

На правах рукописи



КАТРЕНОВ Бауыржан Боранбаевич

**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ОКАТЫВАНИЯ И ПАРОВОЗДУШНОГО
ОБЖИГА МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА ДЛЯ ПЛАВКИ
НА ЧЕРНОВУЮ МЕДЬ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена в филиале Республиканского государственного предприятия «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан «Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева» и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель доктор технических наук
Селиванов Евгений Николаевич

Официальные оппоненты: Шемякин Владимир Сергеевич, доктор технических наук, профессор, ЗАО «НПК «Техноген», генеральный директор

Агеев Никифор Георгиевич, кандидат технических наук, доцент, ФГАОУ ВПО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры металлургии тяжелых цветных металлов

Ведущая организация ООО «УГМК-Холдинг»

Защита состоится «5» декабря 2014 года в 12⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан «___» октября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Медеплавильные предприятия Республики Казахстан и Российской Федерации используют в качестве сырья для получения черновой меди медный концентрат полиметаллического типа. Переработка такого сырья по существующей технологии, предусматривающей плавку на штейн с его последующим конвертированием, сопровождается потерями меди с отвальными шлаками и выделением большого количества газов содержащих SO_2 , которые традиционно утилизируют с получением серной кислоты. Из-за низкого спроса на кислоту и ограниченной мощности сернокислотных цехов, сохранение действующих мощностей, а тем более – наращивание производства меди, при условии переработки всего объема сернистого газа, не представляется возможными. Поэтому создание новых технологий переработки медного концентрата обеспечивающих снижение потерь меди и объема сернистых газов, является актуальной задачей.

Одной из перспективных технологий переработки сульфидного сырья может быть производство черновой меди по схеме «окатывание - обжиг - электроплавка», предусматривающей окускование концентрата, паровоздушный обжиг окатышей с последующей электротермической переработкой полученного огарка на черновой металл. Однако для реализации этой схемы требуется решение задач, касающихся оптимизации процессов окускования концентрата и обжига окатышей с частичным переводом серы концентрата в элементное состояние.

Целью диссертационной работы является теоретическое и экспериментальное обоснование процессов окускования сульфидного медного концентрата и паровоздушного обжига окатышей для последующей электроплавки на черновую медь и обоснование схемы «окатывание - обжиг - электроплавка».

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- на основе применения энерго-стохастической модели прочности и экспериментальных данных установлено влияние медного купороса на статическую, динамическую и термическую прочность, а также пористость окатышей из медного концентрата;

- определено влияние медного купороса на степень десульфуризации окатышей при паровоздушном обжиге, последовательность и химизм протекающих реакций;

- обоснованы технологические параметры процессов окускования медного концентрата и паровоздушного обжига окатышей;

- проведены укрупненно-лабораторные испытания по окускованию и обжигу медного концентрата с последующей электроплавкой окатышей на черновую медь в рудно-термической печи.

Работа выполнена в рамках Государственного заказа Республики Казахстан по теме «Разработка и пилотное испытание технологии гидрокаталитического обжига медных концентратов с получением элементной серы и электроплавкой огарка на черновую медь».

Научная новизна работы:

- выявлены аналитические зависимости статической, динамической и термической прочности окатышей из медного концентрата, полученных с использованием в качестве связующего водного раствора лигносульфоната с добавкой медного купороса;

- обосновано положительное влияние добавок медного купороса к водному раствору лигносульфоната на прочность окатышей из медного концентрата;

- определена последовательность реакций при паровоздушном обжиге окатышей из медного концентрата;

- установлено, что добавка медного купороса к водному раствору лигносульфоната при окусковании концентрата способствует повышению степени десульфуризации окатышей при паровоздушном обжиге в 1,4 раза и снижению величины кажущейся энергии активации процесса.

Практическая значимость работы заключается в том, что:

- за счет добавки медного купороса к водному раствору лигносульфоната при окусковании медного концентрата достигнуто сокращение расхода твердого лигносульфоната;

- установлена возможность использования агло-шахтной печи для паровоздушного обжига окатышей с частичным переводом серы в элементное состояние;

- обоснованы параметры основных переделов технологии «окатывание - обжиг - электроплавка» и предложена технологическая схема переработки медного концентрата на черновой металл, обеспечивающие снижение объема образующегося сернистого ангидрида и уменьшение количества переделов с расплавленными полупродуктами.

Методы исследования. В работе использованы: экспериментальные и расчетные методы определения прочностных характеристик и пористости окатышей; термодинамические расчеты реакций на программном комплексе HCS - 5.1 Chemistry; химические и инструментальные методы анализа концентрата, продуктов обжига и плавки; рентгенографический анализ (ДРОН-2.0) для определения фазового состава продуктов.

Для окатывания концентрата применены лабораторный (диаметр чаши 0,5 м) и укрупненный (1,2 м) грануляторы, а для паровоздушного обжига – лабораторная и опытно-экспериментальная (агло-шахтная печь) установки. Плавка обожженных окатышей проведена в рудно-термической печи мощностью 80 кВА.

На защиту выносятся:

- экспериментальные данные по статической, динамической и термической прочности, а также пористости окатышей, полученные с использованием в качестве связующего водного раствора лигносульфоната с медным купоросом и результаты их математической интерпретации;

- результаты паровоздушного обжига окатышей из медного концентрата с частичным переводом серы в элементное состояние, последовательность протекающих при этом реакций и качество выделяемых продуктов;

- результаты укрупненно-лабораторных испытаний процессов окатывания концентрата, обжига окатышей и их плавки на черновую медь, с последующим обоснованием технологической схемы производства меди.

Апробация работы. Основные положения работы доложены и обсуждены на международных научно–практических конференциях: «Научно–технический прогресс в металлургии» (Темиртау, 2007, 2009 и 2013); «Комплексная переработка минерального сырья» (Караганда, 2008); «VII чтения Машхур Жусипа» (Павлодар, 2010); «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии» (Караганда, 2011).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 3 статьи в рекомендованных ВАК журналах, интеллектуальная собственность защищена патентом на изобретение.

Личный вклад автора состоит в проведении экспериментов по окускованию концентрата и паровоздушному обжигу окатышей, математической обработке результатов проведенных экспериментов, проведении укрупненно-лабораторных испытаний, обобщении полученных данных, обосновании технологической схемы производства черновой меди, подготовке публикаций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения, изложена на 167 страницах машинописного текста, содержит 26 рисунков, 58 таблиц и 9 Приложений. Список использованных литературных источников включает 95 наименований.

Автор выражает признательность зав. лаб. ХМИ им. Ж. Абишева, д.т.н. Жумашеву К.Ж., д.т.н. Беляеву С.В., зав. кафедрой Карагандинского Государственного индустриального университета к.т.н. Торговцу А.К. за помощь в обсуждении результатов исследования и подготовке диссертационной работы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведены сведения о современном состоянии проблемы переработки сульфидных медных концентратов полиметаллического типа, ее актуальности. Представлено обоснование и исходные данные для разработки темы и поставлены задачи исследования.

В первой главе приведен анализ проблем, возникающих при переработке сульфидных медных концентратов по существующей технологии, обоснована перспективность схемы «окускование - обжиг - электроплавка». Базовыми элементами технологии являются грануляция (окатывание) концентрата, паровоздушный обжиг окатышей и электроплавка обожженного огарка на черновой металл. Исходя из проблем, возникших при реализации этих процессов, сформулированы задачи исследования, одной из которых является снижение расхода технического лигносульфоната,

традиционно используемого для окатывания медной шихты, путем частичной его замены на медный купорос, являющийся обратным продуктом электролиза меди. Предполагается, что последующий паровоздушный обжиг окатышей обеспечит частичный перевод серы в элементное состояние и необходимую степень десульфуризации с получением огарка, пригодного для плавки на черновую медь. Соотношение концентрат/медный купорос в шихте окускования определяет, наряду с другими факторами, степень десульфуризации при обжиге, а $\text{MeS}/\text{MeSO}_4/\text{MeO}_x$ в обожженных окатышах – степень перевода меди в черновой металл.

Во второй главе приведены результаты экспериментов по грануляции медного концентрата, в ходе которых определены прочностные характеристики и пористость окатышей, полученных с использованием двух видов связующего: водного раствора лигносульфоната (ВРЛ) и водного раствора лигносульфоната с добавкой медного купороса (ВРЛ с МК).

Согласно вероятностной теории прочности конгломератов, разработанной профессором Малышевым В.П., прочность окатышей связана с долей неразрушенных кусков (P , доли ед.) после воздействия различных видов нагрузок и рассчитывается по формуле:

$$P = 0,5^{(\mathcal{E}_H/\mathcal{E}_П)^6}, \quad (1)$$

где $\mathcal{E}_H, \mathcal{E}_П$ - энергии нагрузки на окатыш и образования поверхности разрушения, Дж.

Представленная формула является энерго-стохастической моделью прочности окатышей, в которой доля неразрушенных кусков отождествляется с вероятностью сохранности, а доля мелочи – с вероятностью разрушаемости образца. Энергия образования поверхности разрушения выражается как произведение площади вновь образованной поверхности (S , м^2) на ее поверхностное натяжение (ρ , $\text{Дж}/\text{м}^2$) при разрушении окатышей диаметром (d , м):

$$\mathcal{E}_П = \rho \times S = \rho \times \pi \times d^2 / 2. \quad (2)$$

Объектом исследования взят балхашский медный концентрат, содержащий %: 13,8 Cu; 3,3 Pb; 4,1 Zn; 29,9 Fe; 34,8 S; 8,1 SiO_2 ; 2,0 Al_2O_3 ; 1,0 CaO; 0,7 MgO; 0,9 As. Эксперименты проведены по шестифакторному плану на пяти уровнях с варьированием плотности водного раствора

лигносульфоната ($\gamma_{Л}$) от 1,02 до 1,09 г/см³, температуры сушильного агента (воздух) (t_C) от 80 до 180 °С, продолжительности сушки (τ_C) от 5 до 25 минут и диаметра окатышей (d) от 0,005 до 0,013 м. Статическая прочность окатышей рассчитана по формуле:

$$P_C = 0,5^{(2m_G/\pi d \rho_C)^6}, \quad (3)$$

где m_G - масса статической нагрузки, приложенной к окатышу, кг; g - 9,82 м/с²; ρ_C - эффективное поверхностное натяжение, Дж/м².

В ходе экспериментов по оценке статической прочности определена нагрузка, соответствующая половинному выходу целых окатышей ($P_C = 0,5$) и эффективное поверхностное натяжение (ρ_C). Далее из частных зависимостей ρ_C от $\gamma_{Л}$, t_C , τ_C и d , определена многофакторная зависимость эффективного поверхностного натяжения, которая использована для подстановки в формулу (3). Уравнения расчета статической прочности для сырых и высушенных окатышей (связующее – ВРЛ), полученные таким образом, имеют вид:

$$P_C = 0,5^{[833m_G/d[150\exp(-(\gamma_{Л}-1,08)^2/0,0095)]k[126+7,5\times 10^5(d-0,009)^2]^6} \quad (4)$$

$$P_C = 0,5^{[3,78\times 10^{11}m_G/d[5090-720800(\gamma_{Л}-1,09)^2][37,1t_C-749](2259+111\tau_C)(7294-374300d)]^6} \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что наибольшей статической прочностью обладают окатыши, полученные в условиях $\gamma_{Л}$ - 1,09 г/см³, t_C - 180 °С, τ_C - 25 мин.

Для сырых и высушенных окатышей при использовании ВРЛ с МК получены следующие уравнения статической прочности:

$$P_C = 0,5^{[1580m_G/d[297\exp(-(\gamma_{Л}-1,06)^2/0,005)]k[270-9,4\times 10^5(d-0,009)^2]^6} \quad (6)$$

$$P_C = 0,5^{[1,37\times 10^{11}m_G/d[2735+3,4\times 10^5(\gamma_{Л}-1,06)^2][3000+600\sqrt{t_C-120}][3565-3,5(\tau_C-25)^2][5629-2,89\times 10^5d)]^6} \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что наибольшей статической прочностью обладают окатыши, полученные в условиях $\gamma_{Л}$ - 1,02 г/см³, t_C - 180 °С, τ_C - 25 мин. Частные зависимости эффективного поверхностного натяжения высушенных окатышей, полученных с использованием ВРЛ с МК, представлены на рисунке 1.

Расчеты по уравнениям (5) и (7) показали, что статическая прочность окатышей, полученных с использованием в качестве связующего ВРЛ с МК, несколько ниже, чем при использовании только ВРЛ (снижение наблюдали от

статической нагрузки 10 кг). Однако понижение плотности ВРЛ с 1,09 до 1,02 г/см³ дает возможность снизить расход твердого лигносульфоната на окускование.

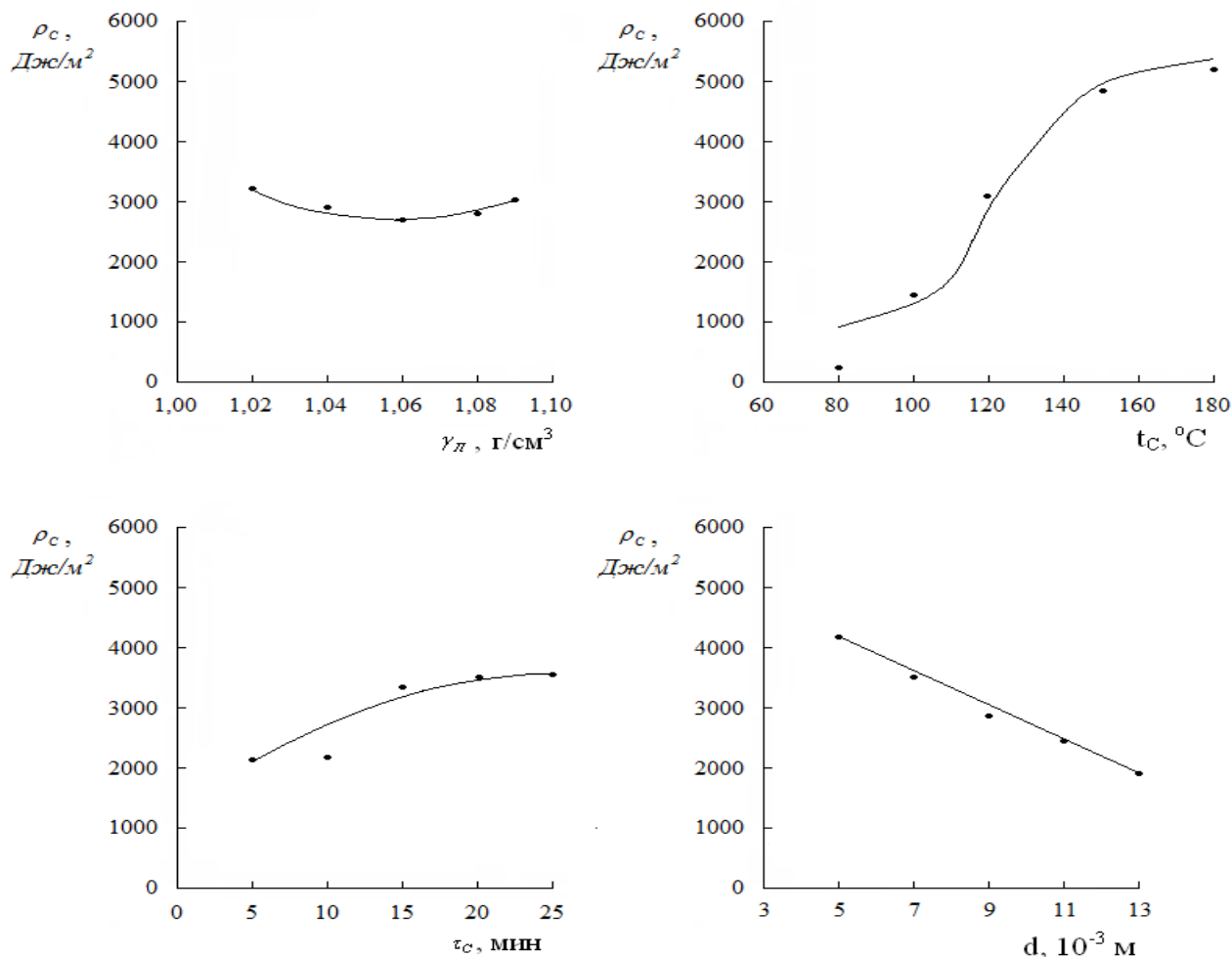


Рис.1 – Частные зависимости ρ_c высушенных окатышей при действии статической нагрузки (связующее – ВРЛ с МК)

Динамическая прочность окатышей рассчитана по формуле:

$$P_y = 0,5^{(2d\gamma h/\pi\rho_y)^6}, \quad (8)$$

где $\gamma = m/d^3$ - насыпная масса окатышей, кг/м³; h - высота сбрасывания окатыша, м; ρ_y - эффективное поверхностное натяжение при динамической нагрузке, Дж/м².

Динамическую прочность и эффективное поверхностное натяжение (ρ_y) определяли по высоте сбрасывания, соответствующей половинному выходу целых окатышей ($P_y = 0,5$). Частные зависимости ρ_y от γ_L , t_c , τ_c и d , обобщены в уравнение, которое введено в формулу (8). Для сырых и

высушенных окатышей (связующее – ВРЛ) получены уравнения динамической прочности:

$$P_Y = 0,5^{(417d\gamma_h / (189,6\gamma_{Л} - 134,4)) [72 - 4,17 \times 10^5 (d - 0,011)^2]^6} \quad (9)$$

$$P_Y = 0,5^{(1,24 \times 10^8 d\gamma_h / (564\gamma_{Л} - 327)) (3,65t_C - 189,5) [326 - 0,7(\tau_C - 20)^2] (500 - 25000d)^6} \quad (10)$$

Из уравнения (10) следует, что наибольшей динамической прочностью обладают окатыши, полученные в условиях $\gamma_{Л} - 1,09 \text{ г/см}^3$, $t_C - 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_C - 20 \text{ мин}$.

Для высушенных окатышей, полученных с использованием ВРЛ с МК, частные зависимости эффективного поверхностного натяжения представлены на рисунке 2, а уравнения динамической прочности сырых и высушенных окатышей имеют вид:

$$P_Y = 0,5^{(776d\gamma_h / [140 - 13600(\gamma_{Л} - 1,08)^2]) [120 + 1,56 \times 10^5 (d - 0,005)^2]^6} \quad (11)$$

$$P_Y = 0,5^{(3,9 \times 10^5 d\gamma_h / (3,6t_C - 208,2)) (172,2 + 5,2\tau) (436 - 20650d)^6} \quad (12)$$

Из уравнения (12) следует, что наибольшей динамической прочностью обладают окатыши, полученных в условиях $\gamma_{Л} - 1,08 \text{ г/см}^3$, $t_C - 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_C - 25 \text{ мин}$.

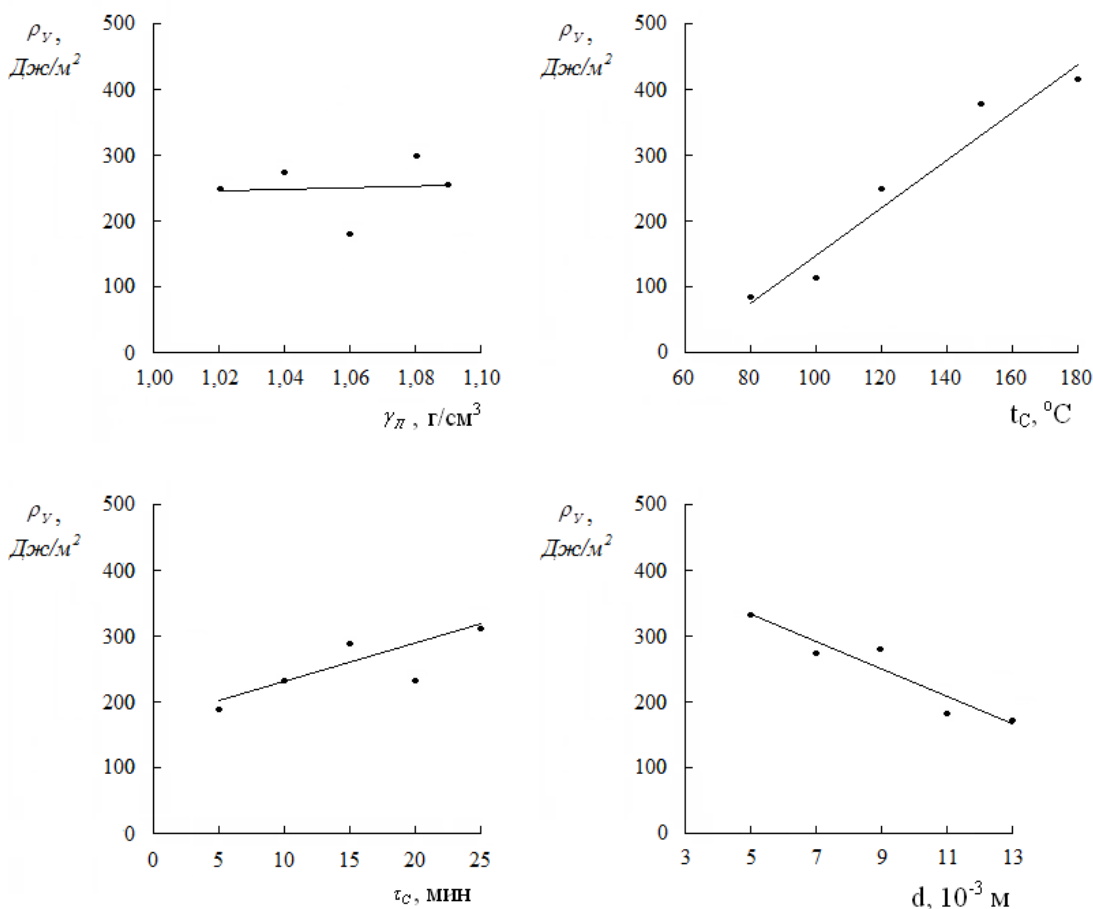


Рис. 2 - Частные зависимости ρ_Y высушенных окатышей при действии динамической нагрузки (связующее – ВРЛ с МК)

Динамическая прочность окатышей, полученных с использованием в качестве связующего ВРЛ с МК ($\gamma_{Л} = 1,04 \text{ г/см}^3$), близка к аналогичным величинам для окатышей, полученных с использованием в качестве связующего только ВРЛ плотностью $1,09 \text{ г/см}^3$. Понижение плотности ВРЛ с $1,09$ до $1,04 \text{ г/см}^3$, подтверждает возможность снижения расхода твердого лигносульфоната на окускование.

Загружаемые в обжиговую печь окатыши должны обладать высокой термической прочностью, т.е. не разрушаться при температурах обжига под действием статической нагрузки. Термическая прочность окатышей, рассматриваемая в рамках вероятностной теории прочности, рассчитана по формуле:

$$P_T = 0,5^{(2m_G g / \pi d \rho_T)^6}, \quad (13)$$

где m_G - масса статической нагрузки, приложенной к окатышу, нагретому до температуры обжига, кг; ρ_T - эффективное поверхностное натяжение при термической нагрузке, Дж/м².

Эксперименты по определению термической прочности проведены с высушенными ($t_C = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_C = 25 \text{ мин}$) окатышами по плану шестифакторного эксперимента на пяти уровнях с вариацией следующих факторов: $\gamma_{Л}$ - от $1,02$ до $1,09 \text{ г/см}^3$; d - от $0,005$ до $0,013 \text{ м}$; температура обжига ($t_{ОБ}$) от 25 до $800 \text{ }^\circ\text{C}$. В ходе опытов определена статическая нагрузка, соответствующая половинному выходу целых окатышей ($P_T = 0,5$) и эффективное поверхностное натяжение (ρ_T). Из частных зависимостей ρ от $t_{ОБ}$, $\gamma_{Л}$ и d определено многофакторное уравнение, которое подставлено в формулу (13). Для окатышей (связующее – ВРЛ и ВРЛ с МК) получены уравнения термической прочности

$$P_T = 0,5^{(4,44 \times 10^7 m_G / d (10643 \gamma_{Л} - 8618) (3180 - 58350 d) (5572 - 6,8 t_{ОБ}))^6}, \quad (14)$$

$$P_T = 0,5^{(18015 m_G / d (8671 \gamma_{Л} - 6294) (6762 - 8,25 t_{ОБ}))^6}, \quad (15)$$

из которых следует, что наибольшей термической прочностью в обоих случаях обладают окатыши, полученные с плотностью ВРЛ $1,09 \text{ г/см}^3$. Расчеты по уравнениям (14) и (15) показали, что применение ВРЛ с МК в качестве связующего при окусковании концентрата ведет к некоторому росту термической прочности окатышей.

Для повышения термической прочности предложено использовать кварцит (92,0 % SiO₂, 5,0 Fe₂O₃, 2,0 Al₂O₃, прочие 1 %) в качестве добавки к концентрату при окусковании (4 % от массы концентрата). При этом содержание SiO₂ в шихте окомкования составит 11,25 %. Последующие эксперименты по определению термической прочности проведены с окатышами, полученными из такой шихты ($t_C = 180$ °С, $\tau_C = 25$ мин). Частные зависимости эффективного поверхностного натяжения окатышей (связующее – ВРЛ с МК), представлены на рисунке 3.

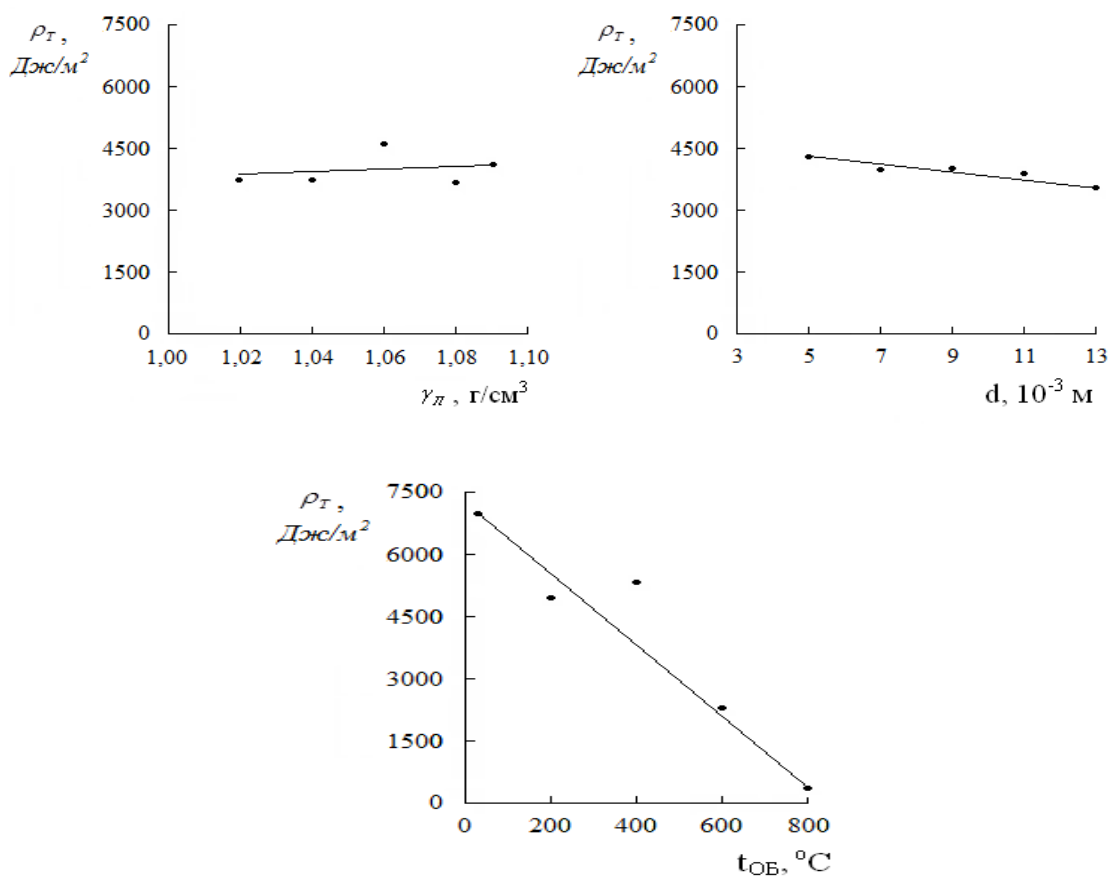


Рис. 3 – Частные зависимости ρ_T окатышей (11,25 % SiO₂) при действии термической нагрузки (связующее – ВРЛ с МК)

Уравнение термической прочности для этих окатышей имеет вид:

$$P_T = 0,5^{(24871m_G/d(4879-104000d)(7113-8,4t_{об}))^6} \quad (16)$$

Из уравнения (16) следует, что наибольшей термической прочностью обладают окатыши диаметром 0,013 м вне зависимости от значения γ_n , что позволяет

использовать для окускования ВРЛ минимальной плотности (1,02 г/см³) при добавке медного купороса.

Полученные уравнения статической, динамической и термической прочностей окатышей позволили определять требуемый режим окускования концентрата и минимизировать долю разрушаемых окатышей при их транспортировке и переработке.

Пористость окатышей влияет на степень их десульфуризации в ходе обжига. Эксперименты по определению пористости высушенных окатышей (П,%) проведены по плану экспериментов использованному при оценке их прочностных характеристик. После обработки результатов получены частные зависимости и многофакторное уравнение для расчета пористости окатышей шихты из медного концентрата с кварцитом (связующее – ВРЛ) следующего вида:

$$П = (46,7 + 0,05t_c) \times (54 - 15\sqrt[3]{d - 0,008}) / 53. \quad (17)$$

Из него следует, что наибольшей пористостью обладают окатыши, высушенные при 180 °С. Для окатышей, полученных с использованием ВРЛ с МК в качестве связующего, изменение пористости от варьируемых параметров представлено на рисунке 4. Для оценки пористости высушенных окатышей предложено уравнение

$$П = 3,9 \times 10^{-4} [51 - 245(\gamma_{л} - 1,02)^2] \times (43,1 + 0,06t_c) \times (45,4 + 0,3\tau_c), \quad (18)$$

из которого следует, что наибольшей пористостью обладают окатыши, полученные при $\gamma_{л} - 1,02$ г/см³, $t_c - 180$ °С, $\tau_c - 25$ мин. Среднее экспериментальное значение пористости высушенных окатышей, полученных с использованием ВРЛ с МК, составляет 50,5 %, в то время как при использовании только ВРЛ - 53,0 %. Причиной снижения пористости является заполнение пространства между твердыми частицами концентрата медным купоросом и образованными при сушке окатышей кристаллогидратами $CuSO_4 \times 3H_2O$ и $CuSO_4 \times H_2O$, что приводит к снижению общего объема пор.

Таким образом, показана целесообразность использования медного купороса – обратного продукта передела электролиза меди, для частичной замены технического лигносульфоната при окусковании медного концентрата. На основании проведенных экспериментов и результатов их математической обработки определены оптимальные параметры окускования

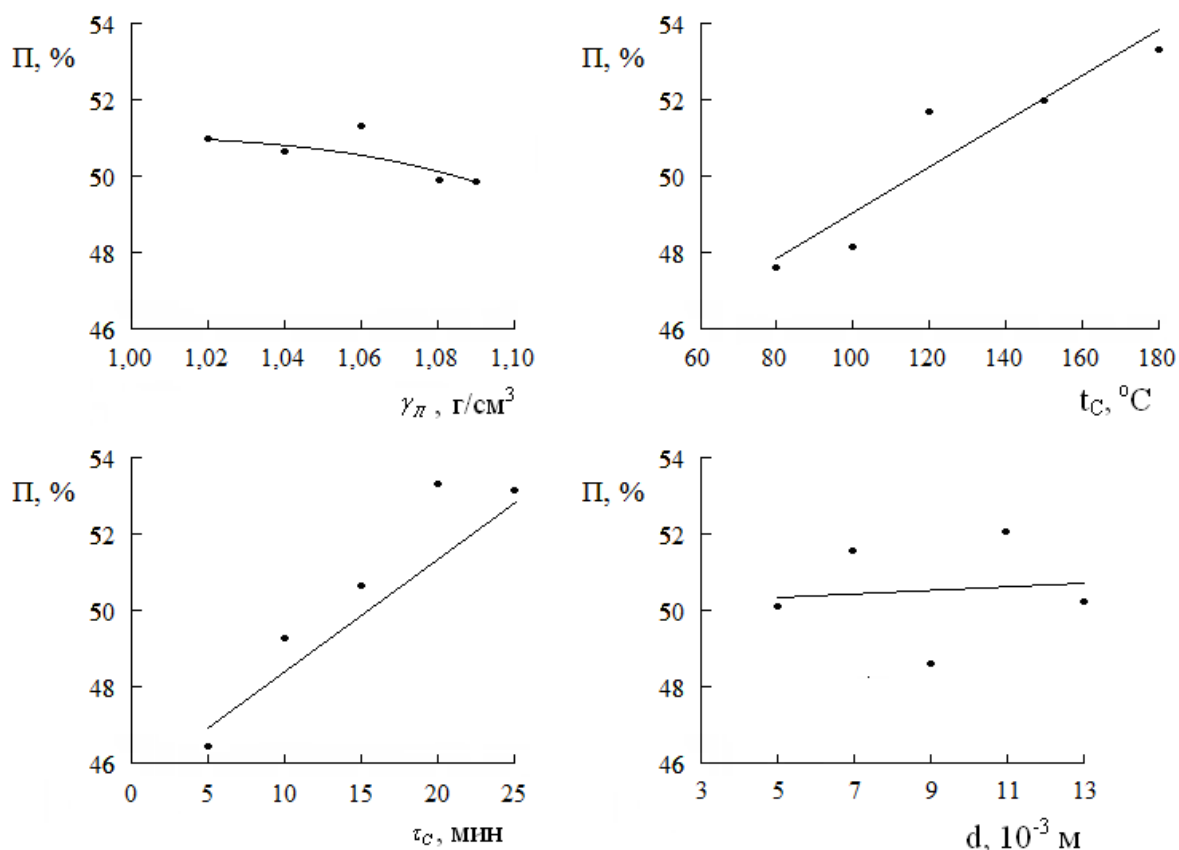
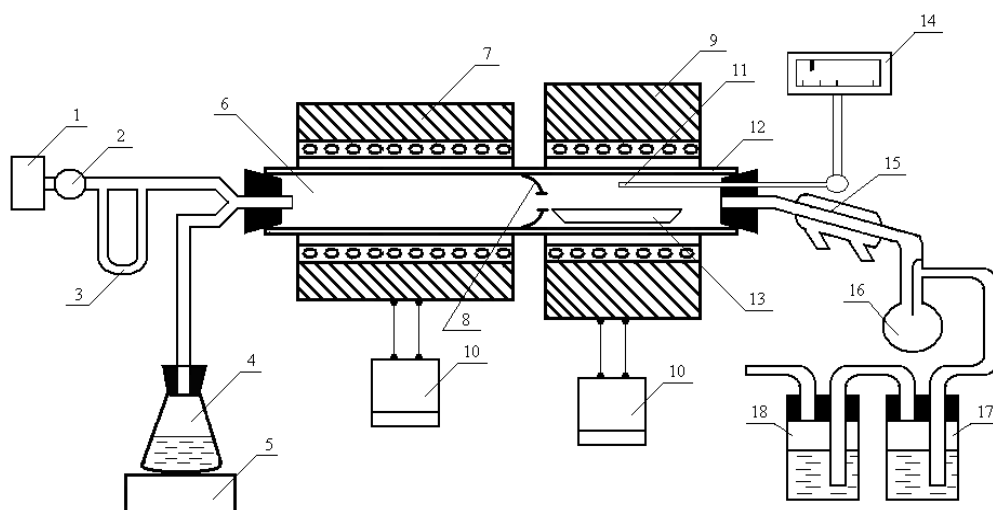


Рис. 4 – Частные зависимости пористости высушенных окатышей от варьируемых параметров (связующее – ВРЛ с МК)

медного концентрата при использовании в качестве связующего ВРЛ с МК: $\gamma_{л}$ - 1,02 г/см³, t_c – 180 °C, τ_c - 25 мин. Указанные параметры обеспечивают получение окатышей с требуемыми (близкими к существующим) показателями статической, динамической и термической прочности. Добавка медного купороса позволяет снизить плотность используемого в качестве связующего водного раствора лигносульфоната с 1,09 до 1,02 г/см³.

В третьей главе обоснованы параметры паровоздушного обжига окатышей, оценено влияние медного купороса на степень десульфуризации и кинетические параметры процесса. Лабораторные эксперименты по обжигу проведены на установке (рис. 5) по матрице пятифакторного эксперимента на четырех уровнях с вариацией следующих факторов: температура обжига ($t_{об}$) от 500 до 800 °C; продолжительность обжига ($\tau_{об}$) от 30 до 75 мин; диаметр окатышей (d) от 7 до 13 мм. Для экспериментов взяты окатыши, приготовленные из шихты концентрата с кварцитом (11,25 % SiO₂).



1 – компрессор; 2 – кран; 3 – реометр; 4 – расходная колба; 5 – нагреватель; 6 – пароперегреватель; 7 – печь пароперегревателя; 8 – отверстие для пара; 9 – печь обжига; 10 – регулятор напряжения; 11 – термопара; 12 – кварцевый реактор; 13 – лодочка с образцом; 14 – милливольтметр; 15 – холодильник; 16 – сборник конденсата; 17 – поглотительная колба 1 (раствор CuSO_4); 18 – поглотительная колба 2 (раствор H_2O_2)

Рисунок 5 – Схема лабораторной установки для паровоздушного обжига медного концентрата

По результатам экспериментов получены зависимости степени десульфуризации окатышей (α_s , %) и определены кинетические параметры паровоздушного обжига для окатышей диаметром 9 мм. Изменение степени десульфуризации окатышей (связующее – ВРЛ) от варьируемых параметров представлено в виде:

$$\alpha_s^P = 0,015 t_{OB}^{0,38} \times \tau_{OB}^{0,437} \times (41,8 - 0,76d). \quad (19)$$

Для окатышей, полученных с использованием ВРЛ с МК, частные зависимости α_s от варьируемых параметров представлены на рисунке 6.

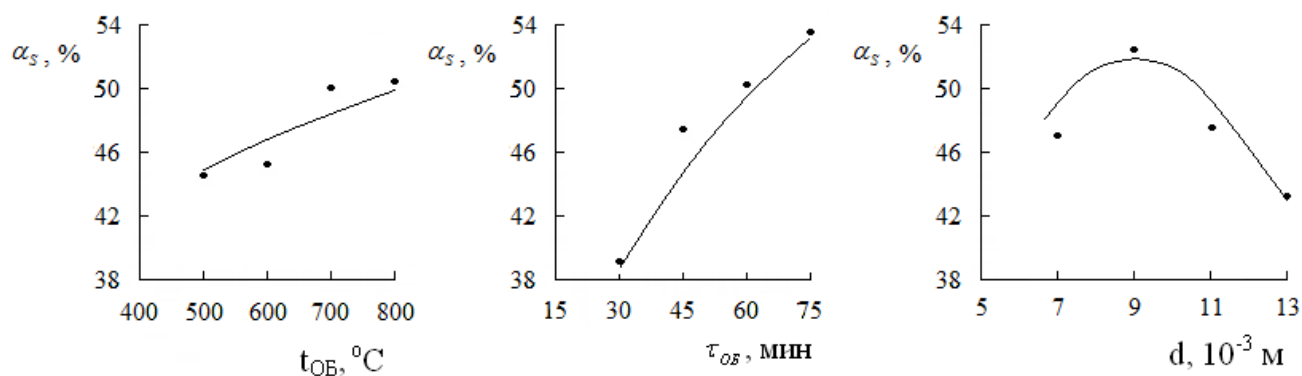


Рис. 6 – Частные зависимости степени десульфуризации окатышей от варьируемых параметров (связующее – ВРЛ с МК)

Обобщенное уравнение связывающее α_s с $t_{об}$, $\tau_{об}$ и d имеет вид:

$$\alpha_s^P = 0,056 t_{об}^{0,23} \times \tau_{об}^{0,35} \times [52 - 0,56(d - 9)^2]. \quad (20)$$

Добавка медного купороса к водному раствору лигносульфоната при окусковании медной шихты повышает значения α_s с 34,2 % до 47,6 % и понижает величину кажущейся энергии активации процесса (табл.1).

Таблица 1 – Кинетические параметры паровоздушного обжига окатышей

Показатель	Температура, °С				E_a , кДж/моль	
	500	600	700	800	500 – 600 °С	600 – 800 °С
связующее - водный раствор лигносульфоната ($\gamma_{л} - 1,09$ г/см ³)						
n	0,52	0,54	0,54	0,54	6,1	4,7
lg k	-1,32	-1,31	-1,29	-1,25		
lg K	-2,83	-2,72	-2,65	-2,60		
связующее - водный раствор лигносульфоната ($\gamma_{л} - 1,02$ г/см ³) с добавкой медного купороса						
n	0,49	0,51	0,51	0,52	4,5	3,9
lg k	-1,03	-1,02	-1,01	-1,01		
lg K	-2,39	-2,31	-2,26	-2,21		

Значения энергий активации в обоих случаях свидетельствуют о протекании процесса во внешнедиффузионном режиме ($E_a < 20$ кДж/моль). Из этого следует, что средняя скорость диффузии паровоздушной смеси через слой твердых продуктов обжига к фронту реакции выше, чем скорость подвода окислителя к поверхности окатыша. Причиной этому является наличие трещин или тот факт, что оксиды железа (в частности, Fe_3O_4), являющиеся продуктами обжига, способны адсорбировать водяные пары. Наибольшая степень десульфуризации достигнута при обжиге окатышей диаметром 9 мм (связующее – ВРЛ с МК).

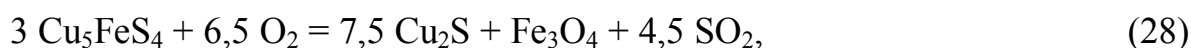
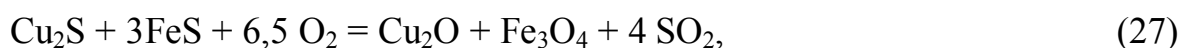
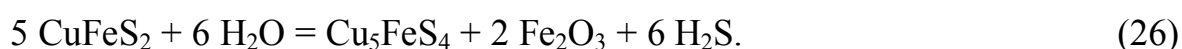
Рентгенографическим анализом продуктов обжига установлено образование в продуктах обжига оксидов и сульфатов железа и меди, а также некоторое количество не окисленных исходных сульфидов (халькопирит, борнит, троилит, халькозин).

Для паровоздушного обжига окатышей рекомендована агло-шахтная печь, конструкция которой разработана сотрудниками ХМИ им. Ж. Абишева, работающая по принципу перекрестных потоков шихты и газа, имеющая зоны нагрева, паровоздушного и контрольного обжига и разгрузки. Применительно к рассматриваемому процессу пароокислительного обжига окатышей из медного

концентрата в зоне нагрева (500-600 °С) протекают реакции диссоциации и окисления, основными из которых являются:



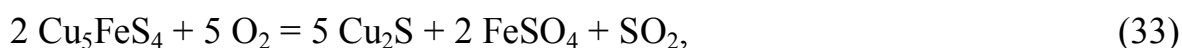
В зоне обжига (600-800 °С), помимо завершения реакций (21) - (23), протекает окисление сульфидов паровоздушной смесью и образование элементарной серы:



Часть образующегося в этой зоне пирротина может быть окислена поступающим из зоны контрольного обжига диоксидом серы по реакции



В зоне контрольного обжига (<600 °С) протекают реакции окисления сульфидов кислородом воздуха:



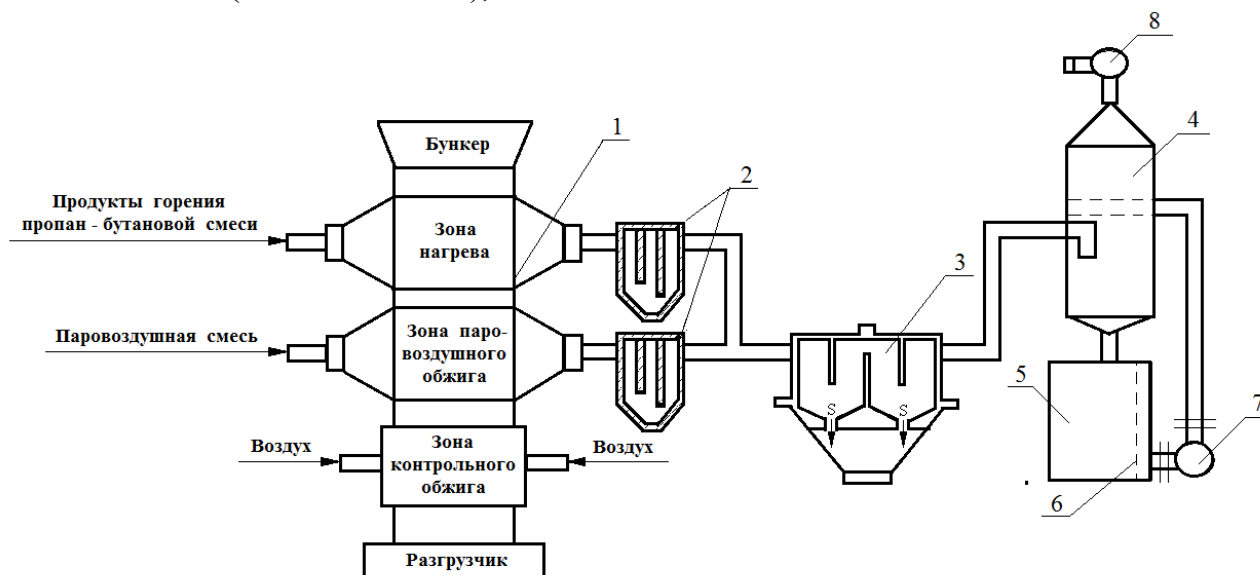
Показано, что большая часть серы (60 % от переводимой в газ) будет удалена в зоне паровоздушного обжига. В зонах нагрева и контрольного обжига в газ перейдет 31 % и 9 % серы соответственно. На стадии обжига окатышей достигается требуемое соотношение $\text{MeS}/\text{MeSO}_4/\text{MeO}_x$ для выделения металла при последующей плавке материала.

В четвертой главе представлены результаты укрупненно-лабораторных испытаний базовых процессов технологии «окатывание - обжиг - электроплавка».

Для окускования взята шихта из медного концентрата с кварцевым флюсом, содержащая %: 13,39 Cu, 3,14 Pb, 3,95 Zn, 28,79 Fe, 33,45 S, 11,25 SiO₂,

1,97 Al₂O₃, 0,97 CaO, 0,70 MgO, 0,90 As. Окускование с выделением окатышей диаметром 9 мм проводили на грануляторе (диаметр чаши 1,2 м) с использованием в качестве связующего водного раствора лигносульфоната плотностью 1,02 г/см³ с добавкой медного купороса. Полученные окатыши сушили при 180 °С в течение 25 мин. Для испытаний были подготовлены 100 кг окатышей. Оценка их прочностных характеристик показала, что для 100 % - ной сохранности (P_c = 0,995) статическая нагрузка не должна превышать 5,5 кг, а максимальная высота сбрасывания - 3,4 м. Пористость полученных окатышей составляет 56,7 %.

Обжиг окатышей проведен на установке (рис. 7), состоящей из аглошахтной печи (80×80×660 мм), систем подготовки и очистки газов.



1 – агло-шахтная печь; 2 – пылеосадительные камеры; 3 – конденсатор; 4 – абсорбер; 5 - циркуляционный бак; 6 – фильтр; 7 – насос; 8 – вентилятор

Рис. 7 – Схема укрупненно-лабораторной установки для паровоздушного обжига окатышей

Производительность печи по огарку – 51 кг/сут. Учитывая массу окатышей (2,12 кг) в каждой из зон, для поддержания необходимой температуры в зону нагрева подавали 0,48 м³, а в зону паровоздушного обжига - 0,03 м³ пропанбутановой смеси. Расход реагентов на 1 кг окатышей в зоне паровоздушного обжига составлял:

- пара – 0,4 кг/час;
- воздуха – 0,34 кг/час (0,26 м³/час).

В зоне контрольного обжига расход воздуха на 1 кг окатышей составлял 0,05 м³/час.

В результате паровоздушного обжига медной шихты получен огарок, содержащий %: 15,90 Cu; 3,73 Pb; 4,69 Zn; 34,20 Fe; 6,40 S; 13,36 SiO₂; 2,34 Al₂O₃; 1,15 CaO; 0,90 MgO; 0,31 As. Согласно данным РФА в огарке содержались оксиды и сульфаты цветных металлов и железа, а также небольшие количества их сульфидов. Степень десульфуризации составила 83,9 %, а степень деарсенизации – 71,1 %. На 100 кг шихты получено следующее количество продуктов обжига: огарок – 84,19 кг; сера в конденсаторе – 12,47 кг; сера в системе мокрой газоочистки – 5,47 кг. Черновая элементная сера содержала до 2 % примесей (сульфиды мышьяка). В абсорбере и циркуляционном баке мокрой газоочистки обеспечены условия для протекания реакции (29), что позволило практически полностью перевести серу из H₂S в элементное состояние. Газовая смесь после газоочистки имела следующий состав, %: 0,46 H₂S; 20,36 SO₂; 0,04 CO₂; 77,81 N₂. По содержанию диоксида серы такой газ может быть использован в производстве серной кислоты.

Электротермическая плавка огарка с получением черновой меди проведена в однофазной рудно-термической печи (80 кВА, диаметр электрода 75 мм). Пуск печи после разогрева проведен на шлаке медеплавильного производства с доведением температуры до 1350 °С. После этого в печь загружали подготовленную шихту из обожженных окатышей, известняка, кварцита и восстановителя (полукокс). Известняк содержал, %: 54,3 CaO, 42,7 CO₂ и 3,0 SiO₂. Полукокс крупностью 5–10 мм содержал, %: 86,5 C; 9,13 A; 3,7 V; 0,89 H₂O; 0,67 S. Продолжительность плавки шихты составляла 3 часа. Непрерывный режим плавки с периодической загрузкой шихты обеспечил получение около 12 кг черновой меди в сутки.

В результате плавки шихты получены шлак, белый матт и черновая медь. Содержание меди в шлаке составляло 1,23%, Химические составы черновой меди и белого матта представлены в таблице 2. Выделенный металл (93,62 % Cu) по составу отвечает черновой меди, направляемой на передел пирометаллургического рафинирования в анодных печах. Белый матт

выполняет роль буферной фазы, предупреждающей переокисление металла и потери меди со шлаком.

Таблица 2 – Химический состав черновой меди и белого матта, %

Продукт	Cu	Pb	Zn	Fe	S	As
Черновая медь	93,62	2,55	0,51	2,55	0,26	0,87
Белый матт	77,72	0,81	0,54	0,90	19,77	0,26

На основании приведенных данных, а также известных сведений по очистке газов и серы предложена технологическая схема переработки медных концентратов, предусматривающая получение черновой меди, элементной серы и серной кислоты (рис. 8). Помимо базовых переделов в схеме предусмотрена переработка пыли с выделением свинцового концентрата и As_2S_3 , а также и очистка серы от мышьяка с переводом его в нетоксичное соединение. Схема позволяет уменьшить количество образующегося сернистого ангидрида, обеспечивает вывод мышьяка в самостоятельный продукт и может быть рекомендована для отработки в опытно-промышленном масштабе.

ВЫВОДЫ

1. Основываясь на энерго-стохастической модели прочности и экспериментальных данных установлены зависимости статической, динамической и термической прочности, а также пористости окатышей из медного концентрата, полученных с использованием двух видов связующего: водного раствора лигносульфоната и раствора лигносульфоната с добавкой медного купороса. Прочностные характеристики окатышей определены в зависимости от плотности водного раствора лигносульфоната, диаметра окатышей, температуры и продолжительности сушки.

2. Решена задача по уменьшению расхода технического лигносульфоната на окускование медного концентрата. Добавка медного купороса позволила снизить плотность водного раствора лигносульфоната с 1,09 до 1,02 г/см³, и тем самым, сократить расход твердого лигносульфоната. Для повышения термической прочности окатышей предложено использовать кварцит (92 % SiO_2) в качестве добавки (до 4 %) к концентрату при окусковании.

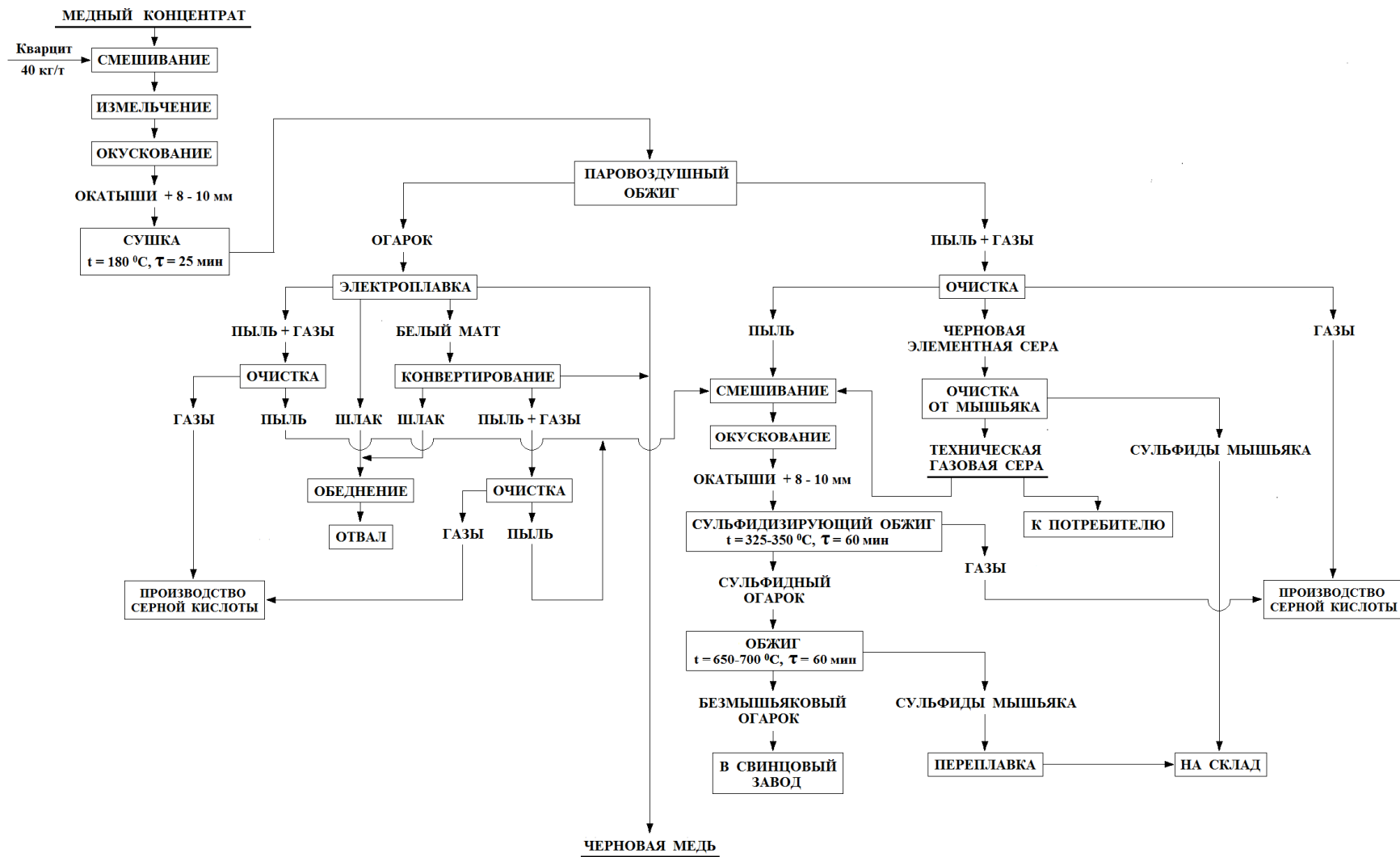


Рис. 8 – Технологическая схема переработки медного концентрата

3. Рекомендованы параметры окускования шихты: плотность водного раствора лигносульфоната $1,02 \text{ г/см}^3$, добавка в него медного купороса до $78,3 \text{ г/дм}^3$, диаметр окатышей 9 мм , температура сушки $180 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность сушки – 25 мин . Указанные параметры обеспечивают получение окатышей с прочностными характеристиками и пористостью, обеспечивающими их транспортировку и обжиг с достижением необходимой степени десульфуризации ($80\text{-}90 \text{ \%}$). Добавка медного купороса в водный раствор лигносульфоната на стадии окускования медного концентрата повышает степень десульфуризации при последующем обжиге медной шихты в $1,4$ раза.

4. Определена последовательность реакций при паровоздушном обжиге окатышей в агло-шахтной печи. Показана возможность частичного ($30\text{-}50 \text{ \%}$) перевода серы концентрата в элементное состояние, а также регулирование соотношения $\text{MeO}_x/\text{MeSO}_4/\text{MeS}$ в продуктах обжига. Выделенная элементная сера содержит до 98 \% основного вещества.

5. Электроплавка обожженных окатышей позволяет получать черновую медь ($93\text{-}95 \text{ \% Cu}$) при относительно низких ($1,2 \text{ \%}$) потерях меди со шлаком.

6. Предложена технология переработки медного концентрата полиметаллического типа на черновую медь по схеме «окатывание – обжиг – электроплавка», предусматривающая получение черновой меди, а также перевод серы концентрата в элементную серу (53 \%) и серную кислоту (47 \%).

Основное содержание работы изложено в следующих печатных работах:

В научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Катренов, Б. Б. О возможности использования медного купороса при грануляции медного концентрата [Текст] / Б. Б. Катренов, К. Ж. Жумашев // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2012. – № 2 (38). – С. 7–11.

2. Катренов, Б. Б. Исследование влияния медного купороса на степень десульфуризации окатышей из медного концентрата в ходе паровоздушного обжига [Текст] / Б. Б. Катренов, Е. Н. Селиванов, К. Ж. Жумашев // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2012. – № 4 (40). – С. 15–18.

3. Катренов, Б. Б. Влияние медного купороса на динамическую прочность окатышей из медного концентрата [Текст] / Б. Б. Катренов, К. Ж. Жумашев, Е. Н. Селиванов // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2013. – № 3 (43). – С. 27–33.

В других изданиях:

4. Катренов, Б. Б. Вероятностные модели динамической прочности гранул из Балхашского медного концентрата [Текст] / Б. Б. Катренов, К. Ж. Жумашев // Технология производства металлов и вторичных материалов. – 2009. – № 2 (16). – С. 37–42.

5. Катренов, Б. Б. Проблемы переработки полиметаллического сульфидного сырья [Текст] / Б. Б. Катренов, К. Ж. Жумашев // Труды междунар. научн.-практ. конференции «Научно-технический прогресс в металлургии». – Алматы: РИК по учеб. и метод. литературе, 2007. – С. 169–173.

6. Катренов, Б. Б. Вероятностные модели статической прочности сырых и высушенных гранул из Балхашского медного концентрата [Текст] / Б. Б. Катренов, К. Ж. Жумашев // Материалы междунар. научн.-практ. конференции «Комплексная переработка минерального сырья». – Караганда: Экожан, 2008. – С. 366–370.

7. Катренов, Б. Б. Вероятностная модель термической прочности гранул из Балхашского медного концентрата [Текст] / Б. Б. Катренов, К. Ж. Жумашев // Труды междунар. научн.-практ. конференции «Научно-технический прогресс в металлургии». – Алматы: РИК по учеб. и метод. литературе, 2009. – С. 286–290.

8. Катренов, Б. Б. Использование медного купороса в качестве связующего при получении окатышей из медного концентрата [Текст] / Б. Б. Катренов // Материалы междунар. научн.-практ. конференции «VII чтения Машхур Жусипа». – Павлодар: ПГУ, 2010. – Т. 2. – С. 108–114.

9. Катренов, Б. Б. Усовершенствованная технология подготовки медно-пиритного концентрата к плавке на черновую медь [Текст] / Б. Б. Катренов, К. Ж. Жумашев / Материалы междунар. научн.-практ. конференции «Абишевские чтения – 2011. Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». – Караганды: Карагандинская полиграфия, 2011. – С. 370-371.

10. Катренов, Б. Б. Влияние медного купороса на пористость и степень десульфуризации окатышей из медного концентрата [Текст] / Б. Б. Катренов, К. Ж. Жумашев, Е. Н. Селиванов / Труды междунар. научн.-практ. конференции «Научно-технический прогресс в металлургии». – Алматы: РИК по учеб. и метод. литературе, 2013. – С. 223–236.

11. Пат. 20990, Республика Казахстан. Способ подготовки сульфидных концентратов меди и свинца к обжигу [Текст] / Жумашев К. Ж., Турумбетов У. А., Нарембекова А. К., Катренов Б. Б. Опубл. 16.03.2009. Бюл. № 3.

Бумага писчая. Плоская печать. Усл. печ. л. 1,0

Усл. изд. л. 1,0. Тираж 110 экз. Заказ

Ризография НИЧ УрФУ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19