 %. Расчёт извлечения меди выполнен от всего поступившего количества меди, то есть, учитывает потери меди в гидromеталлургическом производственном цикле.

Извлечение драгоценных металлов относительно базового варианта остается без изменения в виду включения в схему отделения цианирования, извлечения составляют 92,9 % и 91,4 % для золота и серебра соответственно.

Изменение экономических показателей ТОО «Казахмыс Смэлтинг» и устойчивость технико-экономических показателей рассмотрена в Приложении Г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

5. Руководством Компании совместно со специалистами ООО «НИЦ «Гидрометаллургия» (г. Санкт-Петербург) предложено использовать мощности существующего автоклавного отделения для кондиционирования низкосортных медных концентратов, однако это предполагало проведение целевых исследований по оптимизации технологии, в том числе по использованию повышенных температур (150-170 °С).

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

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

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

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

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

- измельчение концентрата до 85 % класса минус 45 мкм;
- температура 170 °С;
- давление кислорода 0,6 МПа при общем давлении в автоклаве 1,4 МПа;
- удельная производительность АОВ: 68 кг сульфидной серы в 1 час на 1 м³ пульпы в автоклаве (68 кг S/(ч·м³));
- удельный расход кислорода: 1090 нл кислорода на 1 кг сульфидной серы (1090 нл/кг S).

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

- измельчение концентрата до 88 % класса минус 45 мкм;
- температура 170 °С;
- проведение окисления в первой секции автоклава: при давлении кислорода 0,6 МПа; при общем давлении в автоклаве 1,4 МПа; и удельном расходе кислорода: 45 - 90 Нл кислорода на 1 кг концентрата (45 - 90 нл/кг);
- удельная производительность АОВ: до 280 кг концентрата в 1 час на 1 м³ пульпы в автоклаве (283 кг/(ч·м³));
- остаточная концентрация меди в растворе ГТО (в разгрузке автоклава) от 0,5 до 1 г/дм³.

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

9. При нейтрализации растворов ГТО достигается степень очистки раствора от железа более 99,5 %, при его остаточном содержании менее 0,2 г/дм³; степень очистки от кремния 85 – 88 %, при его остаточном содержании 0,25 г/дм³. При этом потери цинка с кеком нейтрализации составляют от 6 до 11 %.

10. Испытания операций обогащения остатков после кондиционирования кеков АОВ подтвердили возможность извлечения 98 – 99 % меди в сульфидный продукт. Увеличение содержания меди в остатке кондиционирования позволило выделить из

автоклавных остатков сульфидные концентраты с содержанием меди 23 – 24 %. Извлечение меди в концентрат составило свыше 98 %, а содержание меди в окисленных хвостах флотации - 0,2 – 0,4 %. По сравнению с исходным концентратом БОФ, данный продукт содержит значительно меньше вредных примесей: свинца не более 0,1 - 0,2 %, цинка 0,3 – 0,4 %.

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

12. Аппаратурное оформление гидрометаллургического производства предполагает использование в максимально возможной степени существующего здания и оборудования законсервированного Цинкового завода. На его модернизацию в вариантах ~63 млн. USD при строительстве участка цианирования Строительство кислородного завода на производительность по кислороду 13 000 $\text{м}^3/\text{ч}$ составит 18,6 млн. USD (≈ 34 % от всего объема инвестиций).

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

13. Техничко-экономические расчеты доказывают эффективность разработанной технологии, что обуславливает перспективность ее внедрения в условиях Цинкового завода.

14. Снижение издержек и себестоимости производства по компании при использовании гидрометаллургического обработки медных концентратов достигается за счет следующих факторов:

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

15. Положительный экономический эффект складывается из четырех основных составляющих:

- 1 – реализация товарных цинковых концентратов (~15,3 млн. USD/год);
- 2 – реализация товарных свинцовых концентратов (~6,4 млн. USD/год);

3 – снижение издержек и себестоимости производства катодной меди на БМЗ и по компании в целом (для компании ~20,7 млн. USD/год или 56,3 USD/т меди);

4 – выручка от реализации дополнительного объема катодной меди (35,2 - 35,7 тыс.т/год или 201 –203 млн. USD/год).

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

17. На основании результатов проведенных испытаний ведутся проектные работы по модернизации существующего оборудования Балхашского цинкового завода для технологии гидротермального рафинирования низкосортных медных концентратов.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования будут продиктованы фактическим состоянием сырьевой базы и запросом, как потребителей продукции, так и потенциальными поставщиками. В зависимости от состава сырья может измениться задача по получению конечного продукта определенного качества, например, на момент настоящей публикации уже проведены исследования по получению концентратов после гидротермальной обработки с содержанием меди более 35 %, которые допустимо будет перерабатывать на Жезказганском медеплавильном заводе в рудно-термических электропечах. Дополнительное направление исследований складывается при попытке переработки в гидрOMETаллургическом цикле отходов производства и полиметаллических промежуточных продуктов, таких как свинцовые пыли медеплавильных заводов. Схема производства позволяет не потерять металлы со сбросными растворами электролитного цеха, внедрить дополнительные переделы для выщелачивания свинцовых пылей медеплавильных заводов, содержащих целевые медь, цинк, свинец и драгметаллы, а также рассмотреть возможности привлечения стороннего сырья, что дает весьма обширный фронт дальнейших действий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Набойченко, С.С. Развитие отечественной автоклавной металлургии / С.С. Набойченко // Цветные металлы. – 1992. – №6. – С. 27-30.
2. Dreisinger, D. Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper / D. Dreisinger // Hydrometallurgy. – 2006. – Vol. 83. – P.10-20.
3. Mc Donald, R.G. Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part 1. Comparison of high a. low temperature reaction kinetics a. product / R.G. Mc Donald, D.M. Muiz // Hydrometallurgy. – 2007. – Vol. 86. – P. 1991-2005.
4. Набойченко, С.С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов : В 2 т. Ч. 2. / С.С. Набойченко, Я.М. Шнеерсон, М.И. Калашникова, Л.В. Чугаев. – Екатеринбург. : УГТУ-УПИ, 2009.
5. Набойченко, С.С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов : В 2 т. Ч. 1. / С.С. Набойченко, Я.М. Шнеерсон, М.И. Калашникова, Л.В. Чугаев. – Екатеринбург. : УГТУ-УПИ, 2009.
6. Вольдман Г.М. Теория гидрометаллургических процессов: учебное пособие для вузов – 4-е изд. / Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман – Москва, Интермет Инжиниринг, 2003.
7. Шнеерсон, Я.М. Тенденции развития автоклавной гидрометаллургии цветных металлов / Я.М. Шнеерсон, С.С. Набойченко // Цветные металлы. – 2011. - №3. – С. 15-20.
8. Mackiw, V.N., Benz, T.W. and Evans, D.J.I., 1966, A Review of Recent Developments in Pressure Hydrometallurgy, Metall. Review, 11(109). 143-158 pp.
9. Зайцев, П.В. Автоклавные переработки медьсодержащего сырья / П.В. Зайцев, Я.М. Шнеерсон // Цветные металлы. – 2016. – №4. – С. 26-31.
10. Набойченко С.С. Автоклавное сернокислотное выщелачивание цинковых концентратов / С.С. Набойченко, К.Н. Болатбаев // Цветные металлы. 1985. №2. С.23-25.
11. Набойченко С.С. Исследование автоклавного одностадийного высокотемпературного выщелачивания цинковых концентратов / С.С. Набойченко, К.Н. Болатбаев // Цветные металлы. 1985. №10. С.39-42.
12. Doyle B.N., Masters J.M., Webster J.C., Veltman H Acid pressure leaching of zinc concentrates with elemental sulfur as a by-product // 11th Commonwealth Mining and Metallurgical Conference. London. 1979. P.645-654.
13. Veltman H., Bolton G.L. Direct pressure leaching of zinc blend with simultaneous production of elemental sulfur // Ezzmetall. 1980. Vol.33. #2. P.78-84.

14. Шпаер В.М., Калашникова М.И. Автоклавное выщелачивание низкосортных цинковых концентратов // Цветные металлы, 2010. №5. С. 23-25.
15. Cunxiong Li. Oxidative pressure leaching of sphalerite concentrate with high indium and iron content in sulfuric acid medium / Cunxiong Li , Chang Wei, Hongsheng Xu, Minting Li, Xingbin Li, Zhigan Deng, Gang Fan // Hydrometallurgy. 2010. №102. P. 91–94.
16. Нелень И.М., Соболев С.И. Изучение кинетики окисления сфалерита в условиях аммиачного выщелачивания сульфидных концентратов // Обогащение и металлургия цветных металлов. М.: Металлургия, 1959. №15. С. 447-475.
17. Evans D.J.I., Romanchuk S., Mackiw V.N. Treatment of copper-zinc concentrates by pressure hydrometallurgy // Canadian mining and metallurgical bulletin, 1964. Vol. 57. №628. P. 857-886.
18. Шнеерсон Я.М. Применение автоклавных методов для рафинирования труднообогатимых медных полиметаллических концентратов / Я.М. Шнеерсон, Н.Ф. Иванова // Цветные металлы, 2003. №7. С. 63-67.
19. Патент РФ №2366736, МПК C22B11/00. Способ переработки медно-цинковых промпродуктов, содержащих благородные металлы / Козырев В.Ф., Шнеерсон Я.М., Чугаев Л.В., Лапин А.Ю., Плеханов К.А. и др. (RU). – Заяв. 2007124425/02, 28.06.2007; Оpubл. 10.09.2009.
20. Патент РФ № 2365641 МПК C22B3/44, C22B15/00, C22B19/00. Способ очистки сульфатных растворов цветных металлов от железа / Шнеерсон Я.М., Козырев В.Ф., Чугаев Л.В., Лапин А.Ю. и др. (RU). Заяв. 2007124424/02, 28.06.2007. Оpubл. 27.08.2009
21. А.с. 1788050 СССР, МПК5 C22B53/04. Способ переработки сульфидных медно-цинковых полиметаллических концентратов / Горячкин В.И., Серова Н.В., Тимошенко Э.М., Набойченко С.С., Лысых М.П., Сиряпов В.Г. (СССР). Заяв. 4924148, 02.04.1991; Оpubл. 15.01.1993.
22. Патент РФ № 2309188 МПК C22B15/00, C22B3/20. Способ переработки сульфидного медного концентрата с повышенным содержанием цинка / Зимин А.В., Абдрахманов И.А., Ягудин Р.А., Гусар Л.С., Сатаев И.Ш. (RU). Заяв.2006101197/02, 10.01.2006; Оpubл. 27.10.2007 Бюл. №30.
23. Зимин А.В. Опытные-промышленные испытания технологии гидрометаллургического обесцинкования медного концентрата Учалинского ГОКа / А.В. Зимин, Л.С. Гусар, Р.А. Ягудин, А.Я. Бодуэн. // Горный журнал, 2008. Специальный выпуск. С. 92-96.

24. Елисеев Е.И., Худяков И.Ф., Смирнов В.И., Набойченко С.С. // Труды института Унипромедь. 1969. Вып. 11. С. 209-214.
25. Серова Н.В. Химическое обогащение коллективных медно-цинковых концентратов / Н.В. Серова, В.И. Горячкин, В.А. Резниченко и др. // Металлы, 2000. №3. С. 28-34.
26. Anderson, C. G. Applications of NSC pressure leaching / C. G. Anderson // Pressure Hydrometallurgy 2004. – Banff, Alberta, 2004. – P. 855-886.
27. Hourn, M. Commercialisation of Albion Process / M. Hourn, D.W. Turner // Alta-2012-Gold Conference / Burswood Convention Centre Perth. Australia – 2012.
28. Albion Process [Электронный ресурс] – Электрон. дан. – Режим доступа: <http://www.albionprocess.com/RU/Pages/default.aspx>
29. Палмер, К.М. Процесс Activoх [Электронный ресурс] / К.М. Палмер, Дж.Д. Джонсон. – Электрон. дан. – Режим доступа: <http://miga5348.narod.ru/1162.html> – Данные соответствуют июль 2005.
30. Старых, В.Б. Новые процессы переработки медных и никелевых руд / В.Б. Старых, М.Л. Вейзагер. – Санкт-Петербург : ОМИП АИЦ «Институт Гипроникель», 2001.
31. Wilmot, J.C. Concentrate leach start-up a. optimization at the Phelps Dodge Bagdad mine Arizona / J.C. Wilmot, R.I. Smith, R.E. Brewer // Pressure Hydrometallurgy. – 2004.– P. 77-79.
32. Marsden, J.O. Copper concentrates leaching developments by Phelps Dodge Corporation / J.O. Marsden, R.E. Brewer, H. Naazen // Hydrometallurgy. – 2003. – Vol. 2. – P. 1429-1446.
33. OZ Minerals limited, AMC Specialist technical report / 6 Май 2009
34. Baxter, K. The Sepon Copper Project: Development of a flowsheet / K. Baxter, D. Dreisinger, G. Pratt // Proceedings of the 5th International Symposium Hydrometallurgy 2003. – 2003. – P. 1487-1503.
35. Bell, M. Design, construction and commissioning of the Sepon Copper POX II circuit / M. Bell, M. Hoey, M. Liu // Proceedings of ALTA 2010 Nickel Cobalt Copper Conference – Perth, 2010.
36. Lundström M. Dissolution of six sulfide concentrates in the Hydrocopper environment / M. Lundström, J. Liipo, J. Karonen, J. Aromaа. // The Southern African Institute of Mining and Metallurgy //Base Metals Conference 2009.
37. Habashi, F. Recent Trends in extractive metallurgy / F. Habashi // Journal of Mining and Metallurgy, vol. 45B, №1 / 2009 - P. 1-13.
38. Dreisinger, D. New developments in Cu and Ni hydrometallurgy. / Presentation to JOGMEC (Japan) // D. Dreisinger / Vancouver, University of British Columbia -2006. — 120 p.

39. Marsden, J.O. Keynote Address: lesson learned from the copper industry applied to gold extraction / J.O. Marsden // World Gold. – 2009. – P. 231-240.
40. Mwale, M. Development of selective solvent extraction process-control-low cost-indeplementation value-addition to hydrometallurgical copper operations / M. Mwale, D.C. Megaw // Processing of 60 S.A.B.M. Conference. – 2011. – Vol. – P. 353-366.
41. Greig, Manfrino, Kansashi Copper Project Technical Report, GRDMInproc / февраль 2003.
42. Jones, D. CESL process for copper sulphides operation of the demonstration plant / D. Jones, I. Hestrin // Alta, Copper Sulphides Symposium. – 1998.
43. Jones, D. CESL process for Ni-Co-Cu sulphides / D. Jones // International Symposium Nicel-cobalt. – 1998.
44. Fleming, C.A. A process for simultaneous leading a. recovery of gold, platinum group metals a base metals from ores a. concentrates / C.A. Fleming, C.I. Ferron, D.B. Dreisinger, P.T. O’Kane // EPD Congress. – 2000.
45. Ferron, C.J. Application of the PLATSOL™ process for simultaneous dissolution of Cu, Ni, Au a PGM’s metals from sulphide concentrate a autocatalysts / C.I. Ferron, C.A. Fleming, P.T. O’Kane, D.B. Dreisinger // JPMC, Tusson (Arizona, USA). – 2001.
46. The Intec Copper Process [Электронный ресурс] – Электрон. дан. – Режим доступа: <http://www.scidev.com.au/wp-content/uploads/2013/01/intec-copper-process-december-20081.pdf> – Данные соответствуют октябрь 2008.
47. Smith H. A., Pueblo Viejo Gold Project, Dominican Republic Technical Report/ Goldcorp inc// H.A. Smith, P.R. Stephenson, M.G. Butcher, C.A. Carr, 01 May 2008.
48. Brett Triffett, Hydromet presentation, OZ Minerals limited, 2015.
49. Вольдман Г.М. Теория гидрометаллургических процессов: учебное пособие для вузов – 4-е изд. / Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман – Москва, Интермет Инжиниринг, 2003.
50. Taylor, A. Copper SX-EW – What are the options? - Электрон. дан. – Режим доступа: <https://www.altamet.com.au/wp-content/uploads/2017/01/ALTA-MetBytes-Copper-SX-EW-What-Are-The-Options.pdf> - Данные соответствуют - январь 2017
51. Садыков С.Б. Автоклавная переработка низкосортных цинковых концентратов / С.Б. Садыков. - Екатеринбург, 2006. - 581 с.
52. Справочник по обогащению руд. Специальные и вспомогательные процессы, испытания обогатимости, контроль и автоматика/ Под ред. О. С. Богданова, В. И. Ревнивцева, 2-е изд., перераб. и доп. М., Недра, 1983, с. 376.

53. Е.М. Вигдорчик и А.Б.Шейнин. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. Л., Химия, 1971, 248 с.
54. Е.М. Vigdorichik, А.В. Sheinin, Y.M. Shneerson, E.E. Zhmarin. Mathematical Modelling of Pressure Leaching of Sulphide Concentrates. In the Proceedings of the V. International Conference Metallurgy, Refractories and Environment. Stara Lesna, High Tatras, Slovakia, May 13-16, 2002. p.457-462 (pp.502).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение А

Таблица А.1 - Химический состав основных минеральных фаз

№	Минерал	Химические элементы, %масс.								Сумма
		O	S	Fe	Co	Cu	Zn	As	Pb	
1	Англезит	19.9	12.7	2.8		1.5			63.2	100.0
2	Англезит	19.9	11.7	1.6		1.6			65.2	100.0
3	Англезит	20.0	11.0	0.2		0.7			68.2	100.0
4	Англезит	17.6	11.1	0.5		1.0			69.8	100.0
5	Англезит	19.4	11.0	0.8		1.0			67.8	100.0
6	Англезит	18.5	11.4	1.2		1.0			68.0	100.0
	Среднее	19.2	11.5	1.2		1.1			67.0	
7	Галенит		13.7						86.2	99.9
8	Галенит		13.6						86.5	100.1
9	Галенит		13.3						86.5	99.9
10	Галенит		13.2						86.9	100.1
11	Галенит		13.3						86.8	100.1
12	Галенит		13.6						86.5	100.1
	Среднее		13.4						86.6	
13	Пирит		53.6	45.8	0.5					99.9
14	Пирит		53.4	46.2				0.3		99.8
15	Пирит		53.2	46.4				0.2		99.9
16	Пирит		53.2	45.6				1.0		99.8
17	Пирит		53.4	46.3						99.6
18	Пирит		53.1	46.5	0.3					99.9
19	Пирит		53.4	46.2	0.3					99.9
20	Пирит		53.3	46.5						99.8
21	Пирит		53.3	46.6						99.9
22	Пирит		53.2	46.5	0.3					100.0
	Среднее		53.3	46.3	0.1			0.2		
23	Сфалерит		33.7	3.5			62.9			100.0
24	Сфалерит		34.2	3.3			62.5			100.0
25	Сфалерит		33.8	3.3			63.0			100.0
26	Сфалерит		33.7	2.7			63.6			100.0
27	Сфалерит		33.8	2.0			64.2			100.0
28	Сфалерит		34.3	2.4			63.3			100.0
29	Сфалерит		33.2	3.4			63.4			100.0
	Среднее		33.8	2.9			63.3			
30	Халькопирит		35.9	30.2		33.9				100.0
31	Халькопирит		35.6	30.7		33.7				100.0
32	Халькопирит		35.0	31.0		34.0				100.0
33	Халькопирит		35.5	30.4		34.1				100.0
34	Халькопирит		35.5	30.5		34.1				100.0
35	Халькопирит		35.3	30.9		33.9				100.0
36	Халькопирит		35.0	30.8		34.2				100.0
37	Халькопирит		35.0	30.7		34.3				100.0
38	Халькопирит		35.3	31.1		33.7				100.0

39	Халькопирит		35.0	31.0		34.0				100.0
	Среднее		35.3	30.7		34.0				

Таблица А.2 – Химический состав основных минеральных фаз концентрата БОФ

№	Минерал	Химические элементы, % масс.													Сумма	
		O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Co	Cu	Zn	As	Pb		
1	Пирит					53.0			46.3							100.0
2	Пирит					53.2			45.7							98.8
3	Пирит					52.9			46.4				0.6			99.9
4	Пирит					53.1			46.2	0.3			0.4			100.0
5	Пирит					53.3			46.3	0.3						100.0
6	Пирит					53.0			46.6							99.6
7	Пирит					54.0			45.9							99.9
	Среднее					53.2			46.2	0.2			0.1			
8	Халькопирит					34.9			30.9		34.2					100.0
9	Халькопирит					34.9			30.8		34.3					100.0
10	Халькопирит					34.8			30.6		34.6					100.0
11	Халькопирит					35.0			30.1		34.9					100.0
12	Халькопирит					34.8			30.7		34.5					100.0
13	Халькопирит					35.1			30.8		34.2					100.0
14	Халькопирит					35.0			30.8		34.2					100.0
15	Халькопирит					35.1			30.7		34.2					100.0
16	Халькопирит					34.9			30.8		34.3					100.0
17	Халькопирит					35.1			30.3		34.8					100.0
	Среднее					35.0			30.6		34.4					100.2
18	Борнит-Идаит					28.0			17.5		54.6					100.0
19	Борнит-Идаит					27.5			15.1		57.4					100.0
20	Борнит-Идаит					28.5			16.3		55.2					100.0
21	Борнит-Идаит					26.0			11.8		62.2					100.0
22	Борнит-Идаит					29.1			16.7		54.2					100.0
	Среднее					27.8			15.5		56.7					
№	Минерал	Химические элементы, % масс.													Сумма	
		O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Co	Cu	Zn	As	Pb		
23	Халькозин-Дигенит					22.6			3.2		74.3					100.0
24	Халькозин-Дигенит					22.6			2.9		74.5					100.0
25	Халькозин-Дигенит					22.7			1.4		75.9					100.0
26	Халькозин-Дигенит					22.3			1.6		76.1					100.0
27	Халькозин-Дигенит					22.5			0.9		76.6					100.0
28	Халькозин-Дигенит					22.2			0.7		77.2					100.0
29	Халькозин-Дигенит					22.5			1.0		76.4					100.0
30	Халькозин-Дигенит					22.7			0.9		76.5					100.0
	Среднее					22.5			1.6		75.9					
31	Галенит					13.7									86.3	100.0
32	Галенит					13.7									86.3	100.0
33	Галенит					13.5									86.7	100.2
34	Галенит					13.1									86.5	99.6
35	Галенит					14.0									86.0	100.0
	Среднее					13.6									86.4	
36	Сфалерит					33.0			0.5			66.5				100.0
37	Сфалерит					33.1			0.5			66.2				99.8
38	Сфалерит					32.9			0.3			66.2				99.3
39	Сфалерит					33.1			1.7			65.2				100.0
40	Сфалерит					32.8			0.9			66.3				100.0
41	Сфалерит					32.8			1.0			66.2				100.0
	Среднее					32.9			0.8			66.1				
42	Оксид железа	27.1		1.9					68.0			3.1				100.0
43	Оксид железа	27.9		4.1					64.7			3.4				100.0
44	Оксид железа	27.4		3.8					65.5			3.3				100.0
45	Оксид железа	27.4		4.1					65.0			3.5				100.0
46	Оксид железа	27.1		2.0					66.8			4.1				100.0
47	Оксид железа	27.4		3.3					65.8			3.6				100.0
48	Оксид железа	28.1		3.2					65.4			3.4				100.0
	Среднее	27.5		3.2					65.9			3.5				
49	Zn-фаялит	31.2	0.8		13.5				47.0			7.4				100.0
50	Zn-фаялит	30.8	0.5		13.8				46.4			8.5				100.0
51	Zn-фаялит	31.1	1.0		13.5				46.9			7.5				100.0
52	Zn-фаялит	31.1	0.7		13.6				47.3			7.3				100.0
53	Zn-фаялит	31.2	1.3	0.3	14.0				46.8			6.5				100.0
54	Zn-фаялит	31.8	1.4	0.4	13.9				46.2			6.3				100.0
55	Zn-фаялит	27.7	0.3	4.7	0.6				60.8			5.8				100.0
56	Zn-фаялит	31.9	1.2	0.6	14.3				45.5			6.5				100.0
57	Zn-фаялит	32.3	1.9	0.5	14.1		0.4	0.4	44.7			5.7				100.0
	Среднее	31.0	1.0	0.7	12.4				48.0			6.8				

Приложение Б

Таблица Б.1 – Фазовый анализ кека полученного в опыте ГТО-17 (без предварительного окисления)

№	Фаза	Название	PDF-2	Коэффициент поглощения, μ ($\text{см}^2/\text{г}$)	Содержание, вес. %
1	CuS	Ковеллин	00-006-0464	65,039	11
2	Cu ₉ S ₅	Дигенит	00-047-1748	60,894	19
3	FeS ₂	Пирит	00-042-1340	97,269	13
4	CuFeS ₂	Халькопирит	00-035-0752	91,843	34
5	ZnS	Сфалерит	01-071-5975	69,776	20
6	PbSO ₄	Англезит	01-074-9742	170,361	3
ИТОГО					100

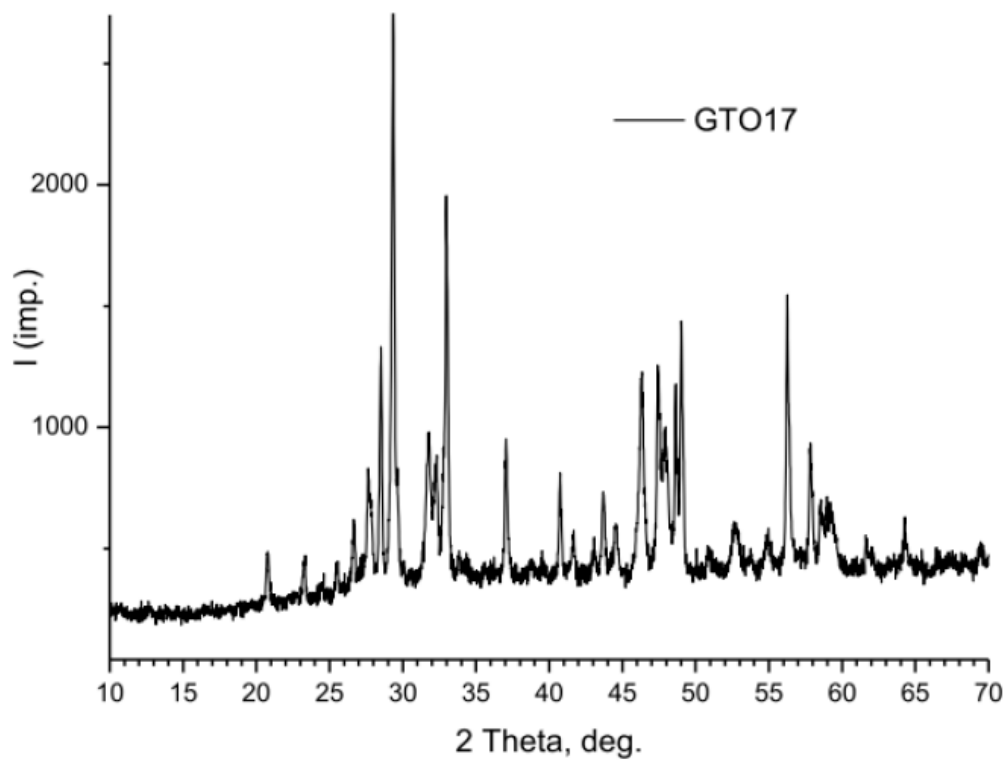


Рисунок Б.1 - Фазовый анализ кека полученного в опыте ГТО-17 (без предварительного окисления)

Таблица Б.2 – Фазовый анализ кека полученного в опыте ГТО-18 (с предварительным окислением)

№	Фаза	Название	PDF-2	Коэффициент поглощения, μ ($\text{см}^2/\text{г}$)	Содержание, вес. %
1	CuS	Ковеллин	00-006-0464	65,039	11
2	Cu ₉ S ₅	Дигенит	00-047-1748	60,894	21
3	FeS ₂	Пирит	00-042-1340	97,269	11
4	CuFeS ₂	Халькопирит	00-035-0752	91,843	46
5	ZnS	Сфалерит	01-071-5975	69,776	8
6	PbSO ₄	Англезит	01-074-9742	170,361	3
ИТОГО					100

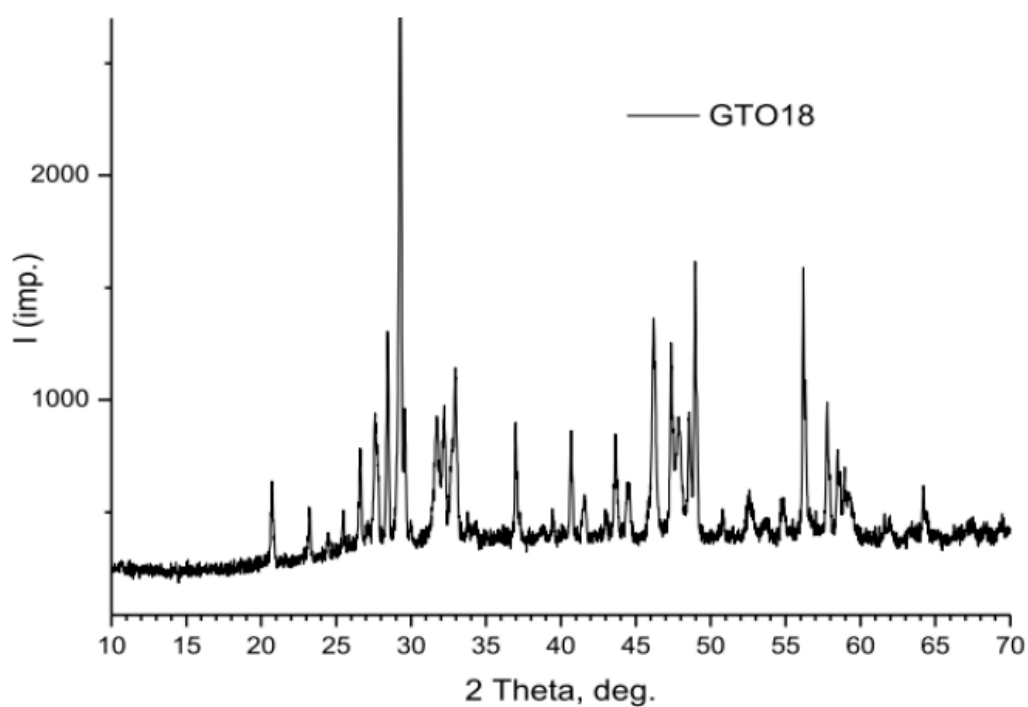


Рисунок Б.2 - Фазовый анализ кека полученного в опыте ГТО-18 (с предварительным окислением)

Приложение В

Таблица В.1 – Основные конечные технологические параметры автоклавного окислительного выщелачивания концентрата БОФ

Шифр опыта	Серия	Крупность		Состав ОКР			Технологические параметры												
		P+45	P+71	Cu	Zn	H ₂ SO ₄	G _k		G _{cu}		G _s		t	T	Робщ	PO ₂	GO ₂	DO ₂ (с)	Ж:Т
		%	%	г/дм ³			кг/ч	% от ЛИ	кг/ч	% от ЛИ	кг/ч	% от ЛИ	мин	°С	МПа	МПа	нл/кг	%	л/кг
КБ1	Gs	17,6	4,4	26	1,4	26	8,7	108	1,4	110	2,8	126	41	172	1,1	0,3	316	51-26-16-8-0	7,8
КБ2	Gs	17,6	4,4	21	1,3	18	9,8	122	1,5	125	3,2	143	39	171	1,1	0,3	318	45-31-16-8-0	7,3
КБ3	PO ₂	17,6	4,4	21	1,3	14	8,7	108	1,4	110	2,8	126	43	170	1,0	0,2	350	44-32-14-10-0	7,4
КБ4	Gs	15,2	3,6	22	1,8	8	7,0	87	1,1	88	2,2	101	47	171	1,1	0,3	351	57-25-10-8-0	8,1
КБ5	PO ₂	15,2	3,6	25	1,9	8	7,0	87	1,1	89	2,2	102	42	171	1,4	0,6	349	57-25-10-8-0	8,5
КБ6	D80	10,6	1,7	26	2,1	7	7,0	87	1,1	88	2,2	101	46	170	1,1	0,3	351	57-25-10-8-0	8,2
КБ7*	Optimum	14,1	4,2	49	2,8	17	7,0	87	1,1	87	2,3	104	43	170	1,4	0,6	324	60-26-13-0-0	8,5

Примечание: * — Длительный эксперимент (продолжительность работы АПУ в режиме 9 часов вместо обычных 2–3 часов).

ЛИ – лабораторные исследования;

D80 – Крупность исходного концентрата;

ОКР – Обратный кислый раствор (медьсодержащий);

G_k – Производительность по концентрату (кг/ч);

PO₂ – Парциальное давление кислорода (МПа);

P+45 – Содержание класса частиц более 45 мкм (%);

P+71 – Содержание класса частиц более 71 мкм (%);

G_{cu} – Производительность по меди (кг/ч);

G_s – Производительность по сульфидной сере (кг/ч);

t – Фактическое время пребывания материала в автоклаве (мин);

T – Средняя температура пульпы в автоклаве (°С);

Робщ – Общее давление в автоклаве (МПа);

GO₂ – Удельный расход кислорода (нл/кг концентрата);

DO₂ (с) – Распределение потоков кислорода по секциям от общего поданного в автоклав количества (%)

Таблица В.2 - Технологические показатели процесса автоклавного окислительного выщелачивания концентрата БОФ и кондиционирования автоклавной пульпы

Шифр опыта	Технологические показатели						Извлечение (%)	
	Точка	τ	Ж:Т	Е	Г	βs	Сu	Zn
	Отбора	мин	л/кг	мВ	%	%	%	
КБ1	С1	17	3,1	469	91	35	37	62
	С2	26	6,1	482	83	64	49	74
	С3	31	7,8	476	73	63	58	79
	С4	36	7,8	482	69	74	67	79
	С5	41	7,8	487	63	84	77	82
	Р	41	7,8	499	74	73	60	79
РК	41	7,8	-	64	72	58	79	
КБ2	С1	16	2,7	470	89	60	43	60
	С2	25	5,6	493	83	66	51	73
	С3	30	7,3	500	77	76	63	77
	С4	34	7,3	495	78	77	72	76
	С5	39	7,3	494	72	83	82	87
	Р	39	7,3	494	88	72	43	71
РК	39	7,3	-	76	76	46	74	
КБ3	С1	18	2,8	480	93	39	40	56
	С2	28	5,8	497	92	55	50	67
	С3	34	7,4	504	86	69	58	73
	С4	39	7,4	503	84	71	61	74
	С5	43	7,4	504	77	75	68	76
	Р	43	7,4	496	96	70	51	73
РК	43	7,4	-	89	66	46	74	
КБ4	С1	19	3,4	487	93	65	58	71
	С2	29	6,9	502	92	72	65	75
	С3	36	8,1	513	86	73	69	73
	С4	41	8,1	518	84	82	75	81
	С5	47	8,1	523	77	85	80	82
	Р	47	8,1	517	98	72	55	73
РК	47	8,1	-	89	71	54	75	
КБ5	С1	16	4,0	-	-	-	-	-
	С2	25	7,4	512	102	62	47	69
	С3	32	8,5	524	99	76	62	78
	С4	37	8,5	525	96	82	71	80
	С5	42	8,5	530	94	88	83	85
	Р	42	8,5	527	108	76	57	72
РК	42	8,5	-	93	78	59	75	
КБ6	С1	18	3,6	485	92	65	54	72
	С2	28	7,0	502	89	71	63	71
	С3	35	8,2	513	87	76	69	78
	С4	40	8,2	516	85	83	76	79
	С5	46	8,2	520	84	85	79	80
	Р	46	8,2	515	107	73	54	74
РК	46	8,2	-	83	76	58	78	
КБ7-1	С1	17	3,9	496	92	53	37	61
	С2	26	7,4	511	84	73	64	73
	С3	32	8,5	524	78	79	67	76
	С4	38	8,5	525	82	81	68	77
	С5	43	8,5	528	81	88	80	83
	Р	43	8,5	520	91	65	43	70
РК	43	8,5	-	82	69	47	78	
КБ7-2	С1	17	3,9	491	91	54	38	61
	С2	26	7,4	504	85	69	56	69
	С3	32	8,5	515	82	80	66	75
	С4	38	8,5	519	85	80	65	75
	С5	43	8,5	525	88	81	64	76
	Р	43	8,5	515	91	69	44	71
РК	43	8,5	-	79	71	49	77	

Примечание: Цветом выделены показатели, рассчитанные как средние значения по нескольким пробам, отобраным с выгрузки автоклава и после кондиционирования.

С1–С5 – Номер секции автоклава; Р – Разгрузка автоклава; РК – Кондиционирование автоклавной пульпы;

τ — Время пребывания материала в автоклаве (мин);

Е — Окислительно-восстановительный потенциал раствора (относительно хлорсеребряного электрода) (мВ);

γ — Выход кека относительно массы исходного концентрата (%);

βs — Степень окисления сульфидной серы (%).

Шифр опыта	Точка отбора	Автоклавный кек												Автоклавный раствор									
		Cu	Zn	As	Fe	S	S _{SO4}	S ₀	S _s	Pb	Si	Au	Ag	Cu	Zn	As	Fe	Fe ⁺²	Fe ⁺³	S	H ₂ SO ₄	Cl	
		%											г/г		г/л								
	C4	4,5	0,2	-	28,7	17,2	8,1	2,6	6,5	0,6	-	-	-	31,0	2,7	0,3	26,0	-	-	49	15	-	
	C5	3,9	0,2	-	29,0	17,2	8,8	2,7	5,7	0,6	-	-	-	31,0	2,6	0,3	24,0	-	-	49	17	-	
	P	6,9	0,2	0,2	28,7	19,9	7,7	4,1	8,1	0,5	2,7	3,9	58,3	32,0	2,6	0,3	24,3	3,3	21,0	50	18	82	
	PK	7,8	0,2	0,2	27,6	21,6	6,6	5,8	9,2	0,6	3,1	4,5	65,3	31,8	2,6	0,3	31,0	4,8	26,2	52	8	86	
КБ7-1	C1	10,6	0,4	-	28,1	23,9	4,5	2,7	16,7	0,5	-	-	78,2	48,0	3,8	0,1	18,0	3,4	14,6	-	-	-	
	C2	6,7	0,3	-	27,8	19,9	6,6	2,9	10,4	0,7	-	-	86,6	48,0	3,4	0,1	21,0	2,4	18,6	46	13	-	
	C3	6,4	0,3	-	27,7	19,4	6,8	3,9	8,7	0,7	-	-	84,3	44,0	2,9	0,1	19,0	1,5	17,5	45	15	-	
	C4	6,1	0,2	-	27,8	19,3	7,3	4,5	7,5	0,6	-	-	82,2	45,0	3,1	0,1	19,0	1,6	17,4	46	16	-	
	C5	3,8	0,2	-	28,1	16,6	8,5	3,4	4,7	0,6	-	-	80,4	43,0	3,0	0,1	18,0	1,1	16,9	44	16	-	
		P	10,7	0,3	-	26,6	24,2	5,5	6,4	12,3	0,5	-	-	78,9	51,8	3,6	0,2	28,3	2,1	26,2	55	12	34
	PK	11,0	0,2	0,2	25,1	25,1	5,0	7,7	12,4	0,5	4,0	-	45,6	49,8	3,2	0,2	27,0	4,6	22,4	54	12	-	
КБ7-2	C1	10,5	0,4	-	28,3	23,7	4,6	2,7	16,4	0,5	-	-	77,9	42,0	3,2	0,1	14,0	2,7	11,3	40	12	-	
	C2	8,0	0,3	-	28,2	21,4	6,0	3,7	11,7	0,6	-	-	82,2	43,0	3,0	0,1	18,0	2,2	15,8	43	14	-	
	C3	6,4	0,3	-	27,5	18,9	7,0	3,9	8,1	0,6	-	-	83,6	44,0	3,0	0,1	18,0	1,5	16,5	44	15	-	
	C4	6,4	0,2	-	27,7	19,3	7,3	4,5	7,5	0,6	-	-	79,6	45,0	3,1	0,1	19,0	1,4	17,6	46	16	-	
	C5	6,2	0,2	-	27,6	19,0	7,5	4,5	7,0	0,6	-	-	77,3	45,0	3,1	0,1	18,0	1,1	16,9	45	17	-	
		P	9,7	0,3	-	26,4	23,6	5,9	6,6	11,2	0,5	-	-	80,1	49,3	3,5	0,2	27,0	2,4	24,6	53	12	34
	PK	10,3	0,3	0,2	25,4	24,4	5,2	7,2	12,0	0,6	4,0	-	90,1	51,7	3,0	0,2	26,7	4,3	22,3	54	13	-	

Примечание: Цветом выделены показатели, рассчитанные как средние значения по нескольким пробам, отобраным с выгрузки автоклава и после кондиционирования

Таблица В.4 - Основные конечные технологические параметры гидротермальной обработки концентрата ЖГОК

Шифр опыта	Серия	Крупность		Состав ОКР			Технологические параметры											
		P+45	P+71	Cu	Zn	H ₂ SO ₄	Gк		Gcu		Gs		t	T	Робщ	GO ₂	Gp	Ж:Т
		%		г/л			кг/ч	% от ЛИ	кг/ч	% от ЛИ	кг/ч	% от ЛИ	мин	°С	МПа	нл/кг	л/кг	л/кг
КЖ1	PO ₂	12,8	2,1	28	2,5	7	7,3	108	1,6	143	2,4	96	70	170	1,1	91	3,5	4,5
КЖ2	GO ₂	10,9	2,3	45	2,6	14	7,3	108	1,6	139	2,5	98	70	167	1,4	0	2,8	3,7
КЖ3	GO ₂	11,7	1,7	48	2,9	16	7,4	109	1,6	140	2,5	99	71	170	1,4	45	3,0	3,9
КЖ4	GO ₂	11,7	1,7	48	2,9	16	7,3	108	1,5	134	2,5	97	66	170	1,4	90	3,0	4,0
КЖ5	Gp	11,4	2,9	46	2,9	14	8,1	120	1,8	153	2,7	107	57	170	1,4	41	3,4	4,4
КЖ6	Gk	11,4	2,9	46	2,9	14	9,2	136	2,0	174	3,1	122	54	170	1,4	46	3,0	4,0

Примечание:

ЛИ – лабораторные исследования;

ОКР – Обратный кислый раствор (медьсодержащий);

Gk – Производительность по концентрату (кг/ч);

Gs – Производительность по сульфидной сере (кг/ч);

Gcu – Производительность по меди (кг/ч);

P+45 – Содержание класса частиц более 45 мкм (%);

P+71 – Содержание класса частиц более 71 мкм (%);

t – Фактическое время пребывания материала в автоклаве (мин);

T – Средняя температура пульпы в автоклаве (°С);

Робщ – Общее давление в автоклаве (МПа);

GO₂ – Удельный расход кислорода в первую секцию (нл/кг концентрата);

Gp – Удельный расход обратного кислого раствора (л/кг)

Таблица В.5 - Технологические показатели процесса гидротермальной обработки концентрата ЖГОК

Шифр опыта	Технологические показатели					Извлечение	
	Точка отбора	τ мин	Ж:Т л/кг	Е мВ	γ %	Си в кек %	Zn в раствор %
КЖ1	C1	25	2,4	426	94	0	76
	C2	39	4,5	393	91	40	64
	C3	51	4,5	381	91	49	70
	C4	61	4,5	366	93	64	71
	C5	70	4,5	373	95	64	74
	P	70	4,5	359	99	63	75
КЖ2	C1	17	3,7	328	90	67	31
	C2	34	3,7	319	88	94	39
	C3	48	3,7	307	95	98	43
	C4	59	3,7	313	106	98	34
	C5	70	3,7	313	112	97	30
	P	70	3,7	293	99	99	40
КЖ3	C1	20	3,1	366	84	71	45
	C2	36	3,9	334	73	84	60
	C3	49	3,9	312	72	95	62
	C4	60	3,9	300	73	97	62
	C5	71	3,9	298	81	98	59
	P	71	3,9	288	74	99	63
КЖ4	C1	16	3,9	396	98	28	35
	C2	32	4,0	348	90	59	46
	C3	44	4,0	340	89	81	52
	C4	55	4,0	329	97	95	52
	C5	66	4,0	326	94	96	53
	P	66	4,0	305	95	98	54
КЖ5	C1	16	3,6	376	100	48	35
	C2	29	4,4	342	93	60	47
	C3	39	4,4	325	85	78	53
	C4	48	4,4	312	95	91	54
	C5	57	4,4	304	102	95	53
	P	57	4,4	306	96	98	52
КЖ6	C1	15	3,4	382	97	38	36
	C2	27	4,0	348	89	56	47
	C3	37	4,0	329	84	77	50
	C4	45	4,0	306	89	91	53
	C5	54	4,0	297	89	97	54
	P	54	4,0	292	93	98	52

Примечание: Цветом выделены показатели, рассчитанные как средние значения по нескольким пробам, отобраным с выгрузки автоклава.

C1–C5 – Номер секции автоклава;

P – Разгрузка автоклава;

t — Время пребывания материала в автоклаве (мин);

E — Окислительно-восстановительный потенциал раствора (относительно хлорсеребряного электрода) (мВ);

γ — Выход кека относительно массы исходного концентрата (%).

Таблица В.6 - Результаты химического анализа продуктов гидротермальной обработки концентрата ЖГОК

Шифр опыта	Точка отбора	Автоклавный кек										Автоклавный раствор								
		Cu	Zn	As	Fe	S	S _{SO4}	S ₀	S _S	Pb	Si	Cu	Zn	As	Fe	Fe ⁺²	Fe ⁺³	S	H ₂ SO ₄	Cl
		%										г/л								мг/л
КЖ1	C1	12,5	1,1	-	28,7	32,4	3,4	1,5	27,5	3,3	-	21,0	15,0	0,0	3,5	2,3	1,2	28	4	-
	C2	24,1	1,7	-	28,5	32,6	1,4	<0,5	31,2	3,4	-	13,0	11,0	0,1	21,0	18,8	2,2	40	21	-
	C3	25,6	1,4	-	26,6	32,1	1,1	<0,5	31,0	3,4	-	11,0	12,0	0,1	25,0	23,1	1,9	42	21	-
	C4	27,0	1,3	-	25,4	33,3	0,5	<0,5	32,8	3,3	-	7,9	13,0	0,1	30,0	28,8	1,2	44	20	-
	C5	26,5	1,2	-	25,5	33,0	0,5	<0,5	32,5	3,3	-	7,9	14,0	0,1	31,0	28,5	2,5	43	21	-
	P	27,8	1,1	0,08	25,2	33,3	0,7	<0,5	32,6	3,1	1,3	7,2	13,3	0,2	31,9	31,9	0,0	45	20	20
КЖ2	C1	32,4	3,1	-	19,2	34,3	0,7	<0,5	33,6	3,4	-	11,0	5,1	0,1	36,0	36,0	0,0	-	-	-
	C2	34,6	2,8	-	17,3	33,8	0,8	<0,5	33,0	3,5	-	1,9	5,4	0,1	36,0	36,0	0,0	34	15	-
	C3	32,6	2,4	-	18,2	34,9	0,6	<0,5	34,3	3,2	-	0,7	5,0	0,1	32,0	32,0	0,0	32	14	-
	C4	33,7	2,5	-	18,5	35,2	0,5	<0,5	34,7	2,9	-	0,8	5,1	0,1	33,0	33,0	0,0	33	13	-
	C5	33,9	2,5	-	18,5	35,1	0,5	<0,5	34,6	2,7	-	0,8	5,1	0,1	33,0	33,0	0,0	32	13	-
	P	34,6	2,7	0,07	17,4	34,5	0,8	<0,5	33,7	3,4	1,5	0,2	6,0	0,1	41,3	41,3	0,0	37	14	16
КЖ3	C1	28,0	2,6	-	23,0	32,7	0,8	<0,5	31,9	3,1	-	9,8	7,7	0,1	24,0	24,0	0,0	-	-	-
	C2	29,5	2,2	-	21,7	34,0	0,7	<0,5	33,3	3,5	-	5,9	7,7	0,1	31,0	31,0	0,0	35	15	-
	C3	31,7	2,1	-	20,6	35,0	0,9	<0,5	34,1	3,6	-	1,8	7,6	0,1	35,0	35,0	0,0	36	14	-
	C4	32,2	2,1	-	19,7	34,8	0,8	<0,5	34,0	3,6	-	1,0	8,7	0,1	38,0	38,0	0,0	37	13	-
	C5	32,3	2,0	-	19,9	35,3	0,7	<0,5	34,6	3,2	-	0,8	8,5	0,1	40,0	40,0	0,0	35	13	-
	P	33,4	2,0	-	18,6	34,3	1,0	<0,5	33,3	3,5	-	0,4	9,5	0,1	47,8	47,8	0,0	42	15	17
КЖ4	C1	23,4	2,6	-	24,5	32,6	1,4	<0,5	31,2	3,4	-	25,2	6,7	0,1	20,0	20,0	0,0	38	14	-
	C2	29,3	2,4	-	20,7	33,3	0,7	<0,5	32,6	3,6	-	14,4	7,9	0,1	34,0	34,0	0,0	41	16	-
	C3	35,4	2,2	-	18,3	33,1	0,8	<0,5	32,3	3,7	-	6,6	8,5	0,1	43,0	43,0	0,0	43	19	-
	C4	34,6	2,0	-	18,5	34,1	0,6	<0,5	33,5	3,4	-	1,7	8,8	0,1	45,0	45,0	0,0	43	23	-
	C5	35,5	2,0	-	18,4	34,2	0,7	<0,5	33,5	3,5	-	1,4	8,9	0,1	47,0	47,0	0,0	45	23	-
	P	34,2	2,0	0,05	17,4	33,6	0,9	<0,5	32,7	3,6	1,5	0,5	10,3	0,1	53,8	53,8	0,0	49	23	16
КЖ5	C1	27,7	2,6	-	22,6	32,9	1,6	<0,5	31,3	3,2	-	17,0	6,1	0,1	22,0	22,0	0,0	35	14	-
	C2	31,0	2,2	-	20,5	34,0	0,7	<0,5	33,3	3,4	-	14,0	6,0	0,1	28,0	28,0	0,0	39	18	-
	C3	36,5	2,2	-	17,5	33,2	0,8	<0,5	32,4	3,7	-	7,9	6,1	0,1	33,0	33,0	0,0	40	20	-
	C4	36,6	1,9	-	18,1	34,2	0,7	<0,5	33,5	3,3	-	3,1	6,9	0,1	39,0	39,0	0,0	41	24	-
	C5	35,9	1,8	-	18,4	34,7	0,6	<0,5	34,1	3,1	-	1,8	7,6	0,1	40,0	40,0	0,0	43	26	-
	P	38,6	2,0	0,04	16,6	33,3	0,7	<0,5	32,5	3,3	1,4	0,9	8,3	0,1	48,0	48,0	0,0	27	27	17
КЖ6	C1	26,7	2,6	-	23,6	32,7	1,6	<0,5	31,1	3,3	-	20,0	6,5	0,1	22,0	22,0	0,0	34	15	-
	C2	32,1	2,4	-	20,9	33,4	0,7	<0,5	32,7	3,6	-	15,0	7,0	0,1	31,0	31,0	0,0	19	18	-

C3	37,4	2,3	-	17,5	33,4	0,8	<0,5	32,6	3,8	-	8,0	7,2	0,1	38,0	38,0	0,0	38	18	-
C4	37,2	2,1	-	17,4	33,9	0,7	<0,5	33,2	3,6	-	3,0	7,7	0,1	43,0	43,0	0,0	22	25	-
C5	37,4	2,1	-	17,3	33,7	0,7	<0,5	33,0	3,6	-	0,9	7,8	0,1	43,0	43,0	0,0	42	24	-
P	38,3	2,0	0,04	16,8	33,5	0,8	<0,5	32,7	3,4	1,6	0,7	8,6	0,1	48,8	48,8	0,0	48	26	15

Примечание: Цветом выделены показатели, рассчитанные как средние значения по нескольким пробам, отобранным с выгрузки автоклав

Приложение Г

Таблица Г.1 - Гранулометрический состав готовой продукции

Продукт	Класс крупности частиц (мкм)	Содержание (% масс.)
Медно-сульфидный концентрат	-45	82
	45 – 71	17
	+71	1
Цинковый концентрат	-45	82
	45 – 71	15
	+71	3
Свинцовый концентрат	-45	98,3
	45 – 71	1,5
	+71	0,2
Цементат драгоценных металлов	-45	70
	45 – 71	22
	+71	8

Таблица Г.2 - Расчётный фазовый состав медно-сульфидного концентрата

Минералы	Содержание компонента (%)								Итого (%)
	Cu	S	Si	Fe	Pb	Zn	As	Прочее	
Халькопирит (CuFeS_2)	8,16	8,23		7,17					23,56
Дигенит ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$)	20,61	5,78							26,39
Сфалерит (ZnS)		0,43				0,89			1,32
Пирит (FeS_2)		17,03		14,83					31,85
Арсенопирит (FeAsS)		0,02		0,04			0,05		0,10
Основной сульфат железа ($\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$)		0,10		0,18				0,26	0,54
Гематит (Fe_2O_3)				1,80				0,77	2,58
Арсенат железа (FeAsO_4)				0,02			0,02	0,02	0,06
Англезит (PbSO_4)		0,12			0,76			0,23	1,11
Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)		0,43						1,87	2,30
Сера элементная		2,90							2,90
Нерудные материалы	0,01	0,30	1,23	1,62	0,00	0,00	0,00	4,13	7,28
Всего (%)	28,78	35,34	1,23	25,65	0,76	0,89	0,07	7,29	100

Таблица Г.3 - Расчётный фазовый состав цинкового концентрата

Минералы	Содержание компонента (%)										Итого (%)
	Cu	S	Si	Fe	Pb	Zn	As	CaO	CO ₂	Прочее	
Карбонат кальция (CaCO ₃)								1,51	1,18		2,69
Гипс (CaSO ₄ ·2H ₂ O)		4,89						8,55		12,82	26,26
Гематит (Fe ₂ O ₃)				0,09						0,04	0,13
Карбонат цинка (ZnCO ₃)						10,18			6,85	2,49	19,53
Гидроксид цинка (Zn(OH) ₂)						30,55				15,89	46,44
Прочее	0,37					0,00				4,58	4,95
Всего (%)	0,37	4,89	0,00	0,09	0,00	40,73	0,00	10,06	8,04	35,82	100

Таблица Г.4 - Расчётный фазовый состав свинцового концентрата

Минералы	Содержание компонента (%)								Итого (%)
	Cu	S	Si	Fe	Pb	Zn	As	Прочее	
Халькопирит (CuFeS ₂)	0,62	0,63		0,54					1,79
Дигенит (Cu _{1,8} S)	2,22	0,62							2,85
Сфалерит (ZnS)		0,04				0,09			0,13
Пирит (FeS ₂)		1,32		1,15					2,48
Англезит (PbSO ₄)		5,84			37,72			11,65	55,21
Арсенат железа (FeAsO ₄)				0,20			0,27	0,23	0,69
Гипс (CaSO ₄ ·2H ₂ O)		1,23						5,38	6,61
Нерудные материалы		4,76	10,06	0,20		0,02		12,38	30,24
Всего (%)	2,84	14,45	10,06	2,09	37,72	0,11	0,27	29,63	100,0

Таблица Г.5 – Расчётный фазовый состав цементата драгоценных металлов

Минералы	Содержание компонента (%)				Итого (%)
	Au	Ag	Cu	Zn	
Золото металлическое	0,10				0,10
Серебро металлическое		6,28			6,28
Медь металлическая			74,08		74,08
Цинк металлический				19,54	19,54
Всего (%)	0,10	6,28	74,08	19,54	100,0

Приложение Г

Г.1 Технологические реагенты

Кислород.

Потребление кислорода на предполагаемом предприятии составляет 91 322,5 тыс. $\text{нм}^3/\text{год}$, что соответствует расходу 13 046 $\text{нм}^3/\text{час}$. Для производства кислорода используется криогенная кислородная станция, обеспечивающая содержание кислорода в газе около 98 %. Кислород на предприятие транспортируется по трубопроводу под давлением не ниже 1,7 МПа, обеспечиваемым компрессорной станцией.

Природный известняк.

Известняк используется в процессе нейтрализации кислого раствора ГТО, а также на стадии осаждения карбоната цинка в гипсово-цинковый кек. Потребление известняка на предприятии предположительно составит около 190,5 тыс. т/год. Для предотвращения быстрого накопления примесей в растворах рекомендуется использовать кальциевый известняк с активностью не менее 80 % и содержанием магния не более 5 %.

Таблица Г.6 - Расчётный химический состав природного известняка

Материал	Содержание основных и ценных компонентов (%)							Активность известняка, %
	Ca	Mg	C(общ)	Zn	Cu	Fe(общ)	S(общ)	
CaCO ₃ (природный)	27,7	5,0	10,8	<0,01	<0,01	0,28	<0,01	86

Оксид кальция (известь негашёная кальциевая).

Технические требования к реагенту производители обычно соотносят с ГОСТ 9179. Рекомендуется применение кальциевой негашёной извести без добавок второго сорта (ГОСТ 9179), для которой содержание активных компонентов (CaO и MgO) должно быть не ниже 80 % масс. при концентрации MgO не более 5 % масс. и CO₂ не более 5 % масс.

В предлагаемой технологии негашёная известь используется для приготовления известкового молока, которое используется на операциях нейтрализации кеков АОВ и ГТО перед их флотацией. При выполнении балансовых расчётов принято использование негашёной извести с содержанием основного вещества 80 % масс, при этом все активные компоненты рассматривались как CaO. Потребление негашёной извести на предприятии предположительно составит около 35,8 тыс. т/год.

Флотационные реагенты.

Флотационные реагенты используются в операциях обогащения окисленного остатка АОВ, в операции выделения свинцового концентрата из кека ГТО, а также в операции выделения цинкового концентрата из гипсово-цинкового кека.

Расход флотационных реагентов значительно ниже расхода основных реагентов и не превышает 50 т/год.

Флокулянты.

Флокулянты используются в операциях обезвоживания материалов (сгущение пульп АОВ, ГТО, нейтрализации и др.). Расход флокулянтов не превышает 60 т/год. Проектируемая технология предполагает использованием следующих флокулянтов в операциях сгущения: Superfloc N-100, Superfloc N-300LMW, Praestol 2500. Расходы флокулянтов представлены в таблице Г.7.

Вода технологическая.

Свежая вода используется в основном технологическом процессе для восполнения потерь при охлаждении автоклавных пульп самоиспарением, а также для восполнения её потерь с отходами переработки: хвостами обогащения кека АОВ и сбросными хвостами нейтрализации.

Для ограничения скорости коррозии автоклавного оборудования качество используемой свежей воды должно контролироваться по содержанию хлорид-ионов – допустимо не более 20 мг/л. На площадке имеется возможность использовать технологическую воду различной степени подготовки. Все типы доступной технологической воды характеризуются высоким содержанием хлоридов (150 – 160 мг/л). Для снижения содержания хлоридов предполагается использование установки обратного осмоса, рассчитанной на всю потребность в свежей воде.

Общий годовой расход технологических реагентов на гидрометаллургическое производство представлен в таблице Г.7.

Таблица Г.7 - Расход реагентов при гидрометаллургической переработке медных концентратов

Реагент	Формула	ГОСТ	Концентрация (%)	Расход реагентов	
				Годовой	Удельный ⁴
Основные технологические реагенты					
Кислород	O ₂	—	98	91323 тыс. нм ³ /год	231 нм ³ /т сырья
Известняк	CaCO ₃	—	80 (акт.)	190522,9 т/год	482,3 кг/т сырья
Известь негашёная (1 сорт)	CaO	9179-77	80 (акт.)	35823,2 т/год	90,7 кг/т сырья
Вода технологическая	—	—	—	857 тыс. м ³ /год	2,2 м ³ /т сырья
Флотационные реагенты					
Жидкое стекло	Na ₂ O(SiO ₂) _n	13078-81	25 – 32	20,9 т/год	0,053 кг/т сырья
Желатин (Т-11)	—	11293-89	84	52,4 т/год	0,133 кг/т сырья
Тиомочевина	CH ₄ N ₂ S	6344-73	99	26,2 т/год	0,066 кг/т сырья

Реагент	Формула	ГОСТ	Концентрация (%)	Расход реагентов	
				Годовой	Удельный ⁴
Галловое масло (1 сорт)	—	14845-79	94	30,0 т/год	0,076 кг/т сырья
Едкий натр	NaOH	55064	94	5,4 т/год	0,014 кг/т сырья
Бутилксантогенат калия (1 сорт)	C ₅ H ₉ OS ₂ K	7927-75	90	41,6 т/год	0,105 кг/т сырья
Оксаль (Т-92)	—	ТУ ¹	92	14,5 т/год	0,037 кг/т сырья
БТФ (марка А)	C ₈ H ₁₈ S ₂ O ₂ PNa	ТУ ²	60	11,7 т/год	0,030 кг/т сырья
МИБК (4-метил-2-пентанол)	C ₆ H ₁₄ O	ТУ ³	97	5,4 т/год	0,014 кг/т сырья
Флокулянты					
Superfloc N-100	—	Имп.	99	33,4 т/год	0,084 кг/т сырья
Superfloc N-300LMW	—	Имп.	99	67,1 т/год	0,170 кг/т сырья
Praestol 2500	—	Имп.	99	4,8 т/год	0,012 кг/т сырья

Примечание:

¹ - флотореагент «Оксаль» (Т-92) - ТУ 2452-029-05766801-94

² - ТУ 6-00-04691277-201-97 на флотореагент БТФ (водный раствор натриевой соли дибутилдитиофосфорной кислоты).

³ - ТУ 602-891-78

⁴ - для определения удельного расхода реагентов использовалось суммарное количество сырья, поступающего в переработку (БОФ, КОШ и ЖГОК)

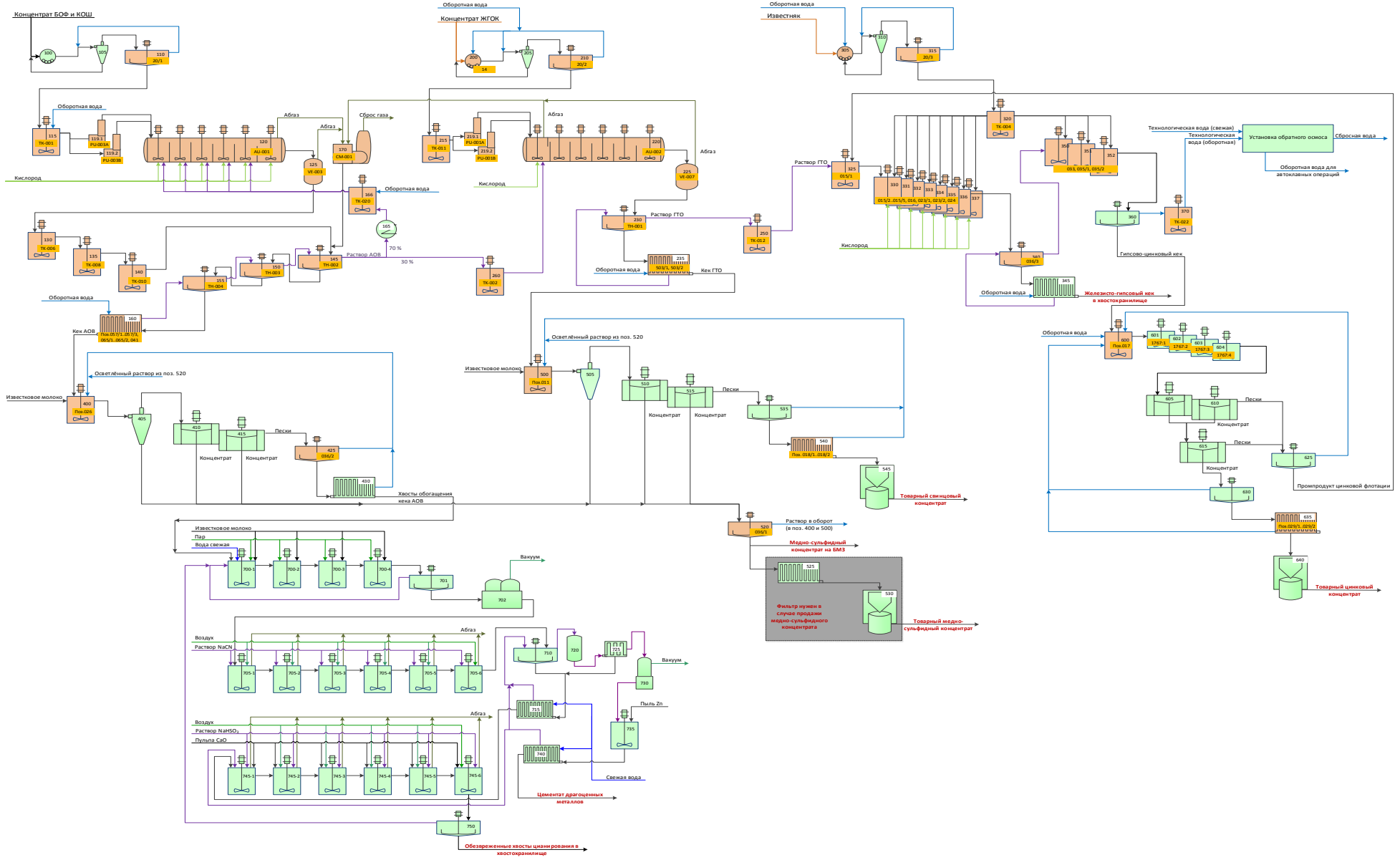


Рисунок Г.1 - Общая схема цепей аппаратов переработки медных концентратов

Приложение Г

Г.2 Экономическая оценка

В настоящем разделе представлены результаты сопоставительных технико-экономических расчётов для переработки концентратов БОФ, ЖГОК и КОШ по действующей на БМЗ технологии (вариант I, базовый) и по разработанной схеме гидрометаллургической обработки (вариант II, проектный). Технология гидрометаллургической обработки в расчете проанализирована в варианте питания только сульфидными концентратами БОФ и ЖГОК с добавлением КОШ. При выполнении расчетов для всех вариантов была принята одинаковая загрузка пирометаллургических мощностей БМЗ (по общей массе, поступающей на плавку). Поэтому из-за сокращения массы шихты в ходе гидрометаллургической обработки предусмотрено поступление на плавку дополнительных объемов качественных сульфидных концентратов месторождения Актогай.

Для расчёта показателей эффективности была составлена имитационная финансово-экономическая модель, на основании которой рассчитывались основные показатели сравнения вариантов с ограничением горизонта расчёта сроком в 10 лет.

Г.2.1 Товарная продукция

Расчёт стоимости товарной продукции гидрометаллургического производства произведён при последовательном исчислении объёмов переработки сырья за 10 лет. В качестве товарной продукции выступают свинцовый и цинковый концентраты, а также обогащенный медный концентрат и золотосеребряный цементат.

В расчётах были использованы следующие цены:

- аффинированное золото 38,6 USD/г и серебро 0,58 USD/г;
- цена одной тонны цинкового концентрата (USD/т) рассчитывалась по формуле:

$$CK_{Zn} = \begin{cases} = \frac{(C_{Zn} - 8\%)}{100\%} \cdot Ц_{Zn} - СП_{Zn}, \text{ если } C_{Zn} \cdot OC_{Zn} < 8\% \\ = \frac{C_{Zn}}{100\%} \cdot \frac{OC_{Zn}}{100\%} \cdot Ц_{Zn} - СП_{Zn}, \text{ если } C_{Zn} \cdot OC_{Zn} > 8\% \end{cases} \quad (58)$$

где в формулах:

C_{Zn} – содержание цинка в концентрате (%);

$Ц_{Zn}$ – рыночная цена цинка (USD/т), принята равной 2800 USD/т;

OC_{Zn} – оплачиваемое содержание цинка (%), по данным Заказчика 85 %;

$СП_{Zn}$ – цена переработки цинкового концентрата (USD/т), принята равной 50 USD/т.

• цена одной тонны свинцового концентрата (USD/т) рассчитывалась по формуле:

$$C_{K_{Pb}} = \frac{C_{Pb}}{100\%} \cdot \frac{OC_{Pb}}{100\%} \cdot C_{Pb} \quad (59)$$

где в формулах:

C_{Pb} – содержание свинца в концентрате (%);

C_{Pb} – рыночная цена свинца (USD/т), принята равной 2300 USD/т;

OC_{Pb} – оплачиваемое содержание свинца (%), по данным Заказчика 40 %.

Г.2.2 Капитальные вложения

Капитальные вложения для всех вариантов оценены в текущих ценах 2017 года. Укрупненный расчёт стоимости технологического оборудования выполнен по данным каталогов производителей.

Для существующего оборудования цинкового завода стоимость восстановления и запуска были приняты в размере 10 % от стоимости аналогичного емкостного оборудования и в размере 15 % для фильтров и вспомогательного оборудования.

Стоимость необходимой модернизации автоклавов была оценена в 203 тыс. USD/автоклав, а необходимый ремонт и замена обвязки, а также КИПиА автоклавов принят равным 7130,9 тыс. USD на три автоклава в соответствии с дефектной ведомостью оборудования ЦЗ.

Дополнительно, согласно дефектной ведомости оборудования ЦЗ была принята сумма 558,7 тыс. USD необходимая для восстановления цеха вентиляции ЦЗ.

Расходы на монтажные работы, а также стоимость неучтённого оборудования были приняты равными 10 % от стоимости основного оборудования, транспортно-заготовительные расходы – в размере 13 % от суммарной стоимости оборудования. Стоимость ремонта зданий и сооружений принята равной 100 тыс. USD на каждый передел. Лимитированные затраты учтены в размере 10 % от всех капитальных расходов по производству.

Капитальные вложения приведены в таблице Г.8 **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

Таблица Г.8 – Капитальные вложения

Название передела	Капитальные затраты, тыс. USD
1. АОВ	32 100
1.1 Передел АОВ	12 941
1.2 Кислородная станция	18 600
1.3 Восстановление цеха вентиляции	559
2. ГТО	9 382
3. Нейтрализация	7 171
4. Выделение цинкового концентрата	2 935
5. Флотация кека АОВ	1 197
6. Флотация кека ГТО	2 171
7. Цианирование окисленного остатка АОВ	8 025
Итого по вариантам:	
Вариант Плавильный (базовый)	0
Варианты Автоклавный (с цианированием)	62 980

Таким образом, на модернизацию автоклавного завода необходимо 55,0 млн. USD. Капитальные затраты на передел цианирования составят 8,0 млн. USD, из которых 4,4 млн. USD приходится на строительство нового здания. Суммарные капитальные затраты на автоклавный передел с цианированием составят 63,0 млн. USD.

Г.2.3 Эксплуатационные затраты

Средняя заработная плата персонала ИТР была принята равной 750 USD/мес. и рабочих 450 USD/мес. Коэффициент списочного состава от численности работников определен в размере 2 ед. для рабочих и ИТР, и 1,0 ед. для управленческого персонала.

Общая численность составляет 329 человек, из которых 44 – ИТР и 252 – рабочих и 33 – управление и специалисты.

Суммарный фонд оплаты труда (ФОТ) с обязательными отчислениями (социальный налог, социальное страхование и пенсионный взнос) составляет 2 256 432 USD/год.

Калькуляция затрат на реагенты и электроэнергию приведена в таблице **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Расход реагентов по вариантам был приведен ранее (в таблице Г.7**Ошибка! Источник ссылки не найден.**).

Таблица Г.9 – Расходы на реагенты и электроэнергию

Реагенты	Расходы (USD/год)
Известняк (CaCO ₃ с активностью 80 %)	1 011 823
Известь (CaO с активностью 80 %) (2 сорт)	690 765
Цианид натрия (технический, 88 %)	1 707 129
Цинковый порошок	14 207
Жидкое стекло	5 739
Желатин (Т-11)	211 507
Тиомочевина	59 222
Талловое масло (1 сорт)	16 959
Едкий натр (раствор)	3 223
Калий бутилксантогенат (1 сорт)	98 862
Оксаль (Т-92)	4 773
БТФ (марка А)	3 658
МИБК (4-метил-2-пентанол)	1 714
Superfloc N-100	73 331
Superfloc 300LMW	215 969
Praestol 2500	15 344
Свежая вода	21 673
Транспортно-заготовительные расходы (13 %)	539 029
ИТОГО реагенты	4 685 409
Электроэнергия	4 047 205
ВСЕГО	8 732 615

Калькуляция общих затрат на гидрометаллургическую переработку приведена в таблице Г.10 **Ошибка! Источник ссылки не найден..**

Таблица Г.10 – Статьи расходов на гидрометаллургическую переработку (USD/год)

Статья расходов	Единицы	Расходы (USD/год)
Заработная плата (ФОТ) + отчисления СФ и ПФ	USD/год	2 256 432
Спецодежда и СИЗ	USD/год	58 295
Цеховые расходы (35 % от ФОТ)	USD/год	789 751
Реагенты, материалы и энергетические затраты	USD/год	8 743 369
Текущий ремонт (оборудования и зданий)	USD/год	2 861 359
Итого по ГМ комплексу:	USD/год	14 709 206
Общехозяйственные расходы (2 % от итога)	USD/год	294 184
Налог на землю и аренда земли	USD/год	2 873
Налог на имущество	USD/год	1 119 848
Складирование отходов	USD/год	42 510
Охранные услуги	USD/год	700 000
Амортизационные отчисления	USD/год	5 621 519
ВСЕГО	USD/год	22 490 140
Себестоимость переработки концентрата*	USD/т	57,39

Г.2.4 Технико-экономические показатели

По заданным условиям расчёта экономических показателей предприятие будет получать прибыль за счёт реализации «новой» продукции – цинкового и свинцового концентратов, в то время как операционные затраты будут полностью покрываться за счёт оплаты толлинга за переработку низкосортных концентратов с получением богатого медьсодержащего концентрата с низким содержанием цинка и свинца, а также золотосеребряного цементата. Результаты расчётов экономических показателей представлены в таблицах **Ошибка! Источник ссылки не найден. - Ошибка! Источник ссылки не найден..**

Выручка от реализации цинкового концентрата составит 15 541 тыс. USD и от реализации свинцового концентрата – 6 384 тыс. USD. Цена толлинга концентратов полностью покрывает операционные расходы. Себестоимость переработки сырья – 22 490 тыс. USD, что составляет 57,4 USD/т. Налог на прибыль составит 4 385 тыс.USD.

Чистый дисконтированный доход 67 888 тыс. USD, а внутренняя норма доходности (IRR) составит 35 %.

Таким образом, по заданным условиям расчёта, проект можно охарактеризовать как прибыльный со сроком окупаемости инвестиций 4,5 года. При этом первый год отводится на реконструкцию предприятия, а от момента запуска производства до его окупаемости проходит 3,0 и 3,5 года соответственно.

Таблица Г.11 – Расчёт экономических показателей проекта

Расчет	Статья	Ед. изм.	Итого	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
А	Поступление денежных средств	тыс. \$	444 153	0	44 415	44 415	44 415	44 415	44 415	44 415	44 415	44 415	44 415	44 415
	Реализация цинкового концентрата	тыс. \$	155 407	0	15 541	15 541	15 541	15 541	15 541	15 541	15 541	15 541	15 541	15 541
	Реализация свинцового концентрата	тыс. \$	63 845	0	6 384	6 384	6 384	6 384	6 384	6 384	6 384	6 384	6 384	6 384
	Доход от толлинга	тыс. \$	224 901	0	22 490	22 490	22 490	22 490	22 490	22 490	22 490	22 490	22 490	22 490
Б	Инвестиции	тыс. \$	62 980	62 980	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Модернизация цинкового завода	тыс. \$	62 980	62 980										
В	Операционные затраты	тыс. \$	224 901	0	22 490	22 490	22 490	22 490	22 490	22 490	22 490	22 490	22 490	22 490
Г	Амортизация	тыс. \$	56 215	0	5 622	5 622	5 622	5 622	5 622	5 622	5 622	5 622	5 622	5 622
	Реагенты, материалы и энергетические затраты	тыс. \$	87 434	0	8 743	8 743	8 743	8 743	8 743	8 743	8 743	8 743	8 743	8 743
	Заработная плата + отчисления	тыс. \$	22 564	0	2 256	2 256	2 256	2 256	2 256	2 256	2 256	2 256	2 256	2 256
	Спецодежда и СИЗ	тыс. \$	583	0	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58
	Затраты на ремонты	тыс. \$	28 614	0	2 861	2 861	2 861	2 861	2 861	2 861	2 861	2 861	2 861	2 861
	Складирование отходов	тыс. \$	425	0	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
	Охранные услуги	тыс. \$	7 000	0	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700
	Налог на имущество и землю	тыс. \$	11 227	0	1 123	1 123	1 123	1 123	1 123	1 123	1 123	1 123	1 123	1 123
	Прочие расходы	тыс. \$	10 839	0	1 084	1 084	1 084	1 084	1 084	1 084	1 084	1 084	1 084	1 084
Д=(А-В)*20%	Налог на прибыль	тыс. \$	43 850	0	4 385	4 385	4 385	4 385	4 385	4 385	4 385	4 385	4 385	4 385
ДП=А-Б-В-Д+Г	Денежный поток	тыс. \$	168 637	-62 980	23 162	23 162	23 162	23 162	23 162	23 162	23 162	23 162	23 162	23 162
ДДП1=В*К	Дисконтированный денежный поток	тыс. \$	67 888	-62 980	20 680	18 464	16 486	14 720	13 143	11 734	10 477	9 355	8 352	7 457
	Кумулятивный денежный поток	тыс. \$	67 888	-62 980	-42 300	-23 836	-7 350	7 370	20 512	32 247	42 724	52 079	60 431	67 888
NPV	Чистый дисконтированный доход (NPV)	тыс. \$	67 888											
IRR	Внутренняя норма доходности (IRR)	%	35											
	Срок окупаемости дисконтированный	год	4,5	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
К	Дисконтный множитель			1,00	0,89	0,80	0,71	0,64	0,57	0,51	0,45	0,40	0,36	0,32

Приложение Г

Г.3 Изменение экономических показателей ТОО «Казахмыс Смэлтинг»

Сопоставление базового и проектного вариантов показало снижение себестоимости катодной меди в варианте II по сравнению с базовым вариантом составляет 56,3 USD/т, что при объеме выпуска катодной меди 367 749 т/год (по варианту II) соответствует сокращению затрат на 20 689 тыс. USD/год.

За счет улучшения состава шихты на БМЗ происходит снижение объема образующегося концентрата конвертерного шлака (ККШ) на 3584 т, переработка которого производится на ЖМЗ. Что влечёт за собой также улучшение состава шихты на ЖМЗ.

Таким образом, при реализации проекта модернизации цинкового завода в рамках компании ТОО «Казахмыс Смэлтинг» прирост выручки компании будет складываться из сокращения затрат на производство катодной меди (20 689 тыс. USD/год) и денежного потока, генерируемого гидromеталлургическим заводом (22 635 тыс. USD/год) за вычетом дополнительных расходов на гидromеталлургический цикл производства (18 692 тыс. USD/год), всего 24 632 тыс. USD/год.

Таблица Г.12 – Сопоставление показателей по вариантам переработки

Наименование показателя	ед. изм.	Вариант Ошибка! Источник ссылки не найден.	Вариант Ошиб ка! Источник ссылки не найден.
1. Годовой объём переработки концентратов	тыс. т/год	1 204,4	1359,2
- увеличение переработки БМЗ	тыс. т/год	0,0	154,8 (+12,9 %)
2. Производительность гидрометаллургического передела	тыс. т/год	0	391,9
- БОФ	тыс. т/год	0	201,0
- КОШ	тыс. т/год	0	9,4
- ЖГОК	тыс. т/год	0	181,4
3. Сырьё, поступающее на плавку	тыс. т/год	1 204,4	1200,2
- Медь	%	19,53	22,60
- Сера	%	30,6	31,4
- Цинк	%	2,54	1,92
- Свинец	%	1,89	1,25
- Золото	г/т	4,48	4,47
- Серебро	г/т	189,0	187,7
4. Годовое производство товарной продукции			
- медь катодная	тыс. т/год	218,4	254,1
- прирост относительно базового варианта	тыс. т/год	0	35,7 (+16,3 %)
- извлечение меди (от исходного сырья)	%	92,9	93,7
- золото	кг/год	5 011	5 115
- прирост относительно базового варианта	кг/год	0	104
- извлечение золота (от исходного сырья)	%	92,9	93,2
- серебро	т/год	208,0	213,0
- прирост относительно базового варианта	т/год	0	4,9
- извлечение серебра (от исходного сырья)	%	91,4	91,6
5. Дополнительные расходы на толлинг (на гидрометаллургическое производство):	тыс. USD	0	22 490
6. Дополнительная продукция			
- Цинковый концентрат	тыс. т/год	0	13,8
- Свинцовый концентрат	тыс. т/год	0	18,5

Г.3.1 Устойчивость технико-экономических показателей

На основании полученной технико-экономической модели было рассчитано влияние различных факторов на экономические показатели проекта – чистый дисконтированный доход (NPV) и срок окупаемости. Представленные в данном разделе расчеты были выполнены для варианта **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, в случае работы ЦЗ в составе ТОО «Казахмыс Смэлтинг» по договору толлинга.

Так как основными продуктами, обеспечивающими окупаемость гидрOMETаллургического производства, являются свинцовый и цинковый концентраты, то экономические показатели будут зависеть от рыночных цен на эти металлы, а также от их содержания в поступающих на переработку концентратах.

Влияние цены цинка и свинца на экономические показатели приведено на рисунках **Ошибка! Источник ссылки не найден.** и **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

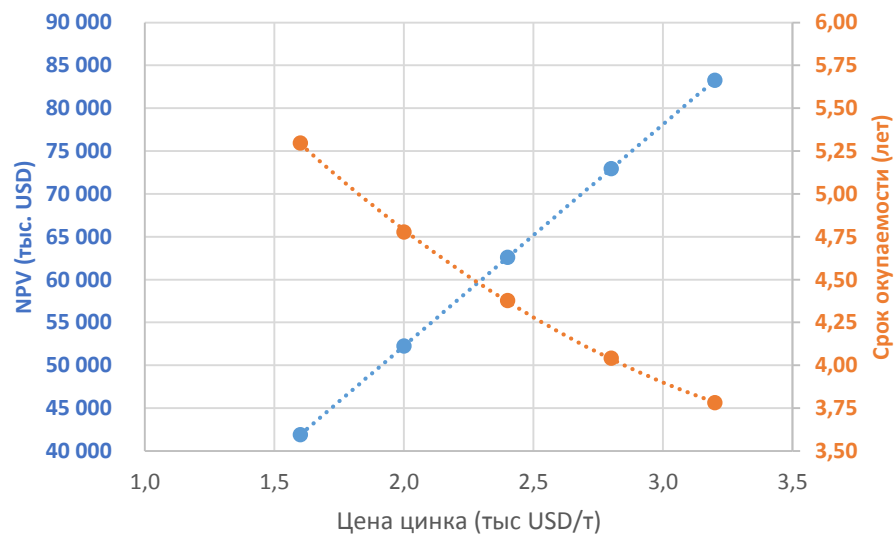


Рисунок Г.2 - Влияние цены цинка на чистый дисконтированный доход (NPV) и срок окупаемости

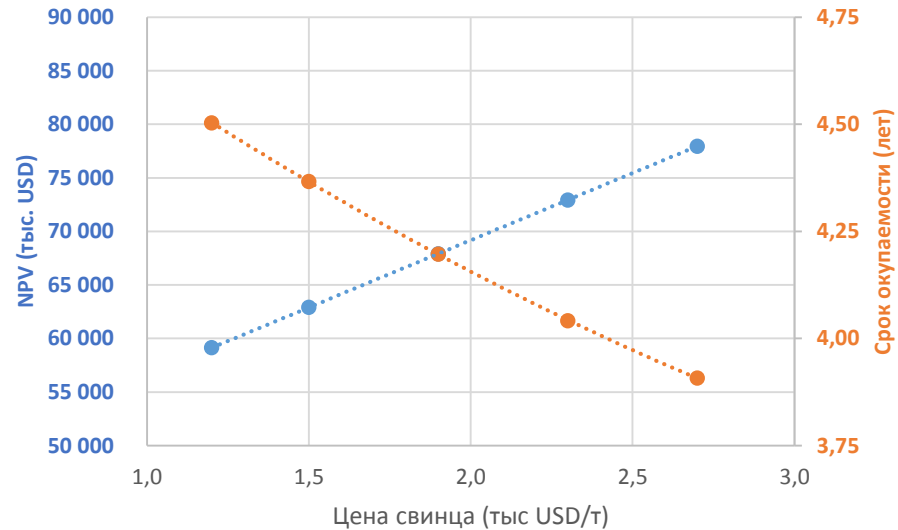


Рисунок Г.3 - Влияние цены свинца на чистый дисконтированный доход (NPV) и срок окупаемости

Базовый расчёт был выполнен для цены на цинк 2,8 тыс. USD/т и свинца 2,3 тыс. USD/т. Видно, что влияние цены свинца на NPV и срок окупаемости ниже, это связано с тем, что выручка от продажи свинцового концентрата в 2,4 раза меньше, чем выручка от продажи цинкового концентрата.

Содержание свинца в концентрате БОФ не сказывается на экономических показателях, так как выделение свинцового концентрата проводится только из концентрата, поступающего на ГТО. Влияние содержания свинца в концентрате ЖГОК, поступающего на ГТО, представлено на рисунке **Ошибка! Источник ссылки не найден..**

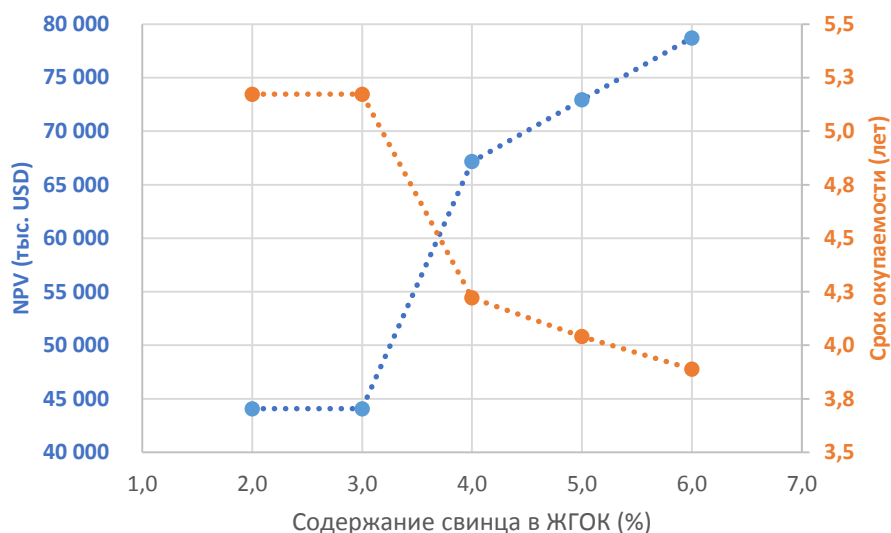


Рисунок Г.4 – Влияние содержания свинца в концентрате ЖГОК на чистый дисконтированный доход (NPV) и срок окупаемости

При изменении содержания свинца в концентрате ЖГОК происходит не только изменение общего количества выделяемого свинцового концентрата, но и изменение его качества. Так при снижении содержания свинца в концентрате ЖГОК до 3 % можно ожидать снижение качества свинцового концентрата до неликвидного уровня, такой концентрат можно либо вообще не выделять, либо реализовывать по цене его вывоза. Именно с этим связан непропорциональный скачок показателей при снижении содержания свинца с 4 до 3 %. При таких условиях предприятие окупается только за счёт продажи цинкового концентрата. Срок окупаемости составляет 5,2 года, а NPV – 44 076 тыс.USD.

Влияние содержания цинка в концентратах ЖГОК и БОФ представлено на рисунках **Ошибка! Источник ссылки не найден.** и **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

Содержание цинка в концентрате БОФ больше сказывается на экономических показателях. Это связано с тем, что извлечение цинка в раствор в процессе АОВ составляет около 90 %. В то же время, в процессе ГТО цинк выщелачивается не так полно, извлечение остаётся на уровне 50 – 60 %.

Из рисунка **Ошибка! Источник ссылки не найден.** видно, что увеличение содержания цинка в подаваемом на автоклавное окислительное выщелачивание концентрате с 1,2 до 4 % существенно влияет на показатели проекта: NPV увеличивается с 74 до 120 млн. USD, а срок окупаемости снижается с 4,0 до 3,1 года.

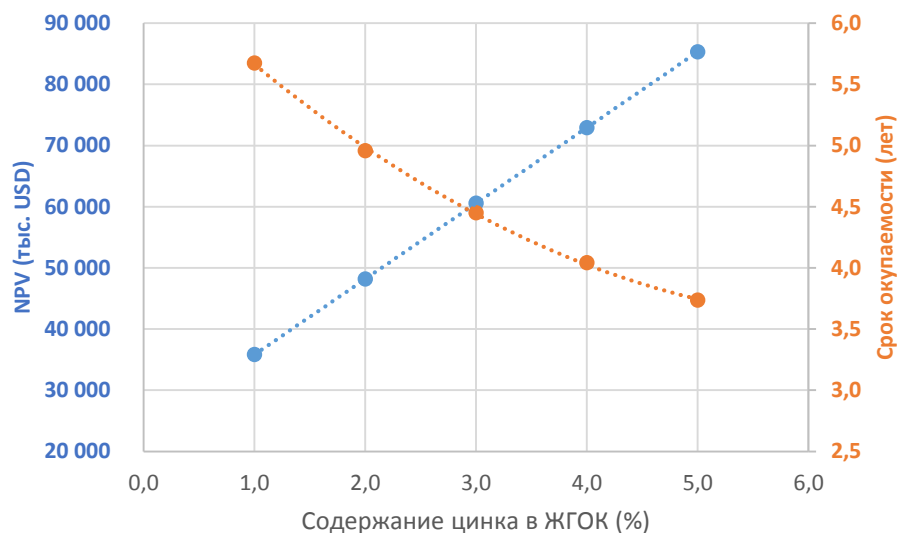


Рисунок Г.5 – Влияние содержания цинка в концентрате ЖГОК на чистый дисконтированный доход (NPV) и срок окупаемости

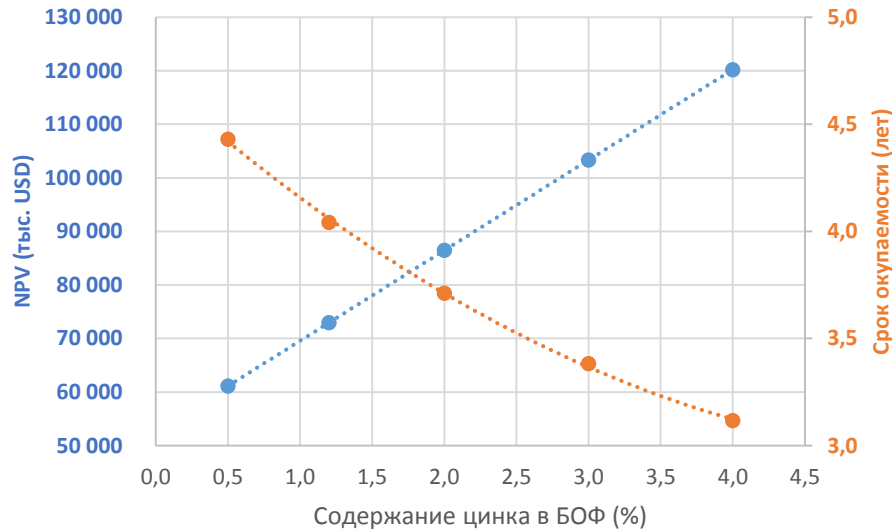


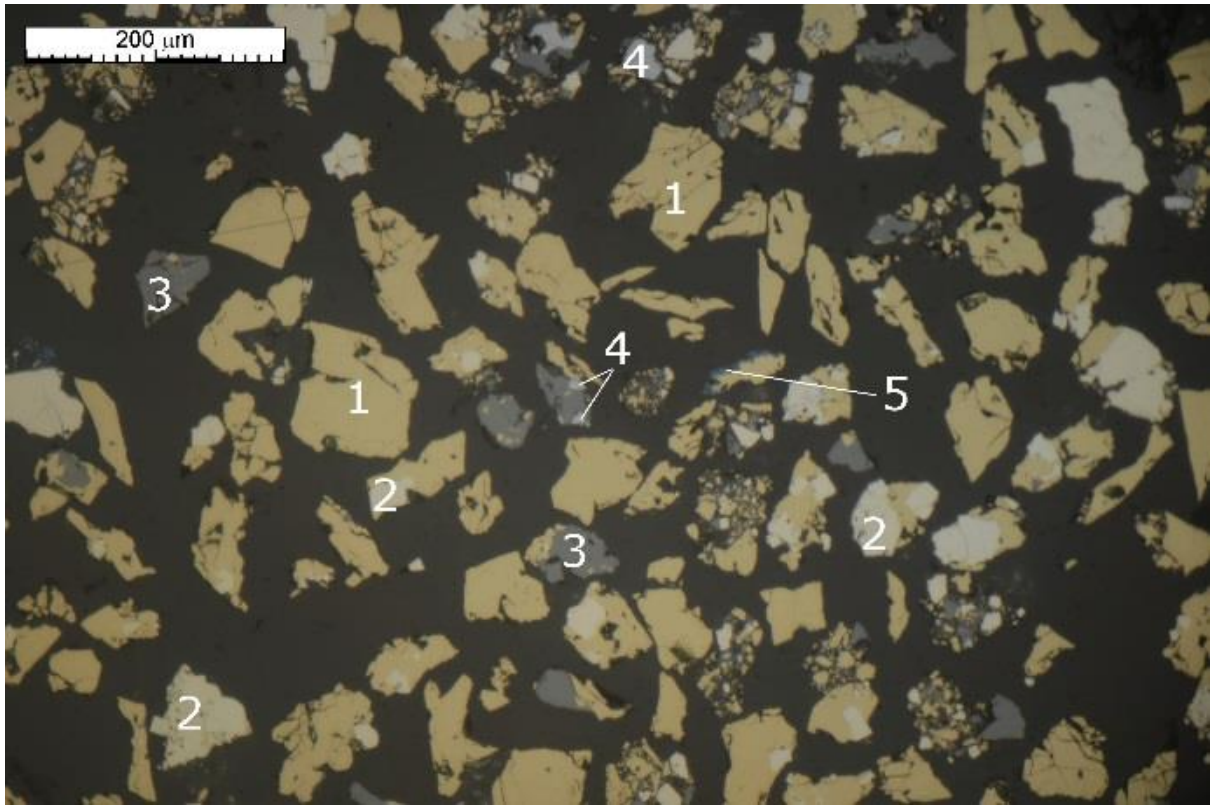
Рисунок Г.6 – Влияние содержания цинка в концентрате БОФ на чистый дисконтированный доход (NPV) и срок окупаемости

Чистый дисконтированный доход (NPV) от участка извлечения драгметаллов из хвостов обогащения кека АОВ составляет 11,7 млн. USD. Внутренняя норма доходности (IRR) составила 42 %. Таким образом, строительство узла цианирования позволяет рассчитывать на достаточно хорошие экономические показатели и окупается за 3,9 года. В то же время данный участок не является обязательным в технологическом плане и может быть построен независимо, от основного гидрометаллургического производства.

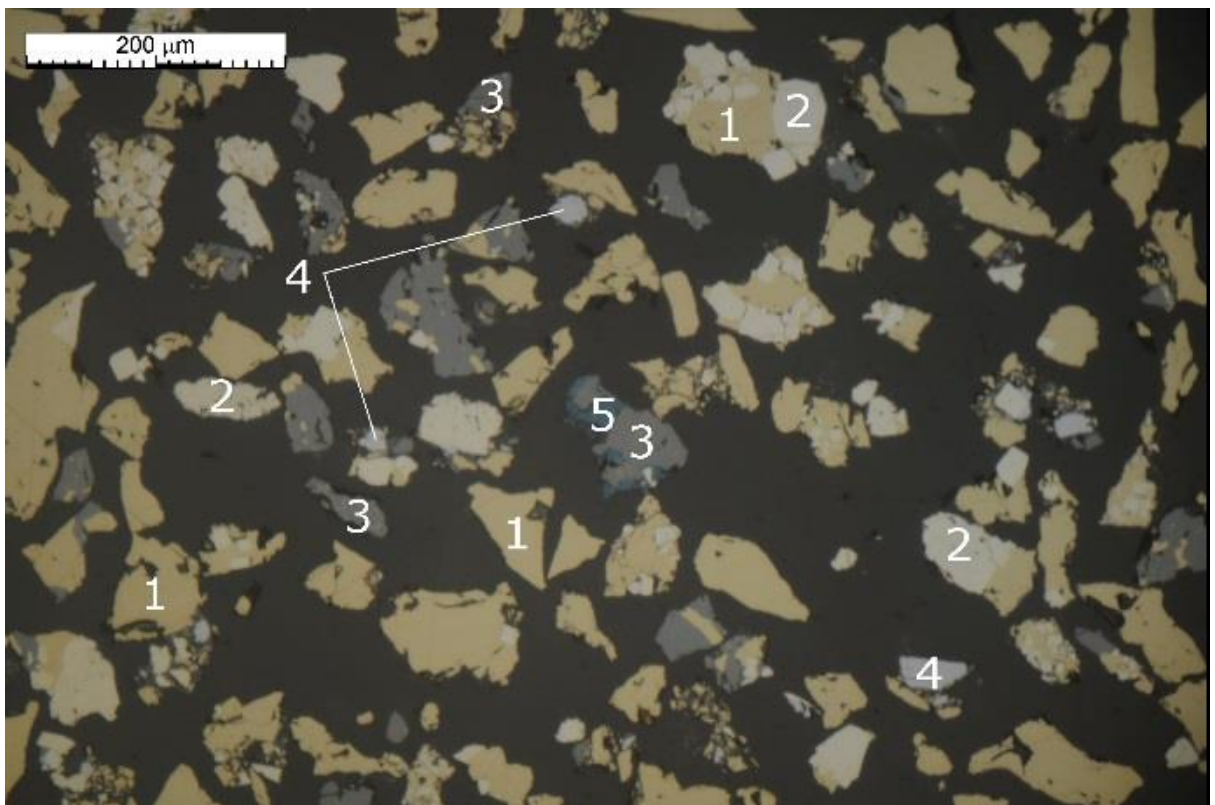
Анализ устойчивости экономических показателей к колебаниям цен на цинк и свинец показывает, что гидрометаллургическое производство сохраняет положительную эффективность при двукратном снижении цен на данные металлы. Таким образом, разработанная технология характеризуется достаточно высокой экономической эффективностью и обеспечивает снижение себестоимости производства меди для ТОО «Казахмыс Смэлтинг».

Анализ влияния состава концентратов показывает, что наибольший эффект на срок окупаемости и чистый дисконтированный доход (NPV) оказывает содержание цинка в концентрате, поступающем на АОВ. С учетом этого может оказаться целесообразной замена всего или части концентрата БОФ на другие концентраты компании с более высоким содержанием цинка (> 4 %), которые имеются в производственном плане БМЗ.

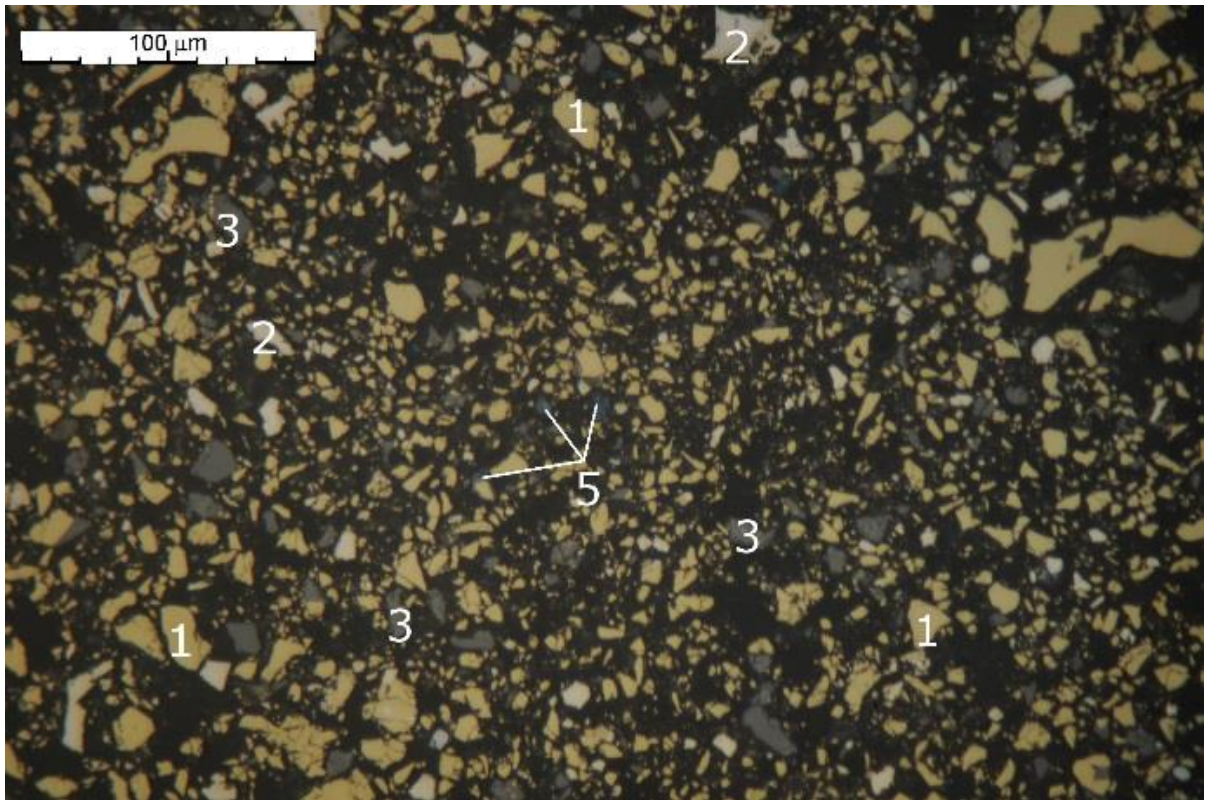
Приложение Д
Фотоматериал по фазовому анализу исходных концентратов



а) Проба концентрата ЖГОК, класс крупности -71+45 мкм

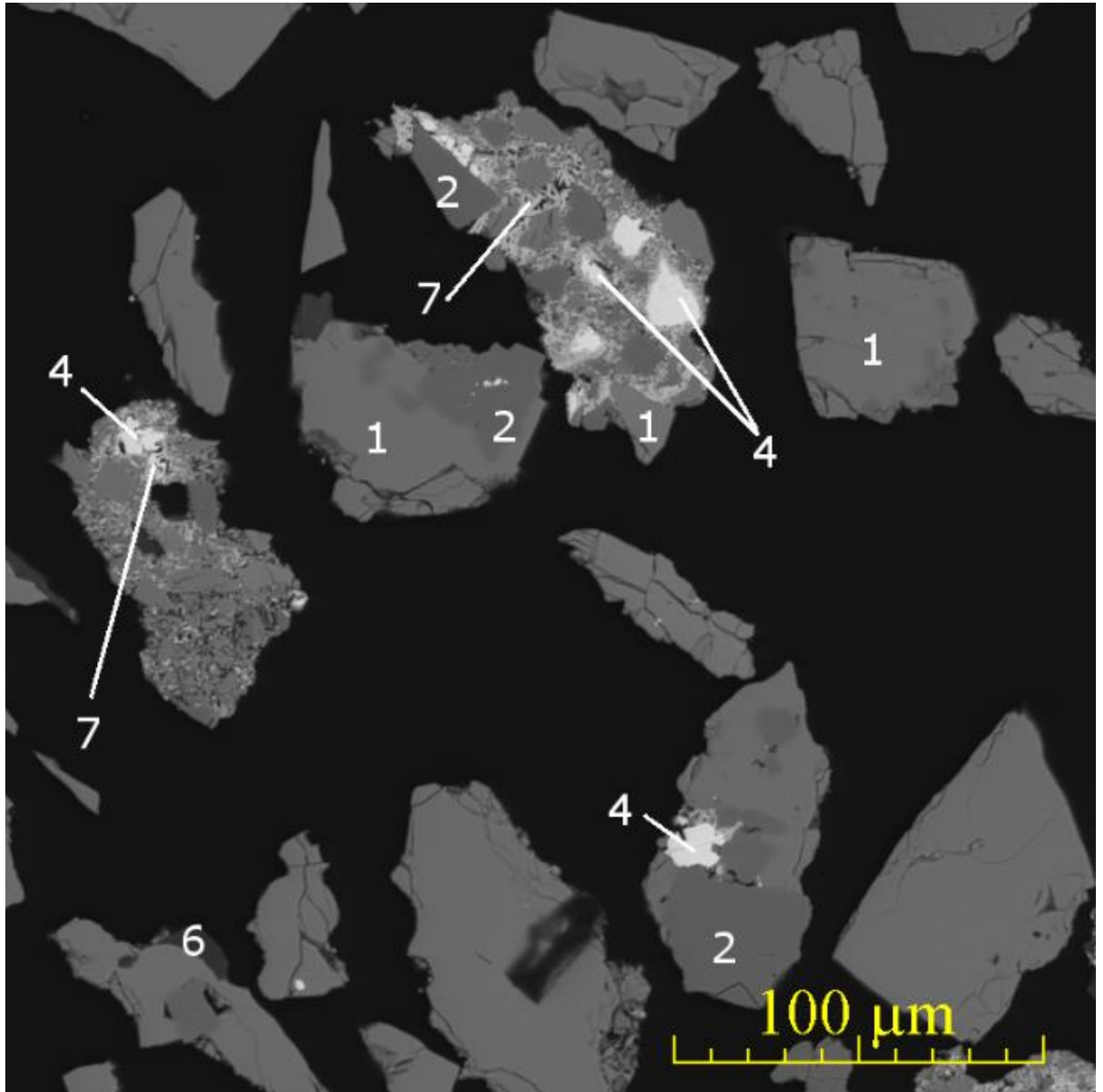


б) Проба концентрата ЖГОК, класс крупности -71+45 мкм

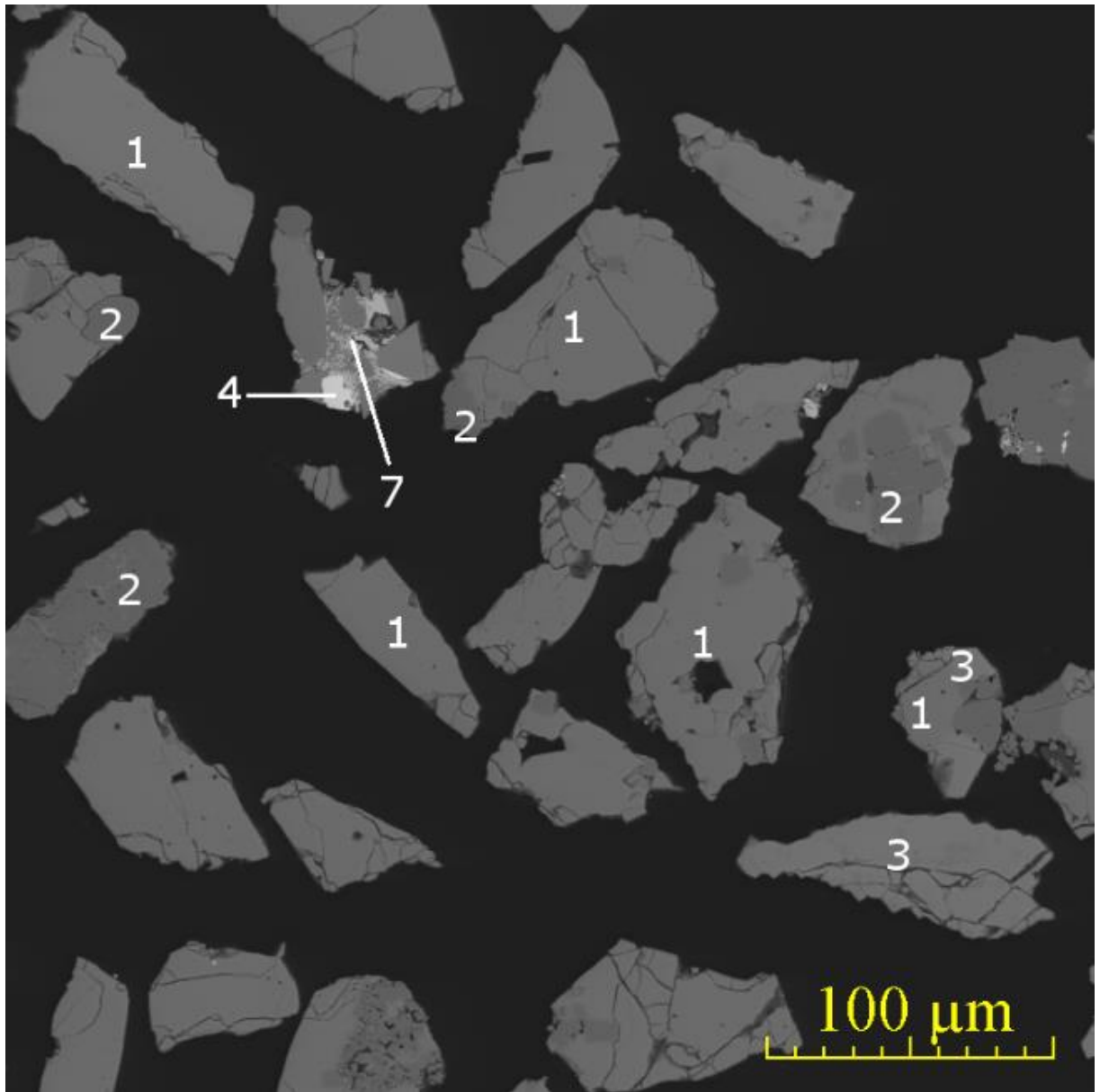


в) Класс крупности -45 мкм

Рисунок 575 — Общий вид концентрата ЖГОК. Обозначения: 1 – халькопирит, 2 – пирит, 3 – сфалерит, 4 – галенит, 5 – халькозин-дигенит. Изображение получено в отраженном свете, без анализатора

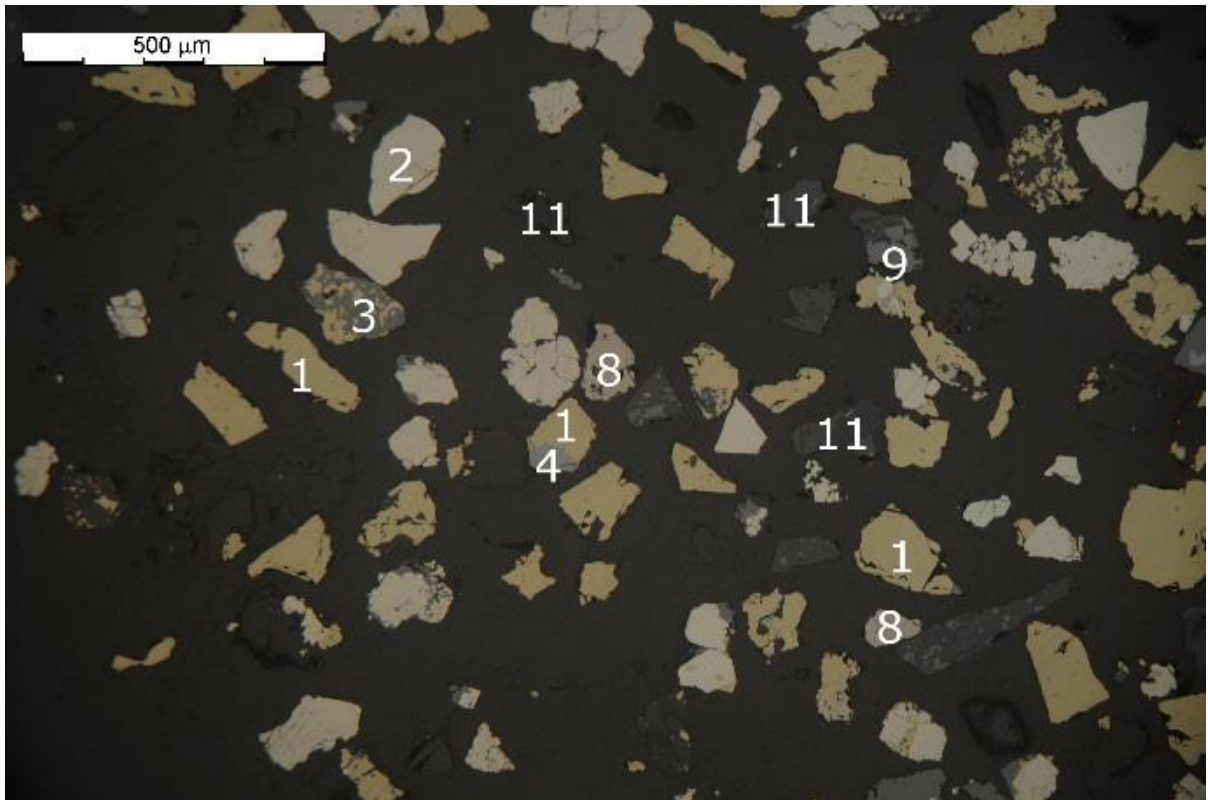


a)

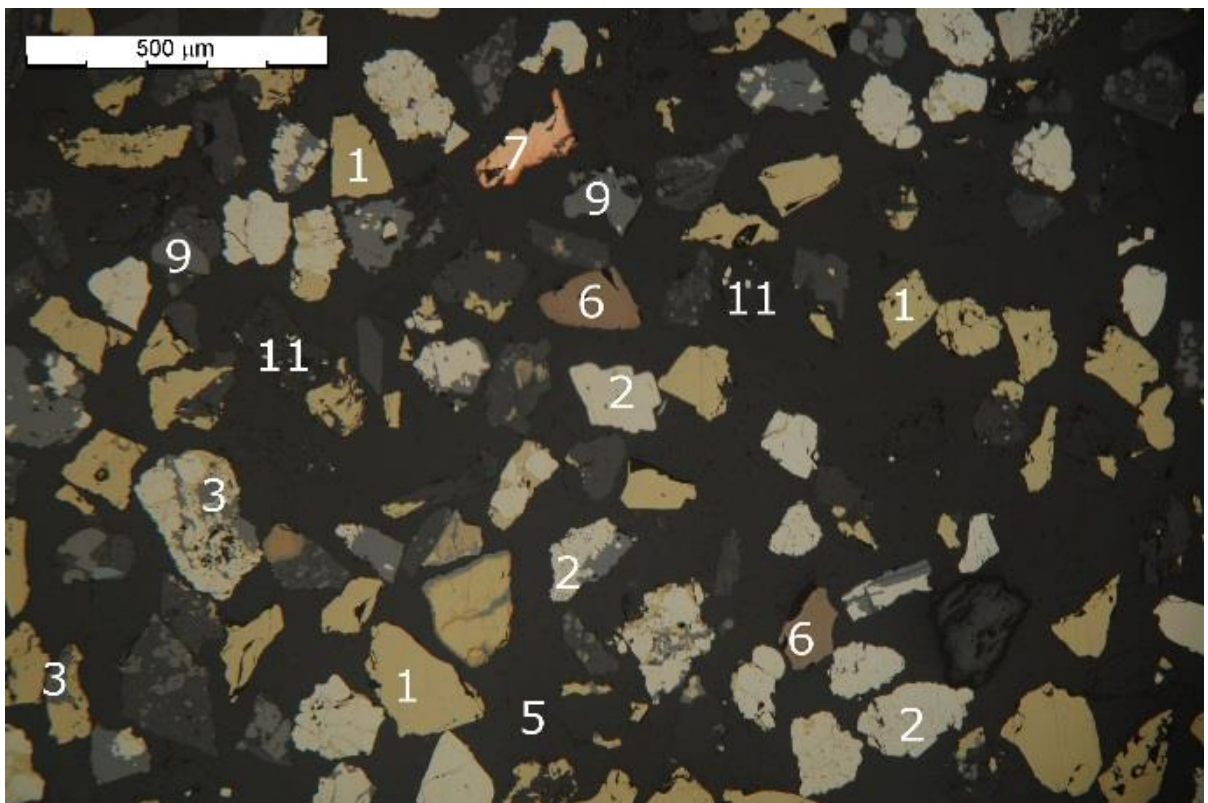


б)

Рисунок 16 — Общий вид концентрата ЖГОК. Обозначения: 1 – халькопирит, 2 – пирит, 3 – сфалерит, 4 – галенит, 7 – англезит. Изображение получено в режиме отраженных электронов



a)



б)

Рисунок 17 — Общий вид класса +71 мкм концентрата БОФ. Обозначения: 1 – халькопирит, 2 – пирит, 3 – сфалерит, 4 – галенит, 5 – халькозин-дигенит, 6 – борнит-идаит, 7 – медь металлическая, 8 – пирротин, 9 – оксидная фаза железа, 11 – нерудная составляющая.

Изображение получено в отраженном свете, без анализатора.

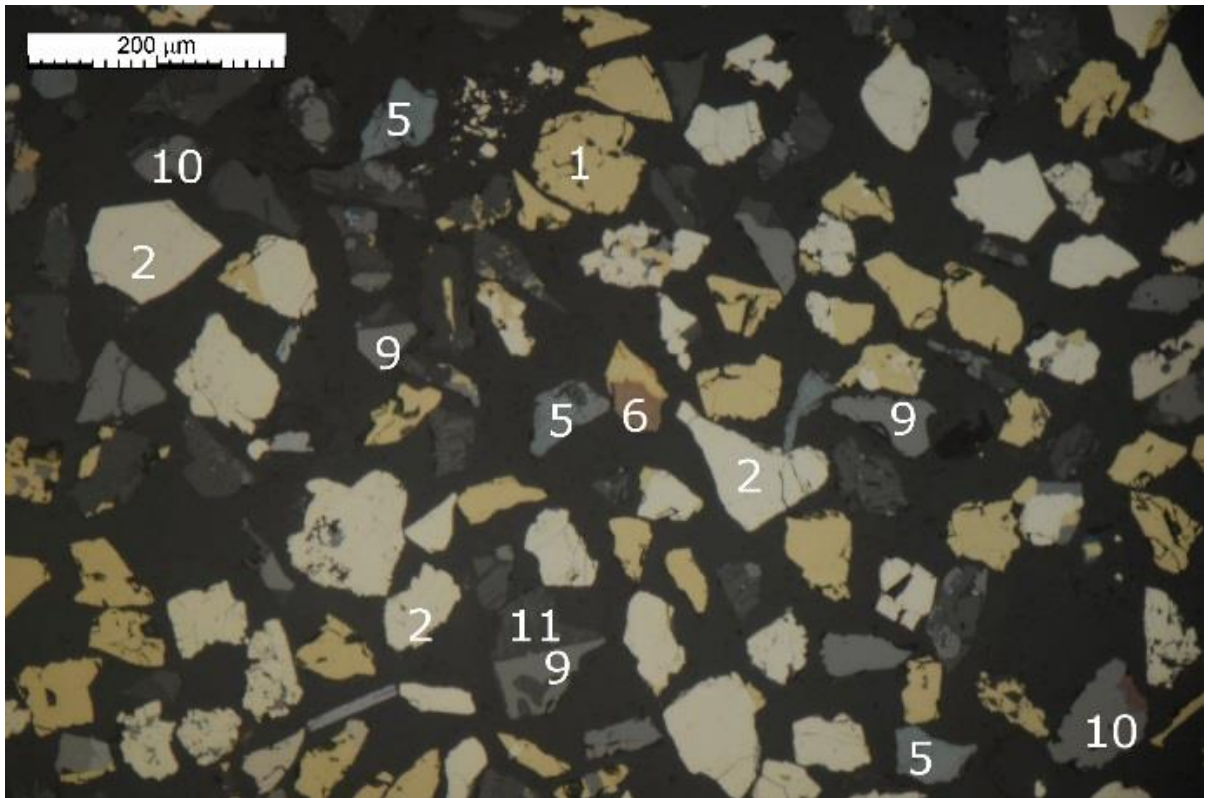


Рисунок 18 — Общий вид класса -75+45 мкм концентрат БОФ. Обозначения: 1 – халькопирит, 2 – пирит, 5 – халькозин-дигенит, 6 – борнит-идаит, 9 – оксидная фаза железа, 10 – FeSiO_3 , 11 – нерудная составляющая.

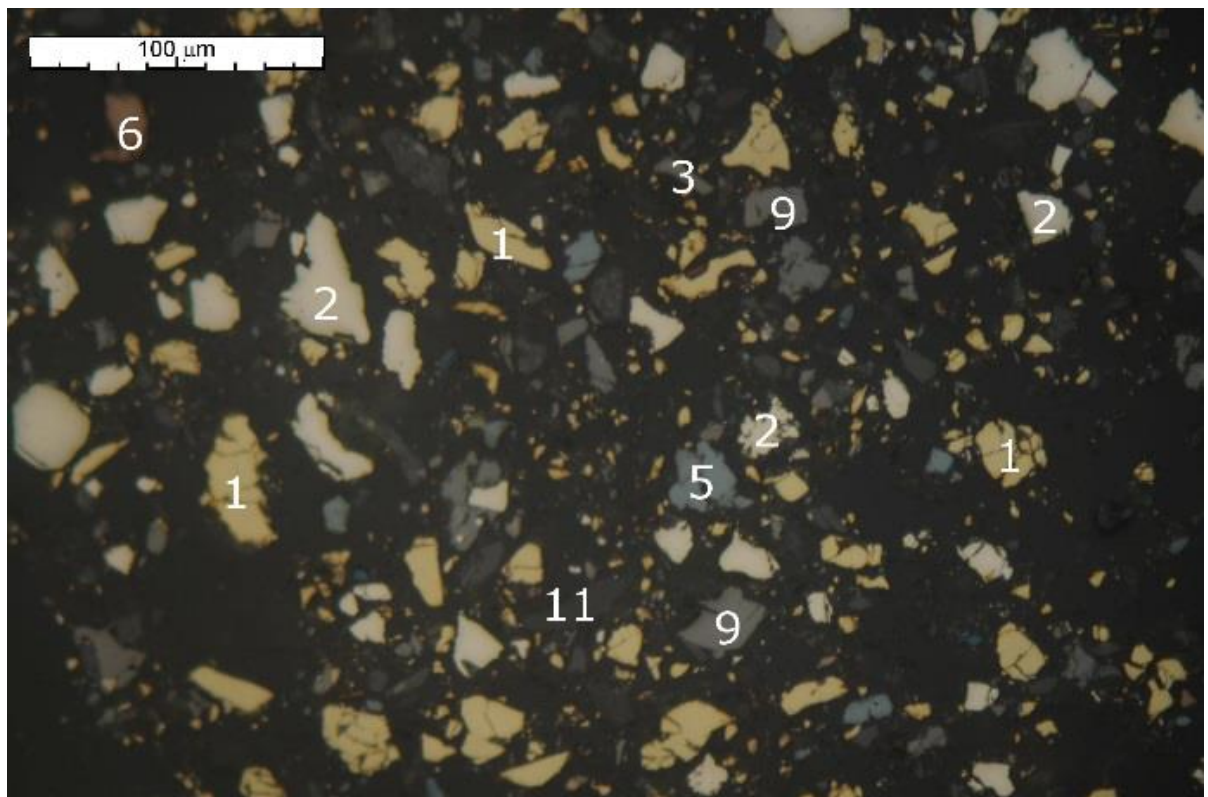


Рисунок 18 — Общий вид класса -45 мкм концентрата БОФ. Обозначения: 1 – халькопирит, 2 – пирит, 3 – сфалерит, 5 – халькозин-дигенит, 6 – борнит-идаит, 9 – оксидная фаза железа, 11 – нерудная составляющая. Изображение получено в отраженном свете, без анализатора