

ООО «ИНСТИТУТ ГИПРОНИКЕЛЬ»

*На правах рукописи*

**САВИНОВА Юлия Александровна**



**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ  
РУДНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ  
С ПРИМЕНЕНИЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА В ПЕЧАХ  
КИПЯЩЕГО СЛОЯ**

Специальность: 05.16.02 – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание учёной степени**

**кандидата технических наук**

**НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ**

**доктор технических наук, профессор**

**Цемехман Лев Шлемович**

**Санкт-Петербург – 2018**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ РУДНОЙ БАЗЫ И МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ	
СУЛЬФИДНЫХ РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ .....	9
1.1 Медные, медно-никелевые и полиметаллические сульфидные концентраты .....	9
1.2 Методы переработки сульфидных концентратов .....	14
1.3 Мировая практика применения обжига сульфидных концентратов в печах кипящего слоя .....	17
1.4 Основы обжига сульфидных материалов в печах КС .....	23
1.5 Исследование вещественного состава продуктов окислительного обжига сульфидных концентратов .....	32
ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	42
2.1 Описание лабораторной установки и методики постановки экспериментов для исследования процесса обжига рудного сульфидного сырья в кипящем слое .....	42
2.2 Описание укрупненно-лабораторной установки и методики постановки экспериментов для исследования процесса обжига в кипящем слое .....	45
2.3 Растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) .....	48
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА	
МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО КОНЦЕНТРАТА .....	58
3.1 Вещественный состав исходного медно-никелевого концентрата .....	58
3.2 Результаты лабораторных испытаний. Вещественный состав огарков .....	63
3.3 Результаты лабораторных испытаний. Вещественный состав пыли .....	69
3.4 Результаты укрупненно-лабораторных испытаний. Вещественный состав огарков .....	70
3.5 Результаты укрупненно-лабораторных испытаний. Вещественный состав пыли .....	73

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА СУЛЬФИДНОГО МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА .....	79
4.1 Вещественный состав исходного сульфидного медного концентрата .....	79
4.2 Вещественный состав огарков от обжига медного концентрата.....	85
4.3 Вещественный состав пыли от обжига медного концентрата.....	88
4.4 Исследование процесса выщелачивания продуктов обжига медного концентрата.....	90
ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА СУЛЬФИДНОГО ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРАТА.....	101
5.1 Вещественный состав исходного полиметаллического концентрата .....	102
5.2 Вещественный состав огарков от обжига полиметаллического концентрата.....	104
5.3 Вещественный состав пыли от обжига полиметаллического концентрата.....	111
5.4 Вещественный состав кеков от выщелачивания огарков .....	112
ГЛАВА 6 ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОБЖИГА.....	120
6.1 Результаты исследования вещественного состава продуктов обжига рудных сульфидных концентратов. ....	120
6.2 Результаты исследования продуктов окислительного обжига концентратов УРФ.....	125
6.3 Результаты исследования продуктов частичного окислительного обжига.....	127
6.4 Результаты термодинамического моделирования процесса обжига сульфидного полиметаллического концентрата в кипящем слое. ....	133
6.5 К вопросу о возможном химизме окисления сульфидов в условиях обжига в кипящем слое.....	137
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	142
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	146

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Выбор оптимального метода переработки сырья зависит от многих факторов (экономического, экологического и производственного характера), в том числе – от состава конкретного сырья. Так, при переработке сульфидных концентратов цветных металлов наибольшее распространение на данный момент получили пирометаллургические автогенные процессы. Вместе с тем, на ряде предприятий (заводы Thompson и Sudbery, Канада) применяется технология обжига сырья в печах кипящего слоя (КС) перед подачей материала на электроплавку. Кроме того, обжиг рудного сульфидного сырья находит широкое применения в рамках технологических схем, предполагающих последующую гидрометаллургическую переработку огарка. Так, около 90% мирового производства первичного цинка реализуется по схеме «обжиг концентрата в печах кипящего слоя – серноокислотное выщелачивание огарка».

Кроме того, на ряде предприятий, перерабатывающих рудное сульфидное сырье, рассматриваются варианты реконструкции существующих технологических схем, предусматривающие внедрение предварительного обжига материала в печах КС.

На АО «Кольская ГМК» сульфидный медно-никелевый концентрат по существующей технологической схеме подвергается брикетированию, далее брикеты направляются на рудно-термическую плавку с последующим конвертированием полученного штейна. В качестве альтернативы действующей технологии возможен вариант реконструкции плавильного цеха, предусматривающий переход на обжиг шихты в печах КС.

Кроме того, применение предварительного окислительного обжига в КС возможно и в рамках технологических схем, предусматривающих гидрометаллургическую переработку сырья.

Так, медные концентраты Удоканского месторождения возможно в целях увеличения эффективности гидрометаллургической переработки направлять на предварительный обжиг в печи КС. Увеличение эффективности в данном случае

планируется достигнуть за счет перевода нерастворимых составляющих в растворимые формы. По заданию ООО «Байкальская Горная Компания» в Институте Гипроникель были проведены исследования, направленные на оценку возможности и экономической целесообразности применения указанной технологической схемы переработки сырья.

Кроме того, в настоящее время Корпорация «Казахмыс» осуществляет добычу и переработку сульфидной полиметаллической руды Артемьевского месторождения. По существующей на данный момент технологии, указанная руда разделяется сорта и далее отдельно перерабатывается гидрометаллургическими методами. Описанная технологическая схема переработки рудного материала экономически малоэффективна. Рассматривается возможность перехода на коллективную переработку сырья (без деления руды на сорта) с получением черного полиметаллического концентрата. В качестве одного из возможных вариантов дальнейшей переработки черного концентрата предполагается направлять его на предварительный обжиг в печах КС с последующим сернокислотным выщелачиванием огарка.

Таким образом, исследования в области окислительного обжига сульфидных концентратов в печах КС в настоящее время видятся актуальными и востребованными в производстве.

**Цель работы:** исследование вещественного состава продуктов обжига рудных медных, медно-никелевых и полиметаллических сульфидных концентратов в печах КС. Исследование зависимости состава и строения твердых продуктов обжига от условий реализации процесса.

#### **Научная новизна.**

1. В результате исследования вещественного состава огарков рудных сульфидных концентратов, полученных в широком диапазоне параметров обжига, установлено, что:

- вне зависимости от конкретных условий реализации процесса все продукты обжига представлены одними и теми же группами составляющих;

- в исследованном диапазоне условий вещественный состав огарков определяется, главным образом, температурой обжига.

2. Термодинамический анализ процесса обжига сульфидного полиметаллического концентрата показал, что полное удаление из огарков шпинелей за счет их сульфатизации не достигается вследствие преимущественного расходования  $SO_3$  на взаимодействие с оксидными составляющими.

3. На основе полученных экспериментальных данных, проведенного термодинамического анализа высказаны соображения о том, что процессы, протекающие в ходе окислительного обжига сульфидных концентратов в печах КС, протекают в условиях, приближающихся к равновесным.

### **Практическая значимость работы.**

Полученные данные легли в основу проведенных технико-экономических расчетов возможных технологических схем переработки исследованных рудных концентратов.

Полученные в настоящей работе данные могут быть использованы для выбора оптимальной технологии переработки концентратов сульфидных руд других месторождений.

Данные о составе и строении продуктов обжига и зависимости их вещественного состава от условий проведения обжига могут быть использованы в качестве справочного материала при разработке технологических схем переработки сульфидных материалов, включающих в себя передел обжига в печах КС.

### **Методы исследований.**

Экспериментальные исследования процесса обжига сульфидных концентратов реализованы на лабораторных и укрупненно-лабораторных установках ООО «Института Гипроникель». Исследования состава и строения материалов проводились методами химического анализа, рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального

микроанализа (РЭМ и РСМА). Термодинамический анализ процесса обжига выполнен с использованием комплекса программ и баз данных FactSage

### **Основные защищаемые положения.**

1. В исследованном диапазоне условий вещественный состав огарков окислительного обжига в печах КС сульфидных рудных концентратов определяется, главным образом, температурой обжига.

2. Показатели гидрометаллургической переработки продуктов обжига рудных сульфидных концентратов, в первую очередь, определяются их вещественным составом.

**Обоснованность и достоверность** научных положений и выводов подтверждается проведением обжига концентратов на установках, моделирующих работу промышленных печей, использованием современных приборов и методов, соответствием полученных результатов законам физической химии и теории металлургических процессов.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на заседаниях НТС ПАО «ГМК Норильский никель», НТС КГМК, научных семинарах Лаборатории Пирометаллургии ООО «Институт Гипроникель».

**Публикации.** Основные результаты диссертации приведены в 5 научных работах, опубликованных в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения, списка литературы из 106 наименований. Общий объём диссертации составляет 155 страниц машинописного текста, содержит 25 таблиц и 44 рисунка.

**Личный вклад автора** состоит в определении целей и задач исследования; критическом анализе имеющихся литературных источников по вопросам исследования процесса обжига сульфидных концентратов и данных по вещественному составу продуктов обжига; проведении исследований образцов продуктов обжига и кеков от их последующей гидрометаллургической

переработки методами растровой микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РЭМ и РСМА); подготовке публикаций по теме диссертации.

Автор выражает искреннюю благодарность за помощь на различных этапах выполнения диссертационной работы д.т.н. Ерцевой Л. Н., а также к.т.н. Старых Р.В. и к.т.н. Попову В.А. за всестороннюю поддержку и участие в обсуждении результатов работы.

## ГЛАВА 1 АНАЛИЗ РУДНОЙ БАЗЫ И МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

### 1.1 Медные, медно-никелевые и полиметаллические сульфидные концентраты.

#### 1.1.1 Медные сульфидные концентраты

В настоящее время крупнейшие сульфидные месторождения меди сосредоточены в Северной и Южной Америке – на их долю приходится не менее половины разведанных запасов сырья. В частности, доля Чили составляет порядка 30%отн. от суммарных мировых запасов, Перу –11,7%отн., Мексики –7,0%отн. и США – 6,5%. Крупными запасами также обладают такие страны как, %отн.: Индонезия – 5,7%, Польша – 4,8%, Китай – 5,6%, Австралия – 4,4% и Казахстан – 3,3%. В свою очередь, на долю России приходится около 3,7%отн. подтвержденных мировых запасов<sup>1</sup>. в таблице 1.1 [1].

Таблица 1.1 – Страны, обладающие крупнейшими запасами сульфидных медных руд

Страна	Запасы	
	Млн. т. Cu	Процентное отношение от общемировых запасов
США	35	6,5
Австралия	24	4,4
Канада	8	1,5
Чили	160	29,6
Китай	30	5,6
Индонезия	31	5,7
Казахстан	18	3,3
Мексика	38	7,0
Перу	63	11,7
Польша	26	4,8
Замбия	19	3,5
Прочие страны	68	12,6
Всего:	540	100,0

<sup>1</sup> Приводимые данные не учитывают запасы меди, представленные в медно-никелевом сульфидном сырье, в частности - рудные районы Норильска и Печенги.

В большинстве промышленных месторождений медь представлена в составе сульфидных соединений. Так, около 90%отн. мировых запасов и добычи меди приходится на 4 минерала: халькопирит, борнит, халькозин и кубанит [2]. Всего в природе известно свыше 200 медьсодержащих минералов, из которых только 15 имеют промышленное значение (см. таблицу 1.2) [1-2].

Таблица 1.2 – Минералы меди, имеющие промышленное значение [2]

Минерал	Химическая формула	Содержание меди в минерале, %масс.
халькопирит	$\text{CuFeS}_2$	34,5
борнит	$\text{Cu}_5\text{FeS}_2$	52-63
халькозин	$\text{Cu}_2\text{S}$	79,8
кубанит	$\text{CuFe}_2\text{S}_3$	22-24
блеклые руды	$3\text{Cu}_2\text{S}(\text{Sb,As})_2\text{S}_3$	22-53
энаргит	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	48,3
ковеллин	$\text{CuS}$	66,5
малахит	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57,4
азурит	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	55,3
хризоколла	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32,8-40,3
брошантит	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	56,2
атакамит	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	59,5
куприт	$\text{Cu}_2\text{O}$	88,8
тенорит	$\text{CuO}$	79,9
самородная медь	$\text{Cu}$	88-100

### 1.1.2 Медно-никелевые сульфидные концентраты

Наиболее значимые промышленные медно-никелевые месторождения располагаются на территории России (рудные районы Норильска, Печенги, Воронежа, месторождения Дальнего Востока), Канады (месторождения Садбери, Войсис Бэй, Томпсон, Рэглен), Китая (район Тинчуан) и Австралии (Маунт Китс, Камбалда, Персевиранс) и США (рудный комплекс Дулут, Стиллоутер). Кроме того, существенные запасы сосредоточены в Африканских странах (Инсизва, Бушвельд) и Финляндии (Микола-Нивола, Портимо, Харьявалта). Ориентировочные запасы руды (включая извлеченные на данный момент) и ориентировочное содержание в сырье меди и никеля крупнейших мировых месторождений приведены в таблице 1.3 [2-3].

Таблица 1.3 – Оценка запасов и состав сырья крупнейших мировых месторождений медно-никелевых руд [3]

Месторождение (рудный район)	Запасы руды, млн. т	Содержание в сырье, %масс.	
		Ni	Cu
<b>Канада</b>			
Садбери	1648,0	1,20	1,08
Томпсон	150,3	2,32	0,16
Войсис Бэй	136,7	1,59	0,85
Рэглен	24,7	2,72	0,7
Лак дес Ил	94,1	0,05	0,06
<b>Россия</b>			
Норильск	1309,3	1,77	3,57
Печенга	339,0	1,18	0,63
<b>США</b>			
Дулут	4000,0	0,2	0,6
Стиллуотер	32,3	0,05	0,02
<b>Австралия</b>			
Маунт Китс	478,0	0,6	0,01
Камбалда	67,0	2,90	0,21
Персевиранс (Эгню)	52,0	1,90	0,1
<b>Китай</b>			
Тинчуан	515	1,06	0,75

Как уже отмечалось в разделе 1.1.1, около 90%отн. мировых запасов и добычи меди приходится на сульфидное сырье [2]. В свою очередь, доля никеля, представленного в сульфидных рудах, составляет, по разным оценкам, от 20%отн. до 37%отн. от его общемировых запасов [3,4]. Наиболее распространённым в природе сульфидным минералом никеля является пентландит [2], второй по распространённости в природе сульфидной формой является изоморфная примесь никеля в пирротине [4-5]. Всего в природе известно более 40 минералов никеля, большинство из которых представляют собой сульфидные, арсеносульфидные и арсенидные соединения (остальные преимущественно принадлежат к группе водных силикатов) [2,5]. Отметим, что помимо «собственных» минералов, никель также представлен в форме изоморфных примесей в составе порядка 100 минералов [2]. Основные имеющие промышленное значение никельсодержащие минералы представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Минералы никеля, имеющие промышленное значение [2]

Минерал	Химическая формула	Содержание Ni в минерале, % масс.
Пентландит	$(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$	22-42
Пирротин	$\text{Fe}_{1-x}\text{S}$	0,4-0,7
Миллерит	$\text{NiS}$	61-64
Шмальтин – хлоантит	$(\text{Co,Ni})\text{As}_2$	1-21
Гарниерит	$(\text{Ni,Mg})_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16-35
Ревдинскит	$(\text{Ni,Mg})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	16-35
Никелевый керолит	$(\text{Mg,Ni})_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10-15
Нонтронит	$\{(\text{Mg}_3)[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\}_n \cdot \{(\text{Al,Fe})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\}_m$	0,5-2,0
Никелевый серпофит	$(\text{Mg,Ni,Fe})_6[\text{Si,Al}]_4(\text{OH})_8$	4-5
Никелевый гидрохлорит	$(\text{Mg,Al,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$	2-6
Асболаны	$n[(\text{Co,Ni})\text{O} \cdot m\text{MnO}_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}$	0,8-20

### 1.1.3 Сульфидные полиметаллические концентраты

Полиметаллические сульфидные месторождения характеризуются широким диапазоном состава и условно разделяются на три типа [2,6]: 1 – медно-цинковые, 2 – свинцово-цинковые, 3 – свинцово-медно-цинковые.

Месторождения первого типа преимущественно сконцентрированы на Урале (Сибайское, Учалинское, Гайское месторождения) и Казахстане (наиболее крупное – Николаевское месторождение).

Ко второму типу (свинцово-цинковому) относятся рудные месторождения Северного Кавказа (Салаирское, Текелийское и др.), Казахстана (Ачисайское, Шалкайское) и группа месторождений Дальнего Востока.

Месторождения третьего типа (свинцово-медно-цинковые руды) сконцентрированы в Восточном Казахстане (Артемьевское, Лениногорское, Зырянское) и Средней Азии (Алтын-Топканское, Кансайское).

Помимо России и стран бывшего Советского Союза месторождениями полиметаллических руд всех типов также обладают такие страны как Австралия, Канада, США, Польша, Венгрия и Болгария [2,6]. Крупнейшие месторождения обсуждаемого сырья и его ориентировочный состав приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Крупнейшие месторождения полиметаллического сульфидного сырья [2-6]

Тип руды	Содержание в сырье, %масс.			Крупнейшие месторождения
	Zn	Cu	Pb	
Медно-цинковые	5-8	1,5-5	<0,1	Россия (Урал: Сибайское, Учалинское, Гайское, Северный Кавказ: Салаирское, Текелийское); Казахстан (Николавское).
Свинцово-цинковые	3-5	0,1-0,2	0,6-3,0	Северный Кавказ (Салаирское, Текелийское); Казахстан (Миргалимсай, Ачисай, Шалкия); Польша (Олькуш, Бытам); США (Миссисипи); Болгария (Седьмочисленцы); Венгрия (Руда-Баня).
Свинцово-медно-цинковые	2,5-7,5	0,3-1,7	1-2	Казахстан (Артемьевское, Лениногорское, Зыряновское); Средняя Азия (Алтын-Топканское, Кансайское); Азербайджан (Филизчайское, Катехское, Кацдагское); Канада (Сулливан); США (Балмат); Австралия (Мак-Артур Ривер, Маунт-Айза, Брокен Хилл).

При этом на долю двух сульфидных минералов (галенита и сфалерита) приходится свыше 90%отн. и 95%отн. запасов свинца и цинка соответственно. Всего в природе известно порядка 300 содержащих свинец минералов и около 140 – содержащих цинк. Остальные имеющие промышленное значение минералы свинца и цинка приведены в таблицах 1.6 и 1.7 соответственно [2,6].

Таблица 1.6 – Минералы свинца, имеющие промышленное значение [2-6]

Минерал	Химическая формула	Содержание свинца в минерале, %масс.
Галенит	PbS	86,6
Буланжерит	Pb <sub>5</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>11</sub>	55,4
Бурнонит	PbCuSbS <sub>3</sub>	42,5
Церуссит	PbCO <sub>3</sub>	77,5
Англезит	PbSO <sub>4</sub>	68,3
Пироморфит	Pb <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	76,1
Ванадинит	Pb <sub>5</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	73,1
Вульфенит	PbMoO <sub>4</sub>	51,5
Плюмбоярозит	PbFe <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>12</sub>	19,2

Таблица 1.7 – Минералы цинка, имеющие промышленное значение [2-6]

Минерал	Химическая формула	Содержание цинка в минерале, %масс.
Сфалерит	ZnS	67,0
Марматит	nZnS*mFeS	60,1-60,9
Смитсонит	ZnCO <sub>3</sub>	51,9
Каламин	Zn <sub>4</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )(OH) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	52,6
Цинкит	ZnO	80,2
Гидроцинкит	Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	59,3
Виллемит	ZnSiO <sub>4</sub>	58,4

## 1.2 Методы переработки сульфидных концентратов

Все существующие на данный момент методы переработки сульфидных концентратов принято разделять на два типа: гидрометаллургические и пирометаллургические методы<sup>2</sup>. Выбор оптимального метода переработки зависит от целого ряда факторов (экономического, экологического и производственного характера), но в первую очередь – от состава конкретного сырья [4-6]. Так, в настоящее время в мировой практике производства меди и никеля из сульфидного сырья преобладают пирометаллургические методы. В частности, порядка 80%отн. всей выпускаемой меди получают по стандартной технологической схеме «плавка–конвертирование–рафинирование» [4,7].

<sup>2</sup> В целом, указанное разделение следует считать условным, так как в производственной схеме предприятий присутствуют, как правило, и гидро- и пирометаллургические передель [5,6].

Конкретное аппаратное оформление указанной технологической схемы может варьироваться. Однако наибольшее распространение в мировой практике на данный момент получили автогенные процессы, что обуславливается рядом неоспоримых технологических преимуществ [4-5]:

- низкий расход топливно-энергетических материалов, требующийся для достижения автогенного режима;
- возможность получения высокосернистых газов с их последующей утилизацией;
- высокие показатели производительности и автоматизации процесса.

В свою очередь, ситуация с переработкой полиметаллических сульфидных концентратов иная: в данной отрасли преобладают методы переработки, основанные на гидрометаллургических технологиях. Так, по традиционной комплексной технологии концентраты подвергают окислительному обжигу с последующим двухстадийным атмосферным выщелачиванием полученного огарка. В настоящее время широкое промышленное распространение нашли методы прямого автоклавного выщелачивания [6,8-11]. В частности, чисто гидрометаллургическая схема получения никеля из медно-никелевого сульфидного концентрата реализована компанией Vale Inco в Канаде на заводе Voisey's Bay. Кроме того, до недавнего времени, прямое выщелачивание рассматривалось в качестве одного из возможных вариантов переработки медных концентратов Удоканского месторождения [12-14].

В целом, как уже отмечалось выше, выбор способа переработки сырья определяется совокупностью конкретных факторов экономического, экологического и производственного характера. В частности, в настоящее время на ряде предприятий возможны варианты реконструкции существующих технологических схем, предусматривающие внедрение предварительного обжига материала в печах кипящего слоя (КС).

Например, уже упомянутые выше медные концентраты Удоканского месторождения наряду с переработкой прямым выщелачиванием возможно в целях увеличения эффективности гидрометаллургической переработки

направлять на предварительный обжиг в печи КС. Увеличение эффективности гидрометаллургической переработки в данном случае планируется достигнуть за счет перевода нерастворимых составляющих (в первую очередь сульфидов) в растворимые (оксидные и сульфатные) формы.

Помимо концентратов Удоканского месторождения, применение предварительного окислительного обжига возможно при переработке сырья других месторождений. Так, на АО «Кольская ГМК» перерабатываемый медно-никелевый концентрат и мелкодисперсные обороты направляются на брикетирование с последующей плавкой брикетов в рудно-термических печах с дальнейшим конвертированием полученного штейна до фاینштейна. В качестве альтернативы указанной технологии возможен вариант реконструкции плавильного цеха, предусматривающий переход на автогенный обжиг перерабатываемой шихты в печах КС. Отметим, что указанная технологическая схема в промышленном масштабе реализована на канадских заводах Thompson (компания Vale Inco) и Falconbridge (компания Xstrata Nickel) [15-18].

Кроме того, корпорация «Казахмыс» (республика Казахстан) в сотрудничестве с Институтом Гипроникель проводила исследования, направленные на оценку возможности применения печей КС в производстве. В настоящее время корпорация осуществляет добычу и переработку руды Артемьевского месторождения, относящейся к колчеданово-полиметаллическому типу. По существующей на данный момент технологии руда разделяется на два сорта: медно-цинковый и полиметаллический (медно-свинцово-цинковый). Далее указанное сырье отдельно перерабатывается гидрометаллургическими методами с получением кондиционных медного, свинцового и цинкового концентратов.

Указанная технологическая схема переработки рудного материала экономически малоэффективна. На данный момент рассматривается возможность перехода на коллективную переработку сырья (без разделения руды на сорта) с получением чернового полиметаллического концентрата. В качестве одного из возможных вариантов дальнейшей переработки чернового концентрата возможно направлять его на сульфатизирующий обжиг в кипящем слое с последующим

сернокислотным выщелачиванием огарка. Отметим, что на данный момент в мире нет заводов, на которых реализована указанная технология. Единственным заводом, на котором была реализована обсуждаемая технология, был завод «Косака» японской компании «Dowa Mining Co». Завод был запущен в 1952 году, но в настоящее время работает по другой технологии [10-11].

Обзор применения печей кипящего слоя в мировой практике приведен ниже.

### **1.3 Мировая практика применения обжига сульфидных концентратов в печах кипящего слоя**

Впервые печи КС на территории бывшего СССР были пущены в производство на заводе «Электроцинк» в 1956 году в качестве замены устаревших многоподовых печей при обжиге цинковых концентратов. В дальнейшем все многоподовые печи цинковых заводов были заменены на печи КС [19]. За рубежом сульфатизирующий обжиг медно-цинкового и содержащего медь и цинк пиритного концентрата с последующим сернокислотным выщелачиванием огарка впервые реализован на уже упомянутых японских заводах «Косака» и «Окаяма», принадлежащих корпорации «Dowa Mining Co.» [10-11].

Технологическая схема обоих предприятий включала измельчение и флотационное обогащение исходного сырья, репульпацию водой или отработанным цинковым электролитом, сульфатизирующий обжиг сырья в печах КС и последующую селективную гидromеталлургическую переработку продуктов обжига. Обжиг на заводе «Косака» осуществлялся при температуре 670-700<sup>0</sup>С, на заводе «Окаяма» – 630-670<sup>0</sup>С.

Кроме того, одним из первых обжиг сульфидного рудного сырья был реализован на заводе «Багдад Копер» (США). На предприятии перерабатывались медные рудные концентраты следующего состава %: 30-33 Cu, 23-25 Fe, 25-35 S [11]. Обжиг осуществлялся в двух печах КС диаметром 6,7 м. При температуре обжига 680-690 °С получаемый огарок содержал 75%отн. сульфатной меди и около 22,5%отн. оксидной.

В России до конца прошлого века печи КС эксплуатировались на Медеплавильных заводах Урала и Медного завода Норильского комбината. На предприятиях был реализован частичный окислительный обжиг сульфидных медных концентратов состава, %масс.: 9-14 Cu, 22-25 Fe, 26-28 S, 2-3 CaO, 20-25 SiO<sub>2</sub> [19,22]. Кроме того, в состав шихты, поступающей на обжиг, кроме медного концентрата вводили порядка 25%отн. кварца и 5%отн. известняка. На заводе эксплуатировались печи КС высотой 9м и площадью подины 16,5 м<sup>2</sup>. Температура обжига составляла порядка 800<sup>0</sup>С. Отметим, что на предприятиях проводились промышленные испытания по увеличению температуры в печах до 1000<sup>0</sup>С. Повышение температуры позволило существенно снизить пылевынос (с 60 % отн. до 12%отн.) и добиться заметного укрупнения огарков [22]. Однако в промышленной практике обжиг на повышенных температурах реализован не был вследствие проблем технологического характера (разнородности сырья, составляющего обжигаемую шихту, и необходимости иметь температурный запас на случай нарушения какого-либо параметра обжига).

Полученные продукты обжига (огарки и пыль) после предварительной грануляции поступали на плавку в отражательные печи. Очищенные от пыли обжиговые газы поступают в сернокислотный цех.

В настоящее время обжиг рудных сульфидных концентратов в печах КС применяется на следующих предприятиях:

*Завод «Thompson» (компания «Vale Inco», Канада).*

На предприятии реализуется частичный окислительный обжиг шихты на основе (80%масс) сульфидного медно-никелевого концентрата следующего состава, %масс: 12-13 Ni+Cu, 34 Fe, 26-26,5 S, 10-17 SiO<sub>2</sub>, 2-4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3-6 MgO, 0,7-1,2 CaO. На заводе установлено пять печей КС (три производительностью на уровне 700 т/сутки и две производительностью 1200 т/сутки). Температура обжига составляет 620-650<sup>0</sup>С. Степень удаления серы из материала достигает 50%отн. и в случае необходимости может быть повышена увеличением температуры обжига и/или увеличением расхода воздушного дутья [20].

Полученные продукты обжига далее направляются на пирометаллургическую переработку (электроплавку на штейн).

*Завод Falconbridge (компания «Xstrata Nickel», Канада).*

На заводе перерабатывается медно-никелевый рудный концентрат, содержащий, %масс.: 4,5 Cu, 12 Ni, 28 S [21]. В состав обжигаемой шихты также добавляют кварцевый флюс в количестве 40%масс. от загрузки концентрата. Обжиговые печи имеют диаметр 8 м и удельную производительность 16,2 т/м<sup>2</sup> в сутки по концентрату. Температура обжига составляет около 690<sup>0</sup>С. Около 85%отн. готового материала извлекается в виде пыли из отходящих печных газов. Общее извлечение пыли из газов составляет 95%отн. Полученные продукты обжига (огарок и пыль) далее совместно направляются на электроплавку. Очищенные от пыли газы вследствие высокого содержания в них диоксида серы (не менее 9%об.) направляются на сернокислотное производство.

*Завод «Люаншия» (Замбия)*

На заводе флотационный медный концентрат, содержащий порядка 25%масс. серы, подвергают частичному окислительному обжигу в печи КС [21]. Площадь пода печи составляет 29,2 м<sup>2</sup>; производительность по концентрату – 17,2 т/м<sup>2</sup>·сутки. Полученный огарок подшихтовывается сырой рудой и направляется на дальнейшую переработку в отражательную печь.

*Завод «Нчанга» (Замбия)*

На заводе также перерабатывается отфильтрованный медный концентрат (содержание меди составляет порядка 9-15%масс.) [21]. После подсушки концентрат загружается в печь КС диаметром 3,6 метров с удельной производительностью по сухому концентрату 47 т/м<sup>2</sup> в сутки. Температура обжига составляет порядка 650-700<sup>0</sup>С. В зависимости от состава концентратов и температуры ведения процесса степень сульфатизации при обжиге меняется в пределах 40-95%отн.

*Завод «Бор» (Югославия)*

На заводе обжигают шихту, содержащую медные концентраты двух обогатительных фабрик с добавлением 7%отн. кварца [11,21]. Состав шихты

следующий, %масс.: 17-23 Cu, 25-28 Fe, 31-35 S, 0,5 CaO, 2-5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 24-27 SiO<sub>2</sub>. Материал подвергается низкотемпературному обжигу – температура слоя составляет порядка 620-630<sup>0</sup>С. Отдельно отметим, что пылевынос из печи составляет около 90% от загрузки шихты. Пыль улавливается из отходящих газов и, после предварительного охлаждения и укрупнения, совместно с огарками направляются на отражательную плавку.

*Алавердский ГМК (Армения)*

На комбинате перерабатывают рудные медные концентраты Урупского, Кафанского и Маднеупольского месторождений [23-25]. Химический состав перерабатываемого сырья варьируется в следующем диапазоне, %масс.: 5,5-18 Cu, 17-26 Fe, 24-40 S, 1,1-1,7 CaO, 1-25 SiO<sub>2</sub>. В качестве флюсов в шихту добавляется песковая фракция Ахтальской обогатительной фабрики, подаваемая в количестве 3-7% от массы концентрата, известняк Араратского карьера крупностью –5 мм и отсеvy дробленой кафанской кварцевой руды. В настоящее время на предприятии эксплуатируются печи производительностью 45 т/м<sup>2</sup> в сутки, температура обжига в слое составляет порядка 850-860<sup>0</sup>С. Полученный огарок, содержащий 15-18%масс. серы, вместе с уловленной пылью в дальнейшем поступает на электроплавку.

Обсуждая практику применения обжига сульфидных концентратов в печах КС, необходимо также отметить обжиг никелевого концентрата УРФ, до недавнего времени применявшийся на *Никелевом Заводе ГМК «Норильский Никель»*<sup>3</sup> [26-27]. Согласно применявшейся на предприятии технологической схеме, никелевый концентрат от разделения фйнштейна совместно с магнитной фракцией направлялся на окислительный обжиг в печи КС (кроме того, в шихту в сугубо подчиненном объеме периодически направлялись пылевые окатыши широкого диапазона состава). Химический состав перерабатываемых материалов приведен ниже в таблице 1.8.

---

<sup>3</sup> Никелевый Завод прекратил производственную деятельность по экономическим причинам с 2016 года

Таблица 1.8 – Химический состав материалов, перерабатываемых в печах КС Никелевого Завода (ОАО ЗФ ГМК «Норильский Никель») [23-28].

Материал	Состав*, %масс.				
	Ni	Cu	Co	Fe	S
Никелевый концентрат УРФ	66,3	4,81	1,63	3,01	22,21
Магнитная фракция УРФ	65,3	17,96	1,96	8,71	5,06
• в составе также присутствуют примеси Si, Ca, Mg, Al и O около 1-2%масс. суммарно					

На предприятии обжиг проводился в воздушной атмосфере при температуре 1100-1150<sup>0</sup>С в двух печах КС. Площадь пода печей составляет 23,3м<sup>2</sup> и 25,81м<sup>2</sup>, производительность печей по загрузке – 12 и 14т/час. Целью обжига являлось практически полная десульфидизация материала и перевод содержащихся в шихте сульфидов Ni, Co, Cu и Fe в окисленную форму. Полученный окисленный огарок в дальнейшем направлялся на частичное восстановление в трубчатые вращающиеся печи [26].

Применение окислительного обжига при переработке концентратов УРФ также реализовано на комбинате «Североникель» (АО Кольская ГМК») [29-31]. В сентябре 2002 г. на комбинате освоена технология переработки медного концентрата УРФ по схеме «окислительный обжиг концентрата в печах КС — выщелачивание». Состав поступающего на обжиг концентрата следующий, %масс.: 65–70 Cu; 4–6 Ni; 0,2–0,4 Co; 4–6 Fe; 20–23 S. Обжиг протекает в двух печах КС с площадью пода 2,9 м<sup>2</sup> и производительностью от 10 до 18 т/(м<sup>2</sup>\*сутки). На предприятии реализуется высокотемпературный (800-950<sup>0</sup>С) глубоко окислительный обжиг на обогащенном кислородом дутье. Остаточное содержание серы в огарках не превышает 0,5%масс., содержание серы в пылях выше – до 5%масс. Пыль от обжига является оборотным продуктом и, после сбора в бункерах возвращается на обжиг в КС.

Завершая обзорное рассмотрение применения в промышленности обжига сульфидного сырья в печах КС, необходимо отметить широкое применение данной технологии при переработке пиритных золотосодержащих руд. Так, традиционный способ переработки указанных материалов заключается в

предварительном окислительном обжиге и цианировании полученного огарка [32]. Как правило, в контексте указанной технологической схемы применяется низкотемпературный обжиг (ниже 600°C), однако, выбор температурного режима зависит от минералогии концентрата, метода обжига и специфики условий ведения процесса.

Технологию обжиг–цианирование используют золотоизвлекательные фабрики США (предприятия Big Springs, Cortez, Gerrit Canyon, Goldstrike, Newmont, Carlin, Cripple Creek; Канады (Golden Bear, Giant); Китая (Tanjiansha, Tongguan); Австралии (Kanowna Belle); Бразилии и ЮАР (заводы Morro Velho и Barbrook соответственно) [33].

Указанная технологическая схема имеет ряд существенных недостатков, в первую очередь, экологического характера. Так, пиритные концентраты, как правило, содержат мышьяк, который в результате обжига переходит в высокотоксичные летучие соединения. Таким образом, возникает необходимость строительства дорогостоящих и сложных систем пыле- и газоочистки.

В настоящее время переработка пиритных концентратов по схеме обжиг-цианирование постепенно сокращается также и по причинам экономического характера. Технологическая схема характеризуется достаточно невысокой степенью извлечения золота. В процессе обжига образуются плавленные составляющие, которые затрудняют последующие цианирование. Отходящие газы используются для производства серной кислоты.

Подводя итоги анализа существующей отечественной и мировой практики обжига в печах КС, можно сделать вывод, что в целом процесс в настоящее время нашел достаточно широкое применение. Данный факт обуславливается следующими преимуществами обсуждаемого передела [19]:

- циркулирующий в кипящем слое твердый зернистый материал является эффективным передатчиком тепла, что позволяет обеспечить достаточно точное регулирование температуры;
- интенсивное перемешивание сырья в кипящем слое обеспечивает высокую скорость гетерогенных взаимодействий (газ-конденсированные фазы).

Это, в свою очередь, обеспечивает высокую производительность и высокую эффективность окислительных процессов, протекающих в печи;

- печи КС характеризуются высокой герметичностью;
- обжиг в кипящем слое – достаточно легко регулируемый процесс, что

позволяет проектировать печи с высоким уровнем автоматизации.

В свою очередь, к недостаткам процесса можно отнести:

- необходимость предварительной, зачастую трудоемкой, подготовки сырья, в первую очередь по гранулометрическому составу;
- высокие производственные затраты на дутье;
- необходимость строительства печей с большим надслоевым объемом для завершения реакций во взвешенном состоянии:

- необходимость установки мощной пылеулавливающей системы из-за значительного пылевыноса при обжиге.

Рассмотрев практику применения обжига рудных концентратов в печах КС, рассмотрим основные теоретические основы обжига сульфидных материалов.

#### **1.4 Основы обжига сульфидных материалов в печах КС**

Предварительный обжиг сульфидного сырья может быть целесообразен как в случае дальнейшей переработки материала гидрометаллургическими, так и пирометаллургическими методами. В первом случае целью предварительного обжига, в первую очередь, будет являться перевод цветных металлов из нерастворимой сульфидной формы в растворимые оксидные и сульфатные формы [5-6,11]. Железо, в свою очередь, преимущественно будет переходить в нерастворимые окисленные формы и выводиться в кек [5-6].

В случае применения обжига с последующей переработкой пирометаллургическими методами основным назначением обжига является частичное окисление сульфидного железа для перевода последнего (в окисленной форме) при плавке преимущественно в шлак. Это позволит получить более богатые по содержанию цветных металлов штейны [5].

При этом как в случае пиро-, так и в случае гидрометаллургической переработки продуктов обжига одной из основных задач процесса является частичное удаление из обжигаемого материала серы (десульфуризация). Степень десульфуризации определяется по следующему выражению [19]:

$$D = 100 \cdot \left( 1 - \frac{S_{\text{кон}}}{S_{\text{исх}}} \right) \cdot a \quad (1.1)$$

где  $S_{\text{кон}}$  – содержание серы в продуктах обжига, %масс.;  $S_{\text{исх}}$  – содержание серы в перерабатываемом сырье, %масс.;  $a$  – выход огарка, %отн.

Отметим, что итоговую степень десульфуризации материала на практике часто используют в качестве количественного показателя эффективности обжига [4-5, 30, 95-100].

Тем не менее, необходимо иметь в виду, что желаемая степень десульфуризации материала существенно варьируется в зависимости от последующей переработки продуктов обжига. Так, при проведении сульфатизирующего обжига, предваряющего дальнейшую гидрометаллургическую переработку материала, степень десульфуризации составляет порядка 50%отн [30]. В свою очередь, степень десульфуризации при реализации обжига перед подачей на плавку достигает 70-75%отн. и более [5].

При этом степень десульфуризации является принципиально важным показателем обжига, так как характеризует эффективность процесса [4-5, 99-100]. Однако в тоже время чересчур низкое остаточное содержание в материале серы нежелательно. При последующей пирометаллургической переработке низкое содержание серы в продуктах обжига не позволит получить штейн требуемого состава и достаточно богатые по содержанию диоксида серы отходящие газы. Последнее приведет к проблемам с утилизацией печных газов, т.к. бедные по содержанию диоксида газы не могут быть направлены на сернокислотное производство либо на производство элементарной серы [4]. В свою очередь, если материал с низким остаточным содержанием серы направляется на гидрометаллургическую переработку, то показатели извлечения цветных металлов будут невысокими. Этот факт обуславливается тем, что низкое

содержание остаточной серы характерно для перекисленных продуктов, в которых заметная доля цветных металлов представлена в составе нерастворимых шпинельных составляющих [5].

Таким образом, в процессе обжига с точки зрения последующей переработки необходимо контролировать степень десульфатизации сырья. В первую очередь указанный показатель определяется процессами окисления сульфидных минералов сырья. Вопросам исследования механизма окисления сульфидного материала в различных условиях посвящен широкий круг работ [6,34-44].

Известно [6,34,39], что окисление сульфида представляет собой сложный экзотермический гетерогенный процесс, включающий в себя ряд отдельных химических стадий. В литературе обсуждается несколько возможных механизмов окисления сульфидов и образования в продуктах обжига сульфатных, шпинельных и оксидных составляющих. Из числа наиболее разработанных на данный момент можно назвать оксидную и сульфатную теории [6,34,39]. Согласно сульфатной теории, окисление сульфида протекает по реакции:



Далее, образовавшийся первичный сульфат может разлагаться с образованием оксида металла и триоксида серы:



Сторонники второй теории предполагают, что продуктами окисления сульфида являются оксид металла и сернистый ангидрид:



Диоксид серы, в свою очередь, окисляется кислородом до триоксида:



Образование сульфатов согласно оксидной теории вторично и происходит при взаимодействии оксидов металлов и серного ангидрида:



Таким образом, согласно существующим теоретическим представлениям оксидные и сульфатные составляющие могут быть продуктами прямого окисления сульфидов.

Шпинельные составляющие, в свою очередь, образуются при взаимодействии продуктов окисления сульфидов между собой, в первую очередь – оксидов цветных металлов и оксидов железа (III):



Из литературных источников [6,34,35,39] известно, что образовавшиеся в ходе реакции (7) ферриты цветных металлов при взаимодействии с триоксидом серы могут разлагаться с образованием вторичных сульфатов цветных металлов:



В тоже время, необходимо подчеркнуть, что в зависимости от конкретных условий реализации процесса (температуры, состава газовой фазы, особенностей вещественного состава и крупности перерабатываемого материала, способа его загрузки в печь) определенные группы обсуждаемых реакций будут получать большее развитие, в то время как другие – подавляться. Так, протекание процесса разложения сульфата по реакции (9) определяется устойчивостью конкретного сульфата (см. таблицу 1.9).

Таблица 1.9 – Температура разложения сульфатов, °C [6]

Сульфаты	Начало разложения	Энергичное разложение	Твердые продукты разложения
FeSO <sub>4</sub>	167	480	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SO <sub>3</sub>
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	492	560	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZnSO <sub>4</sub>	702	720	3ZnO·2SO <sub>3</sub>
3ZnO·2SO <sub>3</sub>	755	767	ZnO
CuSO <sub>4</sub>	653	670	2CuO·SO <sub>3</sub>
Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	702	736	CuO
PbSO <sub>4</sub>	637	705	6PbO·5SO <sub>3</sub>
6PbO·5SO <sub>3</sub>	952	962	2PbO·SO <sub>3</sub>
MgSO <sub>4</sub>	890	972	MgO
CaSO <sub>4</sub>	1200	-	CaO

Наглядно зависимость механизма окисления сульфидных материалов от конкретных условий реализации процесса проиллюстрирована в одних из последних опубликованных на данный момент работах по обсуждаемой тематике [45-46]. В работах приводятся результаты исследования окислительно-сульфатизирующего обжига в кипящем слое высоко железистого медно-никелевого концентрата. Температурный диапазон проведения экспериментов составлял 650-775 °С, состав дутья варьировался от воздушного до воздуха с добавками 1-5%об. SO<sub>2</sub>. Указывают, что в указанных условиях окислительные процессы в системе реализуются в течение первых минут обжига. Указанным фактом объясняется отсутствие зависимости глубины окисления материала от продолжительности экспериментов. Основываясь на качественном и количественном анализе продуктов обжига локальными методами исследования, авторы предлагают следующий химизм обжига. При температурах менее 650<sup>0</sup>С с воздушным дутьем первоначально реализуется окисление железа с образованием оксида. При этом окисление железа в пентландите протекает до момента, пока содержание Fe в минерале не опускается до 2% масс. Оставшийся сульфид никеля соответствует твердому раствору Ni-S (диапазон составов от NiS до Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>). При этом наблюдается зависимость состава остаточного сульфида от температуры обжига: чем температура выше, тем ниже остаточное содержание серы в сульфиде. Далее протекает сульфатизация оксидов железа до сульфатов. При этом образование в системе оксидов цветных металлов минимально. Последующее образование сульфатов цветных металлов возможно только при условии практически полного окисления железа. Таким образом, проведение обжига при низких температурах предпочтительнее для приоритетного окисления железа, в то время как образование оксидов цветных металлов минимально.

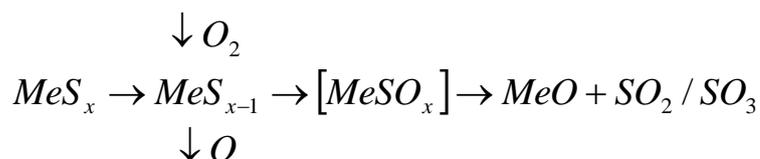
Образование указанных оксидов неизбежно при проведении обжига при температурах более 700 °С. При этом отмечается параллельное образование ферритных составляющих (например, феррит никеля состава NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Механизм образования ферритов – вследствие прямого переокисления сульфидных минералов либо за счет вторичного взаимодействия первичных продуктов

(оксидов железа и ЦМ), авторами не обсуждается. При добавлении в дутье диоксида серы последовательность окисления металлов не изменяется. Однако, с точки зрения авторов, в условиях повышенного парциального давления  $SO_2$  имеет место прямая сульфатизация сульфидов никеля без образования промежуточной оксидной фазы [45-46].

Наиболее подробно теория о зависимости механизма протекания окисления сульфидов от конкретных условий реализации процесса разработана в рамках адсорбционно-диссоционной теории Е. В. Маргулиса [4,19,39,42-44]. Согласно указанной теории, процесс окисления включает следующие стадии:

- адсорбция молекулярного кислорода на поверхности сульфида и диссоциация его на атомарный кислород;
- взаимодействие сульфида с атомарным кислородом с последующим образованием сульфатного комплекса;
- диссоциация промежуточных комплексов и десорбция (выделение) газообразных окислов серы;
- дальнейшие кристаллохимические превращения.

Таким образом, схематично механизм окисления согласно теории Маргулиса можно представить следующим образом:



Дальнейшие процессы в системе принципиально будут определяться упомянутыми выше реакциями (5) и (6).

Поскольку окисление сульфида является гетерогенным процессом и протекает на границе раздела «твердое-газ», кинетика реакций будет определяться диффузионными процессами: скорости подвода к поверхности сульфида кислорода и скорости отвода газообразных продуктов окисления из зоны реакции.

При соизмеримых скоростях диффузии реагентов к поверхности и скорости протекания непосредственно самой химической реакции окисление будет протекать в переходной области [4]. Переход из одной области в другую при росте температуры сопровождается воспламенением сульфида. Количественной характеристикой этого перехода является температура воспламенения ( $T_{\text{воспл.}}$ ). Воспламенение происходит при определенных стабильных скоростях окисления сульфида и обеспечивает дальнейшее протекание процесса без дополнительных затрат топлива и энергии (что и позволяет на практике достичь автогенного режима обжига в печах КС). Скорость диффузионной стадии окисления определяется скоростью газового потока, площадью поверхности частиц, толщиной слоя продуктов реакции (и его плотностью). При турбулентном режиме газового потока диффузия протекает значительно быстрее, однако и в этом случае у поверхности сохраняется ламинарный слой, через который транспорт кислорода осуществляется за счет молекулярной диффузии, что и лимитирует скорость процесса окисления [4,11]. Отметим, что в литературе вопросу изучения непосредственно кинетики окисления сульфидов посвящен широкий круг работ [6,11,35-53].

Отметим, что  $T_{\text{воспл.}}$  различных сульфидов варьируются в достаточно широком диапазоне. Так, температуры воспламенения моносульфидов цветных металлов составляют<sup>4</sup> [29,39], °C: NiS – 573, ZnS – 623, PbS – 554. При этом необходимо отдельно отметить, что  $T_{\text{воспл.}}$  для отдельно взятого окисляемого сульфида не является константой и зависит от целого ряда факторов: крупности частиц, скорости нагрева, состава газовой фазы и т.д. [4,11,29,39]. В качестве примера в таблице 1.10 приведены данные по температурам воспламенения сульфидов цветных металлов в зависимости от крупности частиц, а в таблице 1.11 – в зависимости от состава газовой фазы.

---

<sup>4</sup> Данные приведены для частиц крупностью 0,075-0,1 мм при реализации обжига в воздушной атмосфере.

Таблица 1.10 – Температура воспламенения сульфидов в воздушной атмосфере, °С [11]

Минерал	Крупность частиц		
	-0,06 мм	-2+0,1 мм	7 мм
пирит	360	394	445
халькопирит	-	360	497
пирротин	-	-	-
халькозин	435	-	-
сфалерит	675	620	651
галенит	755	700	780

Таблица 1.11 – Температура воспламенения сульфидов в различной атмосфере, °С [29-30,39]

Минерал*	Состав газовой фазы	T <sub>воспл.</sub> , °С
пирит	воздух	360
	кислород	350
галенит	воздух	765
	кислород	755
сфалерит	воздух	755
	кислород	615

\*- данные для зерен крупностью 0,09-0,127мм

При этом, обсуждая температуру воспламенения многокомпонентных сульфидных материалов (коими и являются реальные рудные концентраты) в условиях кипящего слоя, необходимо учитывать следующее [29]:

- 1) температура воспламенения сульфидного концентрата определяется температурой воспламенения наиболее легко воспламеняющегося сульфида;
- 2) температура воспламенения сульфида во взвешенном состоянии выше чем в стационарном (в среднем – на 25-70 °С).

В заключение рассмотрения существующих взглядов на возможные механизмы окисления сульфидов хотелось бы отдельно отметить следующее.

Большинство литературных источников, посвященных теории процесса окисления сульфидов, относятся к периоду 30-40 летней давности. Однако, судя по имеющимся на данный момент источникам, за указанный период изучения

вопроса принципиально новых взглядов на возможный механизм процесса не высказывалось. Наиболее современной на данный момент теорией является изложенная выше теория Е. В. Маргулиса.

Вместе с тем необходимо отметить, что подавляющее большинство работ [11, 19, 22-23, 25-26, 28-31, 50, 52-53, 70, 80-81, 83, 85, 95-106] были посвящены не теоретическим аспектам окисления сульфидов, а сугубо прикладным вопросам разработки технологии переработки конкретного сульфидного сырья.

Так, в *Институте Гипроникель* работы по окислительному обжигу сульфидного сырья в печах КС велись под руководством Б. П. Левина, В. В. Клементьева, Б. Ф. Вернера, А. Б. Портова и др. В результате многолетних исследований были разработаны и внедрены в производство технологии окислительного обжига никелевого концентрата от разделения фэйнштейна на Никелевом Заводе ЗФ ГМК «Норильский Никель» и на комбинате «Североникель» («Кольская ГМК»), технология обжига никелевого фэйнштейна – на Уфалейском Никелевом Заводе и комбинате Южуралникель [26, 28-31, 50, 52-53, 70, 80-81, 83, 85].

Сотрудниками *Института Гинцветмет* Клушиным Д. Н., Серебряковой Э. Я., Лейзеровичем Г. Я., Буровым И. А., Бессером А. Д. и др. проводились многочисленные исследования в области технологии переработки сульфидных рудных концентратов (преимущественно медных и полиметаллических месторождений). В результате указанных работ Институтом была разработана и внедрена на медеплавильных заводах Урала и Армении технология обжига медных концентратов в печах КС. Кроме того, Институт Гинцветмет разработал и внедрил в производство на заводах в Челябинске, Владикавказе и Казахстане технологию обжига цинковых концентратов [11, 19, 22-23, 25, 101-103].

Также необходимо упомянуть работы, выполненные на базе *ВНИИцветмет*. Специалистами указанного института Кершанским И. И., Абрамовской Л. А., Агиенко А. С. и др. была разработана и внедрена на предприятиях Казахстана технология обжига в печах КС цинкового концентрата [104-106].

В Горном Институте под руководством Пискунова И. Н. и Бумажного Ф. Т. во второй половине прошлого века были проведены исследования обжига пиритных концентратов в печах КС [95-98] при разработке технологии извлечения кобальта из пиритных концентратов. Более поздние работы (2011 год) по указанной тематике проводились в Горном Институте Теляковым Н. М. и Напсиковым В. В. [99-100]. Авторы исследовали возможность увеличения эффективности обжига путем увеличения концентрации  $SO_2$  в дутье и предварительного подогрева дутья перед подачей в печь КС.

Подводя итог рассмотрению публикаций, посвященных исследованию окислительного обжига сульфидных материалов в печах КС хотелось бы отдельно отметить следующие. Большинство указанных работ [29, 35-41, 45-46, 83, 85, 99-100], вне зависимости от того, были ли эти работы посвящены изучению практической, либо теоретической стороны вопроса окисления сульфидного сырья в печах КС базировались на исследовании вещественного состава огарков.

Вопрос исследования состава и строения продуктов окисления следует рассмотреть более подробно.

### **1.5 Исследование вещественного состава продуктов окислительного обжига сульфидных концентратов**

При рассмотрении приведенных в литературных источниках результатов исследования вещественного состава продуктов окислительного обжига в первую очередь обращает на себя внимание следующее:

в подавляющем большинстве работ для анализа полученных в ходе экспериментов продуктов применялись нелокальные методы: стандартный валовый (существенно реже – фазовый) химический анализ, рентгенофазовый анализ (РФА).

В частности, исследования процесса окисления сульфидов, проведенные Френц Г.С. и Ванюковым А.В. (являющиеся одними из наиболее значимых и подробных работ по указанной тематике) базировались на исследовании продуктов окисления химическими методами (валовыми и фазовыми) и методом

РФА. Работы Маргулиса Е.В. и Исаковой Р.А. преимущественно базировались на данных масс-спектрометрии и ДТА.

Однако нелокальные методы позволяют судить только о составе и строении образцов в целом и не дают возможности судить о составе отдельных структурных составляющих пробы и распределении между ними конкретных элементов. В ряде исследований, таких как [29] и [36], применялся косвенный локальный подход к исследованию продуктов: продукты обжига (окатыши сульфидных концентратов) механически разделялись на центральную и периферическую части. В дальнейшем состав и строение разделенных областей были проанализированы стандартными химическими методами. Было установлено, что центральные области окатышей представлены преимущественно сульфидными составляющими, в то время как периферия – оксидными формами на основе железа (с существенными примесями цветных металлов и серы). При этом определить конкретные формы, в которых представлены элементы в ядре и внешних слоях окатышей не представляется возможным. Ответить на указанные вопросы возможно при условии применения специализированных локальных методов исследования, к числу которых относятся методы растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РЭМ и РСМА).

Указанные методы позволяют получить важнейшую и, зачастую, исчерпывающую информацию об исследуемом материале: от среднего химического состава образца и его строения, до состава структурных составляющих и распределения между ними конкретных элементов [54-56]. Отметим, что помимо РЭМ-РСМА, известны и другие локальные методы исследования материалов. Наиболее известными и широко применяемыми из которых являются: микрорентгенофлуоресцентная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая электронная микроскопия (при условии оснащения оборудования детектором EDS возможен количественный элементный анализ образцов), Рамановская спектроскопия, оже-спектроскопия и группа методов масс-спектрометрии [57-58]. У перечисленных методов, по сравнению с РЭМ-РСМА, есть как преимущества так и недостатки.

Однако, в целом, по совокупности характеристик, перечисленные методы нашли не такое широкое применение. Данный факт обуславливается рядом особенностей оборудования, требований к пробоподготовке, характеристик обсуждаемых методов исследования.

Ранее методы РЭМ-РСМА были с успехом применены для изучения состава и строения широкого круга продуктов, полупродуктов и материалов пиро- и гидрометаллургических переделов [28,37,45-46,53,59-69].

Одной из первых работ, в которой методы РЭМ и РСМА были применены для исследования продуктов обжига, стала опубликованная еще в 1957 году работа [37]. В указанной статье рассматриваются результаты исследования продуктов окисления монофракций пирита, пирротина, пентландита и сфалерита в диапазоне температур от 540<sup>0</sup>С до 700<sup>0</sup>С в лабораторной установке. Авторы приходят к выводу, что продуктами окисления перечисленных минералов являются низшие оксиды цветных металлов и оксиды Fe(III).

В работе [35] Пестуновой Н. П. приводятся результаты исследования продуктов обжига реального рудного цинкового концентрата в лабораторной установке печи КС. Обжиг проводился в атмосфере кислорода в ориентировочном температурном диапазоне 400-1000 °С. В продуктах обжига диагностированы оксиды, сульфаты и ферриты цветных металлов. Кроме того, авторы указывают, что незначительная доля цветных металлов переходит в силикатную форму при частичном плавлении нерудных минералов концентрата. Отдельно отмечается, что ферриты являются основной формой, в которой в продуктах присутствуют цветные металлы.

Результаты исследования процесса обжига цинкового концентрата в лабораторной печи также рассматриваются в работе Метсеринты М. Л. и др. [38] Эксперименты были реализованы в температурном диапазоне 750-1000 °С в воздушной атмосфере. При исследовании продуктов обжига установлено, что медь, цинк и свинец представлены в форме оксидов (свинец далее частично переходит из оксидной формы в сульфатную). Железо, в свою очередь, по

мнению авторов, представлено в составе оксисульфидных и сульфидных составляющих.

Одной из последних публикаций, посвященной перспективам применения обжига сульфидных концентратов, является работа [84], выполненная в Институте «Гипроникель». В работе приводятся результаты исследования процесса обжига рудного медного концентрата Удоканского месторождения в контексте дальнейшей пирометаллургической переработки огарка. Определены оптимальные параметры для наиболее глубокой десульфидизации материала. Методами РЭМ и РСМА установлены основные составляющие огарков и формы нахождения остаточной серы в материале. Основными составляющими продуктов обжига являются: ферриты широкого диапазона состава, оксиды меди (преимущественно – двухвалентной), сульфатные и оксисульфидные компоненты, реликтовые сульфиды. Определено, что порядка 90%отн. остаточной серы в огарке представлено в сульфидной форме, оставшиеся 10%отн. распределяются между сульфатной и оксисульфидной формами.

Несколько иные результаты исследования вещественного состава продуктов обжига сульфидных концентратов методами РЭМ-РСМА и РФА приводятся в работах Напикова В. В. и Телякова Н. М. [99-100]. В указанных работах указывается, что основными составляющими огарков (в независимости от параметров обжига) являются оксиды металлов и низшие сульфиды (последние - продукты частичного удаления серы из исходных сульфидных минералов концентрата). Присутствие в огарках сульфатных и оксисульфидных компонентов не отмечается.

Результаты исследования огарков, полученных при переработке сульфидных концентратов, рассматривается также в уже упомянутых ранее работах [45-46]. В указанных работах приводятся результаты исследования двухстадийного окислительно-сульфатизирующего обжига в кипящем слое высоко железистого медно-никелевого концентрата (содержание, %масс.: Ni-17,9, Cu – 8,54, Fe - 30,0). Температурный диапазон проведения экспериментов составлял 650-775°C, состав дутья - от воздушного до воздуха с добавками 1-

5%об. SO<sub>2</sub>. Методами РЭМ и РСМА установлено, что в зависимости от условий проведения обжига огарки представлены оксидами железа (III), оксидами цветных металлов (II), сульфатными и сульфидными составляющими (последние – в качестве обедненных по сере и железу реликтам минералов). Кроме того, при проведении высокотемпературного обжига (свыше 700 °С) в продуктах обжига отмечается присутствие шпинелей (по составу приближающихся к ферритам цветных металлов) и плавленные, но не окисленные, составляющие.

На основании полученных данных о вещественном составе продуктов обжига определены оптимальные условия реализации процесса, позволяющие достигнуть достаточно высоких показателей извлечения цветных металлов при последующей гидрометаллургической переработке (Ni – 79%отн., Cu – 91%отн., Co – 95%отн.).

В целом, спектр работ, посвященных исследованию вещественного состава продуктов обжига сульфидных материалов в кипящем слое, ограничен. В тоже время опубликовано ряд работ, в которых приводятся результаты исследования продуктов окислительного обжига, сходного по физико-химическим превращениям материала с таковыми в КС. В первую очередь, необходимо упомянуть агломерирующий обжиг и обжиг сульфидных окатышей.

Так, в работе [28]<sup>5</sup> приводятся результаты исследования продуктов агломерирующего обжига сульфидных медно-никелевых концентратов ПООФ<sup>6</sup>, реализуемом на Никелевом Заводе (АО «ЗФ ГМК») [26]. Агломерат был исследован химическими методами, методами РФА, оптической микроскопии и методами РЭМ-РСМА.

По данным химического анализа агломерат имеет следующий состав, % масс.: Ni – 4,0; Cu – 2,73; Co – 0,147; Fe – 36,6; S – 9,10; SiO<sub>2</sub> - 17,0; Zn – 0,025; Pb – 0,0051; Na<sub>2</sub>O – 0,61; K<sub>2</sub>O – 0,37; CaO – 7,4; MgO – 4,7; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,7; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,046.

---

<sup>5</sup> Указанная работа выполнена на базе ООО «Институт Гипроникель» и является на данный момент одной из наиболее полных и обстоятельных публикаций, посвящённых исследованию вещественного состава минерального сырья, продуктов и полупродуктов производства цветных металлов из сульфидного сырья.

<sup>6</sup> ПООФ – производственное объединение обогатительных фабрик.

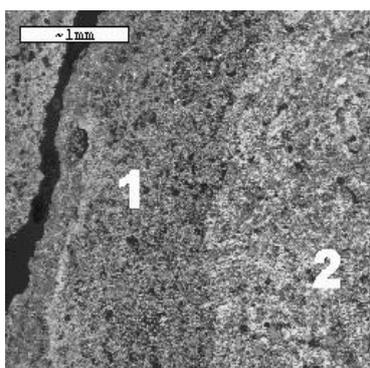


Установлено, что исследуемая проба обожженных медно-никелевых окатышей характеризуется следующим составом, % масс.: Ni – 8,4; Cu – 4,04; Co – 0,246; Fe<sub>общ</sub> – 29,5; MgO – 13,1; CaO – 0,69; SiO<sub>2</sub> – 26,0; S – 16,1; Zn – 0,030; Pb – 0,0020.

Методами РЭМ-РСМА установлено, что обожженные медно-никелевые окатыши имеют ярко выраженное зональное строение. Периферийные области представлены шпинельной основой, пустоты которой заполнены силикатами железа-магния широкого диапазона состава. По всей видимости, указанная структура образовалась вследствие плавления материала.

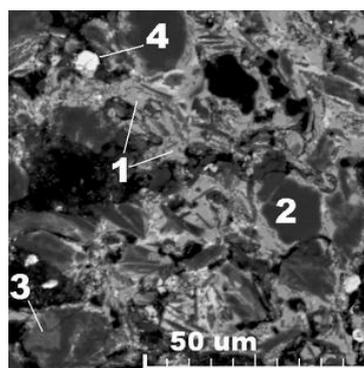
В *сульфидном ядре* присутствуют отдельные зерна сульфидов общего состава Fe-Ni-Cu-S (продукты твердофазного взаимодействия исходных сульфидных минералов). В некоторых случаях поверхность сульфидных частиц покрыта магнетитовой каймой. Образование указанных кайм обусловлено тем, что входящее в состав минералов железо окисляется в первую очередь. Помимо сульфидных частиц в ядре окатышей диагностированы силикаты переменного состава (ряда пироксенов и ряда оливинов), отдельные частицы магнетита, единичные зерна ильменита, пирита и хромшпинелидов крупностью не более 30 мкм.

Изображения РЭМ, иллюстрирующие строение образца обожженного окатыша, приведены ниже на рисунке 1.2. Состав основных составляющих исследованной пробы окатыша по данным РСМА приведен ниже в таблице 1.13.



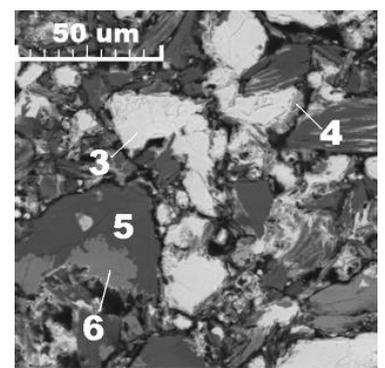
а

1 – оксидная периферийная область, 2 – сульфидное ядро



б

1 – магнетитовая скелетная основа, 2 – силикаты ряда пироксенов, 3 – силикаты ряда оливинов; 4 – сульфидные включения



в

3 – твердый сульфидный растроп, 4 – магнетит, 5 – силикаты ряда пироксенов, 6 – силикаты ряда оливинов

Рисунок 1.2 – Общий вид (а) и строение периферийной (б) и центральной (б) областей типичного обожженного окатыша (ОАО «Кольская ГМК»)

Таблица 1.13 – Состав основных составляющих обожженных окатышей медно-никелевого концентрата

Составляющая	Состав, % масс.										
	Mg	Al	Si	K	Ca	S	Fe	Co	Ni	Cu	O
сульфид Fe-Ni-Cu-S	-	-	-	-	-	38,7	40,4	0,7	16,8	3,5	-
магнетит	1,6	0,2	0,2	-	-	0,5	67,7	1,1	0,3	0,1	28
пироксены	22,1	1,7	21,5	0,2	0,3	0,4	9,4	-	0,3	0,1	44
оливины	14,7	2,0	14,4	-	0,4	2,0	25,8	<0,1	1,4	3,9	35

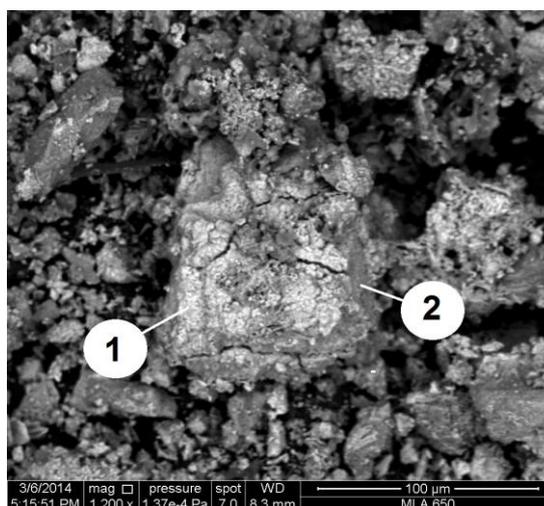
Таким образом, анализируя данные по вещественному составу огарков, продуктов агломерирующего обжига (Никелевый завод АО ЗФ «ГМК») и обжига окатышей (АО «Кольская ГМК») можно заключить, что указанные материалы представлены одними и теми же группами составляющих (реликтовые сульфиды, шпинельные и оксидные составляющие широкого диапазона составов, плавленные образования и т.д.).

При этом, особенностью последних двух видов продуктов (агломератов и окатышей) является существенно неоднородное, зональное строение частиц. Так, центральные области спеков представлены реликтовыми минералами исходных концентратов и остаются практически не окисленными в процессе обжига. В свою очередь, внешние, периферийные зоны спеков образованы преимущественно переокисленными высокожелезистыми составляющими (шпинелями) и силикатными составляющими. Отдельно отметим признаки плавления материала. Указанные особенности строения позволяют заключить, что составляющие в центральных и периферийных областях находились в существенно различающихся температурных условиях. При этом слабое окисление центральных областей, по всей видимости, обуславливается затруднениями подвода в ядро спека кислорода, вызванное образованием в периферийных областях плотной переокисленной «корки».

Результаты исследования вещественного состава продуктов частичного обжига сульфидного концентрата Кольской ГМК приводятся также в диссертации Имедеева М.А. [27]. В работе в рамках разработки комбинированного метода переработки сульфидных никелевых концентратов проводился ряд экспериментов

по спеканию сульфидного концентрата с подшихтовкой хлорида натрия. Эксперименты проводились в воздушной среде при температуре 400-450<sup>0</sup>С. Продолжительность экспериментов составляла 1,5 часа. Исследование состава и строения полученных спеков проводилось химическими методами анализа, методом РФА. Кроме того, был проведен качественный (NB – но не количественный) анализ вещественного состава материала методами РЭМ-РСМА. Утверждается, что основными составляющими, содержащими железо и цветные металлы, являются оксиды, сульфаты и хлориды. Кроме того, отмечается присутствие в спёках остаточных сульфидных минералов железа и, предположительно, - сульфидов цветных металлов. Состав перечисленных выше составляющих, а также их соотношение в образцах не определялись.

Изображение РЭМ, иллюстрирующие строение образца спёка сульфидного концентрата, приведено ниже на рисунке 1.3.



1 – NiO; 2 – NiCl<sub>2</sub>

Рисунок 1.3 – Строение фрагмента спёка сульфидного концентрата (ОАО Кольская ГМК) [27]

Подводя итог рассмотрению имеющихся в литературе данных, можно сделать следующие выводы:

1) Сульфидное медное, медно-никелевое и полиметаллическое сырье имеет большое промышленное значение при производстве соответствующих металлов.

2) Несмотря на широкое внедрение автогенных процессов, окислительный обжиг сульфидного сырья в КС находит широкое применение в производственной практике. Предварительный обжиг может быть целесообразен как в случае дальнейшей переработки огарка гидрометаллургическими, так и пирометаллургическими методами.

3) В литературе представлен широкий круг работ, посвященных исследованию теории окисления сульфидных материалов. Кроме того, значительное количество публикаций посвящено практическим вопросам технологии обжига. Большинство указанных работ базировались на исследовании вещественного состава продуктов обжига.

Приводимые в литературе данные по составу и строению продуктов обжига противоречивы. В первую очередь это касается форм содержания в материалах остаточной серы, цветных металлов и железа. При этом данные о зависимости вещественного состава продуктов от условий реализации обжига также не позволяют сделать необходимые однозначные выводы.

Таким образом, видится необходимым проведение экспериментов по обжигу сульфидных концентратов в широком диапазоне условий с последующим изучением вещественного состава полученных продуктов локальными методами исследования (как наиболее информативными).

## ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Описание лабораторной установки и методики постановки экспериментов для исследования процесса обжига рудного сульфидного сырья в кипящем слое

Эксперименты по обжигу сульфидных концентратов проводились на лабораторной установке (схема установки – рис. 2.1., фотография – рис. 2.2). Установка включала в себя: силитовую печь, конусный кварцевый реактор объемом 0,72 литра, газоанализатор ЭМГ-20-1, систему слежения за автоматическим нагревом реактора (на базе хромель-алюмелевой термопары и программируемого регулятора температуры ТП-403), систему подготовки и подачи газовой смеси (состоящей из игольчатых вентилях, ротаметров РС-3 и РС-3А, воздушного компрессора, баллона с кислородом и ресивера-смесителя).

Методика проведения экспериментов была следующей. В реактор до сочленения газоподводящей трубки с зоной расширения загружалась «постель» в виде кусочков кварца средним диаметром 2-3 мм, что обеспечивало равномерное распределение газового потока по сечению реактора. Навеска обжигаемого материала помещалась в кварцевую колбу, соединенную резиновым шлангом с патрубком в верхней части реактора.

Далее в реактор подавалась реакционная газовая смесь, и производился нагрев печи до требуемой температуры. Навеску материала сбрасывали в реактор. В течении эксперимента контролировались изменение температуры и состав отходящих газов (по содержанию азота, кислорода и диоксида серы). По окончании эксперимента (после достижения требуемой выдержки обжигаемого материала при заданных условиях эксперимента) подача реакционного газа прекращалась, электрический ток на нагрев реактора отключался, реактор с обожженным материалом вынимался из печи, и производилось охлаждение реактора в естественных условиях. По окончании охлаждения огарок и обжиговая пыль (собираемая в пылевой камере) взвешивались, усреднялись и передавались на последующий анализ состава и строения.

В ходе проведения экспериментов было установлено, что устойчивое кипение обжигаемого материала при геометрии и габаритах спользовавшегося реактора наблюдается при массе навески концентрата, не превышающей 160 грамм. Необходимая скорость газа для достижения устойчивого состояния псевдооживения обжигаемого материала составляла порядка 0,6 м/с (что соответствовало расходу 200 нл/час).

Кроме того, отметим следующее. При нагреве реактора до рабочей температуры обжига (650-950 °С) единовременная подача всей массы навески концентрата приводил к резкому повышению температуры (более 1100 °С) и образованию большой массы спеченного (плавленого) материала. Вследствие чего, сброс материала осуществлялся прерывисто, небольшими порциями по 10-15 грамм в течение 15 минут при температуре порядка 500 °С. После загрузки всей массы обжигаемого материала температура в реакторе в течение 15 минут повышалась до рабочего значения, и осуществлялась выдержка материала при заданных условиях обжига. Продолжительность выдержки составляла от 30 минут до 2 часов.

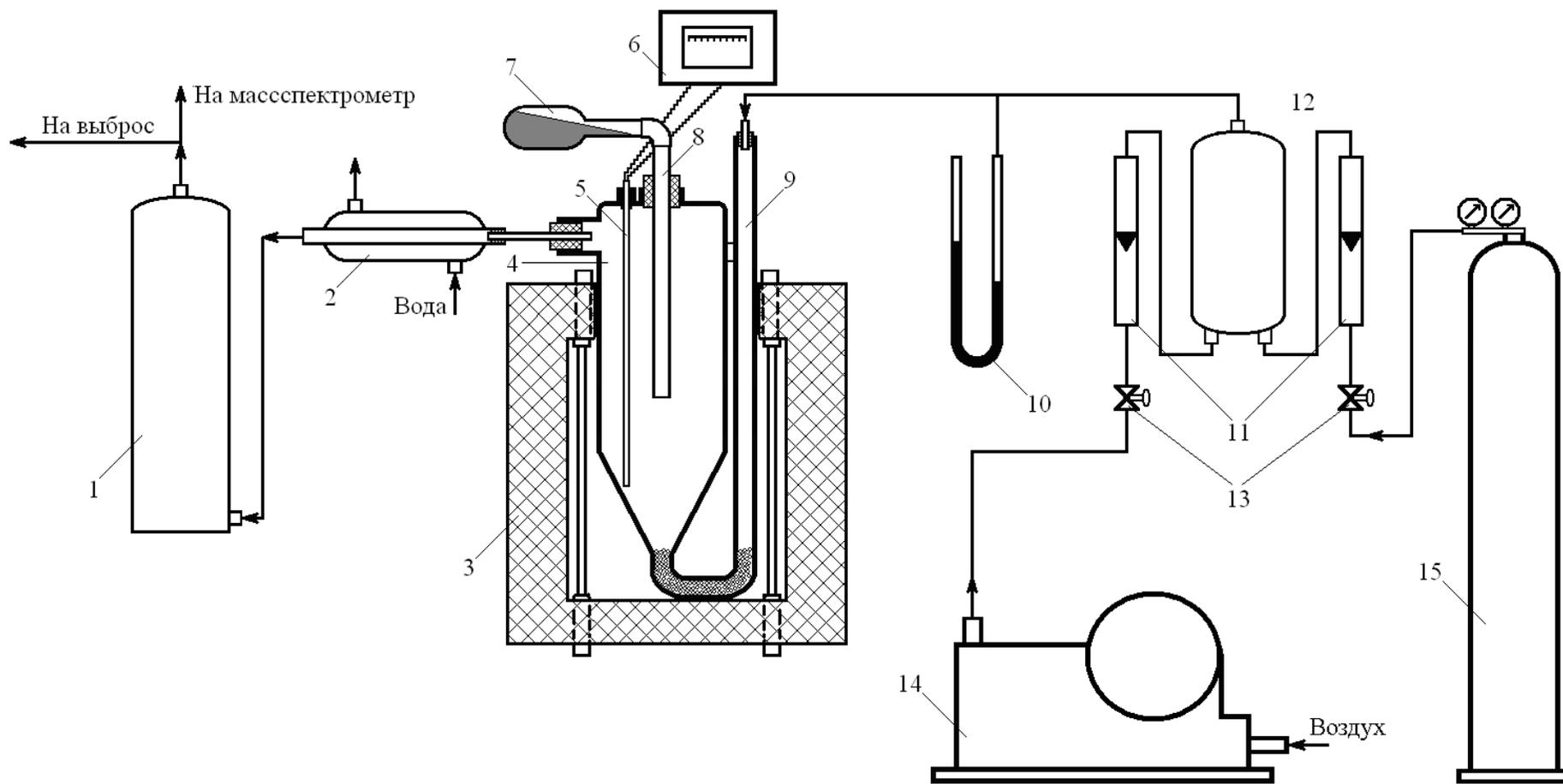


Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки для обжига в кипящем слое

- 1 – пылевая камера, 2 – холодильник отходящего газа, 3 – силитовая печь, 4 – кварцевый реактор, 5 – термопара, 6 – регулятор-измеритель температуры, 7 – кварцевая колба с обжигаемым материалом, 8 – трубка для подачи материала в реактор, 9 – газоподводящая трубка, 10 – манометр, 11 – ротаметры, 12 – ресивер-смеситель, 13 – игольчатые вентили, 14 – воздушный компрессор, 15 – баллон с кислородом.

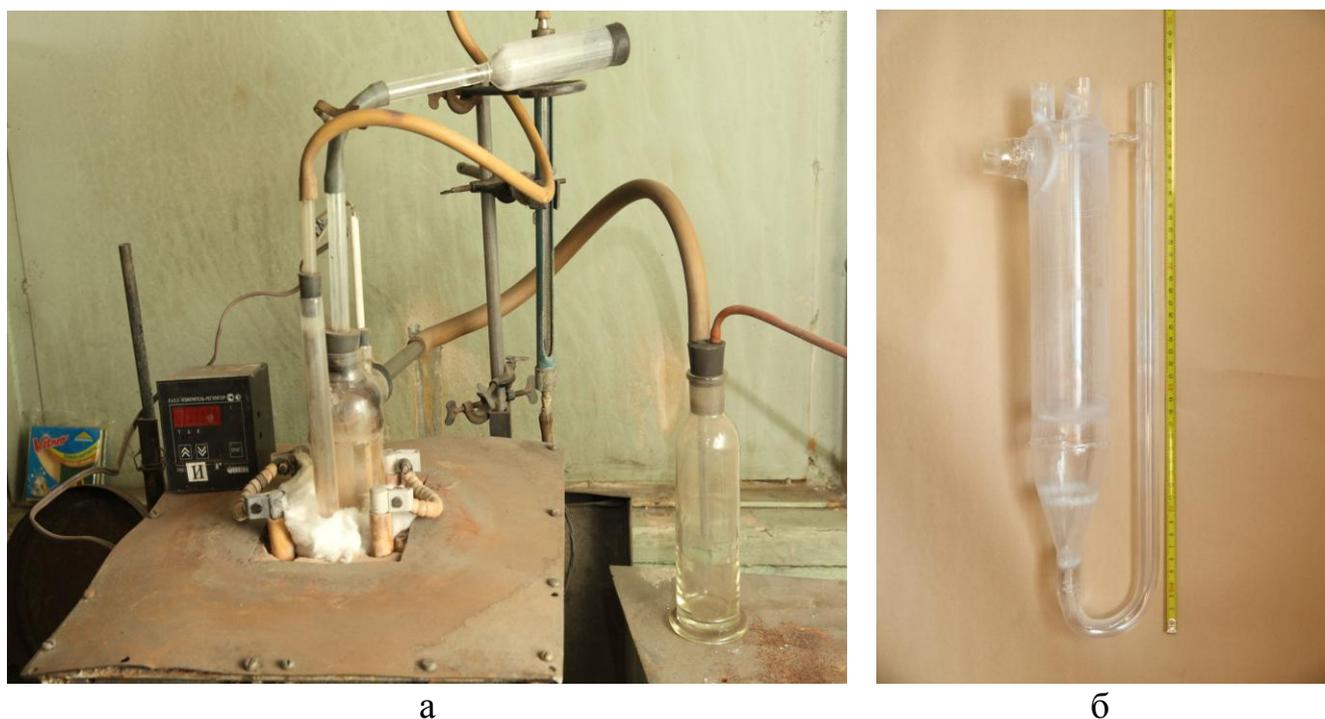


Рисунок 2.2 – Лабораторная установка для обжига в кипящем слое в сборе (а) и устройство кварцевого реактора (б)

## 2.2 Описание укрупненно-лабораторной установки и методики постановки экспериментов для исследования процесса обжига в кипящем слое

Исследование процесса обжига концентратов проводилось на укрупненно-лабораторной установке печи КС производительностью порядка 50 кг/час. Принципиальная схема установки приведена на рисунке 3.3. Фотография печи и момент выгрузки полученного огарка приведены на рисунке 3.4. Более подробно конструкция и технические характеристики печи описаны в [70].

Методика работы на установке заключалась в следующем: установка разогревалась до заданной температуры (850-950<sup>0</sup>С в серии экспериментов по «мертвому» обжигу и 500-650<sup>0</sup>С в серии экспериментов по сульфатизирующему обжигу). Далее в реактор подавался воздух (в случае сульфатизирующего обжига) либо КВС с содержанием кислорода 25-35%об. (в случае «мертвого» обжига) в количестве до 60% от необходимого для стабильного кипения слоя (около 9,5 нм<sup>3</sup>/час). В печь загружалось в качестве «постели» 5-6 кг обожженного огарка, полученного в течение предыдущего опыта (в первом опыте загружался

кварцевый песок). Увеличением расхода дутья (до  $13,5 \text{ м}^3/\text{час}$ ) «постель» приводилась в псевдооживленное состояние, и начиналась загрузка концентрата порциями по 16-20 кг. В течение одного эксперимента (продолжительность – 90 минут) проводилась загрузка 4-5 порций материала. По окончании загрузки каждой порции производилась выгрузка продуктов обжига. Образцы продуктов усреднялись и отправлялись на исследования их состава и строения.

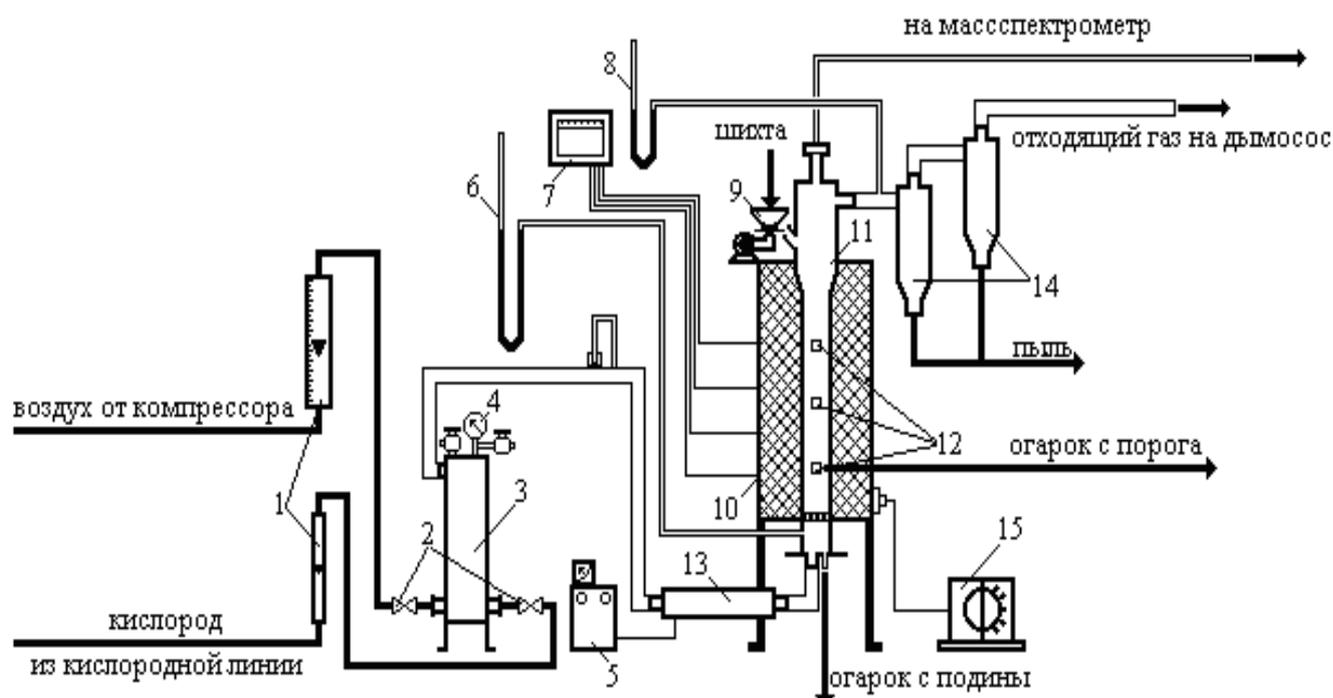


Рисунок 2.3 – Схема укрупнено-лабораторной установки печи КС

- 1 – ротаметры, 2 – вентилятор, 3 – ресивер, 4 – манометр, 5 – регулятор газоподогревателя,  
 6 – манометр печи, 7 - измеритель-регулятор температуры, 8 – манометр газохода,  
 9 – дисковый питатель, 10 – печь, 11 – реактор, 12 – разгрузочные отверстия,  
 13 – подогреватель реакционного газа, 14 – циклоны, 15 – силовой трансформатор печи



а



б

Рисунок 2.4 – Укрупнено-лабораторная установка печи КС (а) и момент выгрузки огарка (б)

## 2.3 Растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)

Состав и строение всех полученных в рамках лабораторных и укрупненно-лабораторных испытаний продуктов обжига, образцов исходных сульфидных концентратов и продуктов выщелачивания огарков были исследованы стандартными химическими методами анализа, а также посредством РФА анализа. Перечень примененных методов анализа и оборудования приведен ниже в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Методы и оборудование, использованные при исследовании состава продуктов обжига

Элемент	Метод анализа	МВИ или ГОСТ	Оборудование
медь, никель, кобальт, железо общ., железо (II)	атомно-абсорбционная спектроскопия,	МВИ 04-60-63	спектрометр SOLAAR S2
	атомно-эмиссионная (с индуктивно-связанной плазмой) спектроскопия,	МВИ 04-60-68	спектрометр IRIS Advantage
	титриметрический м-д,	МВИ 3-60	
	электрогравиметрический м-д	МВИ 3-70	
свинец, цинк, мышьяк	атомно-эмиссионная (с индуктивно-связанной плазмой) спектроскопия	МВИ 04-60-105	спектрометр IRIS Advantage
	атомно-абсорбционная спектроскопия	с использованием ГОСТ 13047.18	спектрометр SOLAAR S2
натрий, калий, кальций, магний, алюминий, кремний, хром, олово	атомно-эмиссионная (с индуктивно-связанной плазмой) спектроскопия	МВИ 04-60-102	спектрометр «AtomScan 25»
	атомно-эмиссионная (с индуктивно-связанной плазмой) спектроскопия		спектрометр IRIS Advantage
сера	гравиметрический метод	МВИ 3-56	
углерод платина, палладий, золото	ИК-спектроскопия	МВИ 3-45	газоанализаторы SC-144DR, CS-444 (LECO)
углерод платина, палладий, рутений, золото серебро	атомно-эмиссионная спектрометрия (с индуктивно связанной плазмой)	МВИ 04-60-62	Спектрометр IRIS Advantage
	атомно-абсорбционная спектрометрия	МВИ 04-60-64	Спектрометр SH-22

Как выше уже было отмечено, исследования стандартными химическими методами анализа позволяют получить данные только о составе материала в целом и не позволяют сделать необходимые выводы о вещественном составе пробы и распределении между составляющими конкретных элементов. В свою очередь, исследование вещественного состава материала посредством анализа РФА, основанного на определении параметров кристаллической решетки составляющих, также затруднительно. Это обусловлено тем фактом, что продукты обжига (так же как подавляющее большинство материалов технологического происхождения) преимущественно представлены нестехиометрическими твердыми растворами [59]. Кроме того, обсуждаемые методы анализа не позволяют определить объемные доли составляющих и их крупность. В связи с тем, что возможности упомянутых выше методов ограничены, принято решение исследовать образцы методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РЭМ и РСМА). Выбор РЭМ и РСМА обусловлен следующими неоспоримыми достоинствами указанных методов [54-59, 71-79]:

- РЭМ и РСМА относятся к локальным методам исследования и позволяют получить качественную и количественную информацию не только об исследуемом материале в целом, но и о составе его отдельных структурных составляющих размером от первых микрон. При этом необходимо отметить, что для объектов меньшей крупности (от долей микрон) возможно проведение надежной качественной оценки состава;
- РЭМ и РСМА являются прямыми методами исследования и не требуют каких-либо предварительных превращений либо разрушения образца. Кроме того, для проведения исследования достаточно минимального количества материала.

Отметим, что обсуждаемые методы в настоящее время нашли широкое применение в промышленности, медицине, криминалистике и т.д. [28,54-69, 71-79].

Методы РЭМ и РСМА основаны на облучении поверхности твердого образца высокоэнергетичным (в диапазоне 0,5-50кэВ, однако, в большинстве случаев – 5-30 кэВ) тонко сфокусированным пучком электронов. В результате взаимодействия электронного пучка с исследуемым материалом в объеме последнего генерируется излучение различной природы: вторичные электроны (SE), отраженные электроны (BSE), характеристическое рентгеновское излучение (x-ray) и ряд прочих [54-59, 73-74, 77].

Вторичные электроны (SE) генерируются при взаимодействии первичных электронов пучка со слабосвязанными электронами с внешних электронных слоев атомов исследуемого материала.

Детектирование сигнала SE используется главным образом для исследования топографии материала. Работа в режиме SE позволяет реализовать основное достоинство растрового электронного микроскопа – высокое пространственное разрешение (которое ориентировочно сопоставимо с диаметром первичного электронного пучка).

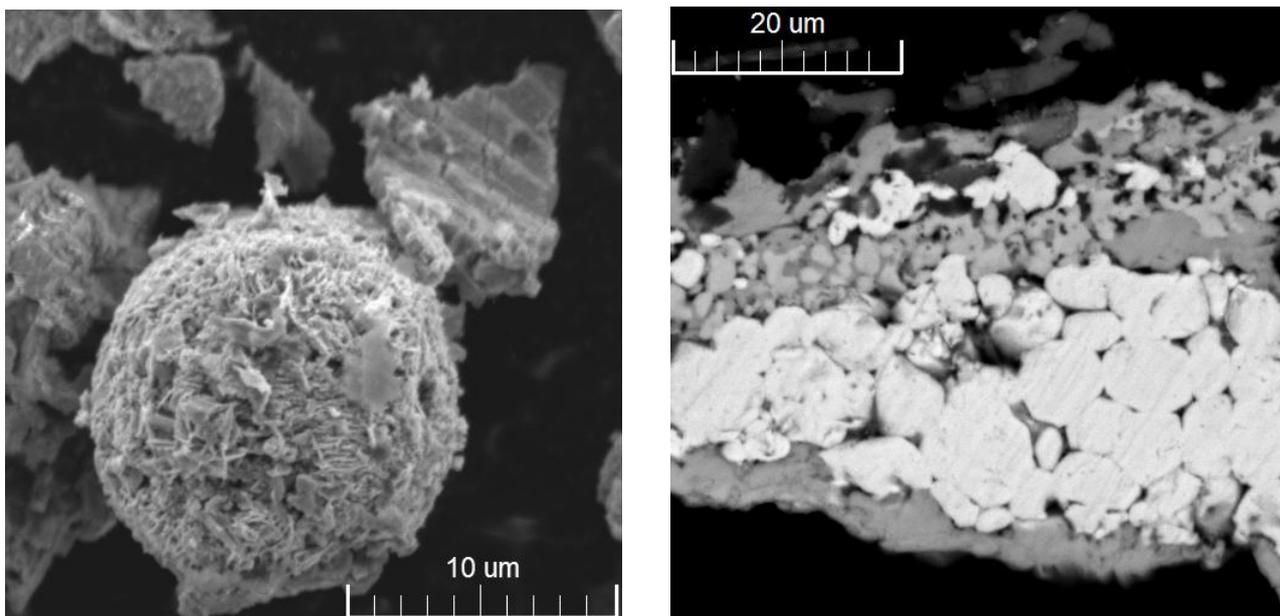
Отраженные электроны (BSE) образуются в результате взаимодействия первичных электронов с ядрами атомов исследуемого материала.

Детектирование сигнала BSE дает возможность диагностировать составляющие пробы по среднему атомному номеру с чувствительностью 0,1 среднего атомного номера, что позволяет провести надежную качественную оценку фазового состава исследуемого образца<sup>7</sup>. Пространственное разрешение в сигнале BSE составляет около 0,2–0,3 мкм.

В качестве иллюстрации сказанного ниже на рисунке 2.5 приведены изображения РЭМ, полученные в режимах BSE и SE.

---

<sup>7</sup> Все иллюстрации результатов исследования РЭМ приведенные ниже, представляют собой изображения участков проб в сигнале BSE, если отдельно не указывается иное.



Режим SE

Режим BSE

Рисунок 2.5 – Примеры изображений РЭМ, полученных в режимах BSE и SE

Возникновение характеристического рентгеновского излучения (x-ray) обусловлено взаимодействием первичных электронов пучка с внутренними электронными оболочками атомов образца.

Детектирование характеристического рентгеновского излучения (x-ray) позволяет качественно и количественно исследовать химический состав определенной области образца. На приведенном ниже рисунке 3.6 в качестве примера представлен спектр минерала халькопирита.

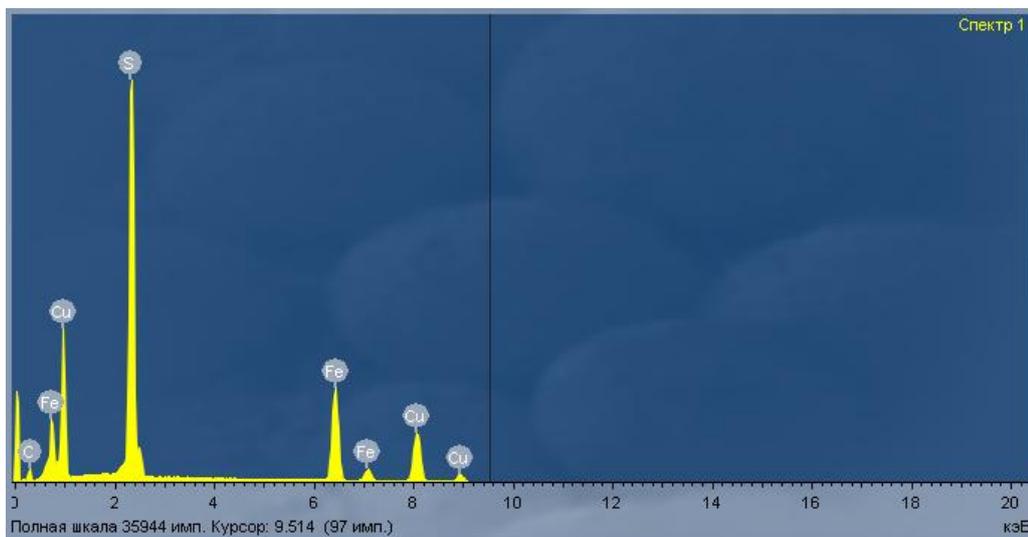


Рисунок 2.6 – Спектр минерала халькопирита (спектрометр EDS)

Минимальные размеры области, из которой выходит характеристическое рентгеновское излучение, определяют такую важнейшую характеристику как *локальность* исследования. В зависимости от конкретных настроек оборудования и состава исследуемого материала локальность варьируется, но в подавляющем большинстве случаев она составляет 2-5 мкм [54-59].

Детектирование характеристического рентгеновского спектра возможно реализовать с применением спектрометров двух типов: с дисперсией по длине волны (WDS) либо с дисперсией по энергии (EDS). Ниже в таблице 2.2 приведены основные сравнительные характеристики WDS и EDS спектрометров.

Таблица 2.2 – Сравнительные характеристики WDS и EDS спектрометров [54-56, 59, 77]

Рабочие характеристики	Тип спектрометра	
	WDS	EDS
Диапазон анализируемых элементов	Be-U	Be-U
Энергетическое разрешение	<10эВ	115-150 эВ
Диапазон одновременного приема излучения	Определяется разрешением спектрометра	Полный диапазон
Максимальная скорость счета	>50 тыс. имп/с на характеристической линии	Около 10 тыс. имп/с на полный спектр
Число одновременно анализируемых элементов	1 элемент (последовательное детектирование)	Параллельное детектирование всех элементов
Требования к точности фокусировки	Обязательное нахождение в круге фокусировки	Минимальные
Скорость анализа	От нескольких минут до нескольких часов	Менее минуты

Из данных таблицы 2.2 следует, что каждый из обсуждаемых типов спектрометров имеет свои преимущества и недостатки. Так, например, энергетическое разрешение WDS спектрометра на порядок ниже по сравнению с таковым у EDS. Однако, в тоже время исследования с применением EDS

спектрометра занимают существенно меньше времени и позволяют проводить параллельное детектирование всего диапазона элементов.

Таким образом, выбор определенного типа детектора определяется задачами и условиями конкретного исследования [59,77]. В любом случае, после сбора сигнала  $x$ -гау интенсивность рентгеновских линий сравнивается с эталонными спектрами излучения материала известного состава и посредством сложных расчетных моделей определяется концентрация элементов в анализируемой области вещества.

Минимальная обнаруживаемая концентрация элемента (предел обнаружения) является одной из наиболее важных характеристик метода. Отметим, что в литературе (особенно русскоязычных источниках) термин «предел обнаружения» часто отождествляют с термином *чувствительность*. Существует также второе определение упомянутого термина: минимальная различимая разница концентраций элемента. При этом важно понимать, что при употреблении термина в первом смысле речь может идти только о характеристике разового измерения. Во втором случае определение чувствительности в ходе разового измерения невозможно, это характеристика серии измерений. В последнем случае, к термину «чувствительность» часто добавляют приставку «аналитическая».

При любой трактовке термина, чувствительность зависит от типа детектора (ED/WD и типа кристалла детектора), настроек микроскопа (напряжение, ток, рабочее расстояние), особенностей исследуемого образца и его подготовки к анализу, качества эталона, рабочей процедуры (выбора анализируемой линии, времени сбора, в случае определения аналитической чувствительности – количество измерений) и др.

В большинстве случаев, при работе с детектором EDS чувствительность составляет около 0,1% масс., при работе с детектором WDS чувствительность на порядок лучше.

Помимо чувствительности, возможности и границы применимости метода определяются такой важной метрологической характеристикой как точность.

Под термином *точность* понимается близость совпадения между произвольно выбранными отдельными измерениями или результатами испытаний. Точность анализа составляет в большинстве случаев  $\pm 2\%$  отн. Других метрологические характеристики метода подробно рассмотрены в [44-56,59,77]. В заключение, хотелось бы добавить следующее. Надежные и достоверные результаты при использовании методов РЭМ и РСМА возможно достичь только при использовании методик, специально разработанных для каждого конкретного типа материалов.

Настоящие исследования выполнены на растровом электронном микроскопе Tescan TS5130MM оснащенном энергодисперсионным детектором x-ray (производство Oxford Instruments, активная площадь кристалла – 50мм<sup>2</sup>) с системой микроанализа «INCA Energy» и YAG - кристаллом в качестве детектора отраженных электронов.

Для изготовления полированных шлифов исследуемые образцы материала смешивались с пластмассой холодного твердения и пропитывались растворителем. Углеродная пленка для создания необходимой электропроводности наносилась на поверхность образца на установке для напыления «Emitech K 400».

Фотографии указанного аналитического комплекса и установки для напыления образцов приведены на рисунке 2.7 и рисунке 2.8 соответственно.



Рисунок 2.7 – Аналитический комплекс для исследования состава и строения образцов на базе растрового электронного микроскопа Tescan TS5130MM



Рисунок 2.8 – Установка для напыления «Emitech К 400».

**Выводы по второй главе**

1. Исследован процесс обжига в кипящем слое рудных сульфидных медно-никелевых, медных и полиметаллических концентратов в лабораторном и укрупненно-лабораторном масштабе в широком диапазоне условий.

2. Вещественный состав всех полученных в результате проведения лабораторных и укрупненно лабораторных испытаний продуктов обжига исследован с применением наиболее информативных локальных методов исследования – растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РЭМ и РСМА).

### **ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО КОНЦЕНТРАТА**

Исследование процесса окислительного обжига в печах КС сульфидного медно-никелевого сырья реализовано с использованием концентрата, перерабатываемого на АО «Кольская ГМК». По заданию Компании специалистами Института «Гипроникель» были проведены работы, направленные на исследование возможности реконструкции плавильного цеха, предусматривающей переход на автогенный обжиг медно-никелевого концентрата в печах кипящего слоя (КС).

Отметим, что при переработке материала по указанной схеме к вещественному составу огарков предъявляются определенные требования. Так, для получения фاینштейна, пригодного для переработки в рамках действующего рафинировочного производства, содержание в огарках остаточной серы должно составлять не менее 7-8% масс. Кроме того, для оптимального ведения плавки в рудно-термических печах, огарки не должны содержать большой объем глубоко окисленных высокожелезистых компонентов (шпинелей и ферритов) [5,15-17,80]. В рамках настоящей работы были проведены две серии экспериментов по обжигу концентрата в лабораторной печи КС: в первой серии обжиг проводился в диапазоне температур от 650<sup>0</sup>С до 800<sup>0</sup>С, во второй – от 800<sup>0</sup>С до 950<sup>0</sup>С. Продолжительность обжига составляла от 30 до 120 минут в обеих сериях. Далее были реализованы две серии экспериментов по отработке технологии на укрупнено-лабораторной установке КС в том же температурном диапазоне (продолжительность обжига составляла 70-80 минут).

#### **3.1 Вещественный состав исходного медно-никелевого концентрата**

Первым этапом настоящей работы стало подробное исследование вещественного состава исходного медно-никелевого концентрата.

### Общая характеристика материала.

По данным химического анализа настоящий концентрат имеет следующий состав, %масс.: 2,95 Cu, 7,11 Ni, 32,6 Fe, 21,4 S, 0,67 CaO, 8,89 MgO, 1,32 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14,5 SiO<sub>2</sub>.

Концентрат представлен частицами крупностью от первых микрон до 100 мкм. Размер большинства частиц (60-70%отн.) не превышает 30 мкм, зерна крупностью более 50 мкм составляют не более 1/5 общего объема.

Большая часть зерен представлена в форме свободных частиц, в конгломераты собрано не более 20%отн. всех частиц. Следов спекания в конгломератах, за редкими *единичными* исключениями (рисунок 3.2.а), не обнаружено – конгломераты представляют собой механические образования, в качестве связующего выступают микронные и субмикронные зерна (рисунок 3.1.в-г).

### Вещественный состав концентратов.

*Рудная часть концентрата* образована сульфидными минералами (суммарная объемная доля около 45%об.) и магнетитом (до 2-3%об.), содержащим примесь никеля до 0,3 %масс..

Сульфидная часть представлена (рисунок 3.1.а-г):

- пирротин (16-17 %);
- пентландитом (около 14-16 %);
- халькопиритом (9-10 %);
- пиритом (не более 4-6 %).

Кроме этого во всех образцах обнаружены единичные частицы герсдорфита и галенита (рисунок 3.1.б-в).

Самая распространенная морфологическая форма всех сульфидных минералов – свободные зерна (рисунок 3.1.а, г). Наиболее распространенные сростки – пирротина с пентландитом и пирротина с халькопиритом, также встречаются сростки сульфидных минералов с магнетитом и нерудными минералами (рисунок 3.1.б-в).

Состав основных рудных минералов концентрата приведен в таблице 3.1.

*Нерудные минералы* суммарно занимают около 55%об. Количественно не анализировались. Установлено, что большинство нерудных минералов относятся к следующим группам:

- серпентины, общая формула  $(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_5$ ;
- моноклинные пироксены  $(\text{Ca,Mg,Fe,Al})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ;
- оливины: члены ряда фаялит  $(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)$  – форстерит  $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$ .
- калиевые полевые шпаты (КПШ), общая формула  $(\text{K,Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ;
- плагиоклазы: члены ряда альбит  $(\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8])$  – анортит  $(\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8])$ ;

Кроме этого, обнаружены единичные частицы кварца и ильменита.

Помимо перечисленных выше минералов в концентрате в резко подчиненных объемах<sup>8</sup> присутствуют *вторичные составляющие* (рисунок 3.2), представленные:

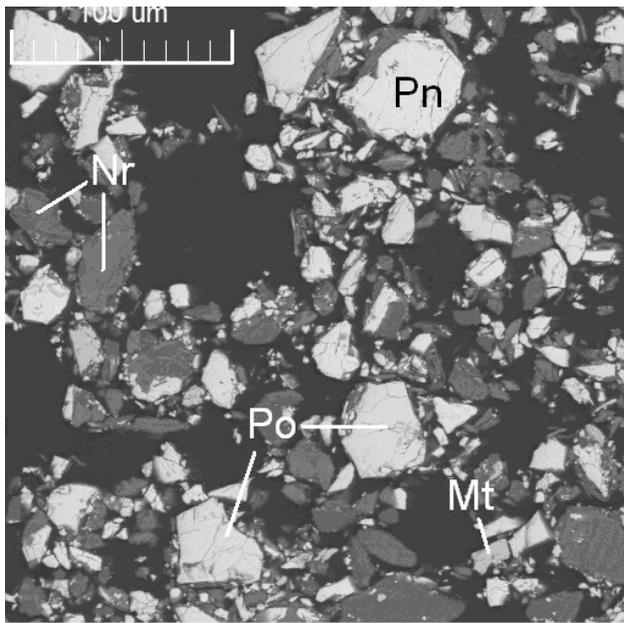
а) плавленными не окисленными частицами со следами начала шлако- и штейнообразования (рисунок 3.2.в);

б) «скорлупчатыми» оксисульфидными частицами (рисунок 3.2.б).

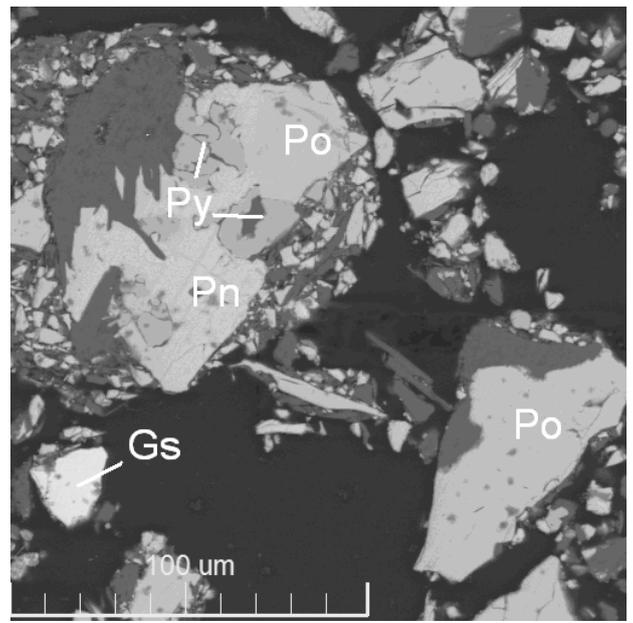
Происхождение вторичных составляющих не вполне ясно: незначительный объем указанных составляющих ставит под сомнение предположение о том, что обсуждаемые частицы являются продуктами перегрева концентратов при сушке. Можно предположить, что в основной объем концентрата было добавлено небольшое количество материалов технологического происхождения (так, частицы типа *б* типичны для лежалых концентратов, частицы типа *а* встречаются в ряде оборотных материалов (таких как, например, пыли РТП) [28].

---

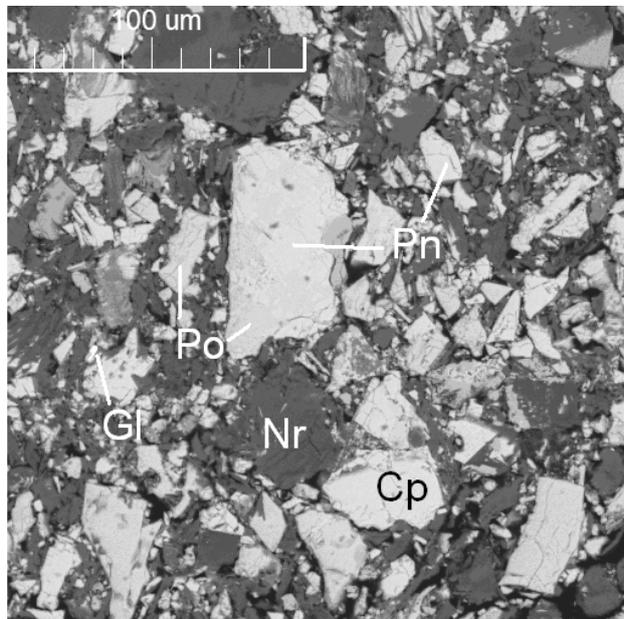
<sup>8</sup> Суммарно не более 0,1%.



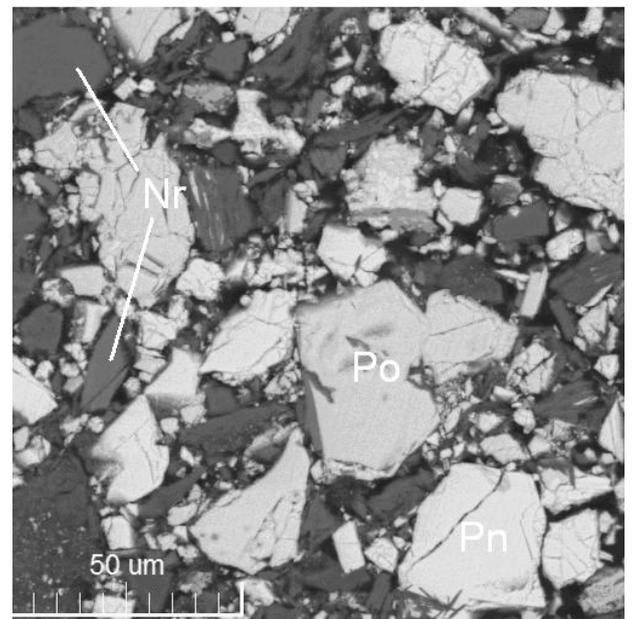
a



б



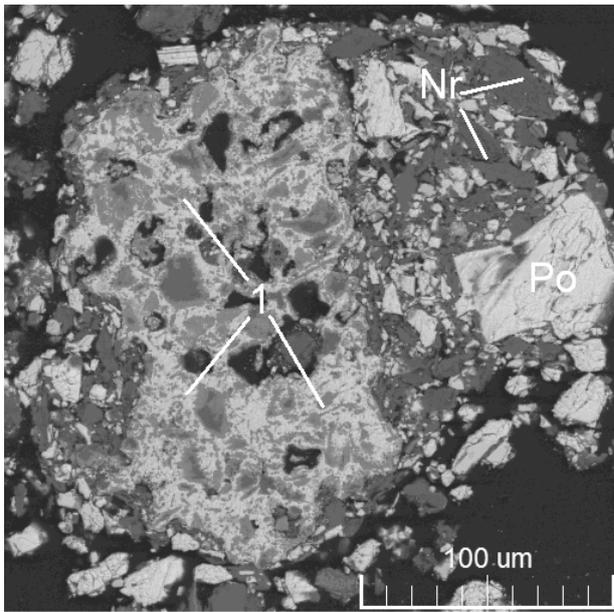
в



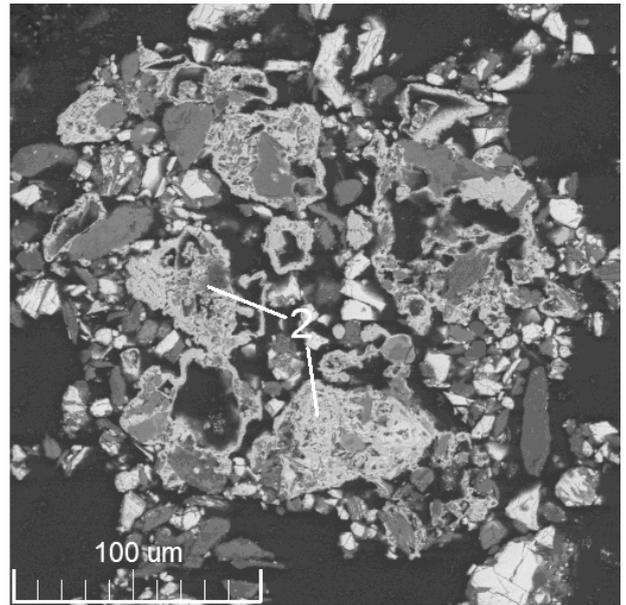
г

Po – пирротин, Py – пирит, Pn – пентландит, Cp – халькопирит, Mt – магнетит,  
Nr – нерудные минералы, Gs – герсдорфит, Gl – галенит

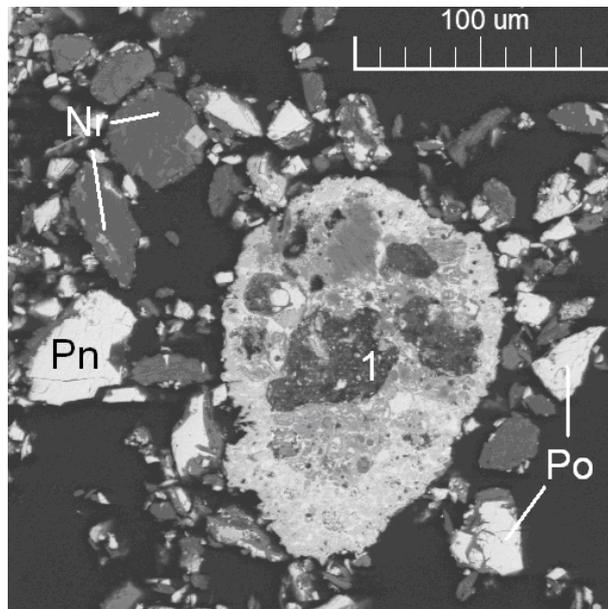
Рисунок 3.1 – Строение сульфидного медно-никелевого концентрата.  
Основные рудные минералы



а



б



в

1 – плавленые не окисленные частицы, 2 – окисульфидные частицы, Po – пирротин,  
Pn – пентландит, Nr – нерудные минералы

Рисунок 3.2 – Строение сульфидного медно-никелевого концентрата.  
Вторичные составляющие.

Таблица 3.1 – Состав рудных минералов сульфидного Cu-Ni концентрата

Минерал	Состав, % масс					
	S	Fe	Co	Ni	Cu	O
пирротин	38,9	60,5	-	0,6	-	-
пентландит	34,2	32,1	1,2	32,5	-	-
халькопирит	35,2	31,0	-	-	33,9	-
пирит	54,1	47,4	0,3	0,2	-	-
магнетит	-	72,1	-	0,3	-	28

### 3.2 Результаты лабораторных испытаний. Вещественный состав огарков.

#### Общая характеристика материала

Установлено, что все образцы огарков, полученных в рамках лабораторных экспериментов, представлены составляющими крупностью от первых микрон до 100 мкм. Около 30-40%отн. (в огарках первой серии обжига) и 40-50%отн. (во второй серии) объединено в плотные спеченные конгломераты крупностью от 100 мкм до 2 мм. В целом, по сравнению с исходным концентратом (см. выше), наблюдается тенденция к укрупнению материала, однако принципиального укрупнения не достигнуто.

#### Вещественный состав огарков

Установлено, что все исследованные образцы представлены сходными группами составляющих.

Основными составляющими огарков являются:

- реликтовые сульфиды<sup>9</sup>, по составу и крупности приблизительно соответствующие сульфидным минералам исходного медно-никелевого концентрата (см. выше). Во всех образцах сульфидные частицы представлены как в составе конгломератов, так и в форме свободных частиц<sup>10</sup> (рисунок 3.3.а-в). За

<sup>9</sup> Под термином «реликтовые сульфиды» здесь и далее понимаются сульфидные продукты твердофазного окисления исходных сульфидных минералов

<sup>10</sup> Тоже относится и ко всем перечисленным ниже составляющим.

редким исключением, сульфидные частицы покрыты сульфатными либо сульфатно-шпинельными каймами (рисунок 3.3.ж);

- окисульфидные частицы глубокой степени окисления. В объеме окисульфидов различимы сульфидные, сульфатные и шпинельные компоненты (рисунок 3.3.а-б, з);

- «губчатые» шпинельные частицы (рисунок 3.3.а-б). Шпинели представлены как в форме свободных частиц, так и в ассоциации с остальными составляющими (рисунок 3.3.д-е). По составу шпинели можно разделить на две группы:

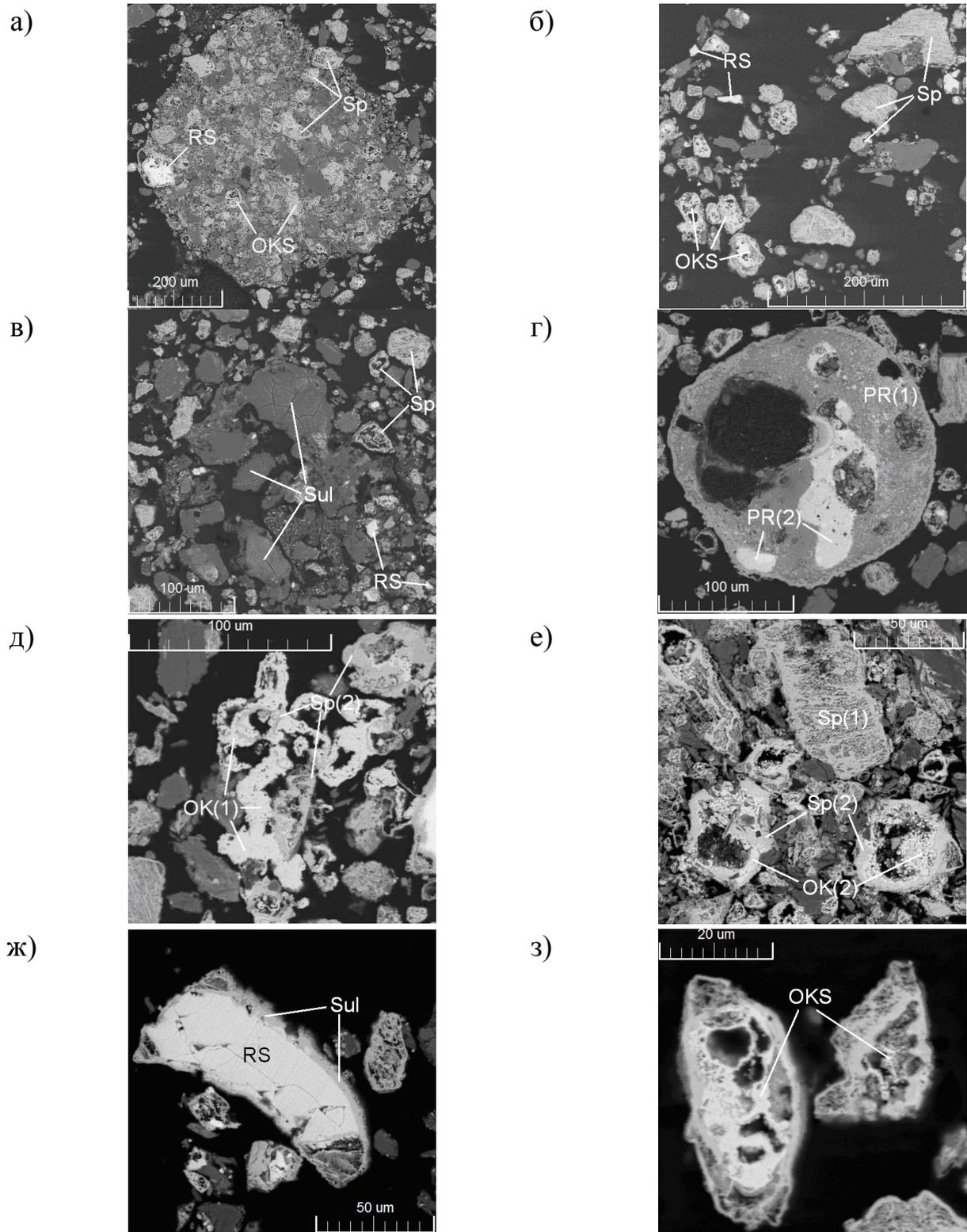
а) *шпинели первой группы* по составу приближаются к магнетиту (с примесями цветных металлов суммарно до 2%масс.) и в дальнейшем для краткости именуется «бедными»;

б) *шпинели второй группы* содержат заметно больше цветных металлов (суммарно до 10 %масс., единичные частицы по составу приближаются к ферритам) и далее именуется «богатыми»;

- сульфатные составляющие, представленные преимущественно в форме самостоятельных образований крупностью до 300-400 мкм (рисунок 3.3.в). Кроме этого, сульфаты представлены также в составе окисульфидных частиц и в форме каймы по поверхности сульфидных частиц (рисунок 3.3.е-з);

- оксиды меди (одно- и двух валентной) и никеля с существенными примесями железа. Как правило, указанные составляющие встречаются в ассоциации со шпинелями второй группы (рисунок 3.3.д-е);

- плавленные не окисленные частицы со следами начала шлако- и штейнообразования крупностью от 50 до 150 мкм (рисунок 3.3.г).



OKS – оксисульфиды, Sp – шпинели (1 – бедные шпинели, 2 – богатые шпинели), RS – реликтовые сульфиды, Sul – сульфаты, ОК – оксиды (1 – оксиды меди, 2 – оксиды никеля), PR –плавленные частицы (1 – первичный шлак, 2 – первичный штейн), Fr – ферриты (1 – ферриты меди, 2 – ферриты никеля)

Рисунок 3.3 – Строение образцов огарков от обжига Cu-Ni концентратов. Результаты лабораторных экспериментов

Состав всех перечисленных выше составляющих приведен в таблице 3.2, ориентировочные объемные доли – в таблице 3.3.

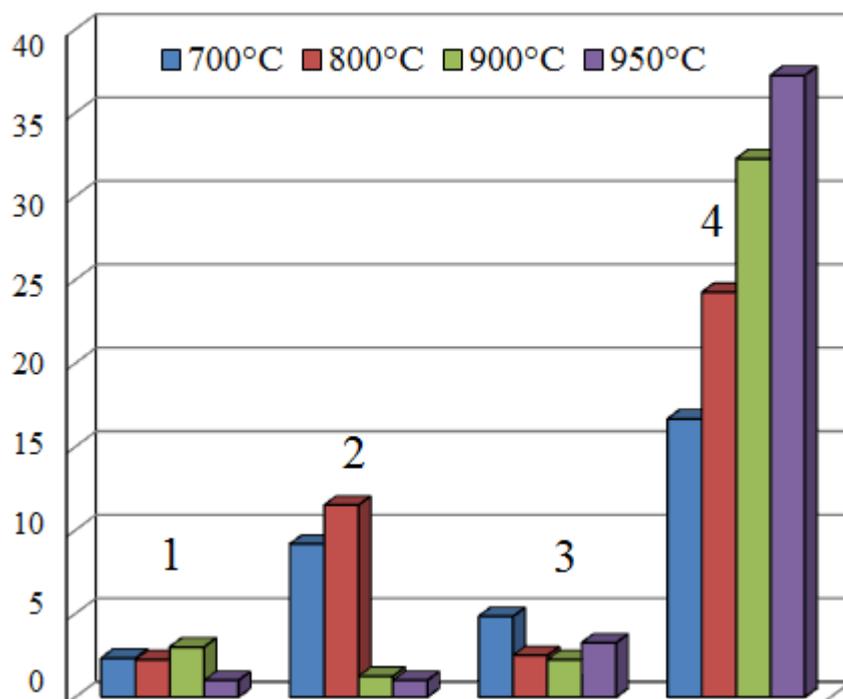
Таблица 3.2 – Состав основных составляющих продуктов обжига сульфидного Cu-Ni концентрата

Тип материала	Серия экспериментов	Составляющие	Состав <sup>1</sup> , % масс.					
			S	Fe	Co	Ni	Cu	O
Огарок	2 серия (700-800 °С)	сульфаты	17,0-25,5	16,5-37,0	0,1-0,5	0,3-2,5	0,3-3,0	45-50
		шпинели «бедные» <sup>2</sup>	-	65,0-71,5	<0,1-0,5	0,3-2,5	<0,1-0,8	27-30
		шпинели «богатые» <sup>3</sup>	-	57,0-64,5	0,1-1,0	2,5-10,0	0,3-2,5	25-30
		оксисульфиды	0,8-5,6	55,0-68,5	<0,1-0,5	0,3-12,5	0,3-5,0	25-30
		оксиды никеля <sup>4</sup>	-	0,5-6,5	0,1-1,2	68,0-72,5	<0,1-2,0	17-21
		оксиды меди <sup>4</sup>	-	0,5-3,5	<0,1-0,5	<0,1-0,5	78,0-82,0	16-18
	1 серия (900-950 °С)	сульфаты	22,5-26,5	12,5-22,0	0,1-0,5	0,9-3,5	0,3-4,0	48-55
		шпинели «бедные» <sup>2</sup>	-	65,0-72,5	<0,1-0,8	0,3-3,0	<0,1-1,0	27-30
		шпинели «богатые» <sup>3</sup>	-	48,5-65,5	0,5-2,0	3,0-20,5	0,1-1,5	25-30
		оксисульфиды	0,5-2,5	48,0,0-68,5	<0,1-0,5	2,5-16,5	0,3-6,0	27-30
		ферриты никеля	-	32,0-42,0	0,4-1,2	19,5-37,5	0,5-4,5	30-35
		ферриты меди	-	48,5-53,0	<0,1-0,5	0,3-1,0	18,0-22,0	26-29
Пыль	2 серия (950 °С)	сульфаты	20,7	25,6	0,3	2,3	1,1	48
		шпинели «бедные» <sup>2</sup>	-	71,3	0,4	0,8	0,4	27
		шпинели «богатые» <sup>3</sup>	-	57,0-64,5	0,1-1,0	2,5-10,0	0,3-2,5	25-30
		оксисульфиды	1,6	64,3	0,4	5,3	1,4	31
<p>1 – для составляющих огарков приведен диапазон составов в указанных условиях, для пыли – средний состав;                  2 – в составе составляющих присутствуют примеси Mg и Al в количестве до 2,5% масс суммарно;                  3 – в составе составляющих также диагностированы примеси Mg и Al в количестве до 1% масс суммарно;                  4 – оксиды указанных диапазонов составов присутствуют во всех образцах.</p>								

Таблица 3.3 – Ориентировочные объемные доли основных составляющих продуктов обжига, полученных в ходе лабораторных испытаний.

№ Опыта/ продукт	Условия		Составляющие, % <sub>об.</sub>					
			Сульфиды	Оксисульфиды	Сульфаты	Шпинели		
	Температура, °С	Время, ч				Суммарно	в т.ч. «бедных»	в т.ч. «богатых»
1 (огарок)	700	0,5	3-5	6-8	5-7	14-16	14-15	до 1
2 (огарок)	700	1,0	2-4	8-10	5-6	15-17	10-14	3-5
3 (огарок)	700	2,0	1-3	10-13	2-4	18-20	10-12	4-6
4 (пыль)	750	0,0	7-10	20-23	4-6	2-4	2-3	до 1
5 (огарок)	800	0,5	2-3	10-15	2-4	20-25	10-14	6-8
6 (огарок)	800	1,0	1-3	8-13	1-3	25-27	16-18	8-10
7 (огарок)	900	0,5	3-4	1-3	2-4	28-33	15-18	13-15
8 (огарок)	900	1,0	2-3	до 1	1-2	33-35	18-20	14-16
9 (огарок)	950	0,5	1-2	1-2	4-5	35-37	14-16	16-18
10 (огарок)	950	1,0	до 1	до 1	1-3	37-40	12-14	20-25
11 (пыль)	950	1,0	12-15	6-8	8-10	2-4	1-3	до 1

Анализируя приведенные в таблицах 3.2-3.3 данные, можно отметить определенные закономерности изменения вещественного состава огарков в зависимости от условий их получения. Так, установлено, что составы основных составляющих огарков, полученных в рамках одной серии (т.е. в достаточно узком диапазоне температур и широком диапазоне продолжительности обжига) сходны. В тоже время, в зависимости от продолжительности обжига незначительно варьируются объемные доли составляющих. Однако на соотношение объемных долей составляющих заметно бóльшее влияние оказывает изменение температуры процесса. В частности, оксисульфидные частицы, составлявшие одну из самых распространенных групп в огарках первой серии, в пробах второй серии представлены в подчиненных объемах, вплоть до единичных частиц. В свою очередь, суммарная объемная доля глубоко окисленных составляющих заметно возросла (причем в первую очередь за счет богатых шпинелей). Таким образом, очевидно, что состав и строение получаемых огарков в первую очередь определяет температура обжига. Наглядно зависимость вещественного состава огарков от температуры обжига иллюстрирует представленная ниже диаграмма (рисунок 3.4).



1 – сульфиды, 2 – оксисульфиды, 3 – сульфаты, 4 – шпинели

Рисунок 3.4 – Зависимость вещественного состава огарков от обжига Cu-Ni концентрата от температуры проведения обжига (по результатам лабораторных испытаний)

В свою очередь, продолжительность процесса существенного влияния на вещественный состав получаемых огарков не оказывает.

Отметим, что перечисленные выше закономерности изложены автором в работах [81,83] и хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [14,40,89,82].

### **3.3 Результаты лабораторных испытаний. Вещественный состав пыли.**

#### Общая характеристика. Крупность составляющих.

Исследованный образец пыли представлен составляющими крупностью от первых микрон до 50 мкм, средний размер частиц составляет около 10 мкм (рисунок 3.5.а, г-д). В целом, крупность составляющих пыли заметно ниже крупности составляющих всех исследованных огарков и сопоставима с крупностью шламовой фракции исходных медно-никелевых концентратов.

Большая часть частиц представлена в свободной форме, в конгломераты объединено не более 10%об. материала. Крупность конгломератов не превышает 100 мкм, в качестве связующего в конгломератах выступает сульфатная составляющая (рисунок 3.5.а-б).

#### Вещественный состав пыли.

Основной объем проб (98-99 %об.) образован составляющими, аналогичными описанным при рассмотрении огарков, полученных в диапазоне температур 700-800 °С. При этом обращает на себя внимание высокая объемная доля сульфидов (рисунок 3.5.а-б, г-д), часть которых (около 1/4) не обнаруживает признаков окисления (рисунок 3.5.б-г).

В тоже время в пыли в подчиненных объемах<sup>11</sup> присутствуют составляющие, характерные для огарков, полученных при более высоких температурах:

- плавленые не окисленные частицы со следами начала шлако- и штейнообразования (рисунок 3.5.в);
- частицы ферритов никеля и меди (рисунок 3.5.г).

---

<sup>11</sup> Суммарно не более 1-2%.

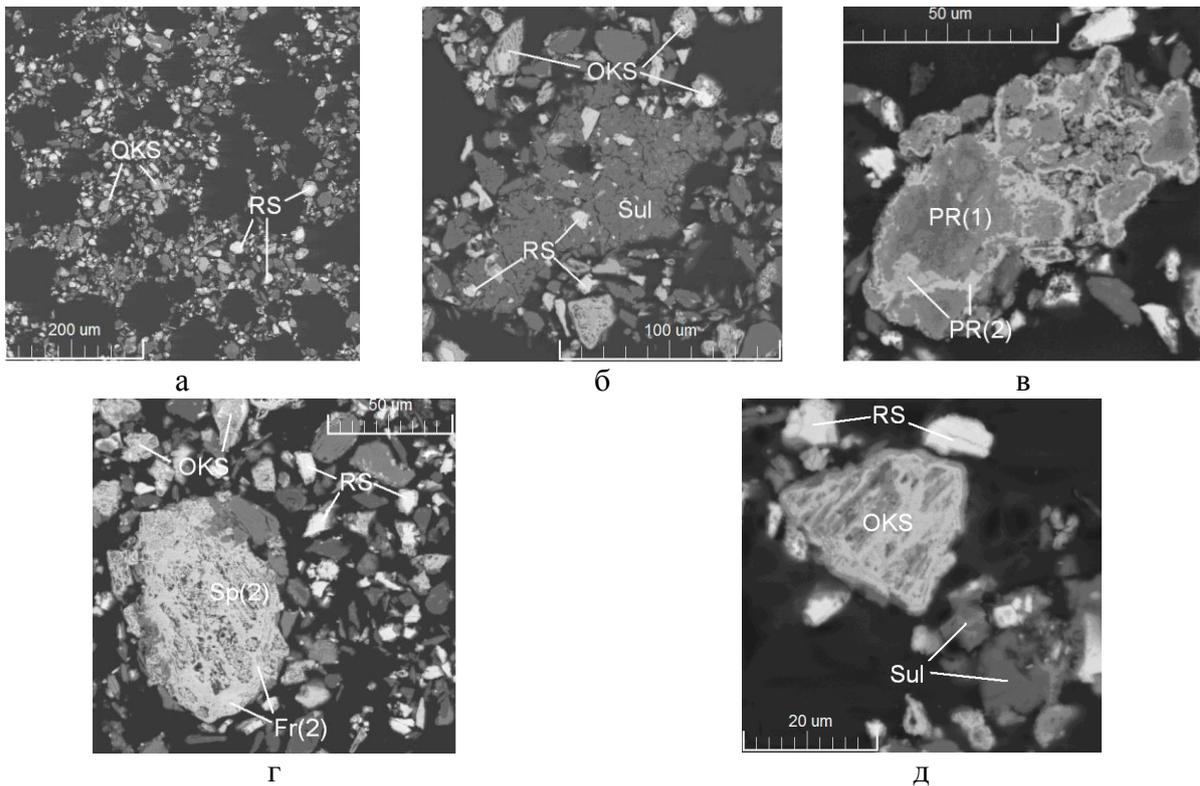


Рисунок 3.5 – Строение образцов пыли от обжига Cu-Ni концентратов.  
Результаты лабораторных испытаний

OKS – окисульфиды, Sp – шпинели (1 – бедные шпинели, 2 – богатые шпинели),  
RS – реликтовые сульфиды, Sul – сульфаты, OK – оксиды (1 – оксиды меди, 2 – оксиды никеля),  
PR – проплавленные частицы (1 – первичный шлак, 2 – первичный штейн)

### 3.4 Результаты укрупненно-лабораторных испытаний. Вещественный состав огарков

#### Общая характеристика материала

Огарки представлены составляющими крупностью от первых микрон до 100 мкм. Около 60-70% составляющих объединено в плотные спеченные конгломераты крупностью до от 100 мкм до 3 мм. В целом, по сравнению с исходными сульфидными концентратами и огарками, полученными на этапе лабораторных исследований, наблюдается явная тенденция к укрупнению материала.

#### Вещественный состав огарков

Установлено, что огарки, полученные в рамках укрупненно-лабораторных испытаний, представлены преимущественно теми же группами составляющих,

что и огарки от обжига в лабораторных условиях (состав указанных групп составляющих находится в границах диапазона составов, приведенных в таблице 3.2). Так, основными составляющими, образующими настоящие огарки являются:

- реликтовые сульфиды, представленные как в форме свободных частиц, так и в составе конгломератов (рисунок 3.6.б, г);

- оксисульфидные частицы различной степени окисления (рисунок 3.6.е);

- шпинельные составляющие (рисунок 3.6.б-в). По составу шпинели, так же как в случае огарков от лабораторного обжига, можно разделить на две группы:

- а) шпинели первой группы по составу приближенно соответствуют магнетиту (с примесями цветных металлов суммарно до 2%масс.);

- б) шпинели второй группы содержат заметно больше цветных металлов (суммарно до 8%масс.). Шпинели первой группы представлены в как форме характерных «губчатых» частиц, так и в составе кайм по поверхности реликтовых сульфидов. Шпинели второй группы встречаются исключительно в составе кайм по поверхности реликтов (рисунок 3.6.а-в). Отметим, что «бедные» шпинели в обсуждаемых огарках представлены заметно шире – на их долю приходится до 90-95%отн. всего объема настоящей группы;

- сульфатные составляющие, также представленные исключительно в объеме оксисульфидных частиц и кайм по поверхности реликтовых сульфидов (рисунок 3.6.е);

- единичные плавленые частицы со следами первичного шлако- и штейнообразования (рисунок 3.6.д).

Ориентировочные объемные доли перечисленных составляющих приведены в таблице 3.6.

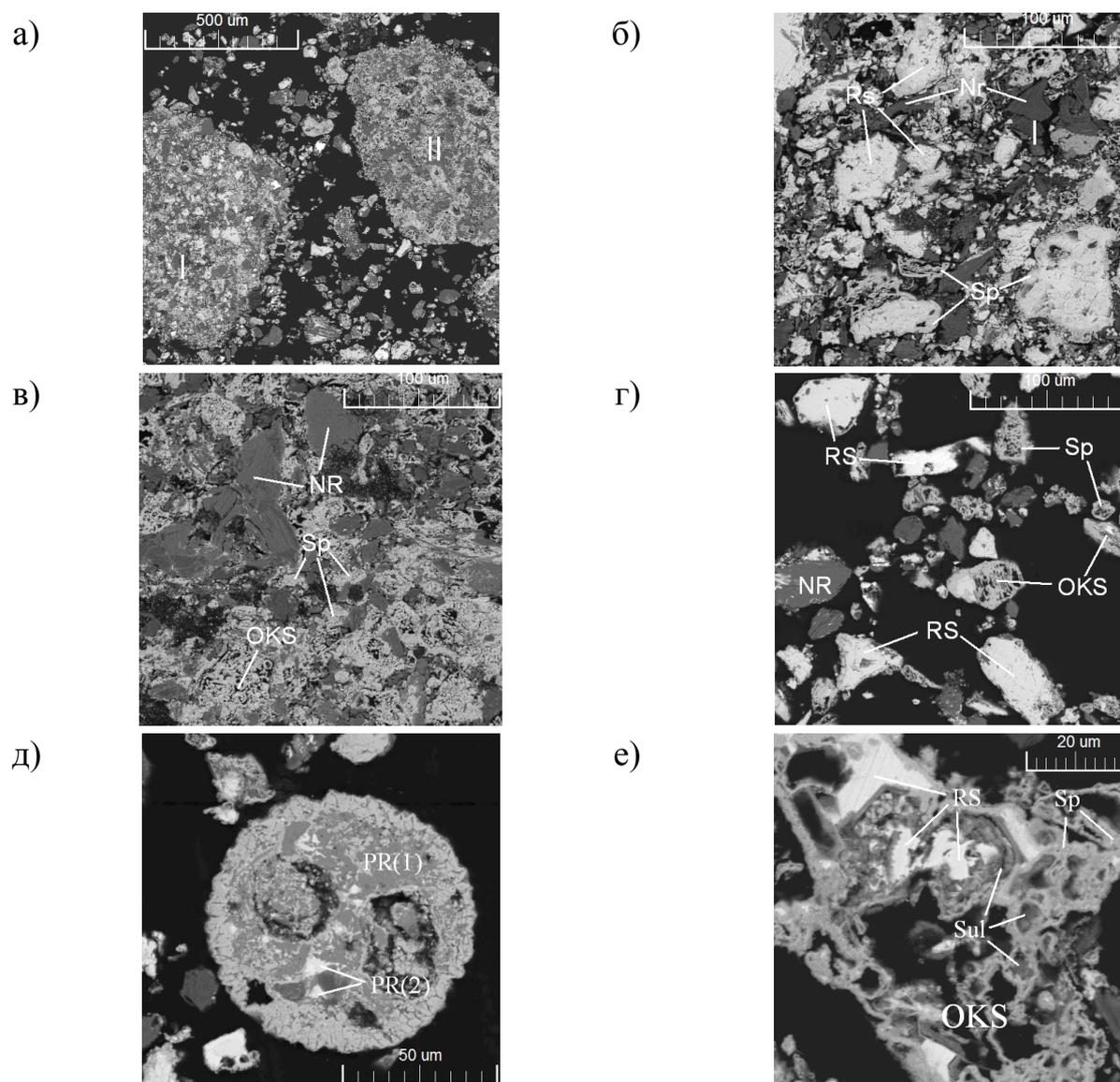


Рисунок 3.6 – Строение образцов огарков от обжига Cu-Ni концентрата. Результаты укрупненно-лабораторных испытаний  
 RS – реликтовые сульфиды, OKS – оксисульфиды, Sp – шпинельные составляющие, NR – нерудные минералы исходных концентратов, PR – проплавленные частицы (1 – первичный шлак, 2 – первичный штейн), Sul – сульфатные составляющие

Таблица 3.4 – Ориентировочные объемные доли основных составляющих продуктов обжига Cu-Ni концентрата. Укрупненно-лабораторные испытания.

Тип материала	T, °C	Составляющие, %об.					
		Сульфиды	Оксисульфиды	Сульфаты	Шпинели		
					Суммарно	в т.ч. «бедных»	в т.ч. «богатых»
Огарок	700-800	1-2	4-6	2-3	35-37	22-25	12-15
	800-950	<1	1-2	1-2	37-40	15-18	22-25
Пыль	800-950	5-8	10-13	<1	28-30	18-20	10-12

### **3.5 Результаты укрупненно-лабораторных испытаний. Вещественный состав пыли**

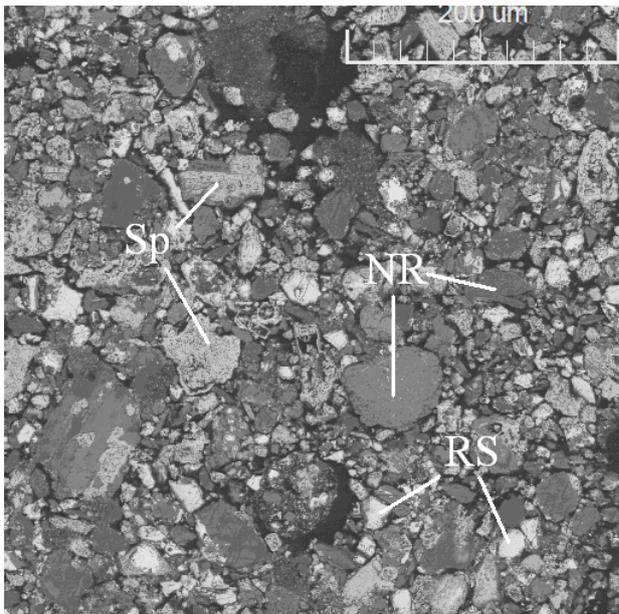
#### Общая характеристика. Крупность составляющих.

Пыли представлены составляющими крупностью от первых микрон до 50 мкм, средний размер частиц не превышает 15-20 мкм (рисунок 3.7). В целом, крупность составляющих пыли сопоставима с крупностью шламовой фракции исходного медно-никелевого концентрата.

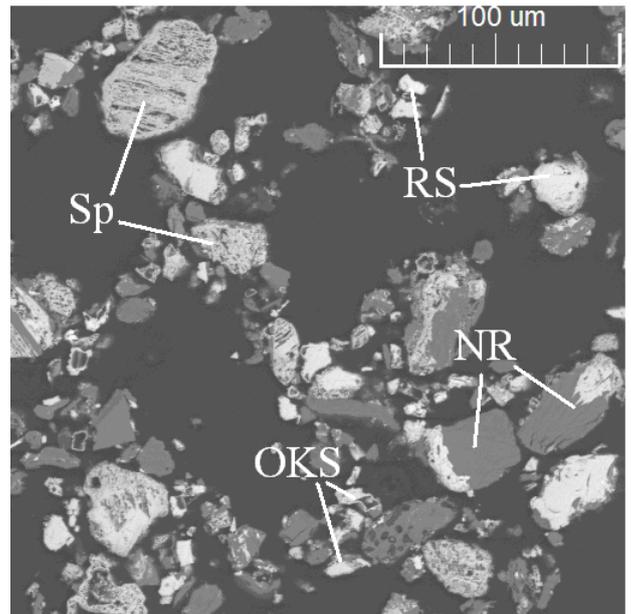
#### Вещественный состав.

Настоящие пробы образованы составляющими, аналогичными описанным при рассмотрении огарков (рисунок 3.7.а-в). Однако отметим, что соотношение составляющих существенно отличается от такового в огарках (см. таблицу 3.4). Так, обращает на себя внимание высокая объемная доля сульфидных и окисульфидных составляющих (рисунок 3.7.а-в). В тоже время доля сульфатов (рисунок 3.7.в) резко снизилась и составляет менее 1%об. Добавим также, что в отличие от образцов огарков сульфатные составляющие в пыли представлены не только в форме свободных образований, но и в форме кайм по поверхности сульфидов (рисунок 3.7.в).

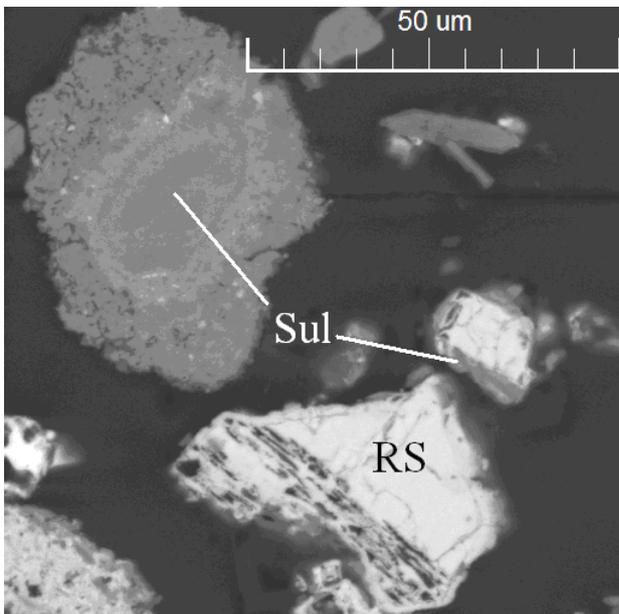
В целом установлено, что все исследованные образцы пыли по сравнению с соответствующими огарками окислены в заметно меньшей степени.



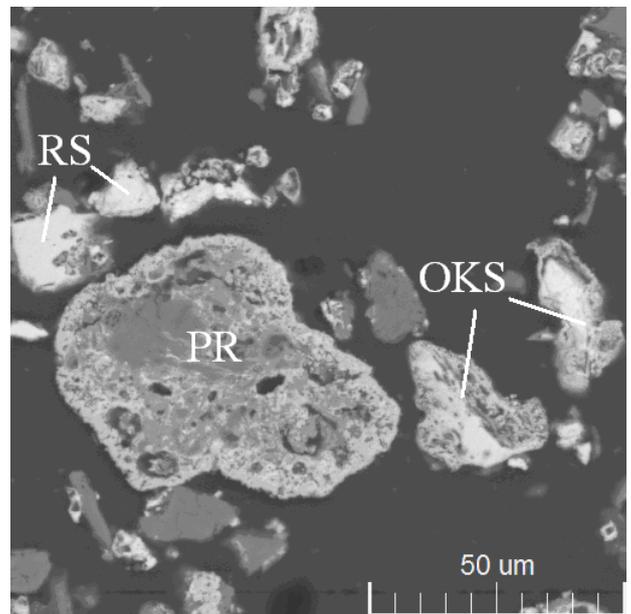
а



б



в



г

RS – реликтовые сульфиды, OKS – оксисульфиды, Sp – шпинельные составляющие,  
NR – нерудные минералы исходных концентратов, PR – плавные частицы,  
Sul – сульфатные составляющие

Рисунок 3.7 – Строение образцов пыли от обжига Cu-Ni концентратов. Результаты укрупненно-лабораторных испытаний

При сравнении вещественного состава продуктов укрупненно-лабораторных испытаний с таковым в пробах этапа обжига в лабораторных условиях, обращает на себя внимание следующее:

1. Основной объем (до 2/3) составляющих собран в плотные спеченные конгломераты, которые по степени окисления образующих их составляющих можно разделить на два типа (рисунок 3.6.а):

а) конгломераты первого типа (рисунок 3.6.б) образованы слабо окисленными спеченными составляющими. Основными составляющими указанных конгломератов являются реликтовые сульфиды и окисульфидные частицы низкой степени окисления. Шпинельные составляющие в данных конгломератах представлены преимущественно в форме кайм на поверхности сульфидов;

б) конгломераты второго типа (рисунок 3.6.в) образованы, главным образом, шпинельными составляющими первого типа, ассоциированными с окисульфидами глубокой степени окисления. Отметим, что конгломераты второго типа были типичны для огарков, полученных при температуре от 800<sup>0</sup>С.

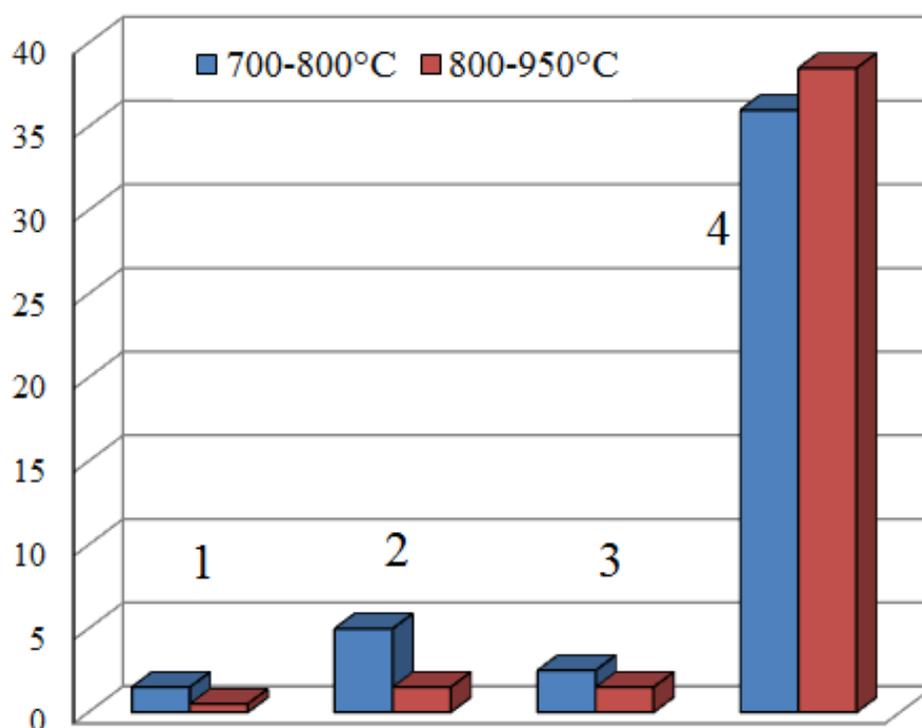
Зависимости степени окисления конгломератов от их крупности не обнаружено. Наличие в материале конгломератов разной степени окисления, так же как присутствие плавленных частиц, указывает, по всей видимости, на резко неоднородные температурные условия в процессе обжига.

2. Суммарная объемная доля сульфидных составляющих заметно выше (минимум – в 5-6 раз) по сравнению с таковой в огарках, полученных в лабораторных условиях. Предположительно, суммарная объемная доля сульфидов, так же как и их состав (см. подробнее ниже) определяется соотношением конгломератов первого и второго типа;

3. В настоящих огарках суммарная объемная доля сульфатных составляющих резко снизилась (минимум в 5-8 раз). При этом в отличие от предыдущих огарков, сульфаты в настоящих образцах присутствуют только в составе кайм по поверхности сульфидных частиц, свободных сульфатных образований не обнаружено.

4. Оксидных составляющих (в рассмотренных ранее огарках часто встречавшихся в ассоциациях со шпинелями второго типа) в настоящих образцах также не обнаружено.

Подводя итоги обсуждения результатов исследования продуктов обжига в укрупненно-лабораторном масштабе можно отметить следующее. Несмотря на существующие, по всей видимости, резко неоднородные температурные условия в объеме обжигаемого материала, подтверждено, что вещественный состав получаемых огарков в первую очередь определяет именно температура обжига. Наглядно зависимость вещественного состава огарков от температуры обжига иллюстрирует представленная ниже диаграмма (рисунок 3.8).



1 – сульфиды, 2 – окисульфиды, 3 – сульфаты, 4 – шпинели

Рисунок 3.8 – Зависимость вещественного состава огарков от обжига Cu-Ni концентрата от температуры проведения обжига (по результатам укрупненно-лабораторных испытаний)

Что касается продолжительности процесса, отследить зависимость состава и строения продуктов от указанного параметра крайне затруднительно. Это объясняется особенностями методики загрузки и выгрузки материала из печи [70, 80]. Однако, основываясь на полученных данных, можно предположить, что продолжительность процесса (по сравнению с температурой обжига) не оказывает существенного влияния на вещественный состав огарков.

Полученные в настоящих исследованиях результаты легли в основу технологического регламента, выполненного специалистами Проектной Части

Института Гипроникель. Расчеты проведены применительно к плавильному цеху площадки Печенганикель (АО «Кольская ГМК»). Результаты ТЭР однозначно указывают на большую эффективность предложенной технологической схемы по сравнению с существующей на данный момент с экономической точки зрения. Кроме того, переход на предварительный обжиг перерабатываемого сырья в печах кипящего слоя видится более привлекательным с экологической точки зрения. Отказ от реализации обсуждаемой технологии обусловлен высокими капитальными затратами на реконструкцию цеха.

### **Выводы по третьей главе**

Обжиг рудного сульфидного медно-никелевого концентрата в печи кипящего слоя был исследован в лабораторном, а также укрупненно-лабораторном масштабе. Серия экспериментов в лабораторной печи КС была реализована в температурном диапазоне от 650 °С до 950 °С. Продолжительность обжига составляла от 30 минут до 120 минут. Последующие эксперименты в укрупненно-лабораторном масштабе проводились в том же диапазоне температур. Продолжительность обжига составляла 70-80 минут.

Подводя итог рассмотрения полученных в рамках указанных исследований результатов, можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что вне зависимости от условий реализации процесса, получаемые продукты обжига образованы одними и теми же структурными составляющими. Основными составляющими продуктов обжига являются: реликтовые сульфиды, оксидные, сульфатные, оксисульфидные и шпинельные составляющие. Кроме того, в продуктах диагностированы единичные плавленые частицы со следами первичного шлако- и штейнообразования.

2. Несмотря на тот факт, что все продукты обжига образованы одними и теми же группами составляющих, соотношение указанных составляющих существенно варьируется в зависимости от условий реализации обжига. Выявлена воспроизводящаяся зависимость вещественного состава получаемых огарков от конкретных параметров обжига. Установлено, что в исследованном диапазоне параметров процесса состав и строение огарков в первую очередь определяет

температура обжига. Так, с повышением температуры процесса наблюдается стабильное увеличение объемной доли глубоко окисленных составляющих (в первую очередь, - за счет богатых шпинелей) на фоне соответствующего снижения в материале сульфидных, сульфатных и оксисульфидных компонентов. Продолжительность процесса в рассматриваемом диапазоне условий обжига не оказывает существенного влияния на вещественный состав огарков.

3. Полученные в рамках настоящих исследований данные были использованы при разработке технологического регламента для оценки эффективности рассматриваемой технологии применительно к плавильному цеху площадки Печенганикель (АО «Кольская ГМК»). Результаты ТЭР однозначно указывают на большую эффективность предложенной технологической схемы по сравнению с существующей на данный момент с экономической точки зрения. Отказ от реализации обсуждаемой технологии обусловлен высокими капитальными затратами на реконструкцию цеха.

## **ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА СУЛЬФИДНОГО МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА**

Исследование процесса окислительного обжига сульфидного медного концентрата реализовано с использованием медного концентрата Удоканского месторождения. До недавнего времени обсуждалась возможность переработки смешанных окисдно-сульфидных концентратов Удоканского месторождения прямым выщелачиванием [12-14]. По заданию заказчика (ООО «Байкальская горная компания») специалистами ООО «Институт Гипроникель» были проведены исследования, направленные на оценку возможности применения предварительного окислительного обжига концентратов в печах КС с целью увеличения эффективности выщелачивания.

Основной задачей предварительного обжига обсуждаемого концентрата, в первую очередь, является перевод меди из нерастворимой сульфидной в растворимые окисдные и сульфатные формы [6, 11]. Железо, в свою очередь, преимущественно переводится в нерастворимые шпинельные формы и выводится в кек [6].

Таким образом, показатели гидрометаллургической переработки напрямую зависят от вещественного состава продуктов обжига. Для определения оптимальных условий обжига (с точки зрения качества получаемых огарков) в рамках настоящей работы были проведены две серии экспериментов по исследованию обжига концентрата в укрупненно-лабораторной печи КС. Перед подачей концентрата на обжиг был подробно исследован состав и строение материала для определения основных форм содержания меди в материале.

### **4.1 Вещественный состав исходного сульфидного медного концентрата**

#### Общая характеристика материала.

Настоящий концентрат представлен частицами крупностью от первых микрон до 70 мкм. Большая часть составляющих (не менее 80-85%отн.)

объединена в плотные относительно однородные по составу и строению конгломераты крупностью до 2 мм (рисунок 4.1.а).

### Вещественный состав концентрата.

Средний состав и состав основных минералов медного концентрата приведен в таблице 4.1. Для удобства дальнейшего рассмотрения минералы настоящего концентрата, относящегося к месторождению так называемого смешанного типа [84-85], разбиты на три группы: окисленные минералы меди, сульфидные минералы меди и нерудные минералы.

#### *1. Окисленные минералы меди*

Самыми распространенными медьсодержащими минералами концентрат являются антлерит и брошантит (суммарная объемная доля 40-45%об.) (рисунок 4.1.б-в). Подавляющее большинство зерен указанных минералов представлено в свободной форме, самые распространенные сростки – с алюмосиликатами, гематитом и сульфидными минералами меди (рисунок 4.1.г-д). По ориентировочным оценкам, в составе указанных минералов сосредоточено около 75-80%отн. общего содержания меди в концентрате.

Кроме того, обнаружены следующие окисленные минералы меди: малахит, азурит – 1,5-2%об. суммарно, куприт – менее 0,5%об. (рисунок 4.1.д). Доля меди, представленной в указанных минералах, не превышает 5%отн.

#### *2. Сульфидные минералы меди (суммарно занимают 5-6%об.):*

- халькозин (самый распространенный сульфидный минерал – 3-4%об.) (рисунок 4.1.б-г);

- борнит (1-2%об.) (рисунок 4.1.б,г);

- ковеллин (0,5-1%об.) (рисунок 4.1.в).

Кроме того, в резко подчиненном объеме (менее 0,1%об.) в концентрате присутствует халькопирит.

Отметим, что большая часть сульфидных минералов (не менее 4/5 суммарного объема) представлена в сростках.

По ориентировочным оценкам, в составе сульфидных минералов представлено около 8-10% отн. меди концентрата.

Помимо перечисленных выше минералов, медь в настоящем концентрате присутствует также в качестве примеси в составе магнетита, гематита, силикатных и алюмосиликатных минералов (альбите, анортите, минералах группы КПШ). Ориентировочно оценить долю меди, представленную в форме примеси в указанных минералах, можно на уровне первых %отн. от общего содержания меди в концентрате.

Добавим также, что в обсуждаемом концентрате обнаружены единичные микронные и субмикронные частицы на основе серебра (рисунок 4.1.е) (металлическое самородное серебро и, предположительно, ялпаит ( $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ )). Кроме того, примеси серебра на уровне 0,1-0,2%масс. обнаружены в единичных зернах ковеллина.

Ориентировочно оценить соотношение сульфидной и сульфатной серы в концентрате можно следующим образом: около 70-75%отн. серы представлено в сульфатной форме, доля сульфидной серы не превышает, соответственно, 25-30%отн.

3. *Нерудные минералы* представлены преимущественно следующими группами:

-плагноклазы: члены ряда альбит ( $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ) – анортит ( $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ );

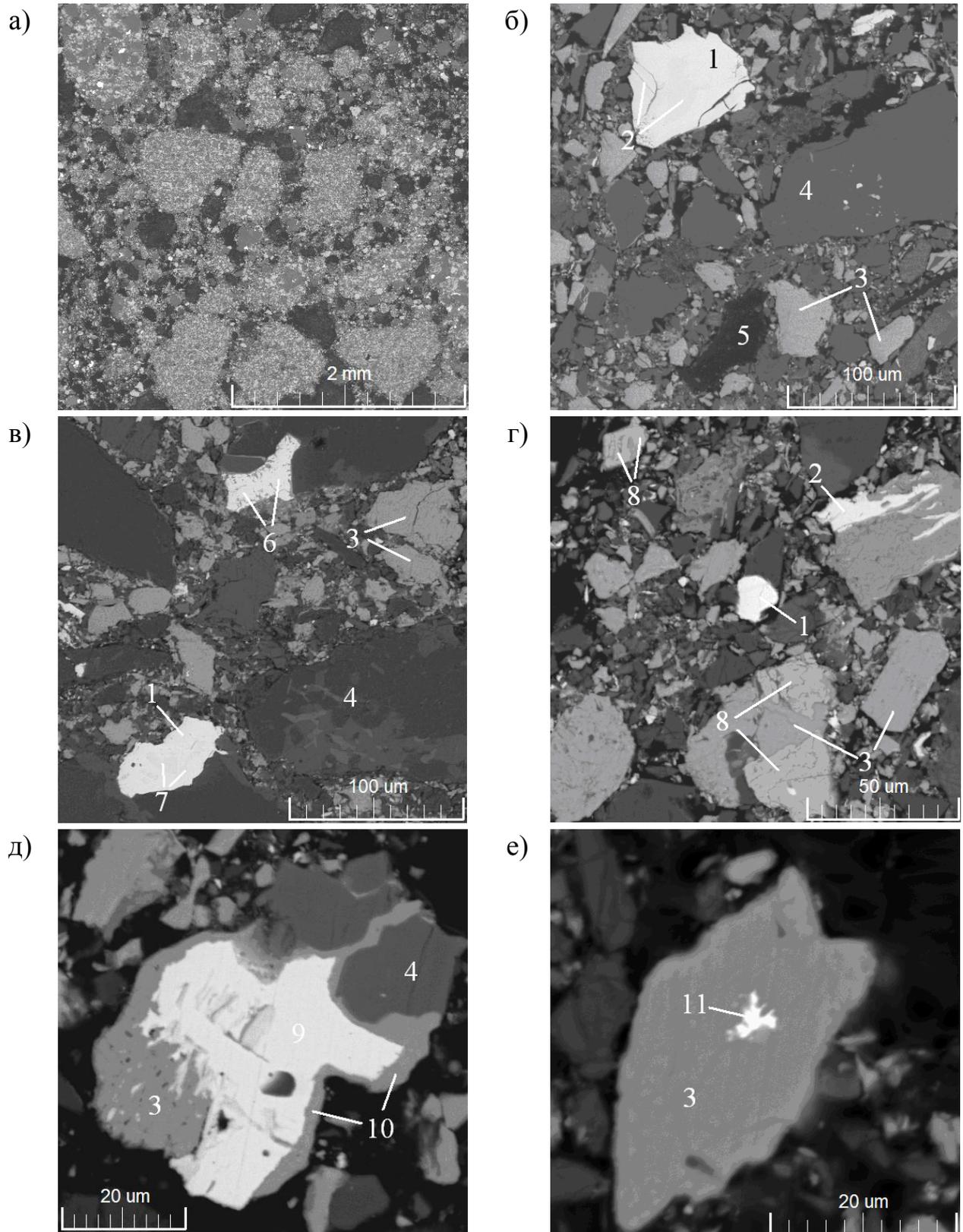
-моноклинные пироксены описываемые общей формулой  $(\text{Ca},\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ;

- калиевые полевые шпаты (КПШ) общей формулой  $(\text{K},\text{Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ;

- слюды (общая формула –  $(\text{K},\text{Fe},\text{Mg},)_3\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OHF})_2$ ).

Помимо вышеперечисленных минералов в образце также обнаружены зерна кварца, доломита, ильменита, рутила, частицы восстановителя.

Отдельно отметим, что в составе нерудных минералов (преимущественно принадлежащих к группам слюд и плагноклазов) диагностирована нестабильная примесь меди до 0,8%масс. Учитывая тот факт, что нерудные минералы не вскрываются при выщелачивании, присутствие в их составе меди обуславливает дополнительные потери металла при его последующей гидрометаллургической переработке [5-6,11].



1 – халькозин, 2 – борнит, 3 – антлерит/брошантит, 4– силикатные и алюмосиликатные минералы; 5 – частицы угля, 6 – магнетит, 7 – ковеллин, 8 – гематит, 9 – куприт, 10 – малахит/азурит 11 – фазы на основе серебра

Рисунок 4.1 – Общий вид (а) и строение (б-е) медного концентрата Удоканского месторождения

Таким образом, при исследовании исходного медного концентрата установлено, что часть содержащейся в материале меди представлена в нерастворимых (сульфидных и силикатных) формах, что обуславливает низкую эффективность прямого выщелачивания обсуждаемого материала. В целях увеличения эффективности гидрометаллургической переработки концентрат был подвергнут предварительному обжигу на укрупненно-лабораторной установке печи КС. В рамках настоящей работы были проведены две серии экспериментов по обжигу концентрата. Первая серия экспериментов («мертвый» обжиг) реализована в диапазоне температур 850-950<sup>0</sup>С, вторая (сульфатизирующий обжиг) – 500-650<sup>0</sup>С. В качестве дутья в первой серии экспериментов использовалась КВС с содержанием кислорода 25-35%об., во второй серии экспериментов в печь подавался воздух.

Результаты исследования вещественного состава полученных продуктов обжига представлены ниже.

Таблица 4.1 – Средний состав и состав основных составляющих медного концентрата Удоканского месторождения

Составляющая	Состав, % масс.										
	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Cu	O	C
Средний состав	1,2	0,5	4,5	18,8	4,2	1,6	0,7	4,0	25,1	39	<1
Халькозин	-	-	-	-	22,6	-	-	0,6	76,9	-	-
Борнит	-	-	-	-	26,2	-	-	11,3	62,5	-	-
Ковеллин <sup>2</sup>	-	-	-	-	29,9	-	-	0,6	69,5	-	-
Антлерит	-	-	-	0,2	7,8	-	-	0,5	53,9	36	-
Брошантит	-	-	-	0,3	7,5	-	-	0,5	56,4	34	-
Малахит/азурит	-	-	-	-	-	-	-	0,6	56,2	36	6
Куприт <sup>3</sup>	-	-	-	0,3	-	-	-	0,8	87,0	12	-
КПШ	0,4	-	9,7	30,0	-	13,1	-	0,1	0,9	46	-
Альбит	8,6	-	10,5	32,0	-	-	-	-	0,9	49	-
Анортит	-	-	12,1	17,7	-	-	16,4	10,5	1,0	42	-
Гематит	-	-	-	-	-	-	-	68,9	1,4	30	-
Магнетит	-	-	-	-	-	-	-	73,6	1,2	25	-
1 – в составе образца присутствуют примеси Ti, Mn, Cr и P около 0,5%масс. суммарно											
2 – в единичных частицах диагностирована примесь серебра на уровне 0,1-0,2%масс.											
3 – в единичных частицах присутствует примесь хлора около 0,5%масс.											

## 4.2 Вещественный состав огарков от обжига медного концентрата

### Крупность составляющих

Размер составляющих огарков совпадает с таковым в исходном концентрате. Принципиального укрупнения материала огарков по сравнению с концентратом не наблюдается.

### Вещественный состав

Установлено, что порядка 80-85% об. огарков представлено реликтовыми нерудными минералами исходного концентрата. Остальной объем занимают следующие составляющие:

- губчатые частицы оксидов меди крупностью от первых микрон 50 мкм (рисунок 4.2.а). Подавляющее большинство оксидов по составу приближается к оксиду меди двухвалентной, доля закиси не превышает 5% отн. За редким исключением, оксиды меди ассоциированы с ферритными либо сульфатными составляющими (рисунок 4.2.в,е и рисунок 4.2.г,е соответственно);

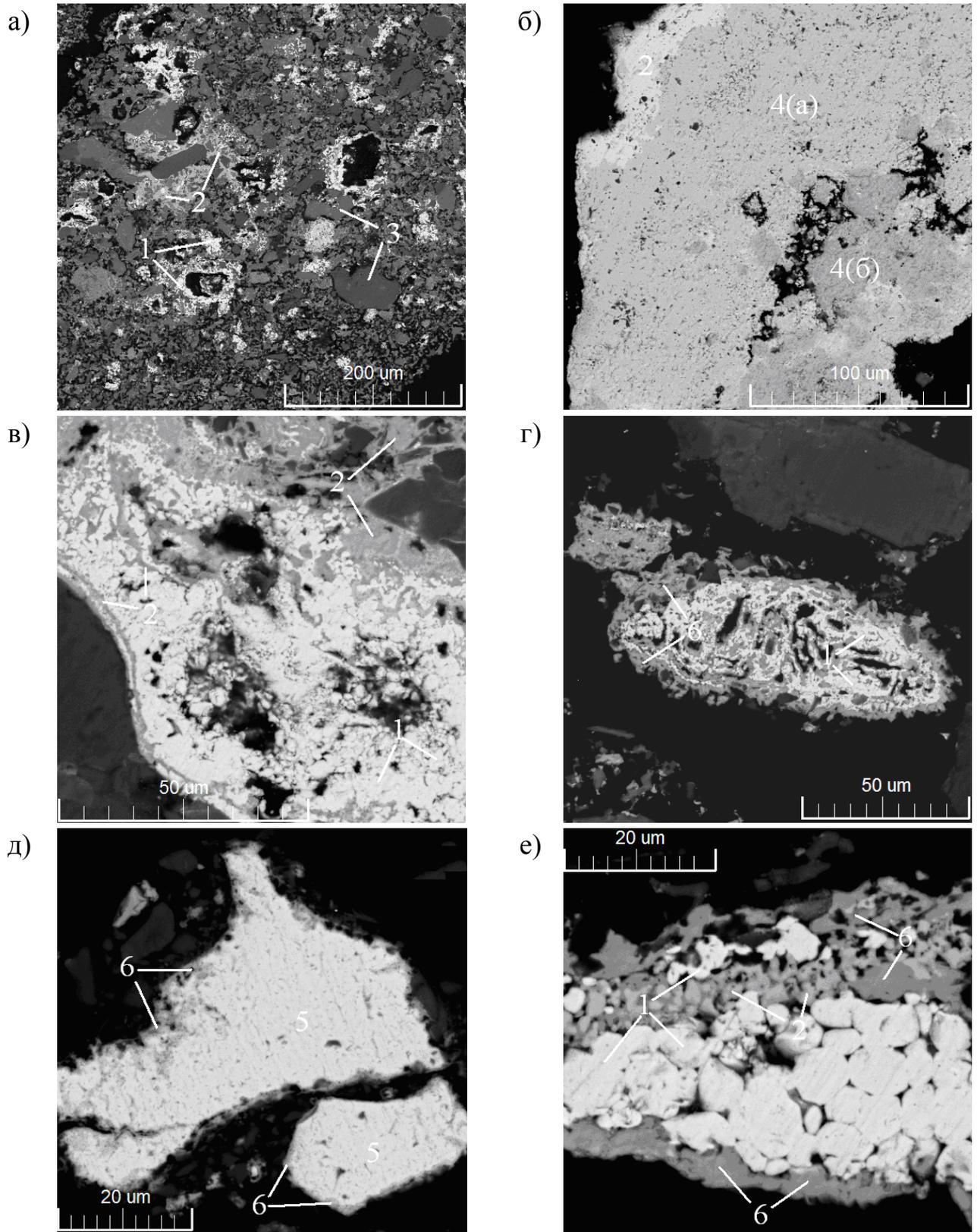
- ферриты широкого диапазона составов (рисунок 4.2.а-в,е);

- реликтовые сульфиды, как правило, со следами твердофазного окисления по поверхности (рисунок 4.2.д). Кроме того, сульфиды представлены также в объеме частиц нерудных минералов;

- сульфатные составляющие, представленными либо в форме каймы по поверхности сульфидов (рисунок 4.2.д), либо в ассоциации с оксидами и ферритными частицами (рисунок 4.2.е);

Помимо вышеперечисленных составляющих, в огарках от «мёртвого» обжига в подчиненном объеме (на уровне 1-2% об., суммарно) обнаружены также хромиты железа и шпинели широкого диапазона составов. За редким исключением, перечисленные составляющие представлены в ассоциации и образуют плотные крупные (до 250 мкм) образования. По поверхности указанные образования, как правило, покрыты ферритными каймами (рисунок 4.2.б).

Состав основных медьсодержащих составляющих обсуждаемых огарков приведен в таблице 4.2.



1 – оксиды меди, 2 – ферриты, 3 – реликтовые нерудные минералы, 4 – шпинели/хромиты (а – хромиты, б – шпинели), 5 – сульфидные частицы, 6 – сульфатные составляющие

Рисунок 4.2 – Строение огарков от обжига медного концентрата Удоканского месторождения

Таблица 4.2 – Состав основных медьсодержащих составляющих продуктов обжига медного концентрата Удоканского месторождения

Составляющая	Состав, % масс.					
	S	Cr	Fe	Ni	Cu	O
оксид меди	0,2	-	0,8	<0,1	78,8	20
закись меди	0,2	-	0,7	<0,1	87,1	12
ферриты состава 1*	-	0,1	46,3	0,4	24,6	26
ферриты состава 2*	-	0,2	47,9	6,6	16,3	27
шпинели*	-	0,6	68,4	0,5	0,3	30
хромиты железа состава 1*	-	29,9	36,7	1,5	0,3	31
хромиты железа состава 2*	-	43,9	21,9	0,8	1,2	31
ср. состав сульфидной части	20,2	-	<0,1	0,5	79,2	-
сульфаты меди	12,2	-	2,5	<0,1	52,5	32
сульфаты меди-железа	9,0	-	17,8	<0,1	41,1	31
*- в составе указанных составляющих присутствуют нестабильные примеси Ti, Mn, Si и Al от 0,5 до 2,0% суммарно						

Отметим, что, несмотря на тот факт, что все пробы огарков образованы схожими группами составляющих, установлено, что в зависимости от условий проведения обжига объемные доли составляющих существенно варьируются. Ориентировочные объемные доли основных медьсодержащих составляющих в продуктах обжига приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Ориентировочные объемные доли основных медьсодержащих составляющих в продуктах обжига медного концентрата.

Тип обжига	Тип материала	Условия реализации обжига	Основные составляющие*, %			
			сульфаты	сульфиды	ферриты	оксиды
Сульфатизирующий обжиг	Огарок	500 °С, воздух	18-20	3-4	1-2	5-6
	Пыль		18-20	4-6	<1	4-5
	Огарок	600 °С, воздух	14-16	1-2	4-5	10-12
	Пыль		16-18	2-3	2-3	8-10
	Огарок	650 °С, воздух	14-16	<1	4-6	10-12
	Пыль		16-18	2-3	1-2	8-10
«Мертвый» обжиг	Огарок	900 °С, 25% КВС	<1	<1	8-10	7-9
	Огарок	900 °С, 35% КВС	<1	<1	10-12	5-7
*- во всех образцах присутствуют частицы хромитов, шпинелей и реликтового гематита (с примесями меди не более 0,5% масс.) в объеме не более 1-2% об. суммарно.						

### **4.3 Вещественный состав пыли от обжига медного концентрата**

В ходе настоящей работы были исследованы образцы пыли, полученные в рамках первого этапа экспериментов (сульфатизирующий обжиг).

#### Крупность составляющих:

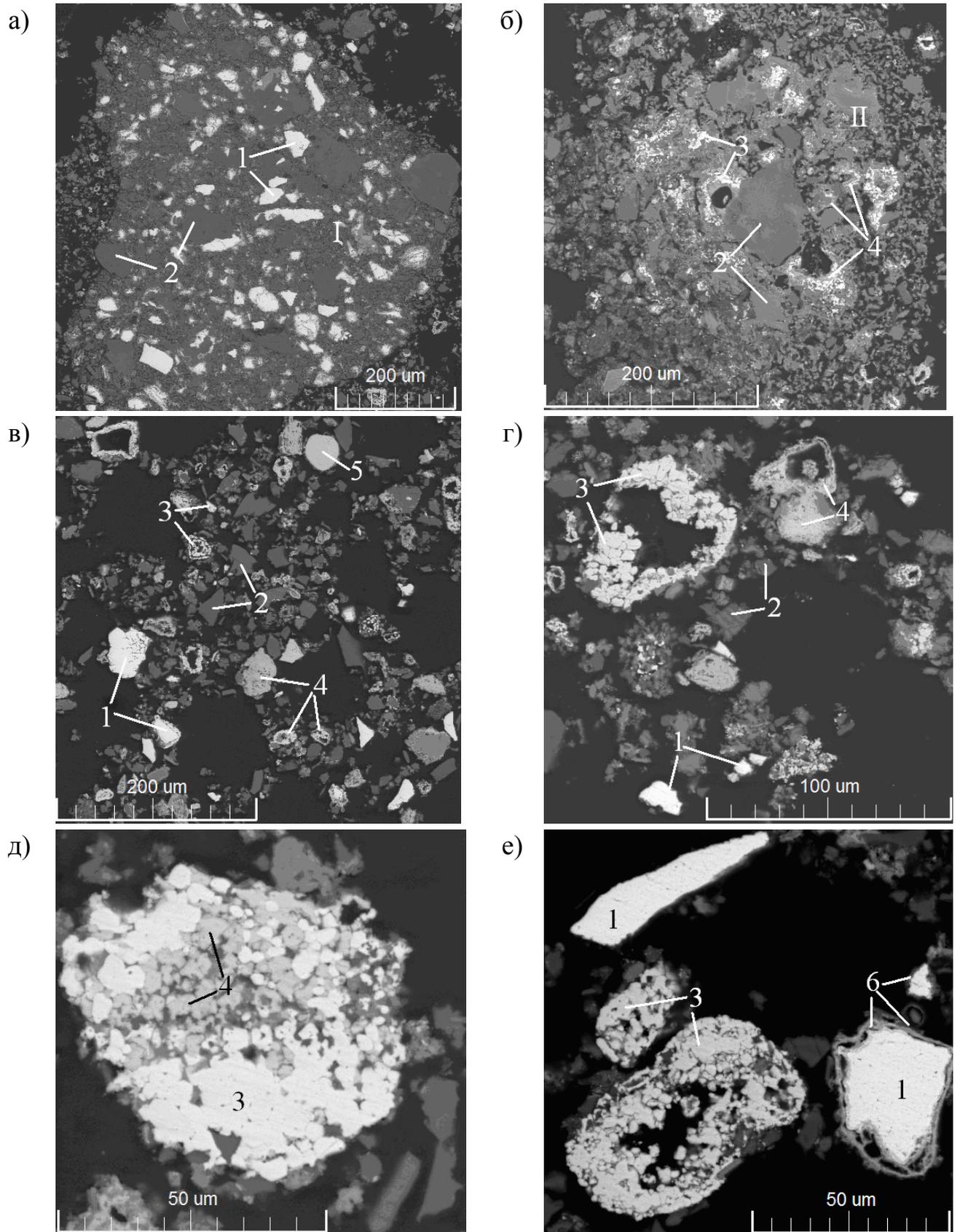
Крупность составляющих, по сравнению с пробами огарков, ниже – не более 100 мкм для свободных частиц.

#### Вещественный состав:

Установлено, что пыли образованы теми же составляющими, что и рассмотренные выше образцы огарков. Состав основных медьсодержащих составляющих совпадает с таковым в пробах огарков (см. таблицу 4.2). Однако соотношение объемных долей составляющих заметно отличается от таковых в огарках (ориентировочные объемные доли основных медьсодержащих составляющих в пылях приведены в таблице 4.3). Из анализа приведенных данных можно сделать однозначный вывод, что в целом материал окислен в заметно меньшей степени. При этом обращает на себя внимание, что материал окислен неоднородно: присутствуют как практически не окисленные конгломераты исходного концентрата (рисунок 4.3.а) и свободные реликтовые сульфиды (рисунок 4.3.в,е), так и глубоко окисленные спеченные конгломераты (рисунок 4.3.б) и оксидные, ферритные частицы (рисунок 4.3.в-е).

Таким образом, установлено, что все исследованные образцы пыли по сравнению с соответствующими огарками окислены в заметно меньшей степени. В первую очередь, обращает на себя внимание заметное содержание не окисленных сульфидных частиц (таблица 4.3).

С точки зрения дальнейшей гидрометаллургической переработки пыли, по всей видимости, являются некондиционным материалом. Основной причиной непригодности обсуждаемого материала для последующего выщелачивания является высокое содержание в материале не окисленных реликтовых сульфидов, и как следствие – недопустимо низкие показатели перевода цветных металлов из нерастворимых в растворимые при выщелачивании формы (сульфаты и оксиды).



I – реликтовые конгломераты исходного концентрата, II – глубоко окисленные конгломераты,  
 1 – сульфидные частицы, 2 – реликтовые нерудные минералы, 3 – оксиды меди, 4 – ферриты,  
 5 – шпинели, 6 – сульфаты

Рисунок 4.3 – Строение образцов пыли от обжига медного концентрата Удоканского месторождения

Так как пыли не могут быть напрямую направлены на выщелачивание, предлагается возвращать их на дополнительный обжиг путем подшихтовки к концентрату. Отметим, что в настоящее время разработана и внедряется в промышленность технология циркулирующего (т.е. с возвратом пыли в печь) обжига медных сульфидных концентратов (процессы Brixlegg и ConRoast, разработанные компаниями Mintek и Outotec) [86-87].

#### **4.4 Исследование процесса выщелачивания продуктов обжига медного концентрата**

##### **4.4.1 Методика выщелачивания.**

В целях определения возможности дальнейшей гидрометаллургической переработки рассмотренные выше продукты обжига были подвергнуты сернокислотному атмосферному выщелачиванию<sup>12</sup>.

Эксперименты по атмосферному выщелачиванию проводились на лабораторной установке, которая представляла собой стеклянный реактор емкостью 0,8 дм<sup>3</sup>, оборудованный перемешивающим устройством диаметром 50 мм, электроплиткой для нагрева и термометром, с помощью которого температура поддерживалась на заданном уровне (с точностью  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ). Были выбраны следующие параметры эксперимента:

- продолжительность – 2 часа (в целях достижения максимального извлечения меди);
- температура –  $70^{\circ}\text{C}$  (основываясь на анализе литературных данных);
- концентрация кислоты в исходном растворе – 60 г/л (из расчета моделирования кислотного режима выщелачивания с использованием оборотного медного электролита и получением остаточной концентрации серной кислоты не менее 5 г/л). В случае тестирования огарков сульфатизирующего обжига такого количества кислоты не требуется, её избыток может повлиять только на кинетику, но за 2 часа переход в раствор будет максимальным и различие в скоростях из-за различной кислотности не повлияют на конечный результат;

- отношение жидкой (объем раствора  $V$ , мл) и твердой (масса исходной навески  $T$ , г) фаз ( $V:T$ ) равное 8,3 (во избежание влияния состава раствора на показатели выщелачивания). Исходя из этого, объем исходного раствора серной кислоты во всех опытах тестирования составлял 0,5 литра, а масса навески огарка – 60 грамм;

- скорость вращения мешалки – 500 об/мин, как минимально возможная для исключения залегания материала в реакторе.

Порядок проведения экспериментов был следующим: жидкую фазу заданного состава и объема нагревали на электроплитке при включенной мешалке до заданной температуры, затем загружали необходимое количество исходного сухого огарка, этот момент считали началом опыта. В течение эксперимента добавляли подогретую до рабочей температуры воду для восполнения ее испарения. По окончании опыта отключали плитку, останавливали мешалку, пульпу отфильтровывали с помощью вакуум-фильтра, твердое тщательно промывали водой и высушивали в сушильном шкафу до постоянного веса при температуре  $85^{\circ}\text{C}$ . Далее состав и строение продуктов выщелачивания исследовались химическими методами, а также методами РЭМ-РСМА.

Более подробное описание методики выщелачивания всех рассмотренных в рамках настоящей работы огарков и вещественный состав кеков от их выщелачивания приводится автором в работе [85].

Установлено, что показатели выщелачивания огарков существенно варьируются в зависимости от условий реализации обжига. В качестве иллюстрации, рассмотрим результаты выщелачивания продуктов высокотемпературного («мертвого») и низкотемпературного (сульфатизирующего) обжига.

---

<sup>12</sup> Серия экспериментов по выщелачиванию огарков была выполнена под руководством старшего научного сотрудника ЛГМ ООО «Институт Гипроникель» к. т. н. Соловьева Е. М.

#### **4.4.2 Результаты выщелачивания. Вещественный состав кеков от выщелачивания огарков высокотемпературного обжига.**

В рамках исследования перспективности гидрометаллургической переработки огарков от высокотемпературного обжига достигнутая степень извлечения меди варьировалась в диапазоне от 82 до 86%отн. Указанные показатели являются неприемлемо низкими. В целях определения невоскрывающихся при выщелачивании составляющих огарков, было проведено подробное исследование вещественного состава кеков от их выщелачивания.

##### Крупность составляющих:

По данным РЭМ-РСМА образцы кека представлены частицами того же диапазона крупности, что и исходные огарки: от первых микрон до 200 мкм (рисунок 4.4.а, б). Доля частиц, объединенных в конгломераты, возросла и составляет порядка 15% отн.

##### Вещественный состав:

Основными, не растворившимися при выщелачивании медьсодержащими составляющими, является:

- ферритные частицы всего диапазона составов (рисунок 4.4.а-д). *По ориентировочным оценкам*, в составе ферритов сконцентрировано не менее 80-85 % отн. не перешедшей в раствор меди;

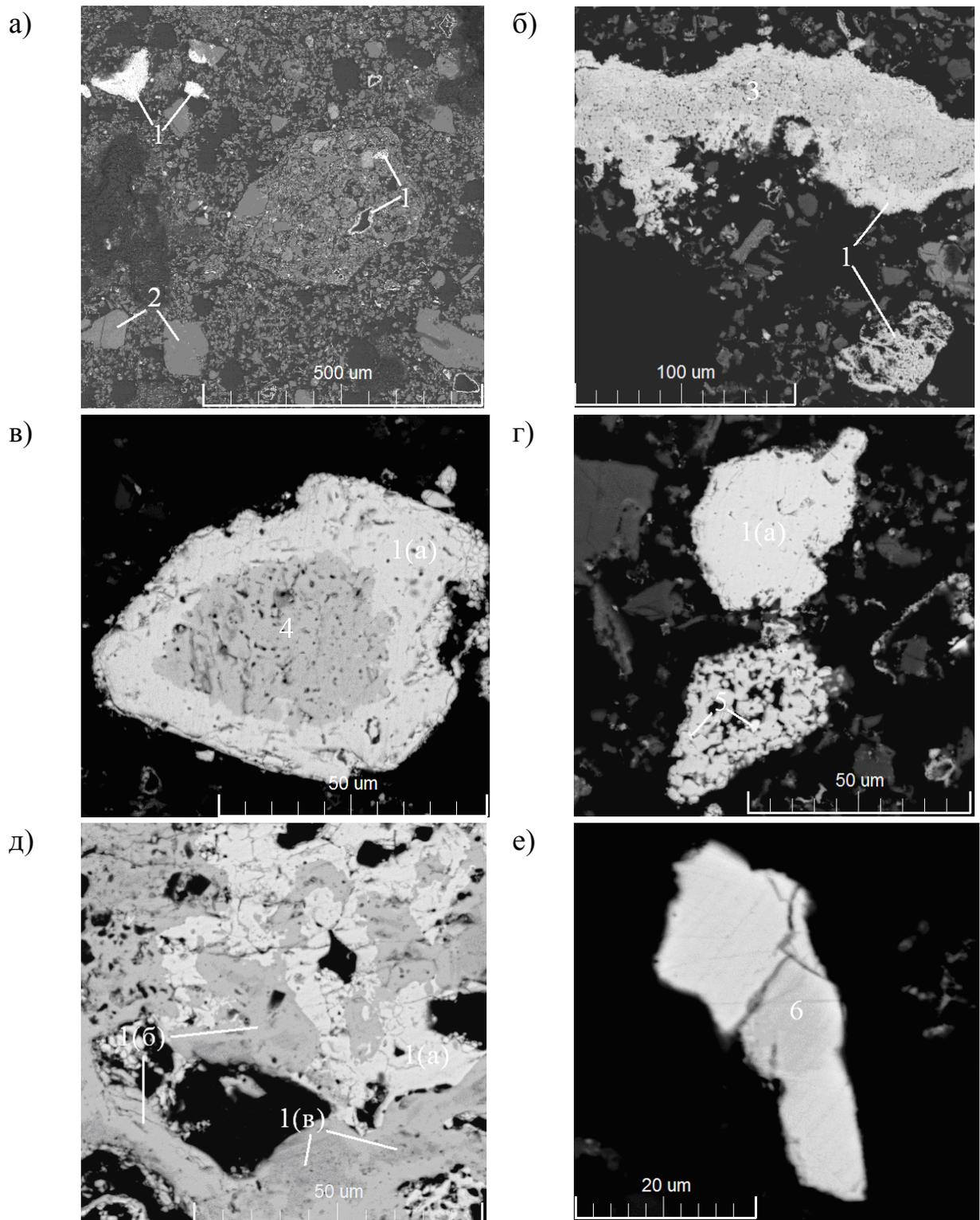
- шпинельные и хромитные составляющие (рисунок 4.4.б-в). Доля меди, представленной в указанных составляющих, составляет около 10-15 % отн.

- единичные сульфидные частицы, представленные в объеме реликтовых нерудных минералов. Кроме того, обнаружены единичные свободные сульфиды (размером 5-20 мкм) без следов окисления по поверхности (рисунок 4.4.е). В составе упомянутых частиц диагностирована существенная примесь серебра (до 1,5 %масс.). Учитывая, что в исходном огарке свободных сульфидов обнаружено не было, можно предположить, что обсуждаемые частицы попали в кек вследствие загрязнения образца.

- единичные частицы оксидов меди (преимущественно состава закиси меди). Оксиды представлены в объеме нерастворимых составляющих (рисунок 4.4.г).

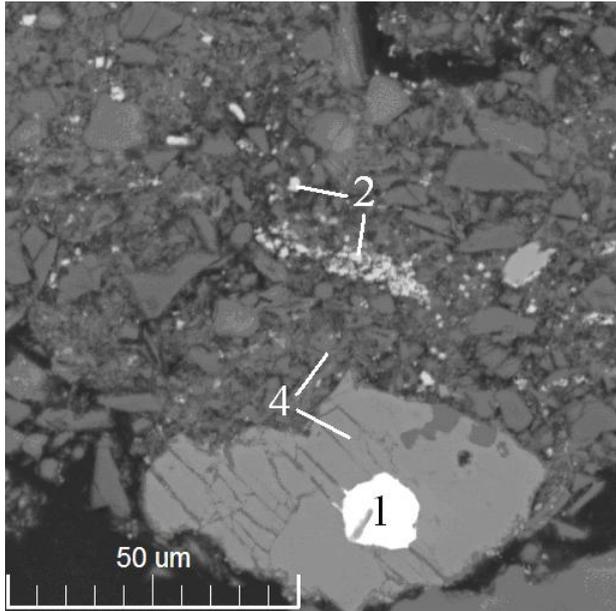
Кроме того, как выше уже упоминалось, медь присутствует в качестве примеси в частицах алюмосиликатных реликтовых минералов (см. карты

распределения элементов на рисунке 4.5). По ориентировочным оценкам, доля меди, представленной в качестве примеси в нерудных минералах, не превышает первые % отн.

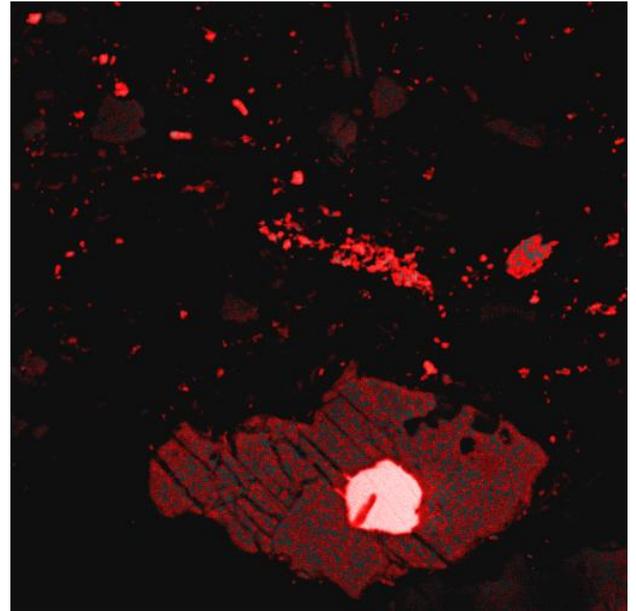


1 – ферриты (а – ферриты состава 1, б – ферриты состава 2), 2 – реликтовые нерудные минералы, 3 – шпинели, 4 – хромиты, 5 – оксиды меди, 6 – сульфидные частицы

Рисунок 4.4 – Общий вид (а) и строение (б-е) кеков от выщелачивания огарков высокотемпературного обжига



Изображение BSE



Распределение меди (CuKα1)

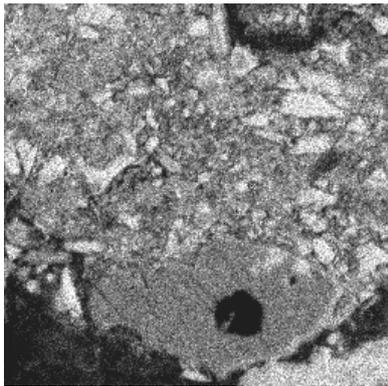
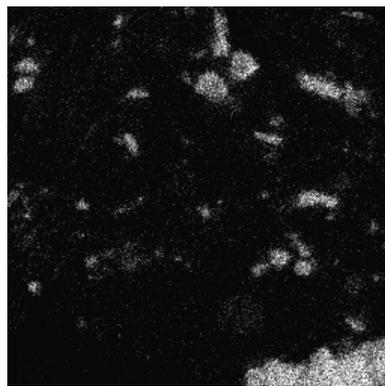
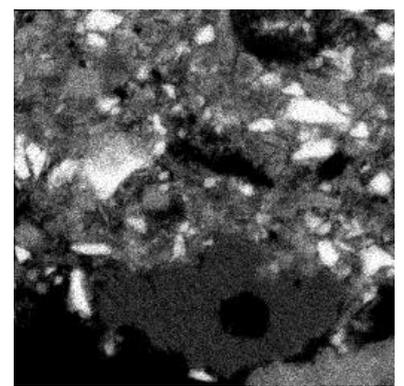
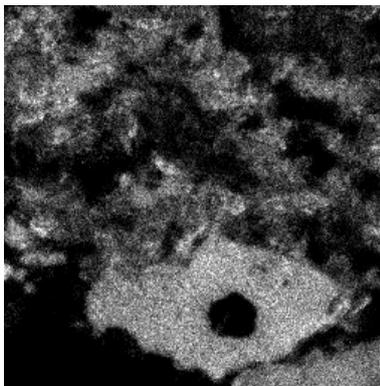
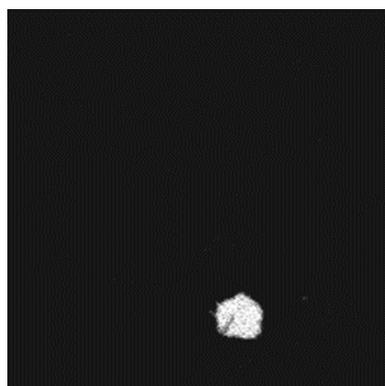
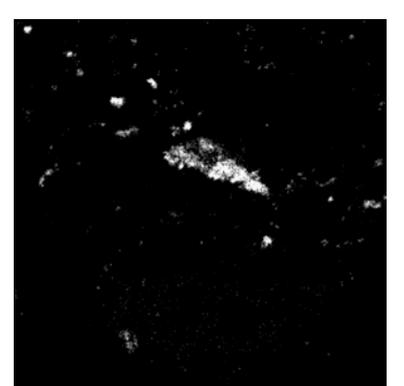
*OKα1**NaKα1**SiKα1**AlKα1**SKα1**FeKα1*

Рисунок 4.5 – Распределение элементов на участке образца кека от выщелачивания огарков высокотемпературного обжига

Таким образом, на основании приведенных выше данных, можно сделать вывод, что рекомендовать огарки высокотемпературного обжига для дальнейшей гидрометаллургической переработки не представляется возможным, вследствие недопустимо высокого содержания в полученном материале глубоко окисленных компонентов (в первую очередь – шпинелей и ферритов).

#### **4.4.3 Результаты выщелачивания. Вещественный состав кеков от выщелачивания огарков низкотемпературного обжига.**

В результате проведения серии экспериментов по выщелачиванию огарков от низкотемпературного обжига достигнуты показатели извлечения меди, существенно превышающие таковые при выщелачивании огарков от высокотемпературного обжига – от 94 до 98%отн. Указанные показатели извлечения делают огарки низкотемпературного обжига перспективным материалом с точки зрения возможности их дальнейшей гидрометаллургической переработки. Результаты исследования вещественного состава кеков от выщелачивания указанных огарков приведены ниже.

##### Крупность составляющих:

Образцы кека представлены частицами того же диапазона крупности, что и огарок, от первых микрон до 150мкм (рисунок 4.6.а, в, е). Доля частиц, объединенных в конгломераты (рисунок 4.6.а-б), снизилась и составляет порядка 20-30%отн. (что, по всей видимости, объясняется растворением сульфатной связующей конгломератов).

##### Вещественный состав:

Основными не растворившимися при выщелачивании медьсодержащими составляющими является:

- ферритные частицы (рисунок 4.6.б-г). По ориентировочным оценкам, в составе ферритов сконцентрировано не менее 85-90%отн. не перешедшей в раствор меди;

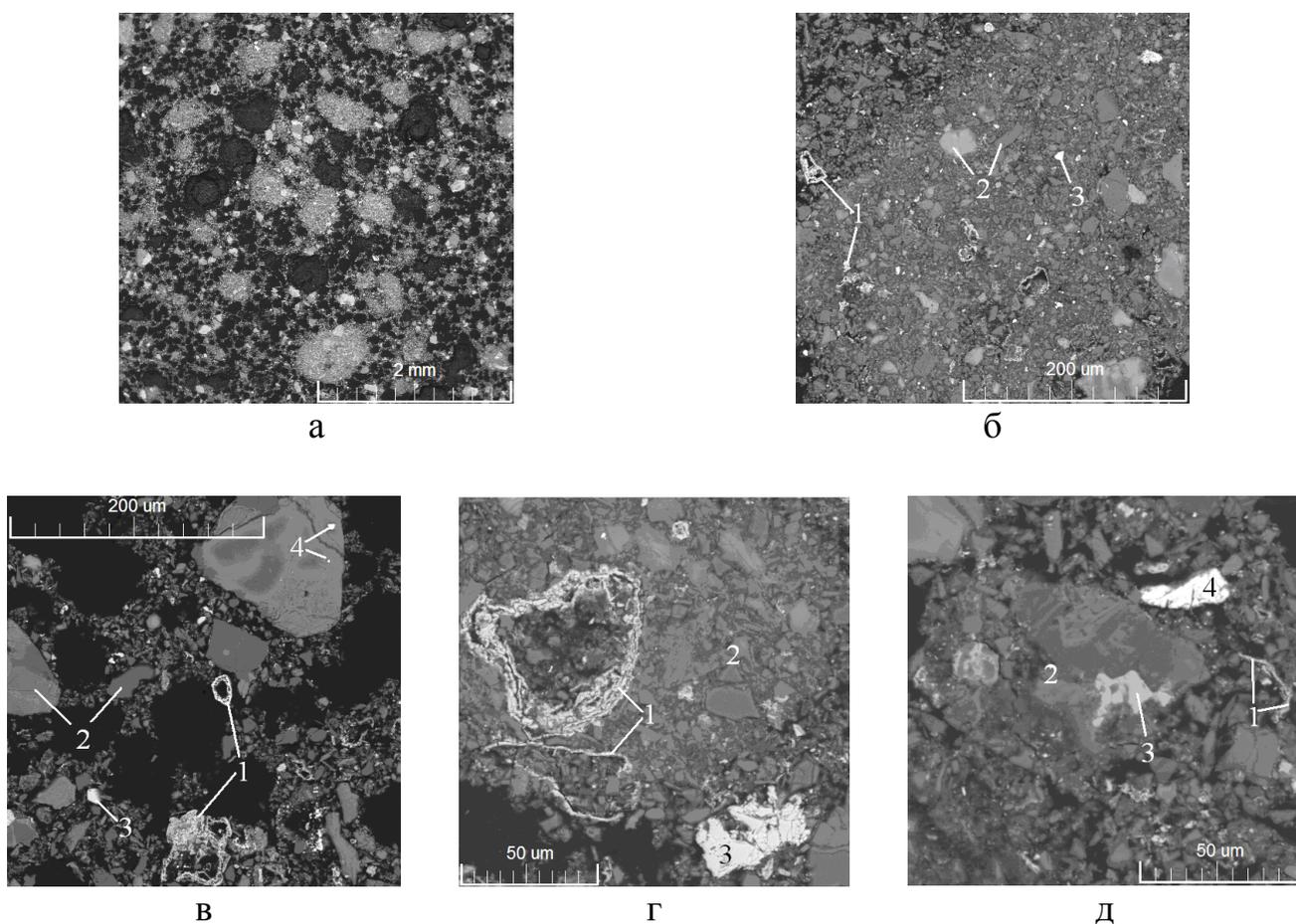
- шпинельные, хромитные составляющие и частицы реликтового гематита (рисунок 4.6.в-д). Доля меди, представленной в указанных составляющих, составляет около 5-7%отн;

- сульфидные частицы, представленные как в объеме реликтовых нерудных минералов, так и в свободной форме (рисунок 4.6.д) В составе свободных частиц

диагностирована существенная примесь серебра (до 3% масс.). Отметим, что по сравнению с кеком от выщелачивания огарка высокотемпературного обжига, содержащие благородные металлы составляющие встречаются существенно чаще (как минимум в 2 раза). Суммарная объемная доля сульфидов составляет порядка 1% об.

Также добавим, что в настоящих кеках медь в качестве примеси в реликтовых алюмосиликатных минералах не диагностирована. Не растворившиеся частицы оксидов меди также не обнаружены.

Ориентировочное распределение меди между фазами кека от выщелачивания огарков низкотемпературного обжига проиллюстрировано на диаграмме на рисунке 4.7.



1 – ферриты меди, 2 - реликтовые силикатные/алюмосиликатные минералы, 3 – шпинели/гематит, 4 – реликтовые сульфидные минералы

Рисунок 4.6 – Общий вид (а) и строение (б-д) образца кека от выщелачивания огарков низкотемпературного обжига

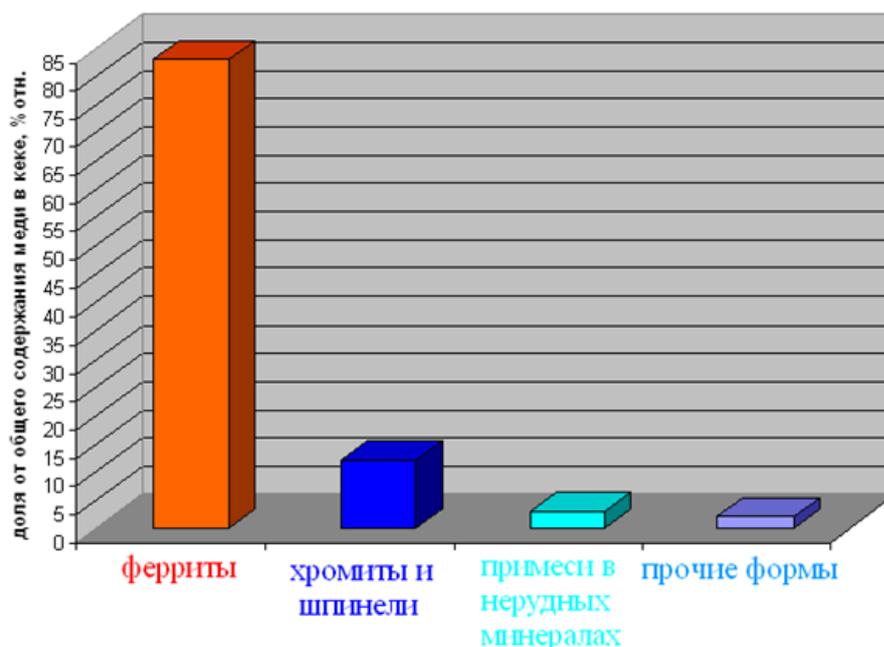


Рисунок 4.7 – Ориентировочное распределение меди между фазами кека от выщелачивания огарков низкотемпературного обжига

Таким образом, установлено, что показатели извлечение меди из огарков сульфатизирующего (низкотемпературного) обжига значительно превышают таковые при переработке огарков от «мертвого» обжига. Данный факт обуславливается преобладанием в первых огарках легко растворимых оксидных и сульфатных составляющих (в составе которых сконцентрировано не менее 90-95%отн. всей содержащейся в огарке меди). Полученные в рамках экспериментов по выщелачиванию показатели извлечения меди позволяют считать огарки сульфатизирующего обжига перспективным с точки зрения последующей гидрометаллургической переработки материалом.

Отметим, что полученные данные хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [45-46].

В заключение хотелось бы добавить следующее. Все полученные в ходе настоящих исследований данные (как исследование собственно процесса обжига материала в печах КС, так и результаты последующих гидрометаллургических испытаний) были переданы Заказчику работ (ООО «Байкальская горная компания»). В последующем указанные данные легли в основу проведенных Заказчиком (независимо от ООО «Институт Гипроникель») технико-экономических расчетов строительства Удоканского металлургического завода.

По имеющимся у нас данным, результаты ТЭР показывают, что исследованный Институтом Гипроникель вариант переработки сырья (технологическая схема, включающая предварительный обжиг сырья в печах КС и последующее выщелачивание огарка), признан одним из наиболее перспективных с экономической точки зрения. Как известно автору, окончательное решение касаясь выбора конкретной технологической схемы производства Заказчиком на данный момент не принято.

#### **Выводы по четвертой главе.**

Исследован процесс обжига рудного сульфидного медного концентрата в укрупненно-лабораторном масштабе с последующим сернокислотным выщелачиванием. Первая серия экспериментов («мертвый» обжиг) была реализована в диапазоне температур от до 850<sup>0</sup>С до 950<sup>0</sup>С, вторая (сульфатизирующий обжиг) – от 500<sup>0</sup>С до 650<sup>0</sup>С. В качестве дутья в первой серии экспериментов использовалась КВС с содержанием кислорода 25-35%об. Во второй серии экспериментов в реактор подавался воздух. Сернокислотное атмосферное выщелачивание проводилось при температуре 70<sup>0</sup>С. Продолжительность выщелачивания составляла 2 часа.

Подводя итоги рассмотрения полученных в рамках указанных исследований результатов, можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что в независимости от условий реализации процесса обжига, получаемые продукты образованы одними и теми же структурными составляющими. Основными составляющими продуктов обжига являются: реликтовые сульфиды, оксидные, сульфатные и шпинельные составляющие. Кроме того, в продуктах диагностированы единичные плавленные частицы со следами первичного шлако- и штейнообразования.

2. Несмотря на тот факт, что все исследованные продукты обжига образованы схожими группами составляющих, установлено, что в зависимости от условий реализации процесса объемные доли составляющих существенно варьируются. Выявлена воспроизводящаяся зависимость изменения

вещественного состава продуктов обжига от параметров обжига. Показано, что с увеличением температуры проведения обжига, равно как и с увеличением содержания кислорода в дутье, наблюдается рост содержания в материале глубоко окисленных составляющих (оксидов и ферритов меди) на фоне соответствующего снижения объемной доли сульфидных и сульфатных составляющих. По всей видимости, указанная закономерность объясняется как более интенсивным окислением сульфидных частиц, так и развитием процесса разложения сульфатов.

3. Подтверждено, что основными не растворившимися при выщелачивании медьсодержащими составляющими является шпинельные (ферритные) составляющие. По ориентировочным оценкам, во всех образцах в составе ферритов сконцентрировано не менее 80-85%отн. не перешедшей в раствор меди. Оставшиеся 10-15%отн. нескрытой меди представлены в форме шпинелей, хромитов и остаточных сульфидах. Кроме того, медь присутствует в качестве примеси в частицах реликтовых нерудных минералов (3-5%отн.).

Помимо нерастворимых составляющих в составе кеков обнаружены *единичные* микронные и субмикронные частицы оксидов меди. Оксиды представлены в объеме нерастворимых составляющих, чем, по всей видимости, и объясняется их присутствие в материале.

4. Достигнутая степень извлечения меди при выщелачивании огарков от высокотемпературного обжига не превышает 86%отн. Низкие показатели выщелачивания указанных продуктов обуславливаются высоким содержанием в огарках шпинельных и ферритных составляющих.

В свою очередь, показатели извлечения меди при выщелачивании продуктов низкотемпературного обжига стабильно высоки и колеблются в диапазоне от 94%отн. до 98%отн. Данный факт объясняется преобладанием в огарках легко растворимых оксидных и сульфатных составляющих.

5. Показано, что, вне зависимости от условий проведения обжига, пыли являются некондиционным материалом для выщелачивания и не могут быть напрямую направлены на гидрометаллургическую переработку. Предлагается

возвращать их на дополнительный обжиг в КС путем подшихтовки к концентрату.

6. Все полученные в ходе настоящих исследований данные были переданы Заказчику работ (ООО «Байкальская горная компания»). В последующем указанные данные легли в основу проведенных независимо от ООО «Институт Гипроникель» технико-экономических расчетов строительства Удоканского металлургического завода. По имеющейся информации, результаты ТЭР показывают, что исследованный Институтом Гипроникель вариант переработки сырья признан одним из наиболее перспективных с экономической точки зрения. Окончательное решение касемо выбора конкретной технологической схемы производства Заказчиком работ на данный момент не принято.

## ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА СУЛЬФИДНОГО ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРАТА

Исследование процесса обжига полиметаллического концентрата реализовано с использованием сульфидного концентрата Артемьевского месторождения. По существующей на данный момент технологии руда Артемьевского месторождения разделяется на сорта и в дальнейшем отдельно перерабатывается гидрометаллургическими методами с получением кондиционных медного, свинцового и цинкового концентратов. Указанная технологическая схема переработки рудного материала экономически малоэффективна. На данный момент Корпорацией «Казахмыс» рассматривается возможность перехода на коллективную переработку сырья (без разделения руды на сорта) с получением черного полиметаллического концентрата. По заданию Корпорации Институтом Гипроникель были проведены исследования, направленные на оценку возможности переработки полиметаллического концентрата по схеме «сульфатизирующий обжиг – сернокислотное выщелачивание огарка». Отметим, что на данный момент в мире нет заводов, на которых реализована указанная технология [10, 11].<sup>13</sup> В тоже время, в литературе вопросу переработки полиметаллического сульфидного сырья по данной схеме посвящен ряд публикаций [6, 40-41, 82]. После анализа имеющихся литературных источников, была проведена отработка технологии обжига в лабораторных условиях. Целью проведения лабораторных испытаний являлось определение влияния таких параметров процесса как температурный режим, продолжительность обжига, состав подаваемого дутья и ряда других на качество получаемого огарка. Лабораторные испытания были проведены по методике, аналогичной описанной в главе 2. Условия проведения испытаний приведены в таблице 5.1.

---

<sup>13</sup> Единственным заводом, на котором была реализована обсуждаемая технология, был завод «Косака» японской компании «Dowa Mining Co». Завод был запущен в 1952 г., но в настоящее время работает по другой технологии.

Таблица 5.1 – Условия проведения лабораторных испытаний по обжигу полиметаллического концентрата Артемьевского месторождения

Серия	Условия			
	Т, °С	Тип обжига	Продолжительность, часы	Способ загрузки
1	500-700	Одностадийный; Окислительный/ сульфатизирующий	0,5-4	единовременная
2	600-800	Одностадийный; Окислительный/ сульфатизирующий	4-8	распределенная
3	600-700	Двухстадийный; окислительный и сульфатизирующий	4-6	распределенная

### 5.1 Вещественный состав исходного полиметаллического концентрата

#### Общая характеристика материала.

Настоящий концентрат представлен частицами крупностью от первых микрон до 50 мкм. Доля частиц, представленных в конгломератах, не превышает 10-15%отн.

#### Вещественный состав концентрата.

Настоящий концентрат по данным химического анализа имеет следующий состав, %масс.: 6,3 Cu, 21,6 Zn, 8,0 Pb, 13,1 Fe, 28,8 S, 0,3 As, 0,2 Sb, 0,4 CaO, 0,9 MgO, 2,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6,2 SiO<sub>2</sub>, 0,6 K<sub>2</sub>O, 0,3 BaO.

По данным РЭМ и РСМА, суммарная объемная доля сульфидных минералов в концентрате составляет не менее 90%об. Диагностированы следующие сульфидные минералы (рисунок 5.1):

- сфалерит (ZnS) – около 40% об.;
- пирит (FeS<sub>2</sub>) – 18-20% об.;
- халькопирит (CuFeS<sub>2</sub>) – 14-15% об.;
- барит (BaSO<sub>4</sub>) – 5-7% об.;
- галенит (PbS) – 9-10% об.

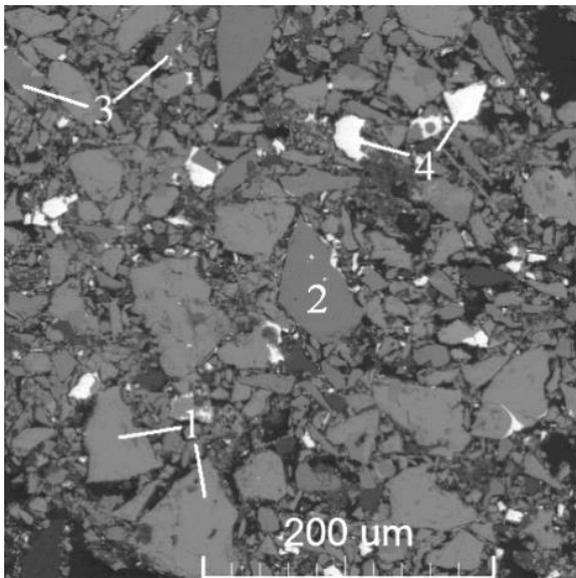
Кроме того, в подчиненном объеме присутствуют:

- блеклые руды переменного состава (от теннантита  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  до тетраэдрита  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) – до 0,5% об.;

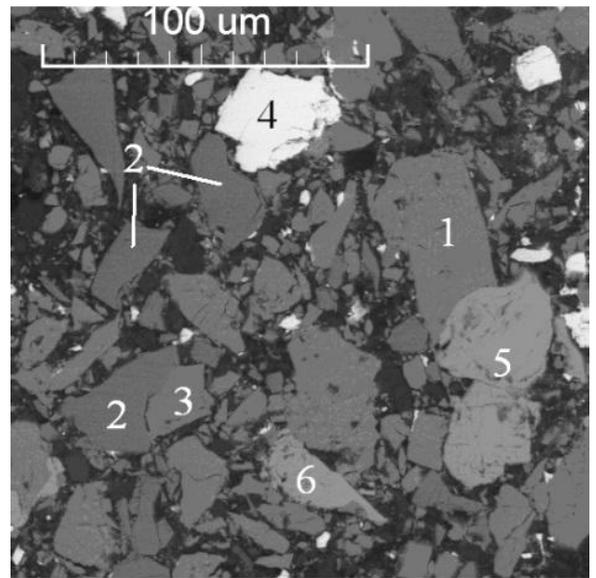
- фалкманит/буланжерит ( $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ ) – 0,1-0,3% об.

Состав сульфидных минералов концентрата приведен в таблице 5.2.

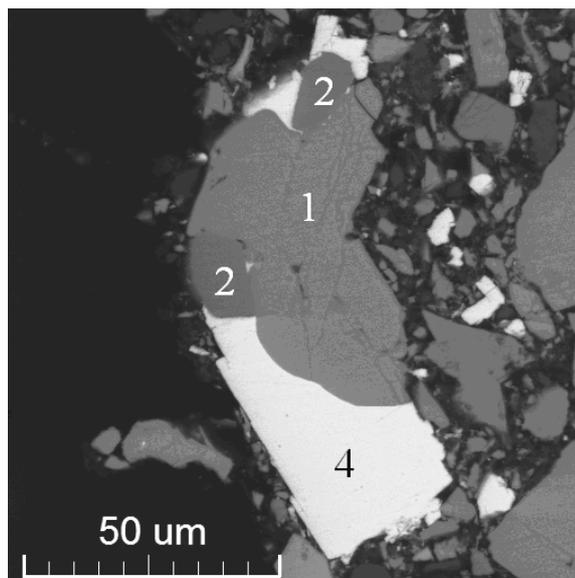
Нерудные минералы занимают суммарно не более 10% об. и представлены: кварцем, минералами группы КПШ (общая формула  $(\text{K},\text{Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ) и хлоритами  $(\text{Fe}^{2+},\text{Mg},\text{Fe}^{3+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ .



а



б



в

1 – сфалерит, 2 – пирит, 3 – халькопирит, 4 – галенит, 5 – барит, 6 – блеклые руды  
Рисунок 5.1 – Строение полиметаллического концентрата Артемьевского месторождения

Таблица 5.2 – Состав сульфидных минералов полиметаллического концентрата Артемьевского месторождения

Минерал	Состав, %масс.							
	S	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Sb	Pb
Сфалерит	32,7	1,4	0,5	65	-	-	-	0,5
Халькопирит	35,1	30,3	33,8	0,8	-	-	-	-
Пирит	52,8	45,8	0,3	0,9	0,1	-	-	-
Галенит	13,5	0,2	-	1,9	-	-	-	84,6
Блеклые руды-1	24,8	2,3	34,9	7,2	3,8	3,3	23,2	0,5
Блеклые руды-2	26,4	2,3	38,7	7,5	14	1,2	8,9	1,0
Фалкманит	19,2	0,2	12,8	1,0	1,0	-	23,5	42,4

В целом, при анализе результатов исследования исходного концентрата, обращает на себя внимание достаточно высокое содержание железа (13,1%масс.). При этом железо в концентрате представлено как в форме собственных сульфидов (пирит), так и в составе сульфидов цветных металлов (сфалерит, халькопирит). Кроме того, в концентрате широко распространены сростки перечисленных минералов. Все вышеперечисленные особенности позволяют предположить, что обсуждаемый материал в условиях проведения окислительного обжига склонен к повышенному шпинелеобразованию [6, 35].

## 5.2 Вещественный состав огарков от обжига полиметаллического концентрата

Установлено, что все исследованные в рамках настоящей работы образцы огарков *представлены сходными группами составляющих*, вследствие чего ниже приводится их общее описание.

Состав основных составляющих огарков приведен в таблице 5.3.

Для удобства дальнейшего рассмотрения, все составляющие огарков в контексте их поведения при последующей гидрометаллургической переработке можно условно разделить на два типа: *растворимые* (вскрывающиеся при выщелачивании) и *не растворимые* (при выщелачивании переходящие в кек).

Не растворимые составляющие в огарках представлены:

- крупными частично окисленными конгломератами частиц исходного концентрата, в некоторых случаях со следами плавления (т. н. «спеки») (рисунок 5.2.а-б). Отметим, что при последующем выщелачивании сульфидная часть спеков не вскрывается, что делает настоящую группу крайне нежелательной составляющей в огарках. Присутствие указанной составляющей характерно, за редким исключением, только для проб первой серии;

- плавленными частицами со следами первичного штейно- и шлакообразования (рисунок 5.2.а,в,ж). За редким исключением, следов окисления расплавленных частиц не обнаружено;

- свободными реликтовыми сульфидными минералами (в первую очередь галенитом и сфалеритом), как правило, со следами твердофазного окисления по поверхности частиц (рисунок 5.2.г).

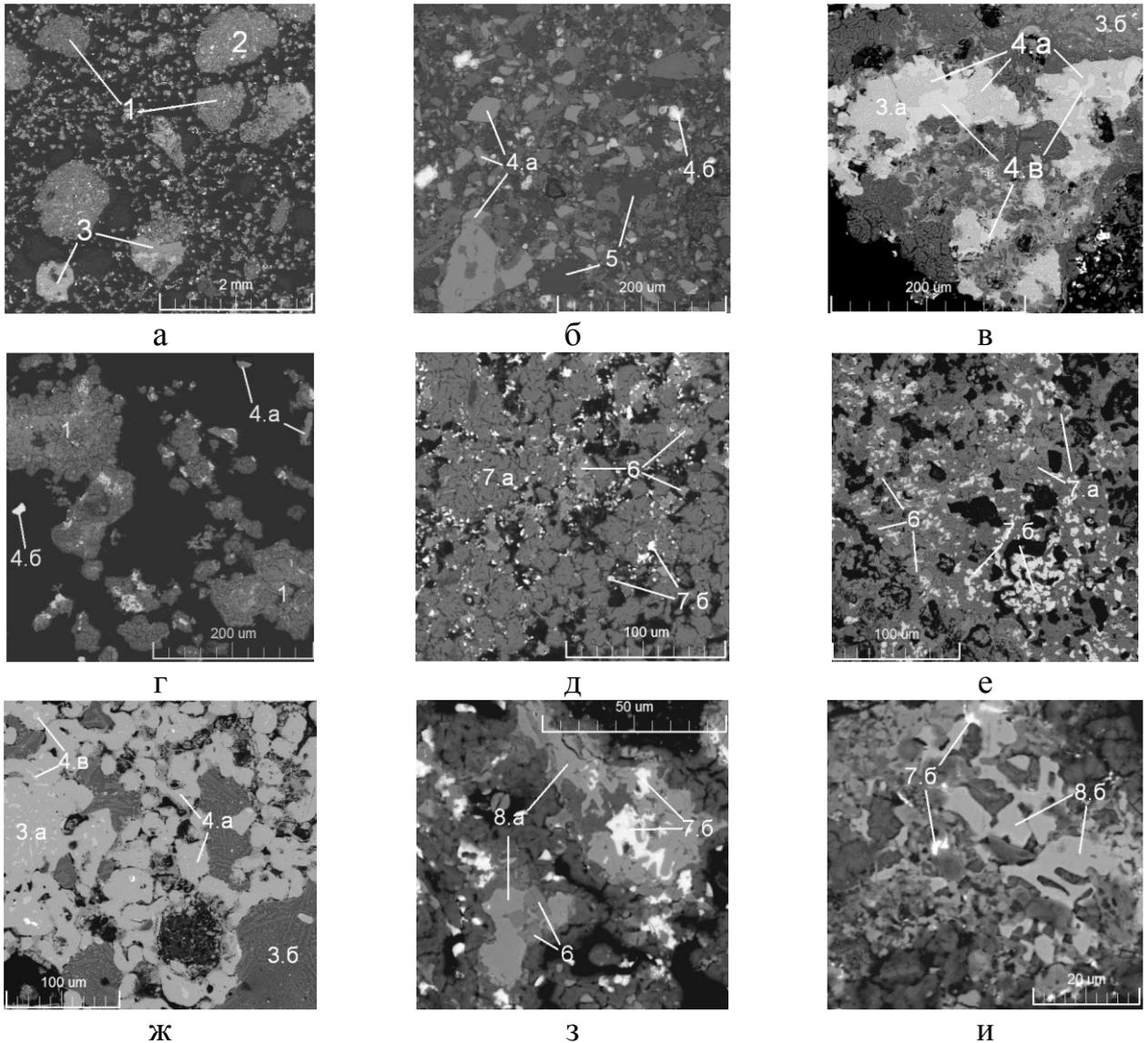
Растворимая часть огарков в свою очередь составлена:

- сульфатно-шпинельными конгломератами с переменным соотношением сульфатной и шпинельной составляющей (рисунок 5.2.а-б,г-е). Сульфатная часть представлена комплексными (Cu-Zn-Fe) сульфатами, при выщелачивании переходящими в раствор и сульфатом свинца, при выщелачивании переходящим в кек. Шпинельная часть конгломератов при выщелачивании не вскрывается. Отметим, что для большинства исследованных проб второй и третьей серий сульфатно-шпинельные конгломераты являются самыми распространенными составляющими;

- оксидными составляющими (комплексные оксиды (Cu-Zn-Fe-O) либо закись меди с примесями) (рисунок 5.2.з). Настоящая группа является самой малораспространенной во всех исследованных пробах (объемная доля в большинстве случаев не превышает 1-2%об.). Учитывая низкую объемную долю и тот факт, что указанная группа при выщелачивании ведет себя аналогично растворимой сульфатной части, в дальнейшем будет приводиться суммарная объемная доля для всей растворимой части проб.

Таблица 5.3 – Состав основных составляющих огарков от обжига полиметаллического концентрата Артемьевского месторождения

Составляющая	Состав, % масс.									
	Mg	Al	Si	S	Fe	Cu	Zn	Ba	Pb	O
Средний состав растворимой части	0,3	-	-	19,9	1,7	3,3	33,6	-	1,0	40
Сульфат свинца	-	-	-	10,0	0,3	-	1,4	1,2	66,1	21
Шпинели (средний состав)	<0,1	0,5	<0,1	-	58,8	3,1	8,8	-	-	28
Шпинели (Zn-Cu)	0,3	0,8	0,3	-	47,9	6,8	17,2	-	-	27
Шпинели (Zn)	0,4	1,3	-	-	46,3	2,7	21,9	-	-	27
Шпинели бедные	-	-	-	-	66,5	1,2	1,8	-	-	30



1 – сульфатно-шпинельные конгломераты, 2 – спеки исходного концентрата, 3 – расплавленные не окисленные частицы (а – «первичный штейн», б – «первичный шлак»), 4 – сульфиды (а – сульфид цинка, б – сульфид свинца, в – сульфид меди (I)), 5 – частицы оксида кремния, 6 – шпинельные составляющие, 7 – сульфаты (а – комплексные сульфаты, б – сульфат свинца), 8 – оксидные составляющие (а – оксид меди (I), б – комплексные (Cu-Zn-Fe) оксиды)

Рисунок 5.2 – Общий вид (а) и строение (б-и) проб огарков

Отметим, что в зависимости от условий получения, объемные доли перечисленных выше составляющих варьируются в достаточно широких диапазонах.

Ниже дана краткая характеристика проб в соответствии с условиями их получения.

### **5.2.1 Вещественный состав огарков одностадийного низкотемпературного обжига с единовременной загрузкой концентрата**

Все пробы настоящей серии получены при проведении одностадийного (окислительного либо сульфатизирующего) обжига, с единовременной загрузкой материала в печь. При проведении качественного анализа образцов установлено:

1. присутствие в пробах крупных не окисленных, частично оплавленных конгломератов исходных частиц (спеков) и свободных реликтовых минералов исходного концентрата. Суммарный объем указанных составляющих в среднем составляет не менее 10-25%об.;
2. наличие в пробах в значительном объеме (до 5-8%об.) расплавленных не окисленных частиц;
3. низкая объемная доля растворимой части (от 8 до 20%об.). В тоже время суммарная объемная доля шпинельных составляющих колеблется в диапазоне от 40 до 60%об.
4. отдельно отметим, что пробы этой серии характеризовались низкой степенью воспроизводимости.

Перечисленные выше особенности состава и строения образцов первой серии, полученных при быстрой загрузке концентрата в реактор, по всей видимости, свидетельствуют о неравномерности условий (в первую очередь температурных) в объеме реактора, в частности о наличии зон локального перегрева. Для предотвращения последнего, либо сведения его влияния на эффективность процесса обжига к минимуму, было принято решение перейти на ступенчатую загрузку материала.

### **5.2.2 Вещественный огарков одностадийного высокотемпературного обжига с распределенной загрузкой концентрата**

Исследование проб второй серии, полученных при более высоких температурах и с применением ступенчатой загрузки материала, показывает следующее:

1. по сравнению с пробами предыдущей серии суммарная объемная доля растворимой части заметно возросла и составляет от 40 до 60%об.;
2. суммарная объемная доля шпинельной составляющей проб составляет:  
а) в пробах огарка при использовании воздуха в качестве реакционного газа – 10-15%об.; б) в пробах при использовании смеси воздуха с  $SO_2$  в качестве реакционного газа – 8-10%об.;
3. объемная доля расплавленных не окисленных частиц не превышает 1-3%об. вне зависимости от состава реакционного газа, используемого при обжиге;
4. крупных спеков образцы не содержат (за редкими единичными исключениями);
5. свободные реликтовые сульфидные минералы в пробах представлены:  
а) в случае обжига в воздушной среде единичными частицами; б) в случае обжига в среде смеси воздуха и  $SO_2$  в объеме до 15%об.

Таким образом, переход на ступенчатую загрузку материала повышает эффективность обжига, так как объемная доля расплавленных не окисленных частиц заметно снижается. С другой стороны, использование одностадийного обжига полиметаллического концентрата не способствует достижению основной задачи - получению качественного огарка, так как при проведении обжига в смеси воздуха и  $SO_2$  в огарках присутствует заметный объем не окисленной сульфидной части, а при проведении обжига в воздушной среде в пробах присутствует недопустимо высокий объем шпинельной составляющей.

### **5.2.3 Вещественный огарков двух стадийного высокотемпературного обжига с распределенной загрузкой концентрата**

Пробы огарков третьей серии экспериментов получены при последовательном проведении окислительного и сульфатизирующего обжига с

применением ступенчатой загрузки концентрата. В результате для всех образцов достигнуты следующие устойчивые характеристики вещественного состава:

1. суммарная объемная доля растворимой части проб (т.е. сульфитных и оксидных составляющих) колеблется в диапазоне от 80 до 90%об.;
2. объемная доля расплавленных не окисленных частиц в среднем не превышает 1-1,5%об.;
3. крупных спеков образцы не содержат (за редкими единичными исключениями);
4. свободные реликтовые сульфидные минералы представлены единичными частицами.

Таким образом установлено, что в зависимости от условий проведения обжига (см. таблицу 5.1), объемные доли перечисленных выше составляющих варьируются в достаточно широких диапазонах. Единственным параметром, не оказавшим существенного влияния на состав и строение получаемых огарков, оказалась продолжительность обжига – в диапазоне от 0,5 до 8 часов не отмечено заметного изменения вещественного состава образцов всех серий экспериментов. Изменение вещественного состава огарков в зависимости от условий обжига иллюстрирует диаграмма, приведенная на рисунке 5.3. Зависимость вещественного состава продуктов обжига полиметаллического концентрата от условий проведения процесса рассмотрены автором в работе [88].

Из приведенных на диаграмме данных следует, что пробы огарков первой серии характеризуются недопустимо низкой объемной долей растворимой части – в среднем не более 10-15%об. В свою очередь, объемная доля шпинелей достигает 50-55%. При этом, в материале в значительном объеме присутствуют плавленые не окисленные частицы и спеки реликтовых сульфидов. Перечисленные особенности вещественно состава, по всей видимости, свидетельствуют о неравномерности условий (в первую очередь температурных) в объеме реактора, в частности, о наличии зон локального перегрева. Для предотвращения последнего, либо сведения его влияния на эффективность процесса обжига к

минимуму, принято решение перейти на распределенную загрузку материала (вторая серия).

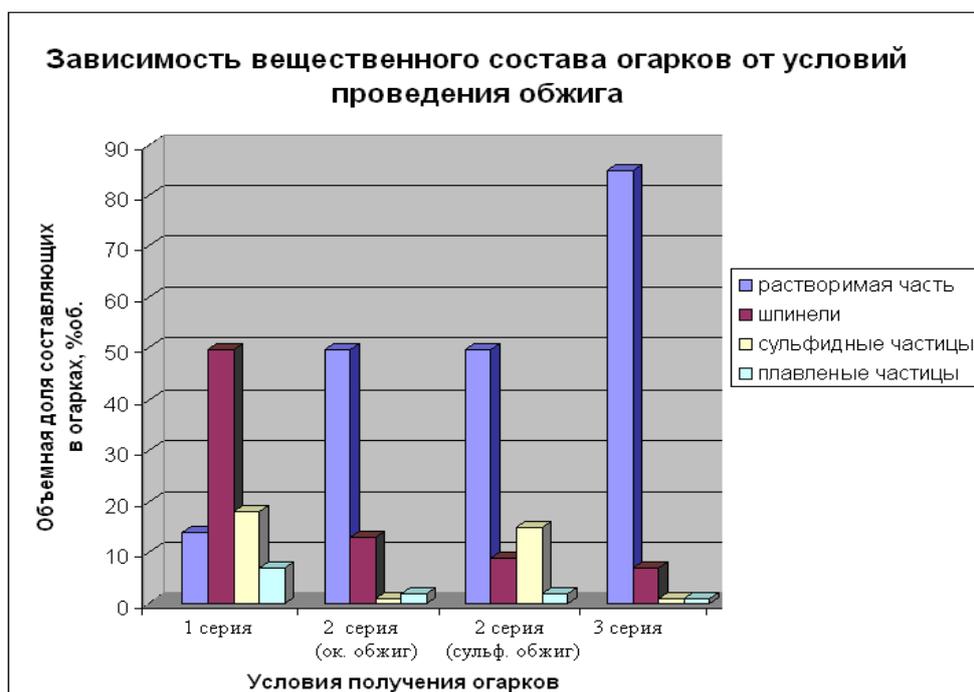


Рисунок 5.3 – Зависимость вещественного состава продуктов обжига полиметаллического сульфидного концентрата от условий проведения обжига

При анализе огарков второй серии экспериментов установлено, что объемная доля растворимой части заметно возросла и составляет в среднем 50-55%об. Таким образом, показана эффективность перехода на распределенную загрузку материала (объемная доля расплавленных не окисленных частиц заметно снизилась). Однако очевидна неэффективность проведения одностадийного процесса, т.к., при проведении сульфатизирующего обжига в огарках присутствует заметный объем не окисленной сульфидной части, а при проведении окислительного обжига в пробах присутствует недопустимо высокий объем шпинельных составляющих.

Огарки третьей серии получены при последовательном проведении окислительного и сульфатизирующего обжига. Для всех образцов третьей серии объемная доля растворимой части проб колеблется в диапазоне от 80 до 90%об. Содержание шпинельных составляющих не превышает 8-10% об, сульфидных – первых процентов объемных. Таким образом, *огарки третьей серии экспериментов видятся наиболее перспективными с точки зрения их*

последующей гидрометаллургической переработки. Отметим, что в результате выщелачивания огарков третьей серии достигнутая степень извлечения цветных металлов в раствор составляет около 94-96%отн.

### **5.3 Вещественный состав пыли от обжига полиметаллического концентрата**

В процессе обжига концентрата в кипящем слое наблюдалось удаление мелких фракций обжигаемого материала в виде пыли. Отмечалось, что пылеобразование в основном происходило в момент загрузки материала в реактор. При окислительном обжиге концентрата (либо первой стадии обжига при двух стадийном процессе) выход пыли существенно зависел от скорости подачи реакционного газа и достигал 50%отн. перерабатываемого концентрата. На второй стадии процесса (сульфатизация огарка) величина пылевыноса была существенно ниже и не превышала 5-7%отн.. При этом убыль обжигаемого концентрата частично нивелировалась увеличением массы огарка за счет усвоения кислорода дутья и последующего взаимодействия оксидов металлов с диоксидом серы.

Обжиговая пыль преимущественно собиралась в пылевой камере. По завершении обжига пыль из камеры изымалась, взвешивалась и анализировалась химическими методами анализа, методом РФА и методами РЭМ-РСМА.

Химическими методами анализа установлено, что состав пыли практически идентичен составу исходного концентрата и отличается от последнего только присутствием в пробах сульфатной серы в количестве до 1%масс. Рентгенофазовый анализ также не выявил существенных различий в вещественном составе обсуждаемых материалов. Методом РФА установлено, что пыли образованы теми же минералами, что и перерабатываемый концентрат.

Методами РЭМ и РСМА установлено<sup>14</sup>, что все поступившие на исследования пробы пыли *схожи по вещественному составу* и образованы преимущественно частицами минералов исходного концентрата (не менее 85-90%об.) и небольшой объем составляющей типа возгонов, представленной

---

<sup>14</sup> Исследования вещественного состава образцов пыли от обжига полиметаллического концентрата методами РЭМ-РСМА проведены главным научным сотрудником лаборатории пирометаллургии Института Гипроникель д.т.н. Ерцевой Л.Н.

смесью микрокапель (рисунки 5.4 а-в и 5.4.г-д соответственно). Средний состав «возгонов», % масс.: S – 17,5; Fe – 1,6; Cu – 0,5; Zn – 10,4; As – 3,5; Sb – 0,6; Ba – 0,2; Pb – 41,6; O – 24. По всей видимости, указанные образования представляют собой смесь сульфатов свинца, цинка, оксидов цинка, железа, меди и сульфида мышьяка.

Подводя итог рассмотрению вещественного состава пыли, можно заключить, что обсуждаемый материал не является кондиционным продуктом для дальнейшей гидрометаллургической переработки, вследствие недопустимо высокого содержания нерастворимых в процессе выщелачивания составляющих (а именно – сульфидов цветных металлов). Вследствие того, что пыль не может быть направлена напрямую на гидрометаллургическую переработку, предполагается направлять ее для дополнительного обжига совместно с концентратом (что является общепринятой практикой).

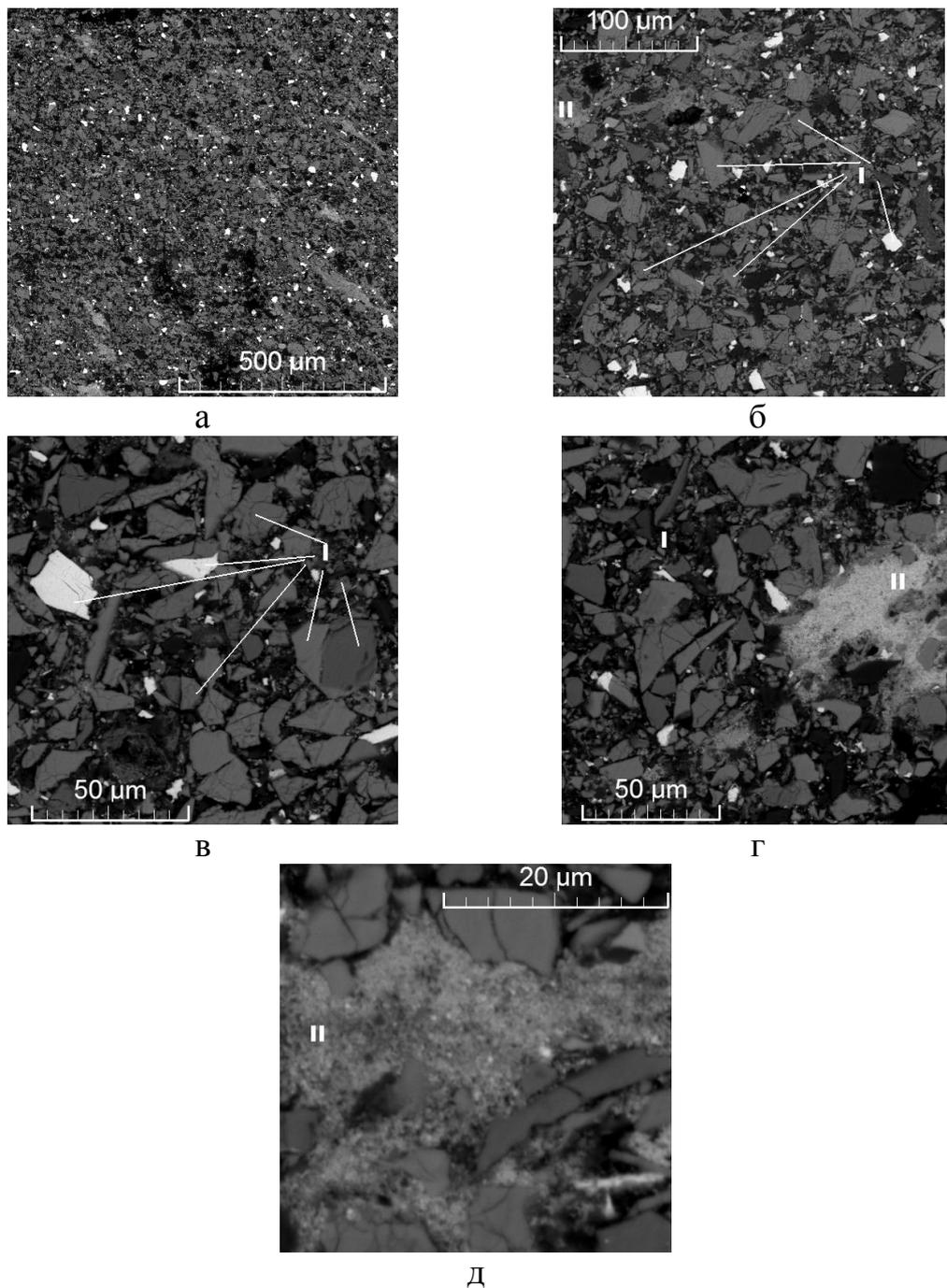
#### **5.4 Вещественный состав кеков от выщелачивания огарков**

Полученные в рамках серии экспериментов по окислительному обжигу образцы огарков были направлены на атмосферное серноокислотное выщелачивание с целью определения возможности их дальнейшей гидрометаллургической переработки. Методика проведения выщелачивания совпадает с подробно описанной в главе 4.

Как было установлено при исследовании состава и строения огарков, вещественный состав указанных продуктов зависит от условий реализации экспериментов (в первую очередь – по соотношению растворимых и нерастворимых составляющих – см. диаграмму на рисунке 5.3). Данный факт обуславливает существенно разные показатели извлечения металлов в раствор при выщелачивании огарков. Так, степень извлечения цветных металлов при гидрометаллургической переработке продуктов первой серии экспериментов не превышала 70-72%отн., продуктов второй серии - колебалась в диапазоне 82-86%отн. В свою очередь, в результате выщелачивания огарков третьей серии достигнутая степень извлечения цветных металлов достигает 94-96%отн.

Отдельно хотелось бы отметить, что все полученные в ходе настоящих исследований результаты (как пиро- так и гидрометаллургических испытаний)

согласно условиям договора были переданы Заказчику работ (Корпорации «Казахмыс»). В последующем на основе указанных данных Заказчиком, независимо от ООО «Институт Гипроникель», были проведены технико-экономические расчеты предложенной технологической схемы производства. По имеющимся у автора данным, были получены положительные результаты. Однако окончательное решение Заказчика Институту Гипроникель не известно.



I – частицы минералов исходного концентрата, II – возгоны

Рисунок 5.4 – Общий вид (а) и строение (б-д) пробы пыли от обжига полиметаллического концентрата

При этом установлено, что все полученные в рамках настоящей работы кеки представлены схожими группами составляющих, вследствие чего ниже приводится их общее описание.

#### Крупность составляющих:

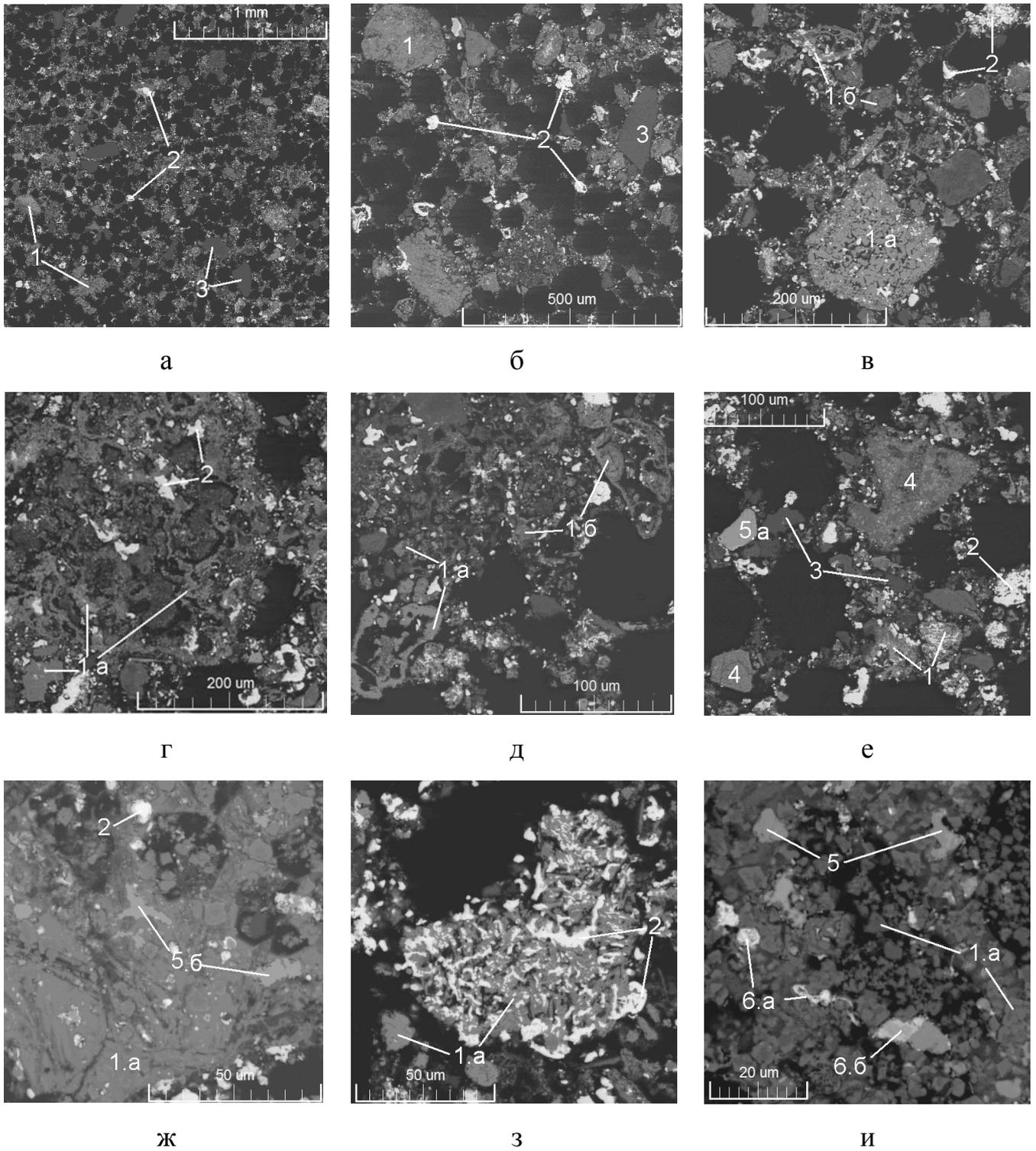
Образцы кека представлены частицами того же диапазона крупности, что и исходные огарки – от первых микрон до 300мкм (рисунок 5.5.а-б). Доля частиц, объединенных в конгломераты (рисунок 5.6.а-б), снизилась и составляет порядка 20%отн. (по всей видимости, это объясняется растворением сульфатных составляющих, выполняющих в конгломератах роль связующей).

#### Вещественный состав:

Установлено, что основными составляющими образцов являются сульфатно-шпинельные конгломераты, составленные сульфатом свинца и шпинелями широкого диапазона составов (рис.5.5.а-з). Указанные образования являются, по всей видимости, продуктами взаимодействия исходных сульфатно-шпинельных конгломератов огарков с раствором выщелачивания.

Заметим при этом, что составы сульфата свинца и шпинелей кеков не совпадают с таковыми в пробах огарков и бедные шпинели в пробах кеков встречаются на 10-15% отн. реже. Интересно отметить при этом, что все обнаруженные в кеках частицы бедных шпинелей были корродированными, в то время как частицы богатых шпинелей в большинстве случаев следов коррозии не имели. Отметим, что зависимости состава богатых шпинелей от размера частиц не обнаружено.

Помимо сульфатно-шпинельных конгломератов, в пробах кеков в заметном количестве представлены следующие содержащие цинк и медь составляющие: а) плавленные частицы (рис.5.5.е); б) сульфидные составляющие (рис.5.5.е-ж, и).



1 – шпинельные составляющие (а – богатые шпинели, б – бедные шпинели), 2 – сульфат свинца, 3 – диоксид кремния, 4 – плавленные шлаковые частицы, 5 – сульфидные составляющие (а – реликтовые сульфиды, б - расплавленные сульфиды), 6 – составляющие, содержащие серебро (а – металлизированные составляющие, б – сульфидные составляющие)

Рисунок 5.5 – Общий вид (а) и строение (б-з) пробы кека

Таблица 5.4 – Состав основных составляющих огарков и кеков от их последующего выщелачивания  
(на примере огарков третьей серии экспериментов)

	Материал	Составляющая	Состав, % масс.									
			Mg	Al	Si	S	Fe	Cu	Zn	Ba	Pb	O
Извлечение %: Zn - 94., Cu96%	Огарок	Ср. состав растворимой части	0,3	-	-	19,9	1,7	3,3	33,6	-	1,0	40
		Сульфат свинца	-	-	-	10,0	0,3	-	1,4	1,2	66,1	21
		Шпинели (средний состав)	<0,1	0,5	<0,1	-	58,8	3,1	8,8	-	-	28
		Шпинели (Zn-Cu)	0,3	0,8	0,3	-	47,9	6,8	17,2	-	-	27
		Шпинели (Zn)	0,4	1,3	-	-	46,3	2,7	21,9	-	-	27
		Шпинели бедные	-	-	-	-	66,5	1,2	1,8	-	-	30
	Кек	Шпинели (средний состав)	0,3	2,6	<0,1	-	51,6	2,1	14,4	-	-	28
		Сульфат свинца	-	-	-	10,1	-	-	0,3	0,7	68,2	21
		Шлаковые частицы	1,9	7,0	20,1	0,9	14	0,3	7,8	4,4	2,2	39

Таким образом, исследование образцов кеков подтверждает, что основными неискрывающимися при выщелачивании составляющими являются шпинели широкого диапазона составов и сульфидные частицы.

### **Выводы по пятой главе**

Исследован процесс обжига рудного сульфидного полиметаллического концентрата в лабораторной печи КС. Полученные огарки были подвергнуты сернокислотному выщелачиванию. В рамках исследования реализованы три серии экспериментов в диапазоне температур от до 500<sup>0</sup>С до 800<sup>0</sup>С. В качестве дутья в реактор подавался воздух (окислительный обжиг) и воздух с добавлением SO<sub>2</sub> (сульфатизирующий обжиг). Продолжительность обжига варьировалась от 0,5 часа до 8 часов. Сернокислотное атмосферное выщелачивание проводилось при температуре 70<sup>0</sup>С. Продолжительность выщелачивания составляла 2 часа.

Подводя итоги полученным результатам, можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что вне зависимости от условий реализации процесса обжига, получаемые продукты образованы одними и теми же структурными составляющими: реликтовыми сульфидами, оксидами, сульфатными и шпинельными (ферритными) составляющими.

2. Несмотря на тот факт, что все исследованные продукты обжига образованы схожими группами составляющих, установлено, что в зависимости от условий реализации процесса объемные доли составляющих существенно варьируются. Показана воспроизводящая зависимость изменения вещественного состава продуктов обжига от параметров обжига. Установлено, что с увеличением температуры проведения обжига, наблюдается рост содержания в материале глубоко окисленных составляющих (оксидов и ферритов) на фоне соответствующего снижения объемной доли сульфидных и сульфатных составляющих. По всей видимости, указанная закономерность объясняется как более интенсивным окислением сульфидных частиц, так и развитием процесса разложения сульфатов. Вместе с тем, высокое содержание в огарках шпинелей крайне негативно сказывается на показателях последующего выщелачивания

(приводит либо к потерям цветных металлов с невоскрытыми шпинелями, либо к дополнительным затратам на растворение шпинели и последующую железоочистку раствора). Снижение температуры обжига, равно как и введение в состав реакционного газа диоксида серы, приводит к снижению содержания в огарке шпинелей, однако вместе с тем влечет увеличение в продуктах обжига содержания остаточных сульфидов. Продолжительность процесса не оказывает существенного влияния на вещественный состав огарков.

Таким образом, с учетом всех полученных данных о зависимости вещественного состава огарка от параметров обжига можно заключить, что кондиционный по составу огарок в рамках одностадийного процесса получить не представляется возможным. Наиболее перспективным с точки зрения эффективности последующей гидрометаллургической переработки видится двухстадийный обжиг, включающий окислительную и сульфатизирующую стадии.

3. Подтверждено, что основными не растворившимися при выщелачивании медьсодержащими составляющими являются шпинельные (ферритные) составляющие и реликтовые сульфиды. Кроме того, в составе кеков обнаружены *единичные* оксиды и плавленные частицы.

4. При выщелачивании полученных огарков достигнуты следующие показатели извлечения цветных металлов в раствор:

- степень извлечения цветных металлов при выщелачивании продуктов первой серии экспериментов (одностадийный обжиг с единовременной загрузкой материала) не превышает 70-72%отн.;

- степень извлечения цветных металлов при выщелачивании продуктов второй серии экспериментов (одностадийный обжиг с распределенной загрузкой) колеблется в диапазоне 82-86%отн.;

- степень извлечения цветных металлов при выщелачивании продуктов третьей серии экспериментов (двухстадийный обжиг с распределенной загрузкой) достигает 94-96%отн.

Таким образом, огарки третьей серии экспериментов видятся наиболее перспективными с точки зрения их последующей гидрометаллургической переработки

5. Показано, что в независимости от условий проведения обжига, образующиеся при окислительном обжиге пыли по вещественному составу практически идентичны перерабатываемому концентрату и не могут быть напрямую направлены на гидрометаллургическую переработку. Предлагается возвращать их на дополнительный обжиг в КС путем подшихтовки к концентрату.

6. Полученные в ходе настоящих исследований данные согласно условий договора были переданы Заказчику работ (Корпорации «Казахмыс»). В последующем на основе указанных данных Заказчиком, независимо от ООО «Институт Гипроникель», были проведены технико-экономические расчеты предложенной технологической схемы производства. По имеющимся данным, были получены положительные результаты, однако окончательное решение Заказчика Институту Гипроникель не известно.

## ГЛАВА 6 ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОБЖИГА.

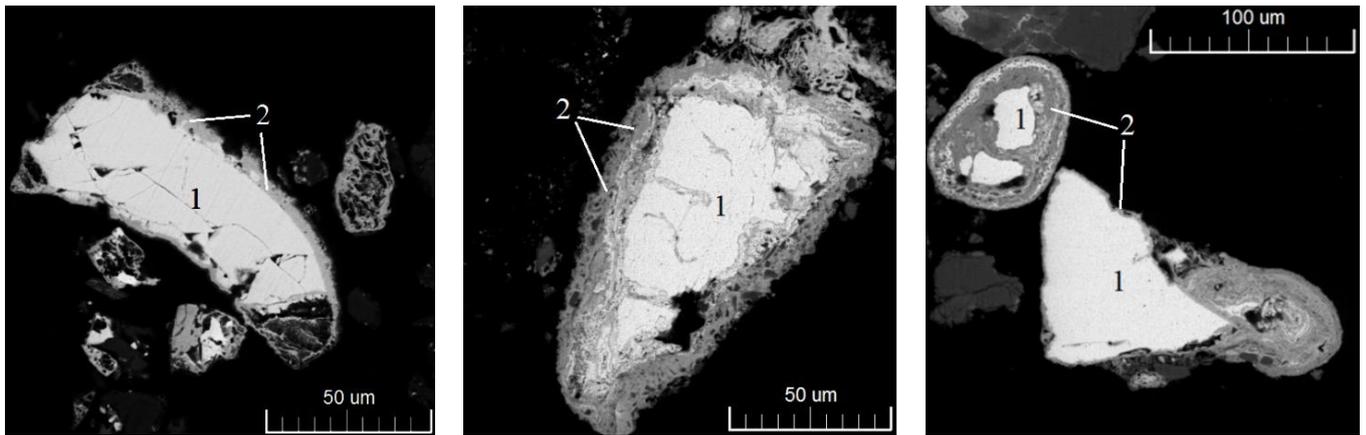
Как уже отмечалось в литературном обзоре, данные по вещественному составу продуктов окислительного обжига сульфидных материалов противоречивы и представлены в ограниченном объеме. В настоящей главе мы попытаемся обобщить и проанализировать полученные в рамках настоящей работы результаты.

### 6.1 Результаты исследования вещественного состава продуктов обжига рудных сульфидных концентратов.

Подробно состав и строение продуктов обжига рудных сульфидных концентратов рассмотрены в главах 3 (обжиг медно-никелевого концентрата), 4 (обжиг медного концентрата) и 5 (обжиг полиметаллического концентрата).

В результате проведенных исследований вещественного состава огарков и пылей было установлено, что все обсуждаемые продукты представлены следующими группами составляющих:

1) Сульфидные частицы, представляющие собой реликты исходных сульфидных минералов перерабатываемого сырья:



*Медно-никелевый концентрат*

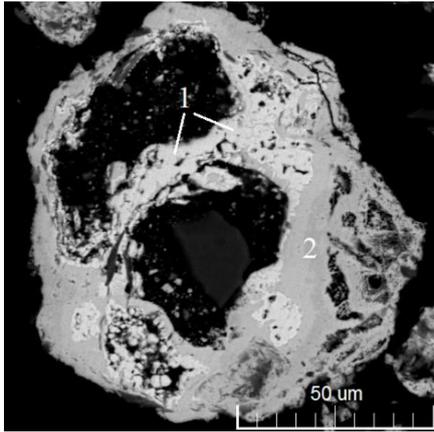
*Медный концентрат*

*Полиметаллический концентрат*

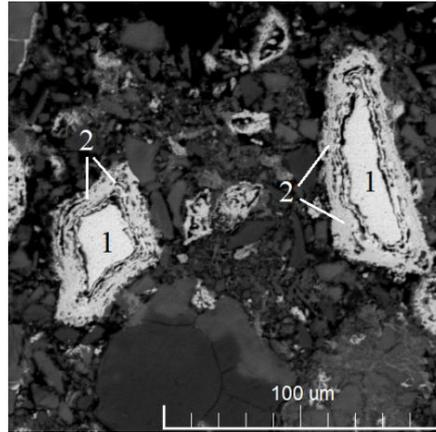
1 – сульфидные составляющие, 2 – сульфатные составляющие

Рисунок 6.1 – Сульфидные и сульфатные составляющие огарков от обжига рудных сульфидных концентратов в печи КС

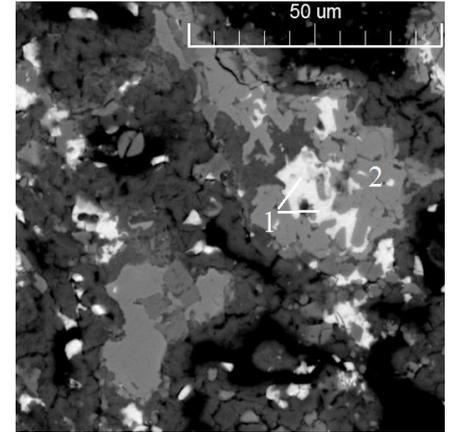
## 2) Оксидные составляющие:



*Медно-никелевый  
концентрат*



*Медный концентрат*

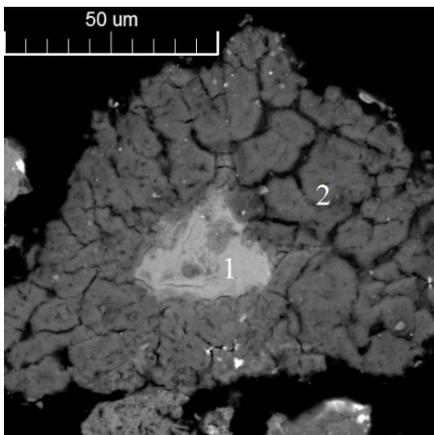


*Полиметаллический  
концентрат*

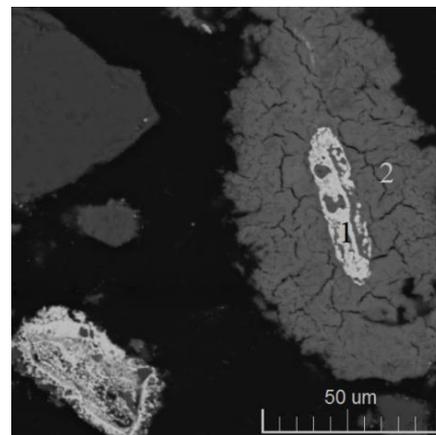
1 – оксидные составляющие, 2 – шпинельные составляющие

Рисунок 6.2 – Оксидные и шпинельные составляющие огарков от обжига рудных сульфидных концентратов в печи КС

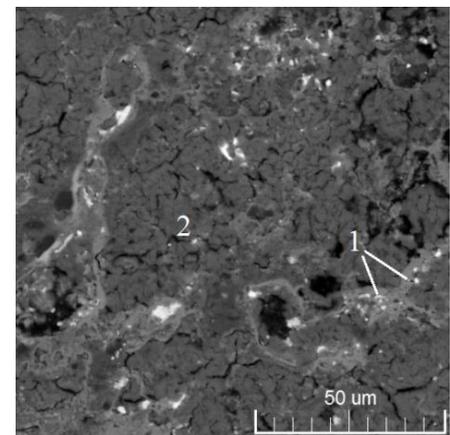
3) Шпинельные составляющие, как правило, представленные в ассоциации с оксидными составляющими (см. выше рисунок 6.2), либо в объеме многофазных сульфатно-шпинельных конгломератов:



*Медно-никелевый  
концентрат*



*Медный концентрат*

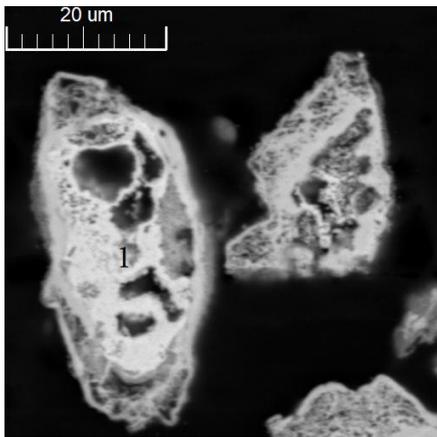


*Полиметаллический  
концентрат*

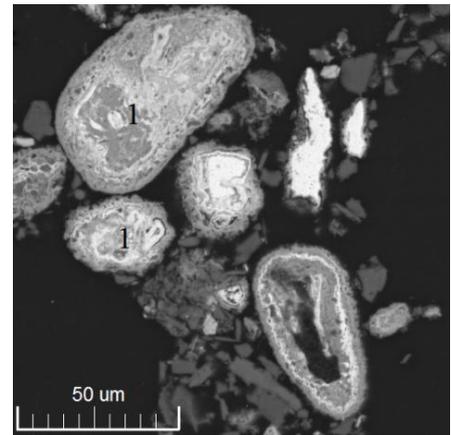
1 – шпинельные составляющие, 2 – сульфатные составляющие

Рисунок 6.3 – Сульфатные и шпинельные составляющие огарков от обжига рудных сульфидных концентратов в печи КС

4) Оксисульфидные составляющие. Указанные многофазные образования в значимых объемах были представлены в образцах от низкотемпературного обжига медно-никелевого и медного концентрата. Применительно к продуктам обжига полиметаллического концентрата оксисульфидные составляющие не были выделены в самостоятельную группу (компоненты оксисульфидов были распределены в группы растворимых и нерастворимых составляющих, в соответствии с их поведением при последующем выщелачивании):



*Медно-никелевый концентрат*

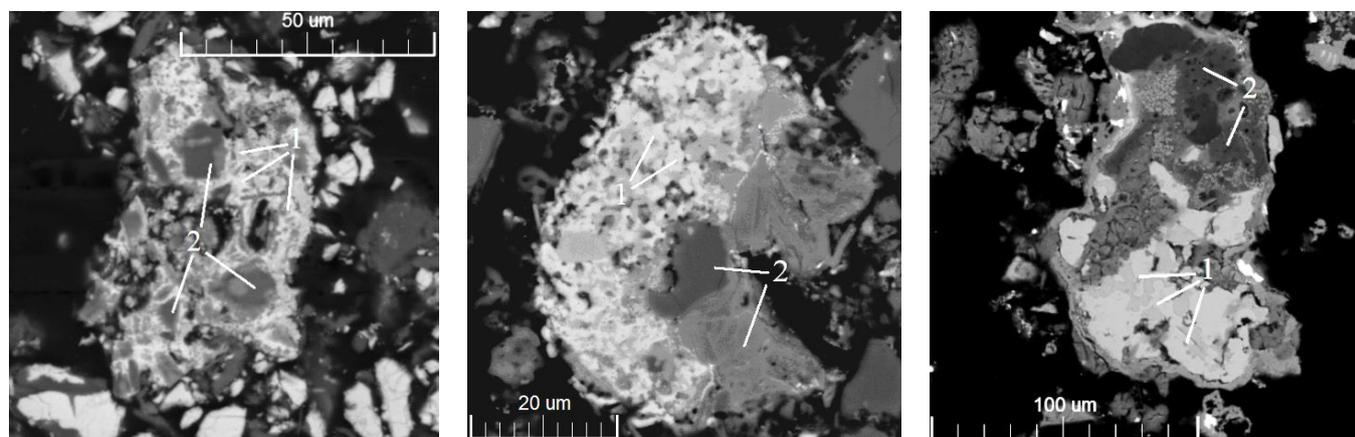


*Медный концентрат*

1 – шпинельные составляющие

Рисунок 6.4 – Сульфатные и шпинельные составляющие огарков от обжига рудных сульфидных концентратов в печи КС

Кроме того, в сугубо подчиненном объеме в образцах огарков были обнаружены плавленные *не окисленные частицы со следами начала шлако- и штейнообразования*:



*Медно-никелевый  
концентрат*

*Медный концентрат*

*Полиметаллический  
концентрат*

1 – первичный штейн, 2 – первичный шлак

Рисунок 6.5 – Плавленные составляющие огарков от обжига рудных сульфидных концентратов в печи КС

BSE-изображения РЭМ, иллюстрирующие сказанное выше более подробно приведены на рисунках: 3.3-6 (продукты обжига медно-никелевого концентрата); 4.2-3 (продукты обжига медного концентрата); 5.2 и 5.4 (продукты обжига полиметаллического концентрата).

Однако необходимо отметить, что, несмотря на тот факт, что все пробы образованы схожими группами составляющих, установлено, что в зависимости от условий проведения обжига объемные доли составляющих существенно варьируются. При этом *выявлена четкая воспроизводящая зависимость* вещественного состава продуктов обжига от условий реализации процесса.

В частности, с увеличением температуры проведения обжига, равно как и с увеличением содержания кислорода в дутье, наблюдается рост содержания в продуктах глубоко окисленных составляющих (оксидов и ферритов) на фоне снижения объемной доли сульфидных и сульфатных составляющих. По всей видимости, указанная закономерность объясняется как более интенсивным окислением сульфидных частиц, так и развитием процесса разложения сульфатов. Единственным параметром, не оказавшим существенного влияния на состав и

строение получаемых продуктов в исследованном диапазоне условий, оказалась продолжительность обжига. Отметим, что перечисленные закономерности согласуются с имеющимися на данный момент теоретическими представлениями и ранее отмечались в работах, посвященных исследованию обжига сульфидных материалов [6, 35-36, 38, 45-46, 81-83].

Основываясь на вышеперечисленных фактах (воспроизводимости групп составляющих и общих закономерностях изменения вещественного состава в зависимости от параметров обжига), можно предположить следующее:

*процессы, протекающие в ходе окислительного обжига в кипящем слое, протекают в условиях, приближающихся к равновесным.*

По всей видимости, указанная картина обуславливается следующими особенностями обжига материала в кипящем слое:

- 1) на передел поступает сырье низкой крупности (в случае переработки рудного сырья – на переработку направляется флотационный концентрат);
- 2) обжиг материала в условиях кипящего слоя обеспечивает интенсивное перемешивания материала и подаваемого дутья, что позволяет создать в печном пространстве однородные температурные и атмосферные условия.

Тем не менее, очевидно, что говорить о полной равновесности обсуждаемых процессов не корректно. В частности, в продуктах обжига диагностированы плавленые составляющие, присутствие которых однозначно указывает на существование в пространстве печи локальных зон перегрева (что позволяет констатировать неоднородность температурного поля).

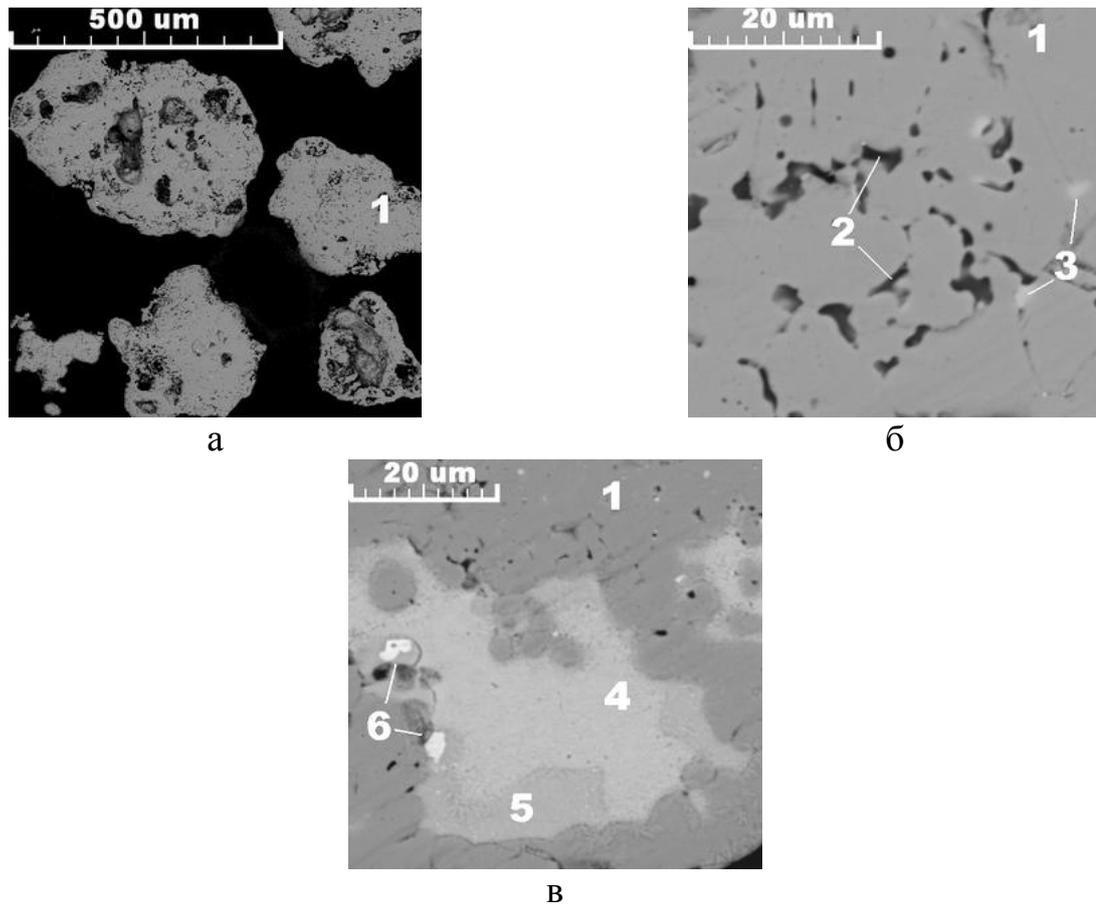
Кроме того, в объеме обжигаемой массы также возможно формирование неоднородно окисленных спеков конгломератов исходных минералов шихты. В данном случае составляющие в центральных и периферийных областях спеков также будут находиться в существенно различающихся температурных и атмосферных условиях (последнее обуславливается затрудненным подводом в ядро спека кислорода, вызванное образованием в периферийных областях плотной окисленной «корки»).

Однако в результате проведенных исследований вещественного состава материала установлено, что плавленые частицы и спеки исходной шихты в рассмотренных продуктах представлены в сугубо подчиненных объемах (в среднем – доли %об.).

Таким образом, в масштабах реального крупномасштабного процесса обжига присутствием в печном пространстве локальных зон неоднородности температурных и атмосферных условий можно условно пренебречь. Указанное допущение позволяет использовать полученные в рамках настоящей работы данные о вещественном составе продуктов обжига и его зависимости от условий реализации процесса для прогнозирования состава и строения продуктов широкого круга окислительных переделов. Наглядным примером сказанного являются результаты исследования продуктов окислительного обжига концентратов УРФ. Переделы обжига КС указанных материалов реализованы на комбинате Североникель (АО «Кольская ГМК») и, до недавнего времени, на Никелевом Заводе (АО ЗФ ГМК «Норильский Никель») [26-31].

## **6.2 Результаты исследования продуктов окислительного обжига концентратов УРФ**

Результаты исследования продуктов окислительного обжига концентратов УРФ подробно рассмотрены выше в литературном обзоре. Напомним, что проведенные ранее исследования [28] вещественного состава огарков указанных материалов показали, что обсуждаемые продукты представлены преимущественно оксидными составляющими. Кроме того, в образцах в сугубо подчиненном объеме присутствуют не окисленные сульфидные компоненты и единичные шпинельные и металлические составляющие (рис.6.6). Сравнение вещественного состава огарков с пылью указанного процесса показало, что материал пыли окислен в меньшей степени (что выражается в присутствии заметно большего объема реликтовых сульфидных составляющих по крупности соответствующих тонкой фракции исходного концентрата).



1 – закись никеля; 2 – силикатная составляющая; 3 – закись меди; 4 – сульфид меди;  
5 – сульфид никеля; 6 – фазы благородных металлов

Рисунок 6.6 – Общий вид (а) и строение (б-в) огарков от обжига сульфидных никелевых концентратов УРФ в печи КС. Никелевый Завод (АО ЗФ ГМК «Норильский Никель» [28]

Основываясь на выявленных фактах (воспроизводимости основных групп составляющих и общих закономерностях изменения вещественного состава продуктов в зависимости от параметров обжига), можно заключить, что применительно к обжигу технологического концентрата УРФ предположение о протекании процесса в условиях, приближающихся к равновесным также корректно.

Определенные расхождения вещественного состава огарков УРФ от аналогичных продуктов обжига рудных концентратов объясняются, по всей видимости, более высокой температурой процесса и существенными различиями в химическом и, соответственно, вещественном составе исходного материала (низким содержанием железа и преобладанием в концентрате низших сульфидов). Однако перечисленные отклонения состава и строения продуктов обжига

технологического концентрата в целом не влияют на правомерность предположения о равновесности указанного окислительного процесса.

Тем не менее, необходимо отдельно подчеркнуть, что указанный подход можно считать корректным только применительно к окислительным процессам, *не характеризующимся существенными диффузионными ограничениями*. Наглядным примером сказанного могут служить результаты исследования продуктов агломерирующего обжига и обжига сульфидных окатышей (процессов, принципиально сходных по физико-химическим превращениям материала с таковыми при обжиге в КС) [26,28].

### **6.3 Результаты исследования продуктов частичного окислительного обжига.**

Рассмотрим результаты исследования продукта агломерирующего обжига сульфидных медно-никелевых концентратов ПООФ<sup>15</sup> (Никелевый Завод<sup>16</sup> АО ЗФ «ГМК»). Агломерат был исследован химическими методами, методами РФА, оптической микроскопии и методами РЭМ-РСМА [28].

По данным химического анализа агломерат имеет следующий состав, % масс.: Ni – 4,0; Cu – 2,73; Co – 0,147; Fe – 36,6; S – 9,10; SiO<sub>2</sub> - 17,0; Zn – 0,025; Pb – 0,0051; Na<sub>2</sub>O – 0,61; K<sub>2</sub>O – 0,37; CaO – 7,4; MgO – 4,7; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,7; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,046.

Оптически установлено, что проба агломерата состоит из отдельных частиц правильной формы со сглаженной поверхностью, размер которых составляет 1-3мм. Все частицы имеют ярко выраженное зональное строение: преимущественно сульфидное ядро и оксидно-силикатную кайму. При этом соотношение объемов ядро/кайма в разных частицах варьируется. Строение частиц агломерата проиллюстрировано на рисунках 6.7 и 6.8.

По данным РЭМ-РСМА *периферийная область* типичной частицы агломерата состоит из шпинельной основы, в которой содержатся реликтовые частицы силикатов – (преимущественно – группы плагиоклазов и пироксенов).

---

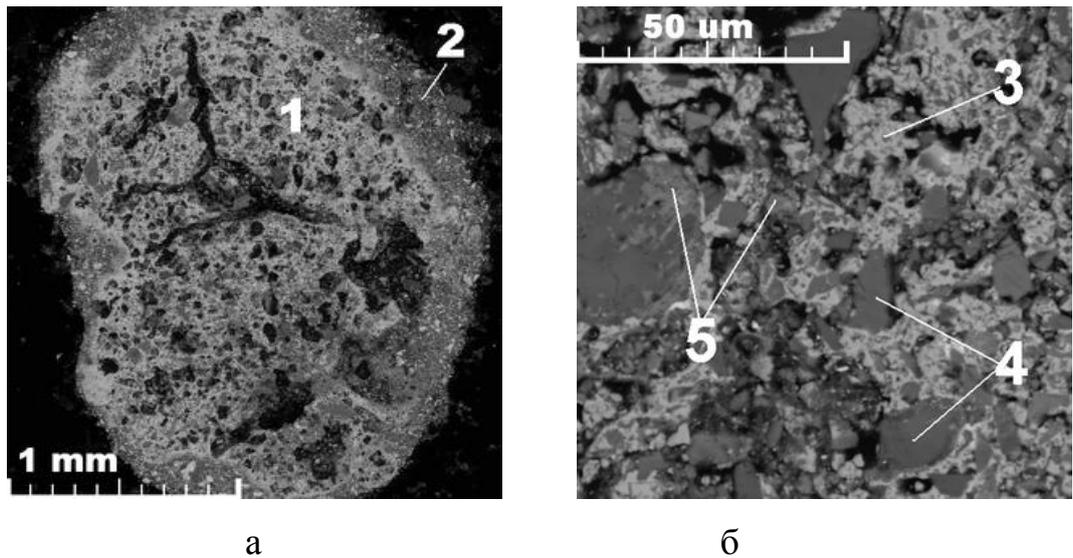
<sup>15</sup> ПООФ – производственное объединение обогатительных фабрик.

<sup>16</sup> Никелевый Завод прекратил производственную деятельность по экономическим причинам с 2016 года

В центральных областях частиц внутри магнетитовой основы содержатся частицы двух типов:

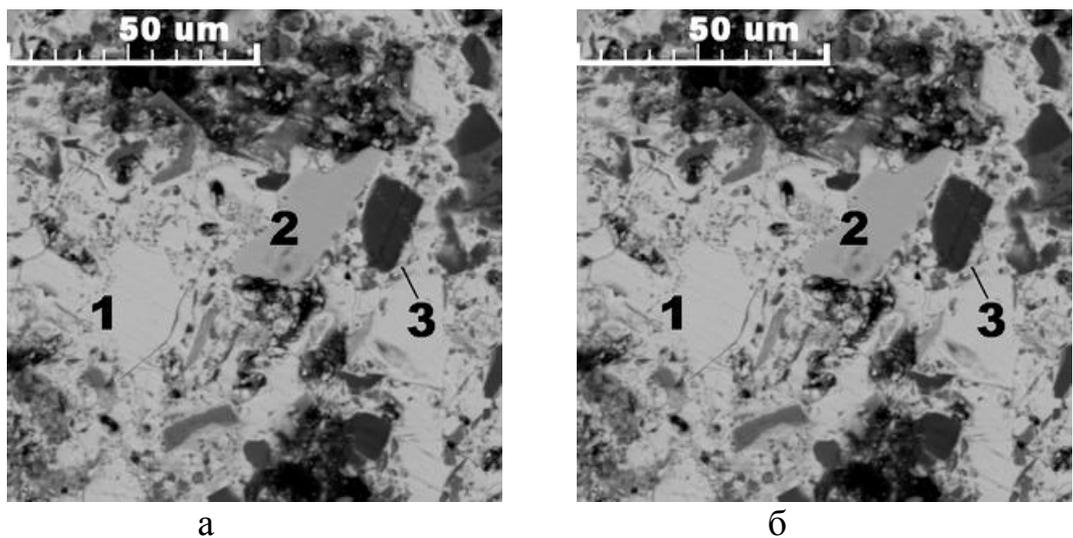
- а) отдельные зерна реликтовых сульфидных минералов;
- б) продукт твердофазного взаимодействия исходных минералов (общего состава Fe-Cu-Ni-S).

Кроме того, сульфидное ядро содержит отдельные частицы магнетита и силикатов.



1 – сульфидное ядро, 2 – силикатно-магнетитовая кайма, 3 – магнетит,  
4 – плагиоклаз, 5 - пироксен

Рисунок 6.7 – Общий вид (а) и строение периферийной области (б) частиц агломерата (Никелевый Завод АО ЗФ «ГМК») [28]



1 – твердый раствор системы Fe-Cu-Ni-S, 2 – магнетит, 3 – плагиоклаз, 4 – пентландит;  
5 – пирротин; 6 – пирит; 7 – пироксен

Рисунок 6.8 – Строение сульфидного ядра частиц пробы агломерата (Никелевый Завод АО ЗФ «ГМК») [28]

Таким образом, установлено, что по сравнению с огарками от обжига в кипящем слое состав и строение агломерата имеет ряд принципиальных отличий.

В частности, материал характеризуется существенно неоднородным (зональным) строением: периферийные области частиц существенно переокислены и локально проплавлены, центральные области представлены практически неизменными минералами исходного концентрата. Указанные особенности материала позволяют уверенно утверждать, что «ядро» частиц агломерата и их внешние области находились при обжиге в существенно отличающихся температурных и атмосферных условиях. По сути, частицы агломерата по составу и строению схожи со спеками шихты, диагностированными в огарках укрупненных испытаний. Однако в случае обжига в кипящем слое их содержание в продукте не превышало долей %об., и их присутствием в огарках условно можно пренебречь. В случае агломерата указанный подход не корректен и, как следствие, говорить о том, что агломерирующий обжиг приближается к равновесности, не представляется возможным.

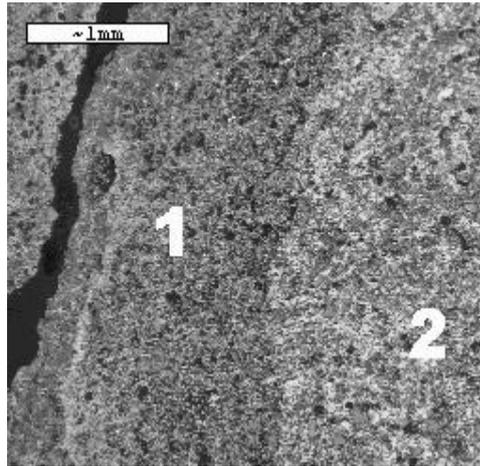
Далее необходимо рассмотреть результаты исследования состава и строения обожженных медно-никелевых окатышей АО Кольской ГМК<sup>17</sup>.

По данным ООО «Института Гипроникель» [28] исследуемая проба обожженных медно-никелевых окатышей характеризуется следующим составом, % масс.: Ni – 8,4; Cu – 4,04; Co - 0,246; Fe<sub>общ</sub> – 29,5; MgO – 13,1; CaO – 0,69; SiO<sub>2</sub> – 26,0; S – 16,1; Zn – 0,030; Pb - 0,0020.

Методами РЭМ-РСМА установлено, что обожженные медно–никелевые окатыши имеют ярко выраженное зональное строение (рисунок 6.9). Периферийные области (рисунок 7.10) представлены шпинельной основой, пустоты которой заполнены силикатами железа-магния широкого диапазона состава. По всей видимости, указанная структура образовалась вследствие плавления материала.

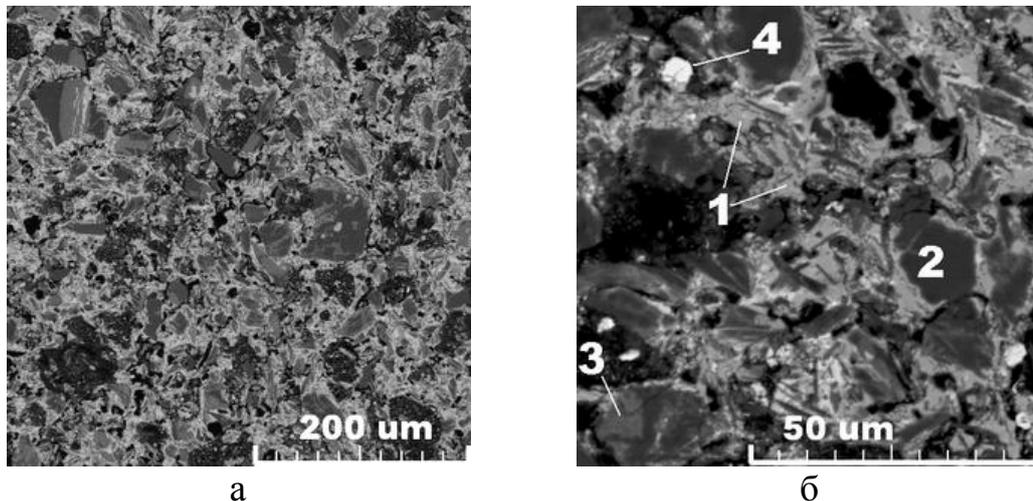
---

<sup>17</sup> На предприятии указанный обжиг до недавнего времени применялся с целью частичного окисления содержащегося в исходном медно-никелевом концентрате железа (что улучшает показатели последующей плавки и позволяет получить штейны с высокой суммой цветных металлов).



1 – оксидная периферийная область; 2 – сульфидное ядро

Рисунок 6.9 – Общий вид типичного обожженного окатыша (АО Кольская ГМК) [28]

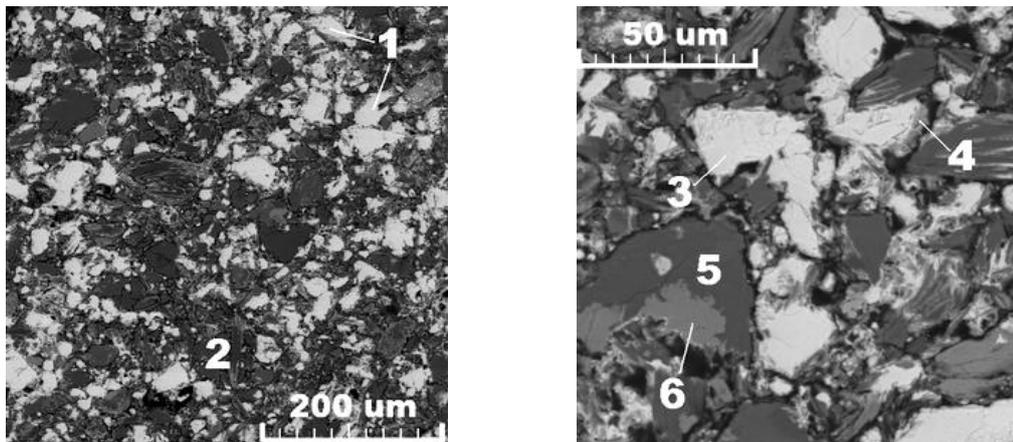


1 – магнетитовая скелетная основа, 2 – силикаты ряда пироксенов, 3 – силикаты ряда оливинов, 4 – сульфидные включения

Рисунок 6.10 – Общий вид (а) и строение (б) периферийной части обожженных окатышей (АО «Кольская ГМК») [28]

В *сульфидном ядре* (рисунок 6.11) диагностированы отдельные зерна сульфидов общего состава Fe-Ni-Cu-S (продукты твердофазного взаимодействия исходных сульфидных минералов). В некоторых случаях поверхность сульфидных частиц покрыта магнетитовой каймой. Образование указанных кайм обусловлено тем, что входящее в состав минералов железо окисляется в первую очередь. Помимо сульфидных частиц в ядре окатышей присутствуют силикаты

переменного состава (ряда пироксенов и ряда оливинов), отдельные частицы магнетита, единичные зерна ильменита, пирита и хромшпинелидов.



а

б

1 – сульфидные частицы, 2 – оксидные и силикатные минералы, 3 – твердый раствор Fe-Ni-Cu-S, 4 – магнетит, 5 – силикаты ряда пироксенов, 6 – силикаты ряда оливинов  
Рисунок 6.11 – Общий вид (а) и строение (б) сульфидного ядра обожженных окатышей (АО «Кольская ГМК») [28]

Таким образом, установлено, что состав и строение обожжённых окатышей в целом совпадает с таковыми в агломерате:

- материал существенно неоднороден, характеризуется зональным строением макрочастиц;

- основными составляющими окатышей являются глубоко окисленные составляющие (шпинели) и минералы обжигаемой шихты без следов существенных изменений. Отдельно необходимо обратить внимание на присутствие в периферийных областях плавленных структур.

Группы составляющих, образующих основу продуктов обжига в кипящем слое (сульфаты, оксиды, окисульфиды), в агломерате и обожженных окатышах не диагностированы.

Указанные особенности вещественного состава окатышей, также как и в случае агломерата, позволяют заключить, что составляющие в центральных и периферийных областях находились в существенно различающихся температурных и атмосферных условиях. При этом слабое окисление внутренних областей, по всей видимости, обуславливается затруднённым подводом в ядро спека кислорода, вызванное образованием в периферийных областях плотной

перекисленной массы шпинелей. Данные факты позволяют уверенно утверждать, что в процессе обжига имели место существенные диффузионные затруднения и обсуждаемые процессы протекают в неравновесных условиях. Чем и объясняется существенное отличие вещественного состава указанных материалов от продуктов обжига в кипящем слое.

Для дальнейшей проверки предположения о том, что в кипящем слое окисление сульфидов протекает в условиях, приближающихся к равновесным, необходимо сравнить диагностированный вещественный состав с таковым по данным термодинамического расчета (т.е. с вещественным составом, прогнозируемом в случае протекания процесса в равновесных условиях без кинетических ограничений). Отметим, что в литературе ограничено приводятся результаты термодинамического расчета процесса окисления сульфидных минералов. Однако, подавляющее большинство работ указанной тематики относятся к периоду 60-70 годов прошлого века (т.е. к периоду, характеризовавшемуся отсутствием надежных и полных баз данных и отсутствием вычислительных средств, позволяющих производить сложное математическое моделирование процесса). Кроме того, имеющиеся в литературе результаты термодинамического моделирования базируются на расчете окисления монофракций сульфидных минералов. Как следствие – не позволяют смоделировать широкий спектр возможных вторичных процессов (взаимодействия продуктов окисления разных минералов между собой) и отклонений от прогнозируемого течения первичных процессов окисления.

Термодинамический расчет в рамках настоящей работы произведен применительно к наиболее сложному по вещественному составу полиметаллическому концентрату Артемьевского месторождения. Состав и строение исходного полиметаллического концентрата подробно рассмотрены в пятой главе.

Отметим, что в результате исследования вещественного состава продуктов обжига установлено, что нерудная часть концентратов в процессе обжига практически не претерпевает изменений (за исключением единичных случаев

шлако- и штейнообразования в плавленных структурах). Вследствие этого, в рамках термодинамического расчета моделировались только «изменения» сульфидной части материала.

#### **6.4 Результаты термодинамического моделирования процесса обжига сульфидного полиметаллического концентрата в кипящем слое.**

Термодинамические расчеты выполнены<sup>18</sup> с использованием комплекса программ и баз данных FactSage, разработанного компанией Centre de Recherche en Calcul Thermochimique (Канада) совместно с GTT-Technologies (Германия). (результат объединения известных программ F\*A\*C\*T и ChemSage). Комплекс представляет собой набор вычислительных средств, предназначенных для расчёта равновесия сложных многофазных систем с участием реальных растворов, построения фазовых диаграмм и диаграмм Пурбе, расчёта параметров отдельных реакций. В основе расчётного ядра комплекса лежит поиск минимума энергии Гиббса системы в условиях ограничений материального баланса (альтернативой подобному подходу является группа методов расчёта равновесия многокомпонентных систем с использованием в явном виде констант равновесия и уравнений баланса масс). Компоненты системы и базы данных регулярно совершенствуются и обновляются, ООО «Институт Гипроникель» располагает последней на данный момент версией – 6.2, выпущенной в 2010 году.

Отметим, что указанный комплекс ранее был успешно применен для термодинамического моделирования многих технологических процессов металлургического производства [89-94].

В рамках настоящей работы были проанализированы процессы окисления основных сульфидных минералов (пирита, пирротина, халькопирита, галенита и сфалерита) и процесс обжига концентрата в целом (с учетом возможности взаимодействия промежуточных продуктов между собой). Указанные расчеты проведены как в режиме закрытой системы, так и в режиме открытой системы. Необходимо подчеркнуть, что расчёт в режиме закрытой системы не должен

---

<sup>18</sup> Термодинамические расчеты выполнены под руководством старшего научного сотрудника ООО «Институт Гипроникель» Попова В. А.

рассматриваться как модель взаимодействия конденсированной фазы с изменяющейся газовой фазой, однако позволяет оценить распределение кислорода дутья в первичных процессах окисления сульфидов. Расчеты в режиме открытой системы более приближены к реальным условиям реализации обжига [93].

Рассмотрим результаты расчета процесса окисления  $\text{FeS}_2$  в условиях наиболее удачной с точки зрения качества получаемого огарка третьей серии экспериментов. Видно (рисунок 6.12), что при поступлении в систему небольшого количества кислорода он в первую очередь расходуется на окисление избыточной относительно пирита серы с образованием  $\text{SO}_2$ . В конденсированной фазе пирит переходит в пирротин. При дальнейшем росте расхода кислорода начинается окисление пирротина с образованием шпинельной фазы ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Равновесная газовая фаза при этом практически полностью представлена диоксидом серы. Если поступающего в систему кислорода достаточно для полного окисления пирротина, в газовой фазе появляется  $\text{SO}_3$ , а в конденсированной фазе образуется  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

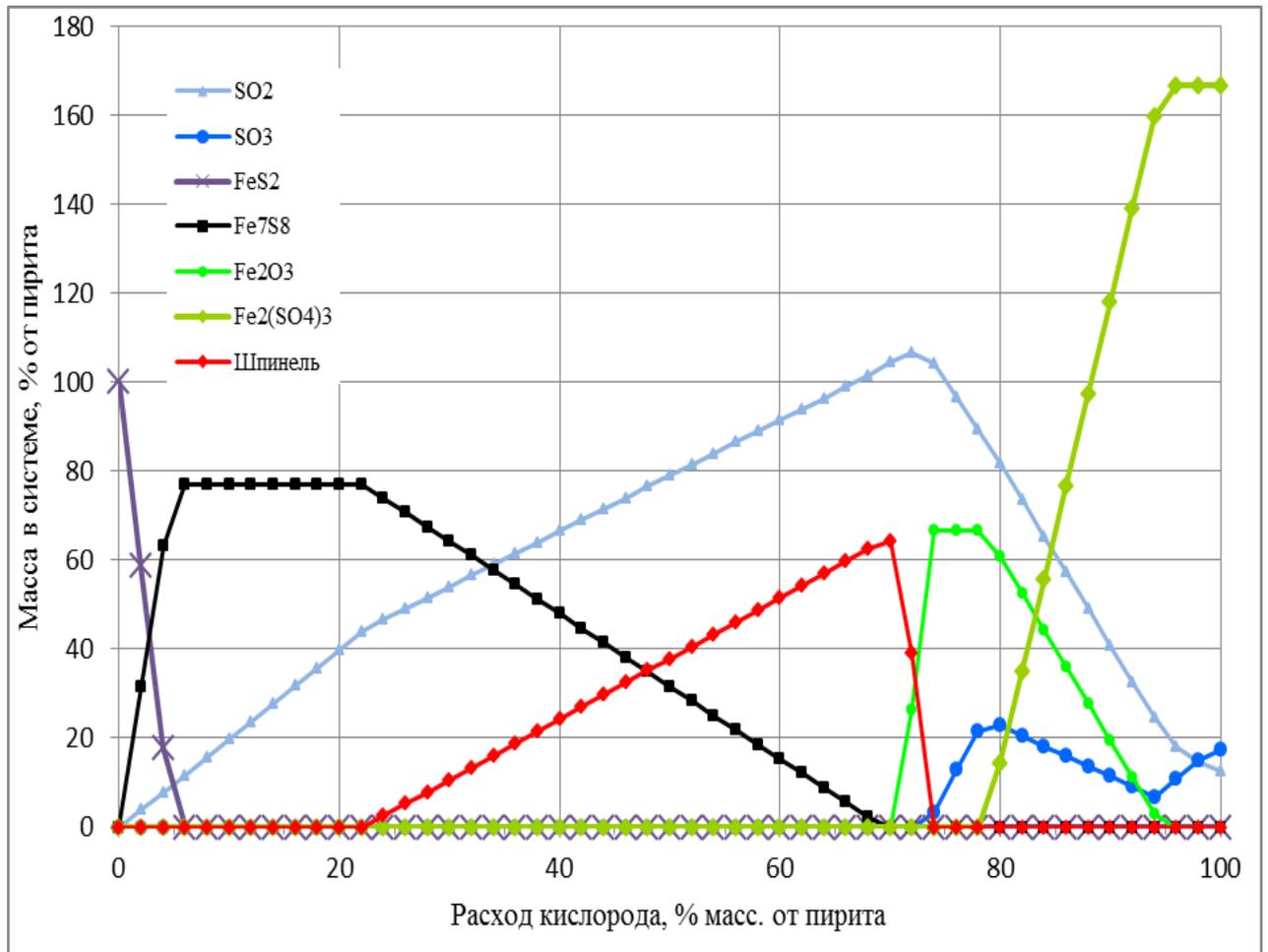


Рисунок 6.12. – Результаты термодинамического расчета процесса окисления пирита

Сравним с приведенными данными результаты расчета того же процесса в режиме открытой системы. В данном варианте первые порции кислорода также расходуются на окисление серы, а в конденсированной фазе происходит переход пирита в пирротин. В дальнейшем протекает окисление пирротина с образованием шпинели. Газовая фаза представлена практически чистым SO<sub>2</sub>. После окисления всего пирротина поступающий в систему кислород расходуется на окисление Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в конденсированной фазе до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В дальнейшем состав конденсированной фазы остается неизменным.

При анализе окисления концентрата в целом выявлены та же последовательность превращений: на начальном этапе происходит диссоциация высших сульфидов, кислород дутья расходуется преимущественно на окисление теряемой сульфиды серы до диоксида. При росте расхода кислорода низшие сульфиды окисляются с образованием оксидов и ферритов. По достижении

практически полного окисления сульфидов в газовой фазе появляется  $\text{SO}_3$ . Параллельно с этим процессом в конденсированной фазе образуются сульфатные составляющие за счет вторичной сульфатизации оксидов металлов серным ангидридом (в следующей последовательности –  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Отдельно отметим, что согласно полученным данным,  $\text{SO}_3$  в первую очередь расходуется на взаимодействие с оксидами. Разложение ферритов начинается только при условии практически полной сульфатизации оксидов. В качестве примера ниже на рисунке 6.13 рассмотрены результаты расчета взаимодействия с  $\text{SO}_3$  продуктов окисления халькопирита.

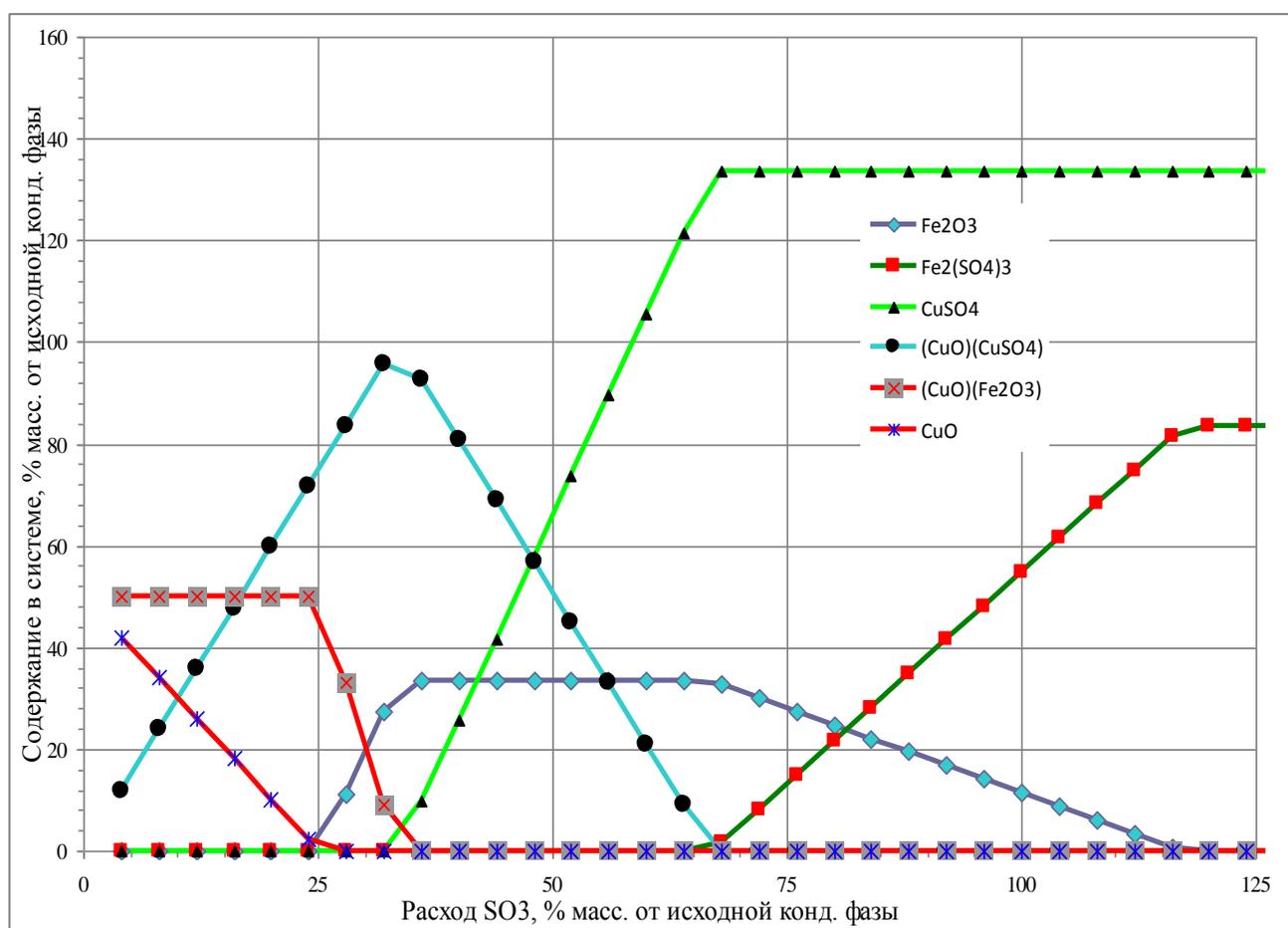


Рисунок 6.13. – Результаты термодинамического расчета взаимодействия первичных продуктов обжига с серным ангидридом (на примере продуктов окисления халькопирита).

Подводя итоги рассмотрения результатов термодинамического моделирования процесса обжига сульфидов, хотелось бы отдельно отметить, что результаты расчета прогнозируют присутствие в системе тех же компонентов, что и были обнаружены в реальных продуктах обжига посредством исследования

огарков методами РЭМ-РСМА. Так, термодинамический анализ в условиях открытой системы (т.е. в условиях, наиболее приближенных к реальному процессу) подтверждает возможность присутствия в конечной системе оксидов цветных металлов и железа, сульфатных и шпинельных составляющих. Учитывая, что термодинамический расчет априори не учитывает возможность кинетических ограничений и считает процесс равновесным, совпадение вещественного состава по данным термодинамического моделирования с таковым в продуктах реального обжига подтверждает корректность высказанного ранее предположения о том, что обжиг в кипящем слое протекает в условиях приближающихся к равновесным.

Кроме того, анализируя результаты термодинамического расчета, можно сделать ряд интересных выводов о возможном химизме образования основных составляющих продуктов обжига.

### **6.5 К вопросу о возможном химизме окисления сульфидов в условиях обжига в кипящем слое.**

Как уже отмечалось в литературном обзоре [6,34,39], на данный момент существует две точки зрения на химизм первичного окисления сульфидов. Согласно первой (сульфатной) теории, окисление сульфида протекает с образованием сульфата:



Далее, образовавшийся первичный сульфат может разлагаться с образованием оксида металла и триоксида серы:



Т.е. с точки зрения сульфатной теории, оксидные составляющие и триоксид серы по отношению к сульфату являются вторичными компонентами.

Сторонники второй (оксидной) теории напротив, предполагают, что первичными продуктами окисления сульфида являются оксид металла и сернистый ангидрид:



Далее, образовавшийся диоксид серы, окисляется кислородом до триоксида:



Образование сульфатов согласно оксидной теории вторично и происходит при последующем взаимодействии оксидов металлов и серного ангидрида:



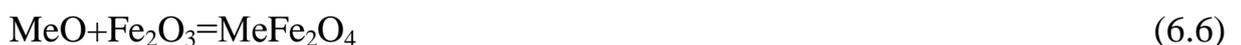
Таким образом, согласно существующим теоретическим представлениям оксидные и сульфатные составляющие могут быть как продуктами прямого окисления сульфидов, так и образовываться в ходе вторичных взаимодействий продуктов первичного окисления между собой.

Очевидно, что какой именно из перечисленных выше путей образования составляющих реализуется, зависит от конкретных условий реального процесса.

Проведенный термодинамический анализ показал, что в условиях окисления сульфидов в кипящем слое в исследованных границах температурных, атмосферных и других параметров (в первую очередь – исходного состава шихты) первичное сульфатообразование в рассматриваемом диапазоне условий обжига не реализуется (см. результаты расчета в условиях открытой системы).

Далее интересно проследить химизм образования и, что не менее важно, разложения шпинельных (ферритных) составляющих. Отметим, что указанные составляющие являются крайне нежелательными компонентами огарков как с точки зрения дальнейшей гидро-, так и пирометаллургической переработки материала.

Термодинамический расчет показывает, что образование шпинельных составляющих, помимо взаимодействия оксидных продуктов между собой по общей реакции (условно):



Обусловлено также прямым окислением сульфидов.

Интереснее с практической точки зрения проследить возможные пути разложения образовавшихся ферритов.

Из литературных источников [5-6,35,39] известно, что ферриты цветных металлов при взаимодействии с триоксидом серы могут разлагаться с образованием вторичных сульфатов цветных металлов по реакции:



Термодинамический расчет подтверждает возможность протекания указанных реакций. Однако полное удаление из огарков шпинелей за счет их сульфатизации не достигается вследствие преимущественного расходования серного ангидрида на взаимодействие с оксидными составляющими (с образованием вторичных сульфатов). Кроме того, появление в газовой фазе  $\text{SO}_3$  происходит только при практически полном окислении сульфидов.

Обобщая вышеизложенное, можно представить схему возможных путей образования основных составляющих продуктов обжига следующим образом:

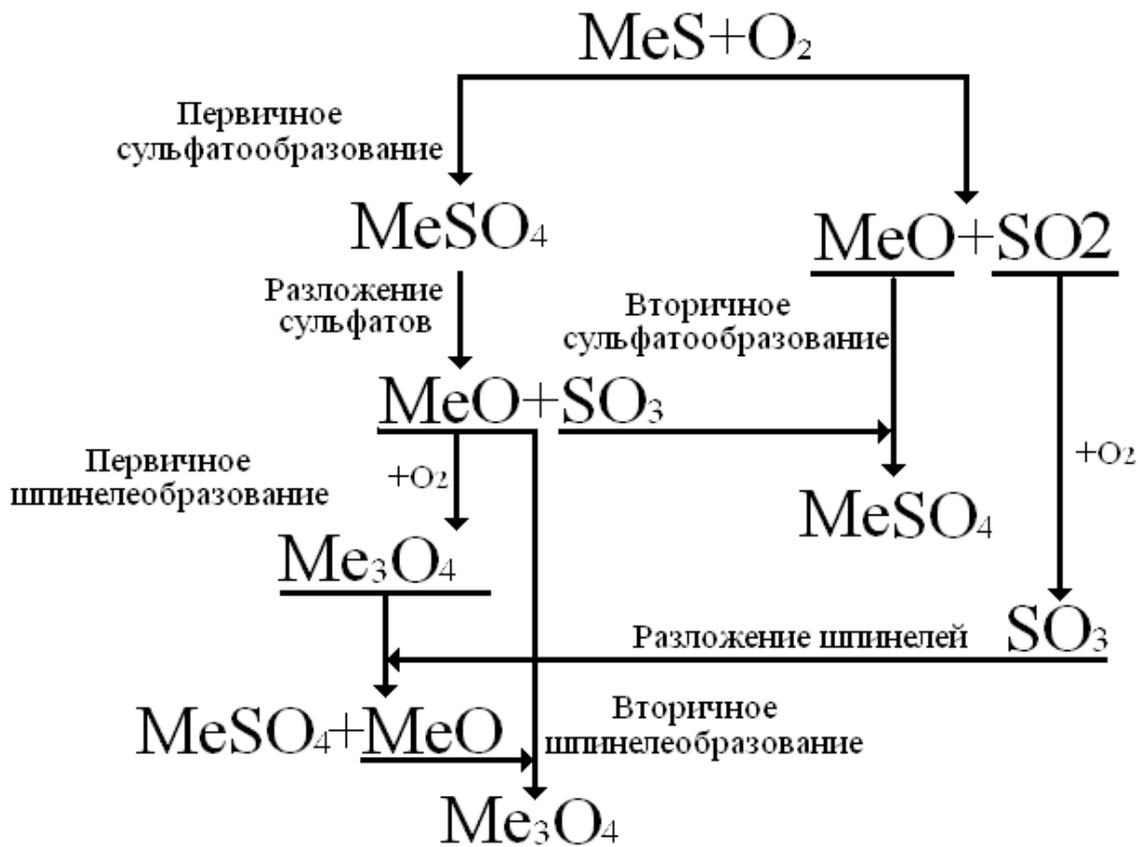


Рисунок 6.14 – Схема возможных путей образования основных составляющих продуктов обжига

При этом, как уже отмечалось выше, в зависимости от конкретных условий реализации процесса (температуры, состава газовой фазы, особенностей вещественного состава и крупности перерабатываемого материала) определенные группы обсуждаемых реакций будут получать большее развитие, в то время как

другие – подавляться. Подведем итоги анализа *возможных с точки зрения термодинамического моделирования* путей образования основных составляющих процесса:

- содержащийся в дутье кислород преимущественно расходуется на окисление сульфидных минералов с образованием диоксида серы и низших сульфидов. В дальнейшем, при росте расхода кислорода низшие сульфиды окисляются с образованием оксидов и шпинелей;

- первичное сульфатообразование (т.е. в результате прямого окисления сульфидов) в рассматриваемом диапазоне условий обжига не реализуется;

- образование шпинельных составляющих обуславливается прямым окислением сульфидов и вторичным взаимодействием оксидных продуктов обжига между собой;

- разложение шпинельных составляющих реализуется за счет взаимодействия последних с  $SO_3$  с образованием сульфатных составляющих. Однако полное удаление из продуктов обжига шпинелей за счет их сульфатизации не возможно, вследствие преимущественного расходования серного ангидрида на взаимодействие с оксидными составляющими.

- появление в газовой фазе  $SO_3$  возможно только при практически полном окисления сульфидов.

### **Выводы по шестой главе.**

1. В результате исследований состава и строения продуктов обжига, проведенных в рамках настоящей работы, а также при анализе имеющихся в литературе данных по вещественному составу продуктов других окислительных процессов установлено, что в независимости от условий реализации процесса, все получаемые продукты представлены одними и теми же группами составляющих. Так, основными составляющими продуктов обжига в печи КС являются: реликтовые сульфиды, оксидные, сульфатные и шпинельные (ферритные) составляющие. При этом установлено, что состав перечисленных составляющих варьируется в достаточно узком диапазоне. Вместе с тем, установлено, что вещественный состав продуктов обжига сульфидного сырья в условиях кипящего

слоя и обжига сульфидного сырья окислительных переделов, характеризующихся существенными диффузионными ограничениями, имеют заметные различия (в первую очередь, - существенная неоднородность продуктов обжига). По всей видимости, указанные различия обуславливаются тем, что окисление материала в кипящем слое, в отличие от процессов, характеризующихся существенными диффузионными ограничениями, протекает в условиях, приближающихся к равновесным.

2. Термодинамический анализ процесса показал наличие в продуктах тех же групп составляющих, что и были диагностированы в реальных продуктах методами РЭМ-РСМА. Кроме того, проведенный термодинамический анализ позволяет предположить, что в рамках рассматриваемого диапазона параметров проведения обжига первичное сульфатообразование не реализуется. В свою очередь, образование шпинельных и оксидных составляющих обуславливается прямым окислением сульфидов и вторичным взаимодействием продуктов обжига между собой. При этом полное удаление образовавшихся шпинелей за счет их сульфитизации не представляется возможным, вследствие преимущественного расходования серного ангидрида на взаимодействие с оксидными составляющими

3. Основываясь на вышеперечисленных фактах, можно предположить, что процессы, протекающие в ходе обжига в кипящем слое, протекают в условиях, приближающихся к равновесным. По всей видимости, указанная картина обуславливается тем фактом, что в условиях кипящего слоя достигается интенсивное перемешивание материала и подаваемого дутья (что позволяет создать в печном пространстве однородные температурные и атмосферные условия). Кроме того, важную роль играет тот факт, что она обжиг в печи КС поступает сырье низкой крупности (флотационный концентрат);

4. Указанный подход позволяет использовать полученные в рамках настоящей работы данные о вещественном составе продуктов обжига и его зависимости от условий реализации процесса для прогнозирования состава и строения продуктов широкого круга последующих гидро и пиро- переделов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполненный анализ литературных данных показал, что сульфидное медное, медно-никелевое и полиметаллическое сырье имеет большое промышленное значение. Несмотря на широкое внедрение автогенных процессов, окислительный обжиг сульфидного сырья в печах КС находит широкое применение в производственной практике. Предварительный обжиг может быть целесообразен как в случае дальнейшей переработки огарка гидрометаллургическими, так и пирометаллургическими методами. Однако информация о вещественном составе образующихся твердых продуктов обжига крайне ограничена, хотя она необходима для разработки оптимальной технологии их переработки.

2. Процесс обжига в кипящем слое рудных сульфидных медных, медно-никелевых и полиметаллических концентратов исследован в лабораторном и укрупненно-лабораторном масштабе. Внутренний объем реактора лабораторной печи КС составлял 0,72 литра, устойчивое кипение обжигаемого материала достигнуто при массе навески концентрата, не превышающей 160 грамм. Необходимая скорость подачи газа для достижения устойчивого состояния псевдооживления составляла порядка 0,6 м/с (что соответствовало расходу дутья 200 нл/час). Укрупненно-лабораторные испытания реализованы на установке производительностью порядка 50 кг/час. Устойчивое кипение обжигаемого материала достигнуто при единовременной загрузке концентрата порциями не более 16-20 кг и расходе дутья на уровне 13,5 нм<sup>3</sup>/час.

Эксперименты проведены в широком диапазоне условий: исследованный температурный диапазон – от 500 °С до 950 °С; состав подаваемого дутья – от воздуха до КВС с содержанием кислорода 35 %об. Продолжительность обжига варьировалась от 30 минут до 2 часов.

3. Вещественный состав полученных продуктов был подробно исследован с применением наиболее информативных локальных методов исследования – растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РЭМ-РСМА). Установлено, что в независимости от параметров

обжига все полученные в рамках лабораторных и укрупненно-лабораторных испытаний продукты представлены схожими группами составляющих. Основными составляющими исследованных образцов являются реликтовые сульфиды, оксидные, сульфатные и шпинельные (ферритные) составляющие. Кроме того, в сугубо подчиненном объеме обнаружены плавленные не окисленные частицы со следами начала шлако- и штейнообразования.

4. Несмотря на тот факт, что все пробы образованы схожими группами составляющих, установлено, что в зависимости от условий проведения обжига соотношение объемных долей составляющих существенно варьируются.

5. Выявлена четкая воспроизводящаяся зависимость вещественного состава продуктов обжига от условий реализации процесса. В частности, с увеличением температуры проведения обжига, равно как и с увеличением содержания кислорода в дутье, наблюдается рост содержания в продуктах глубоко окисленных составляющих (оксидов и ферритов) на фоне снижения объемной доли сульфидных и сульфатных составляющих. Единственным параметром, не оказавшим в исследованном диапазоне условий существенного влияния на состав и строение получаемых продуктов, оказалась продолжительность обжига.

6. Установлено, что в независимости от условий реализации обжига, существенного укрупнения материала огарков по сравнению с исходными концентратами не наблюдается. Что касается исследованных образцов пыли, то в целом установлено, что крупность составляющих заметно ниже таковой в огарках и сопоставима с крупностью шламовой фракции исходных концентратов. Кроме того, установлено, что все образцы пыли по сравнению с соответствующими огарками окислены в заметно меньшей степени.

7. Огарки от обжига медного и полиметаллического концентратов были подвергнуты последующему серноокислотному выщелачиванию. При исследовании вещественного состава полученных кеков установлено, что основными не растворяющимися при выщелачивании составляющими, содержащими цветные металлы, являются шпинельные (ферритные)

составляющие и реликтовые сульфиды. Кроме того, в составе кеков обнаружены единичные оксиды и плавленные частицы.

8. На основании данных о невскрывающихся при выщелачивании составляющих огарков, а также установленных закономерностях изменения вещественного состава последних в зависимости от условий реализации обжига, определены приемлемые с точки зрения показателей последующей гидрометаллургической переработки параметры обжига сырья в КС. Что касается пыли, то установлено, что в независимости от условий проведения обжига, пыли являются некондиционным материалом для выщелачивания и не могут быть напрямую направлены на гидрометаллургическую переработку.

9. Проведен термодинамический анализ процесса обжига в кипящем слое рудного сульфидного полиметаллического концентрата. Указанный анализ показал наличие в продуктах тех же групп составляющих, что и были диагностированы в реальных продуктах методами РЭМ-РСМА. Кроме того, проведенные термодинамические расчеты позволяют предположить, что в рамках исследованного в ходе настоящей работы диапазона параметров проведения обжига первичное сульфатообразование не реализуется. Образование шпинельных и оксидных составляющих обуславливается прямым окислением сульфидов и вторичным взаимодействием продуктов обжига между собой. При этом полное удаление образовавшихся шпинелей за счет их сульфатизации не представляется возможным, вследствие преимущественного расходования серного ангидрида на взаимодействие с оксидными составляющими

10. Основываясь на результатах исследования вещественного состава полученных продуктов обжига, а также проведенных термодинамических расчетов, можно предположить, что процессы, протекающие в ходе обжига сульфидного рудного сырья в кипящем слое, протекают в условиях, приближающихся к равновесным. Указанный подход позволяет использовать полученные в рамках настоящей работы данные о вещественном составе продуктов обжига и его зависимости от условий реализации процесса для прогнозирования состава и строения продуктов широкого круга окислительных

переделов, не характеризующихся существенными диффузионными ограничениями.

11. Полученные при исследовании процесса обжига медно-никелевого концентрата данные были использованы в последующем при разработке технологического регламента для оценки эффективности рассматриваемой технологии применительно к плавильному цеху площадки Печенганикель (АО «Кольская ГМК»). Результаты ТЭР однозначно указывают на большую эффективность предложенной технологической схемы по сравнению с существующей на данный момент с экономической точки зрения. Кроме того, переход на предварительный обжиг перерабатываемого сырья в печах кипящего слоя видится более привлекательным с экологической точки зрения. Отказ от реализации обсуждаемой технологии обусловлен высокими капитальными затратами на реконструкцию цеха.

Что касается исследований обжига в печах КС медного и полиметаллического сырья, то все полученные данные согласно условиям договоров были переданы Заказчикам работ (ООО «Байкальская горная компания» и Корпорации «Казахмыс» соответственно). В последующем на основе указанных данных Заказчиками, независимо от ООО «Институт Гипроникель», были проведены технико-экономические расчеты предложенных технологических схем производства. По имеющимся у автора данным, были получены положительные результаты, однако окончательное решение Заказчиков не известно.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Mineral commodity summaries 2010 [электронный ресурс] / Ken Salazar, Marcia K. McNutt. Washington: United States Government Printing Office, 2010. С. 48-50. Режим доступа: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2010/mcs2010.pdf>.
2. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых [электронный ресурс] / Приложение №24, 25, 28 к распоряжению МПР России от 05.06.2007. М.: ФГУ ГКЗ, 2007. Режим доступа: <http://www.gkz-rf.ru/tverdye-poleznye-iskopaemye>.
3. Налдретт А.Д. Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых и платинометалльных руд / А.Д. Налдретт. СПб.: СПбГУ, 2003. 487 с.
4. Набойченко С.С. Процессы и аппараты цветной металлургии / С.С. Набойченко, Н.Г. Агеев, А.П. Дорошкевич. Екатеринбург: УГТУ, 1997. 648 с.
5. Ванюков А.В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья / А.В. Ванюков, Н.И. Уткин. Челябинск: Металлургия, 1988. 432 с.
6. Снурников А.П. Гидрометаллургия цинка. М.: Металлургия, 1981. 384 с.
7. Davenport W.G. Extractive Metallurgy of Copper / W.G. Davenport, M. King, M. Schlesinger. Oxford: Pergamon Press, 2002. 460 pp.
8. Лоскутов Ф.М. Металлургия свинца и цинка. М.: Metallurgizdat, 1956. 528 с.
9. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С. Набойченко, Л.П. Ни, Я.М. Шнеерсон и др. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2002. 940 с.
10. Гидрометаллургическая переработка медно-цинковых концентратов на заводе Косака” (Япония) // Цветная металлургия, 1957. № 7. С. 29-31.
11. Кипящий слой в цветной металлургии / Д.Н. Клушин, Э.Я. Серебренникова, А.Д. Бессер и др. М.: Металлургия, 1978. 280 с.

12. Со Ту Физико-химические основы комбинированного способа переработки сульфидного медного концентрата Удоканского месторождения: автореф. дисс. ... канд. тех. наук: 05.16.02 / Со Ту. М., 2011. 26 с.
13. Культин Ю.В. О возможности применения метода подземного выщелачивания для отработки Удоканского месторождения меди // Цветные металлы, 1995. №8. С.16-20.
14. О возможности геотехнологической переработки руд Удоканского месторождения / О.Б. Крушкол, Л.Д. Шевелева, Г.А. Павличенко и др. // Цветные металлы, 1993. №11. С.10-12.
15. Xstrata Nickel. Emission Summary and Dispersion Modeling // Report., 2010.
16. Salt B. Converter aisle improvements at Xstrata Nickel's Sudbury smelter / B. Salt, E. Cerili // International Symposium «Nickel and Cobalt 2009», 2009. P. 333-349.
17. Crundwell F.K. Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals / F.K. Crundwell, M.S. Moats, V. Ramachandran and others. Oxford: Elsevier, 2011. 610 p.
18. Состояние производства никеля и кобальта на ведущих металлургических предприятиях Канады / Е.И. Ежов, В.Д. Мурашов, А.В. Филатов и др. // Труды ин-та ЦНИИЭиИЦМ. М., 1989. С. 70-73.
19. Серебренникова Э.Я. Обжиг сульфидных материалов в кипящем слое. М.: Металлургия, 1982. 112 с.
20. Синявер Б.В. Практика обжига и плавки никелевых концентратов на заводе фирмы ИНКО Томпсон (Канада) // Цветная металлургия, 1964. № 4. С. 44-49.
21. Обжиг в печах с кипящим слоем в цветной металлургии за рубежом / М.В. Теслицкая, А.С. Смирнов, Т.Б. Константинова и др. М.: Цветметинформация, 1976. 68 с.

22. Совершенствование процесса медной шихты на Среднеуральском медеплавильном заводе / Ф.А. Мызенков и др. // Применение кипящего слоя в цветной металлургии. Труды института ГИНЦВЕТМЕТ, 1975. № 40. С.90-93.

23. Беркман Н.С. Грануляция и обжиг в кипящем слое медной шихты Алавердского комбината / Н.С. Беркман, А.А. Орионов, Е.Я. Серебренникова // Научные труды института Гинцветмет, 1961. № 18. С. 321-327.

24. Кунии Д. Промышленное псевдоожижение / Д. Кунии, О. Левеншпиль. М.: «Химия», 1976. 447 с.

25. Серебренникова Э.Я. Освоение частичного обжига медных концентратов в кипящем слое / Э.Я. Серебренникова, А.А. Бенуни, Т.И. Мелькес и др. // Применение кипящего слоя в цветной металлургии. Труды института Гинцветмет, 1969. № 30. С. 41-48.

26. Производство металлов за полярным кругом. / под ред. Н.Г. Кайтмазова. Норильск : Антей лимитед, 2007. 178 с.

27. Имидеев В.А. Исследование и разработка комбинированного способа переработки сульфидных никелевых концентратов с получением гидроксида никеля: дисс. ... канд. Техн. Наук: 05.16.02 / Имидеев Виталий Александрович. Москва, 2015. 144 с.

28. Атлас минералогического сырья, технологических продуктов и товарной продукции ЗФ ОАО ГМК «Норильский никель» / Л.Ш. Цемехман, В. Б. Фомичев, Л.Н. Ерцева и др. М.: Издательский дом руда и металлы, 2010. 336 с.

29. Астафьев А.Ф. Окислительный обжиг никелевых сульфидных полупродуктов в кипящем слое / А.Ф. Астафьев, Ю.В. Алексеев. М.: Металлургия, 1982. 176 с.

30. Зак М.С. Обжиг в кипящем слое // Псевдоожижение. под ред. В.Г. Айнштейна и А.П. Баскакова. М.: Химия, 1991. С. 189-212.

31. Обжиг медного концентрата от разделения фанштейна в печах КС на комбинате «Североникель» / Д.Б. Максимов, К.А. Демидов, Б.Д. Дворкин и др. // Цветные металлы, 2004. № 12. С. 43-46.

32. Лодейщиков В.В. Техника и технология извлечения золота из руд за рубежом. М.: Metallurgy, 1973. 287 с.
33. Adams M.D. Summary of gold Plants and Processers / M.D. Adams // In: Advances in gold ore processing / Ed. by M.D. Adams, 2005. P. 994-1013.
34. Ванюков А. В. Теория пирометаллургических процессов / А.В. Ванюков, В.Я. Зайцев. М.: Metallurgy, 1973. 504 с.
35. Пестунова Н.П. Причины повышенного ферритообразования при обжиге высокожелезистых цинковых концентратов / Н.П. Пестунова, А.С. Огиенко, Р.С. Гузаиров // Цветные металлы, 1980. №1. С. 48-50.
36. Скопов Г.В. О пространственном разделении соединений меди и железа при окислении сульфидных окатышей / Г.В. Скопов, В.А. Перепелицин // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 1991. №4. С. 31-37.
37. Thornhill P.G. Micrographic study of sulfide roasting / P.G. Thornhill, L.M. Pidgeon // Journal of Metals, 1957. V. 9. № 7. P. 989-995.
38. Механизмы обжига загрязненного цинкового концентрата в кипящем слое / М.Л. Метсёринта, П. Таскинен, И. Ниберг и др. // Цветные металлы, 2005. № 5. С.92-99.
39. Френц Г.С. Окисление сульфидов металлов. М.: Наука, 1964. 190 с.
40. Мартиросян М.В. Применение сульфатизирующего обжига в процессах комплексного извлечения ценных компонентов из полиметаллического концентрата / М.В. Мартиросян, Г.С. Григорян, С.К. Григорян // Записки Ереванского государственного университета, 2010. № 2. С 19-23.
41. О влиянии некоторых параметров обжига на показатели термохимического обогащения абаканского пиритного концентрата / М.С. Бондарев, Т.Н. Грейвер, А.И. Елесин и др. // Цветные металлы, 1990. № 4. С. 39-42.
42. Маргулис Е.В. Исследование химизма окисления борнита // ЖПХ, 1961. Т. 34. №10. С. 2164-2171.
43. Маргулис Е.В. Исследование химизма окисления халькопирита / Е.В. Маргулис, В.Д. Пономарев // ЖПХ, 1962. Т. 35. №5. С. 970-979.

44. Маргулис Е.В. К теории окислительного обжига сульфидных материалов. // *Металлургия цветных металлов и методы их анализа*. М.: ВНИИЦВЕТМЕТ, 1962. №7. С. 9-30.

45. Fluidized Bed Selective Oxidation-Sulfation Roasting of Nickel Sulfide Concentrate / Yu D., A. Torstein, T. Utigard and others // Part I: Oxidation Roasting, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 45B, 2014. P. 653-661.

46. Fluidized Bed Selective Oxidation-Sulfation Roasting of Nickel Sulfide Concentrate / Yu D., A. Torstein, T. Utigard and others // Part II. Sulfation Roasting, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 45B, 2014. P. 662-674.

47. Ferron C.J. The recovery of copper and zinc from a sulphide concentrate using sulfate roasting, acid leaching and solution purification / C.J. Ferron, J. De Cuyper // *International Journal of Mineral Processing*, 1992. V. 35. № 3-4. P. 225-238.

48. Парфенов А.А. Сульфатизирующий обжиг сфалерита в кипящем слое // *Записки ЛГИ им. Г.В. Плеханова*, 1970. Т. 50. № 3. С.70-75.

49. Queiroz C.A.R. Oxidation of zinc sulphide concentrate in a fluidised bed reactor – Part 2: The influence of experimental variables on the kinetics / C.A.R. Queiroz, R.J. Carvalho, F.J. Moura // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2005. V. 22. № 1. P. 127-133.

50. Исследование кинетики окисления медно-никелевого сульфидного концентрата / И.А. Блатов, В.В. Клементьев, А.Б. Портов и др. // *Цветные металлы*, 1995. № 4. С. 48-50. Блатов И.А., Клементьев В.В., Портов А.Б. и др.

51. Некоторые особенности кинетики и механизма процессов окислительного обжига сульфидных медно-никелевых концентратов / И.А. Блатов [и др.] // *Металлы*, 1999. № 2. С. 21-28.

52. Кинетика и механизм окисления медно-никелевого сульфидного концентрата / И.А. Блатов, В.В. Клементьев, А.Б. Портов и др. // *Труды АО «Институт Гипроникель»*. М.: Руда и металлы, 2000. С. 236-246.

53. О кинетике окислительного обжига рудных медно-никелевых концентратов в условиях отсутствия внешнедиффузионных торможений / А.Б. Портов, В.Н. Яценко, В.В. Клементьев и др. // *Металлы*, 2000. №3. С. 21-24.
54. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полунин и др.; общ. ред. М. М. Криштал. М. : Техносфера, 2009. 206с.
55. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др.; пер. с англ. под ред. В.И. Петрова. М.: Мир, 1984. Ч. 1. 296 с.; Ч. 2. 348 с.
56. Гоулдстейн Дж. Практическая электронная микроскопия / Дж. Гоулдстейн, Х. Яковиц; Пер. с англ. под ред. В. И. Петрова. М.: Мир, 1978. 656 с.
57. Количественные методы в масс-спектрометрии / И. Лаваньини, Ф. Маньо, Р. Сералья и др. М.: Техносфера, 2008. 176 с.
58. Dieing T. Springer series in optical sciences 158. Confocal Raman Microscopy / T. Dieing, O Hollriche, J. Toporski. New York: Springer, 2011. 304 pp.
59. Ерцева Л.Н. Опыт применения методов растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа для исследования материалов цветной металлургии. // *Цветные металлы*, 2011. № 8/9. С.86-91.
60. Исследование вещественного состава пылей конвертерного передела комбината «Печенганикель» ОАО «Кольская ГМК» / Ю.А. Савинова, В.А. Попов, Л.Ш. Цемехман // *Цветные металлы*, 2012. № 11. С. 48-52.
61. Определение потерь драгоценных металлов с удаляемыми в атмосферу газами на обжиговом и селеновом участках Медного завода / А.Н. Глазатов, Ю.А. Савинова, К.А. Бацунов и др. // *Цветные металлы*, 2014. № 9. С. 51-58.
62. Вещественный состав пылей Надеждинского металлургического завода / Г.А. Велюжинец, Л.Н. Ерцева, Л.Ш. Цемехман и др. // *Цветные металлы*, 2010. № 9. С. 31-36.

63. Вещественный состав пылей плавильного цеха Никелевого завода / Г.А. Велюжинец, Л.Н. Ерцева, Л.Ш. Цемехман и др. // Цветные металлы, 2010. № 11. С.25-28.
64. Промежуточные фазы в системе Sn-P / Т.П. Сушкова, Е.Ю. Кононова, Ю.А. Савинова // Конденстированные фазы и межфазные границы, 2014. Т. 16. № 2. С. 210-214.
65. О строении твердых штейнов никелевого производства / Л.Н. Ерцева, Л.Ш. Цемехман, Л.Б. Цымбулов и др. // Цветные металлы, 2008. № 3. С. 21-23.
66. О строении твердых медных никельсодержащих штейнов / Л.Н. Ерцева, Л.Ш. Цемехман, Л.Б. Цымбулов и др. // Цветные металлы, 2008. № 9. С. 29-31.
67. Исследование вещественного состава пылей процесса конвертирования медного штейна / Д.Б. Максимов, Д.В. Румянцев, Ю.В. Васильев // Цветные металлы, 2006. № 6. С.13-17.
68. Изучение распределения микропримесей в файнштейне комбината «Печенганикель» / Л.Н. Ерцева, П.С. Серегин, И.Г. Фокеева и др. // Цветные металлы, 2002. № 10. С.22-25.
70. Частичный обжиг медно-никелевого концентрата / И.А. Блатов, В.В. Клементьев, В.И. Невский и др. // Цветные металлы, 1995. № 2. С. 6-9.
71. Кларк Э.Р. Микроскопические методы исследования материалов / Э.Р. Кларк, К.Н. Эберхардт. М.: Техносфера, 2007. 376 с.
72. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / Под ред. Ф. Морис. М.: Metallurgia, 1988. 406 с.
73. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979. 424 с.
74. Локальные методы анализа материалов / И.Б. Боровский, Ф.Ф. Водоватов, А.А. Жуков и др. М.: Metallurgia, 1973. 296 с.
75. Брандон Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. М.: Техносфера, 2004. 384 с.
76. Hawkes P.W. Scanning. Electron Microscopy. Springer Science+Business Media / P.W. Hawkes, J.C. Spence // LLC, 2007.

77. Friel. J.J. X-ray and image analysis in electron microscopy / J.J. Friel. USA: Princeton Gamma-Tech, Inc, 2003. 98 pp.
78. Смирнова В.А. Определение малых примесей в сталях и сплавах методом рентгеноспектрального микроанализа / В.А. Смирнова, В.А. Батырев // Заводская лаборатория, 1973. № 6. С. 69-70.
79. Ziebold T.O. Precision and Sensitivity in Electron Microprobe Analysis / T.O. Ziebold // Analytical Chemistry, 1967. V. 39. №8. P. 858-861.
80. Исследование процесса обжига рудного медно-никелевого концентрата в печи КС и плавки огарка в электропечи: отчет о НИР / ОАО «Институт Гипроникель»; рук. Клементьев В.В.; исполн.: А.Б. Портов и др. СПб., 1998. 117 с.
81. Савинова Ю.А. Влияние параметров обжига сульфидного медно-никелевого концентрата на вещественный состав получаемого огарка / Ю.А. Савинова, Л.Ш. Цемехман, А.Б. Портов // Цветные металлы, 2014. № 6. С.23-27.
82. Влияние параметров обжига цинковых концентратов на качество огарка / Н.И. Артемьев, Л.А. Данилин, Н.Г. Зайцев и др. // Цветные металлы, 1980. №1. С. 50-52.
83. Отработка технологии обжига рудного медно-никелевого концентрата на укрупненно-лабораторной установке кипящего слоя / А.Б. Портов, С.С. Озеров, Ю.А. Савинова и др. // Цветные металлы, 2014. № 9. С. 44-50.
84. Пирометаллургические способы переработки сульфидных медных концентратов / Л.Б. Цымбулов, Д.А. Лапшин, А.Б. Портов и др. // Цветные металлы, 2014. № 9. С. 29-37.
85. Исследование процесса обжига смешанного медного концентрата Удоканского месторождения в печах кипящего слоя / Ю.А. Савинова, Л.Ш. Цемехман, А.Б. Портов и др. // Цветные металлы, 2014. № 9. С. 37-42.
86. Outotec launches a new partial roasting process to purify contaminated copper and gold concentrates // Outotec Press Release, 2011. December 27.

87. Dead roast-shaft furnace copper smelting // *World Mining*, 1980. V. 33. № 12. P.40-41.
88. Савинова Ю.А. Влияние параметров обжига сульфидного полиметаллического концентрата на качество получаемого огарка / Ю.А. Савинова, Л.Ш. Цемехман, А.Б. Портов // *Цветные металлы*, 2013. № 7. С. 40-45.
89. Термодинамическое моделирование поведения мышьяка в пирометаллургическом производстве меди / В.А. Попов, Л.Ш. Цемехман, Г.А. Велюжинец и др. // *Цветные металлы*, 2014. № 5. С 24-30.
90. Попов В.А. Поведение микропримесей при металлургической переработке сульфидных медно-никелевых концентратов / В.А. Попов, Л.Ш. Цемехман // *Цветные металлы*, 2014. № 9. С. 58-62.
91. Поведение микропримесей при переработке различных полупродуктов в пирометаллургии сульфидного медно-никелевого сырья / В.А. Попов, Л.Ш. Цемехман, В.Т. Дьяченко и др. // *Цветные металлы*, 2011. № 6. С 32-37.
92. Термодинамический анализ распределения микропримесей между продуктами пирометаллургического производства ОАО «Кольская ГМК» / В.А. Попов, Л.Ш. Цемехман, В.Т. Дьяченко др. // *Цветные металлы*, 2011. № 8-9. С 81-85.
93. Bale C.W. FactSage Thermochemical Software and Databases / C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov // *Calphad*, 2002. Vol. 26. № 2. P. 189-228.
94. Free access to Factsage thermochemical software and Fact compound databases [электронный ресурс] / Fact Web Programs. Режим доступа: <http://www.crct.polymtl.ca/factweb.php>.
95. Бумажнов Ф.Т. Окислительный обжиг пирротиновых и пентландитовых концентратов. / Ф.Т. Бумажнов, К. Маковой. // *Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и Трудового Красного Знамени Горного института им. Г.В. Плеханова*, 1978. том XXVIII. С. 24-28.

96. Пискунов. И.Н. О некоторых закономерностях окисления сернистого железа. // Известия вузов. Цветная металлургия, 1961. №1. С.63-68.
97. Бумажнов Ф.Т. Исследование физико-химических закономерностей сульфатизирующего обжига. // Записки ЛГИ, 1966, №3. т. 46, С. 47-52
98. Бумажнов Ф.Т. Сульфатизация окислов цинка и кобальта смесями сернистого ангидрида с воздухом. // Записки ЛГИ, 1973. №3. т. LIV. С. 28-33.
99. Напсиков В.В. Обжиг сульфидных материалов в кипящем слое. / В.В. Напсиков, Н.М. Теляков. // Записки Горного института, 2011. том 189. С 307-309.
100. Напсиков В.В. Селективный окислительно-сульфатизирующий обжиг никелевых штейнов в кипящем слое: дисс. .... канд. техн. наук: 05.16.02 / Напсиков Виктор Витальевич, Санкт-Петербург, 2011. 160 с.
101. Лейзерович Г.Я. Обжиг цинковых концентратов в кипящем слое / Г.Я. Лейзерович, И.В. Бабина, Э.Я. Серебренникова; под общ. ред. Г.Я. Лейзеровича. М.: Металлургиздат, 1959. 222 с.
102. Лейзерович Г.Я. Обжиг в кипящем слое. М.: Металлургия, 1996. 378 с.
103. Буровой И.А. Автоматическое управление процессами в кипящем слое. М.: Металлургия, 1969. 420 с.
104. Исследование причин настыеобразования при обжиге в печах КС низкосортных сульфидных цинковых концентратов. / Л.А. Абрамовская, В.А. Сапрыгин, А.Ф. Сапрыгин и др. // Цветные металлы, 2003. №2. С. 29-33.
105. Огиенко А.С. О настыеобразовании на поверхностях элементов охлаждения при обжиге цинковых концентратов / А.С. Огиенко, В.И. Ярыгин, Л.А. Абрамовская // Цветные металлы, 1974. № 8. С. 20-21.
106. А.с. СССР 1527303 Способ переработки обожженных медно-цинковых сульфидных концентратов / И.И. Кершанский; заявл. 16.07.87; опубл. 07.12.89, Бюл. № 45. 2 с.