

В.М. ШЕВКО*, Г.М. СЕРЖАНОВ, Д.К. АЙТКУЛОВ,
Р.А. УТЕЕВА, Г.Е. КАПАТАЕВА

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент,
*sunstroke_91@mail.ru

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОКСИДНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ РУД С ПОЛУЧЕНИЕМ ЦЕМЕНТНОЙ МЕДИ И ФЕРРОСИЛИЦИЯ¹

При обогащении смешанных и оксидных медьсодержащих руд их низкая флотуемость обусловлена тонким взаимным проращением минералов и присутствием в рудах оксидных минералов: хризоколлы, диоптаза, атакамита. В связи с этим для переработки такой категории руд необходима разработка инновационных технологий, обеспечивающих не только извлечение меди, но и получение из нерудной составляющей конкурентной продукции. В статье приведены результаты исследований по созданию комплексной технологии переработки руд месторождений Саяк и Шатырколь. Экспериментально установлено, что хлоридовозгонный обжиг в смеси с хлоридом кальция при 1000-1090 °С позволяет извлечь в возгоны 95,8-97 % меди; концентрация меди в возгонах составляет 42,5-50,8 %. Переработка «сухих» возгонов гидрометаллургическим методом (включая цементацию железом) позволяет получить цементную медь с содержанием 72,5-82,6 % Cu. «Мокрое» улавливание хлоридов с последующей гидрометаллургической переработкой растворов обеспечивает получение цементной меди с содержанием 68-79 % Cu. При электроплавке огарков хлоридовозгонного обжига руды в смеси с коксом и стальной стружкой степень извлечения кремния в сплав составила 71,4-73,6 % (содержание кремния в сплаве 43,3-44,5 %). Предложена комплексная хлоридно-электротермическая технология переработки оксидных труднообогатимых медьсодержащих руд, предусматривающая хлоридовозгонный обжиг руды, «сухое» или «мокрое» улавливание хлоридных возгонов, получение из раствора цементной меди и ферросплава из огарка обжига.

Ключевые слова: труднообогатимые руды, хлоридовозгонный обжиг, хлоридные возгоны, цементная медь, ферросплав.

Введение. Казахстан принадлежит к ведущим странам по добыче и производству меди (девятое место по запасам (≈ 34 млн. т) и девятое по добыче [1, 2]). В социально-экономическом развитии Казахстана медная подотрасль занимает и будет занимать важное место. Поэтому работы, направленные на увеличение показателя активных запасов медных руд в сырьевой базе Казахстана (в настоящее время он не превышает 40 % [3]) за счет вовлечения в сферу производства оксидного труднообогатимого сырья, являются своевременными и актуальными.

В качестве потенциального медьсодержащего сырья, способного увеличить сырьевую базу медной подотрасли, можно считать труднообогатимые руды (оксидные и смешанные):

в частности сырьевой потенциал руд месторождений Саяк, Молдыбай, Актогай, Кальмакыр, Коунрад, Жезказган, Айдарлы, Бозшаколь, Шатырколь, Карагайлы, Нурказган, со степенью окисленности от 40 до 95-98 % [4]. Сырьевой потенциал этих руд составляет более 1 млрд. т.

Низкие показатели флотуемости этих руд связаны с присутствием в них оксидных минералов: хризоколлы $(\text{Cu, Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, диоптаза $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, атакамита $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. Известные методы переработки руд – подземное и кучное выщелачивание труднообогатимых руд [5, 6], сульфидирование с последующей флотацией [7, 8], сегрегационный обжиг [9], метод SX-EW [10] и др. предусматривают в первую очередь извлечение только ос-

¹Материалы статьи доложены на Международной научной конференции «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов», г. Алматы, 14-17 сентября 2015 г.

нового металла – меди. При этом нерудная составляющая образует отвалы. Поэтому необходим поиск инновационных технологий, обеспечивающих комплексную переработку сырья с извлечением не только цветных металлов, но и нерудных составляющих. В. И. Евдокимовым показано, что в сравнении с гидрометаллургическими методами для разложения бедного полиметаллического сырья более конкурентоспособным является хлоридовозгоночный метод, который отличается высокой скоростью, селективностью и высокой производительностью [11]. Поэтому в настоящее время для переработки оксидного медьсодержащего сырья хлоридовозгонка используется на заводах Японии (фирмы «Кова Сейко» – заводы Тобато, Ямагасаки), Германии (процесс «УДК», завод в г. Дуйсбург), Испании (завод в г. Уэлта), Канады (завод Копер-Клиф). Строятся заводы в США, Румынии. В России (г. Рязань, Тула), Казахстане (г. Ленгер, ЮКО) и Узбекистане (институт УзбНИИ-стромпроект) построены опытно-промышленные комплексы, на которых проведены испытания по переработке ≈ 7000 т различного сырья [9, 12]. Имея в виду высокие технико-экономические показатели хлоридовозгонки металлов из оксидного сырья, нами предложена комплексная переработка медьсодержащих оксидных руд, состоящая из двух стадий:

1 – хлоридовозгоночный обжиг руды с извлечением меди в возгоны;

2 – электроплавка огарка обжига с получением ферросплавов.

Возможность эффективной промышленной реализации хлоридовозгоночного обжига медных оксидных труднообогатимых руд в значительной степени определяется аппаратным оформлением процесса, в частности, стадий конденсации и улавливания хлоридов извлекаемых металлов из парогазовой смеси. В зависимости от последующей переработки хлоридов применяют «сухую» или «мокрую» систему конденсации и улавливания [9]. Хлоридные возгоны,

уловленные «сухим» способом в матерчатых и электрофильтрах, в последующем перерабатываются гидрометаллургическим или пирометаллургическим способом. При «мокром» улавливании возгонов происходит либо перевод их в водные растворы в скрубберах, абсорберах, барботерах, турбулентных промывателях, либо перевод их в этих агрегатах в нерастворимые соединения (например, в карбонаты). «Мокрая» схема была использована в полупромышленном масштабе для переработки парогазовой хлоридной смеси, формируемой при хлорирующем обжиге жайремской цинколигонитовой руды [13]. Для извлечения металлов парогазовая смесь первоначально очищалась от пыли в циклоне, затем охлаждалась и обрабатывалась раствором извести в абсорбере.

Цель настоящей работы – экспериментальное определение технологических показателей переработки оксидных медьсодержащих труднообогатимых руд месторождений Шатырколь и Саяк с получением из медьсодержащих хлоридных возгонов цементной меди и ферросплава из огарка хлоридовозгоночного обжига руд.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Исследования проводились с медьсодержащими рудами, состав которых приведен в таблице 1.

Перед проведением опытов исходные руды дробились в щековой дробилке до фракции < 3 мм. После дробления и измельчения в шаровой мельнице руда окомковывалась совместно с раствором CaCl_2 на чашевом грануляторе с получением «мокрых» гранул влажностью 16–18 %. Сушку «мокрых» гранул проводили при 230–240 °С с получением сухих окатышей прочностью 33–45 кг/окатыш. Обжиг окатышей осуществляли в трубчатой вращающейся печи в температурном интервале 1000–1100 °С в течение 45–60 мин. Образующаяся в печи парогазовая смесь охлаждалась в кулерах, а затем направлялась на «сухое» или «мокрое» улавливание.

Таблица 1 – Химический состав медьсодержащих руд

Месторождение	Химический состав руды, %												
	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Zn	Cu	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	S	H_2O	прочие	Au*	Ag*
Саяк	46,8	9,8	2,9	9,4	19,9	0,2	5,6	1,3	0,3	0,7	3,1	0,5	11,0
Шатырколь	50,8	8,3	1,8	7,7	13,1	10,1	5,1	5,2	0,6	3,8	3,6	0,3	5

* Содержание Au и Ag в г/т.

ние. «Сухое» улавливание хлоридных возгонов происходило рукавными фильтрами, ткань которых выполнена из оксалона и нитрона. При «мокром» улавливании возгонов парогазовая смесь направлялась в противоточный скруббер, орошаемый раствором хлорида натрия. На рисунках 1, 2 представлены установки хлоридовозгоночного обжига руды с «сухой» и «мокрой» системами улавливания возгонов соответственно.



Рисунок 1 – Установка хлоридовозгоночного обжига руды с «сухой» системой улавливания возгонов



Рисунок 2 – Установка хлоридовозгоночного обжига руды с «мокрой» системой улавливания возгонов

Исследования по выделению меди из хлоридных возгонов проводили в стеклянном сосуде, снабженном мешалкой. Подогрев раствора проводился на электрической плитке. В качестве металла-цементатора использовали консервную жести. Удаление олова из консервной жести (в соответствии с [14]) проводили посредством нагрева ее до 55-60 °С, количество консервной жести бралось с избытком в 1,7 раза от теоретически необходимого (0,879 г/т меди). Цементацию проводили из водного насыщенного раствора NaCl, подкисленного до pH=4 соляной кислотой, при 30-35 °С в течение 15 мин.

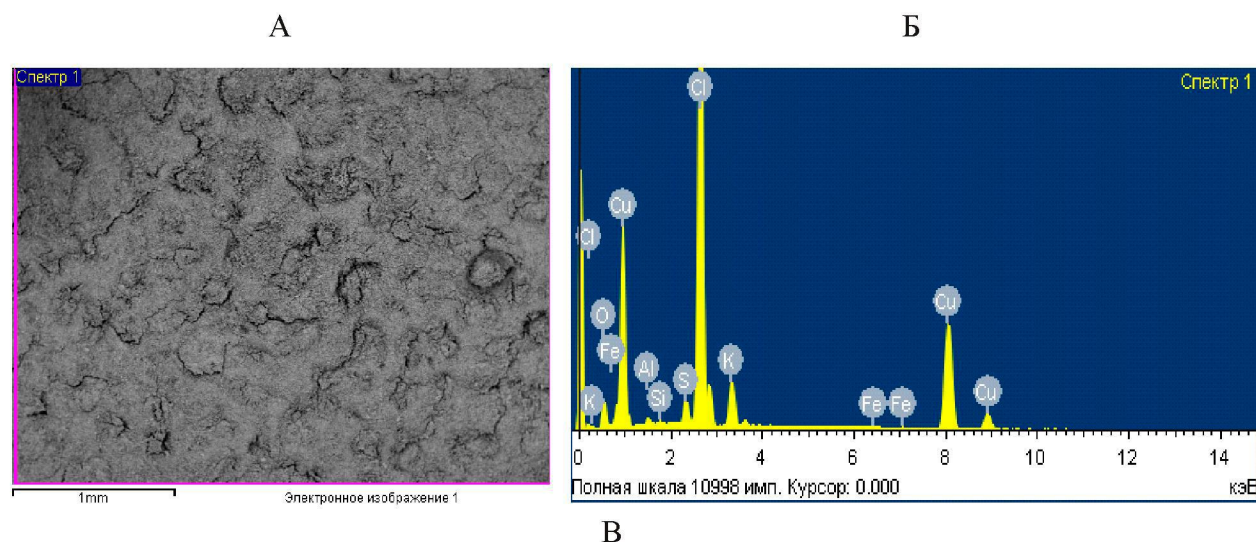
После цементации взвесь подвергали фильтрации. Осадок промывали 20 %-ным раствором соляной кислоты. Промытый осадок сушили при 70 °С в течение 45 мин. в вакуумном шкафу.

Растворы системы «мокрого» улавливания с концентрацией меди 10,6-11,1 г/дм³ использовали для выделения из них меди цементацией, которую проводили при 60-65 °С в течение 15 мин. при pH=4,5. Количество консервной жести составило 300 % от теоретически необходимого по реакции: $\text{CuCl}_2 + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{Cu}$. Кек после цементации влажностью 35-46 % сушили при 70 °С в течение 45 мин. Высушенный порошок спекали или сплавляли под слоем графита.

Электроплавку огарка проводили в рудно-термической печи с регулируемой мощностью от 1 до 30 кВт. Плавку проводили в графитовых тиглях диаметром 5 см. Диаметр графитированного электрода составлял 2,5 см. Содержание кремния в полученном сплаве определяли пикнометрическим способом.

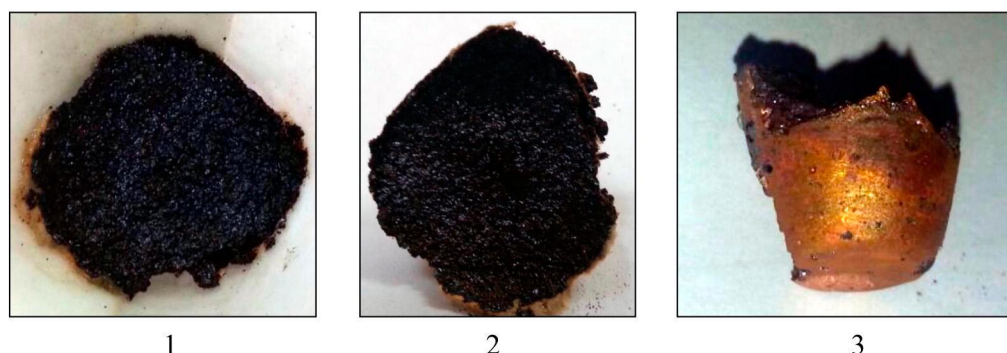
Хлоридовозгоночный обжиг руды месторождения Саяк, проведенный при 1000-1090 °С, и руды месторождения Шатырколь, проведенный при 1045-1060 °С, позволил установить, что степень извлечения меди в хлоридные возгоны составляет 95,8-97 %. Анализ возгонов был проведен с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6490LV (Япония). Содержание меди в хлоридных «сухих» возгонах составило 42,5-50,8 % (рисунок 3), что заметно превышает концентрацию меди в стандартных концентратах [15].

На рисунке 4 показана полученная промытая, высушенная и проплавленная цементная медь с содержанием 72,5-82,6 % Cu.



А – микрофотография поверхности (увеличение в 20 раз), Б – рентгеновский спектр – качественный состав, В – данные по количественному составу

Рисунок 3 – Результаты растровой электронной микроскопии хлоридных возгонов



1 – промытая, влажность 35 %, 2 – высушенная, 3 – сплавленная

Рисунок 4 – Цементная медь, полученная из хлоридных возгонів

При «мокро» улавливании хлоридных возгонов в кулере осаждалось 3,3 % меди. В возгонах содержание меди составило 31 %. Степень перехода меди в раствор составила 90,5 %. Из растворов системы «мокрой» конденсации ($\text{Cu}=10,6-11,1 \text{ г/дм}^3$) получена спеченная цементная медь с содержанием меди 68-79 % (рисунок 5).

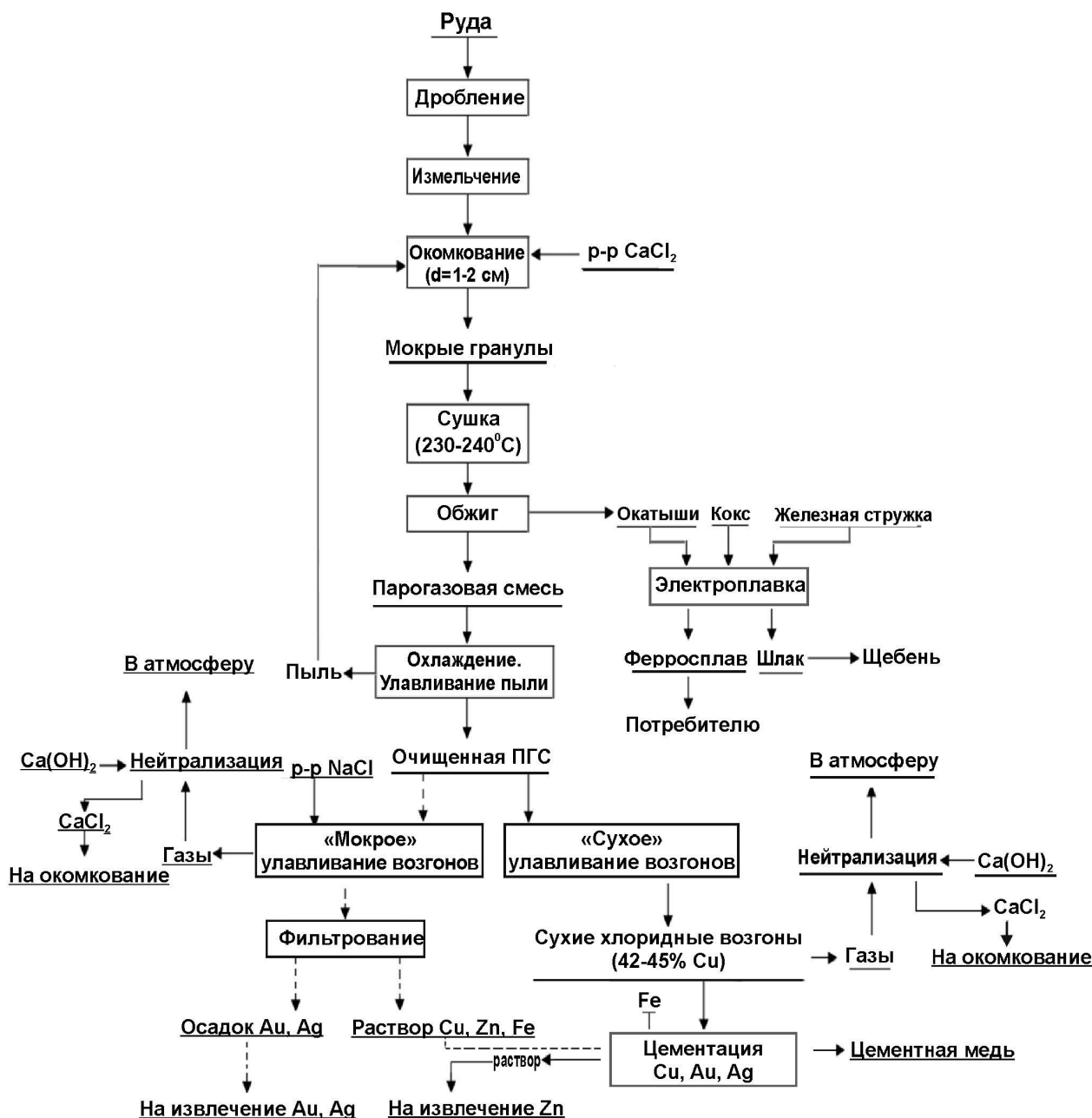
При электроплавке огарков хлоридовозгонного обжига в смеси с коксом и стальной



Рисунок 5 – Спеченная цементная медь

стружкой степень перехода кремния в сплав составила 71,4-73,6 %. Содержание кремния в сплаве составило 43,3-44,5 %.

На основании проведенной работы, а также опыта отечественных и зарубежных ученых по переработке оксидных и хлоридных возгонов медьсодержащих руд (ИМЕТ-Россия, завод «Тобато» – Япония и др.), предлагается комплексная хлоридно-электро-термическая технология, схема которой приведена на рисунке 6.



(----) «мокрое» улавливание возгонов; (—) «сухое» улавливание возгонов

Рисунок 6 – Технологическая схема переработки труднообогатимых медьсодержащих руд с «сухой» и «мокрой» системами конденсации хлоридных возгонов

Выводы. На основании полученных результатов по комплексной переработке оксидных медьсодержащих руд следует, что:

- хлоридовозгонный обжиг руд в смеси с хлоридом кальция при 1000-1090 °С позволяет извлечь в возгоны 95,8-97 % меди, которые содержат 42,5-50,8 % меди;
- переработка «сухих» возгонов гидрометаллургическим методом (включая цементацию железом) позволяет получить цементную медь

с содержанием 72,5-82,6 % Cu; «мокрое» улавливание хлоридов с последующей гидрометаллургической переработкой растворов обеспечивает получение цементной меди с содержанием 68-79 % Cu;

- при электроплавке огарков обжига руд в смеси с коксом и стальной стружкой степень извлечения кремния в сплав составила 71,4-73,6 %, содержание кремния в сплаве – 43,3-44,5 %.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Алшанов Р.А. Казахстан на мировом минерально-сырьевом рынке: проблемы и их решение: аналит. обзор. – Алматы, 2004. – 220 с.
- 2 Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. Теория и практика использования методов геотехнологии для переработки забалансовых и некондиционных руд // Комплексное использование минерального сырья. – 1999. – № 4. – С. 93-98.
- 3 Школьник В.С. Выступление на парламентских слушаниях // Промышленность Казахстана. – 2002. – № 4 (13). – С. 18-37.
- 4 Снурников А.П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1985. – 384 с.
- 5 Снурников А.П. Комплексное использование сырья в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1977. – 272 с.
- 6 Пат. 15982. KZ. Способ подземного и кучного выщелачивания медных и серебросодержащих руд. / Кадырсызов Н., Орынгожин Е.С., Алтаев Ш.А., Абдрахманов Д.А., Жангалиева М., Ненашев Н.В.; опубл. 15.07.2005. Бюл. № 7. – 2 с.
- 7 Бектурганов Н.С., Абишев Д.Н. Комплексное использование оксидного сырья тяжелых цветных металлов. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 211 с.
- 8 Бектурганов Н.С., Шерембаева Р.Т., Каткеева Г.Л. Разработка комбинированных процессов направленного минералообразования при переработке труднообогатимого сырья тяжелых цветных металлов // Комплексная переработка минерального сырья: сб. тр. – Алматы: Три ветра, 2002. – 632 с.
- 9 Тациенко П.А. Обжиг руд и концентратов. – М.: Металлургия, 1985. – 232 с.
- 10 Крейн Ф. Экстракция и гидрометаллургия меди: Развитие и современное состояние // Комплексное использование минерального сырья. – 2004. – № 2. – С. 36-55.
- 11 Евдокимов В.И. Термохимические процессы обогащения полиметаллического сырья // Применение химико-металлургических методов в схемах обогащения полезных ископаемых: тез. докл. Всесоюз. совещ. – Караганда, 1987. – С. 6-7.
- 12 Шевко В.М., Айткулов Д.К. Физико-химические закономерности получения и хлорирования оксхлоридов цветных металлов. – Шымкент: ЮКГУ, 2003. – 116 с.
- 13 Шевко В.М., Худайбергенов Т.Е., Мельник М.А. Хлоридная и хлорная переработка некондиционных руд и промпродуктов цветной металлургии. – Алматы: Познание, 1995. – 140 с.
- 14 Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1981. – 116 с.
- 15 Самыгин В.Д., Филлипов Л.О., Шехириев В.Д. Основы обогащения руд. – М.: Альтекс, 2003. – 304 с.

REFERENCE

- 1 Alshanov R.A. *Kazakhstan na mirovom mineral'no-syr'evom rynke: problemy i ikh reshenie. Analiticheskij obzor.* (Kazakhstan on the world min-

eral resources market: problems and their solving. Analytical review). Almaty, 2004. 220 (in Russ.).

- 2 Bejsembaev B.B., Kenzhaliev B.K. *Teoriya i praktika ispol'zovaniya metodov geotekhnologii dlya pererabotki zabalansovykh i nekonditsionnykh rud* (The theory and practice of geotechnology methods use for processing of off-balance and sub-standard ores). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources.* 1999. 4. 93-98 (in Russ.).

- 3 Shkol'nik V.S. *Vystuplenue na parlamentskikh slushaniyakh* (Speech at parliamentary hearings). *Promyshlennost' Kazakhstana = Kazakhstan industry*, 2002. 4 (13). 18-37 (in Russ.).

- 4 Snurnikov A.P. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nykh resursov v tsvetnoy metallurgii.* (Complex use of mineral resources in nonferrous metallurgy). Moscow: Metallurgiya, 1985. 384 (in Russ.).

- 5 Snurnikov A.P. *Kompleksnoe ispol'zovanie syr'ya v tsvetnoy metallurgii.* (Complex use of mineral raw materials in nonferrous metallurgy). Moscow: Metallurgiya, 1977. 272 (in Russ.).

- 6 Pat. 15982. KZ. *Sposob podzemnogo i kuchnogo vyshchelachivaniya mednykh i serebrosoderzhashchikh rud* (The method of underground and heap leaching of copper and argentiferous ores) Kadyrsizov N., Oryngozhin E.S., Altaev Sh. A., Abdrakhmanov D.A., Zhangaliev M., Nenashev N.V.; opubl. 15.07. 2005. 2 (in Russ.).

- 7 Bekturganov N.S., Abishev D.N. *Kompleksnoe ispol'zovanie oksidnogo syr'ya tyazhelykh tsvetnykh metallov* (Complex use of oxide raw materials of heavy non-ferrous metals). Alma-Ata: Nauka, 1989. 211 (in Russ.).

- 8 Bekturganov N.S., Sherembaeva R.T., Katkeeva G.L. *Razrabotka kombinirovannykh protsessov napravlenogo mineraloobrazovaniya pri pererabotke trudnoobogatimogo syr'ya tyazhelykh tsvetnykh metallov* (Development of the combined processes of the directed mineralogenesis at processing of refractory mineral raw materials of heavy nonferrous metals). *Kompleksnaya pererabotka mineral'nogo syr'ya: sbornik trudov* (Complex use of mineral resources: collection of papers). Almaty: Tri vetra. 2002. 632 (in Russ.).

- 9 Tatsienko P.A. *Obzhig rud i kontsentrato* (Roasting of ores and concentrates). Moscow: Metallurgiya, 1985. 232 (in Russ.).

- 10 Krejn F. *Ehkstraktsiya i gidrometallurgiya medi: Razvitie i sovremennoe sostoyanie* (Extraction and hydrometallurgy of copper: Development and present state). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*, 2004. 2. 36-55 (in Russ.).

- 11 Evdokimov V.I. *Termokhimicheskie protsessy obogashcheniya polimetallicheskogo syr'ya* (Thermochemical processes of enrichment of polymetallic raw materials). *Primenenie khimiko-metallurgicheskikh metodov v skhemakh obogashcheniya poleznykh iskopaemykh: Tezisy dokl. Vses. Soveshch.* (Application of chemical and metallurgical methods in schemes of enrichment of minerals: theses of all-Union meeting). Karaganda, 1987. 6-7 (in Russ.).

12 Shevko V.M., Ajtkulov D.K. *Fiziko-khimicheskie zakonomernosti polucheniya i khlorigovaniya oksokhloridov tsvetnykh metallov* (Physical and chemical regularities of receiving and chlorination of oxochlorides of non-ferrous metals). *Shymkent: YuKGU, 2003*. 116 (in Russ.).

13 Shevko V.M., Khudajbergenov T.E., Melnik M.A. *Khlorigidnaya i khlornaya pererabotka nekonditsionnykh rud i promproduktov tsvetnoy metallurgii* (Chloride and chlorine processing of sub-standard ores

and industrial products of nonferrous metallurgy). *Almaty: Poznanie, 1995*. 140 (in Russ.).

14 Alkatsev M.I. *Protsessy tsementatsii v tsvetnoy metallurgii* (Processes of cementation in nonferrous metallurgy). *Moscow: Metallurgiya, 1981*. 116 (in Russ.).

15 Samygin V.D., Fillipov L.O., Shekhirev V.D. *Osnovy obogashcheniya rud* (Bases of ore beneficiation). *Moscow: Altex, 2003*. 304 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Аралас және тотықты мысқұрамдас кендерді байыту кезінде олардың ең төмен флотациялануы тотықты минералдар кендерінде хризосола, диоптаза, атакамит сияқты минералдардың өзара өсуімен байланыстырылған. Осыған байланысты осындай категориядағы кендерді қайта өңдеу үшін мысты бөліп алумен қатар, кен емес құрамдардан белгілі бір өнім алуды қамтитын инновациялық технологияны өңдеу қажет. Мақалада Саяқ және Шатыркөл кенорындарының кендерін кешенді өңдеу технологиясын құру бойынша зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Эксперимент жүргізу нәтижесінде: 1000-1090 °C температурада кальций хлориді қоспасымен хлорлыайдау күйдіруі кезінде 42,5-50,8 % мысты құрайтын, 95,8-97 % мысты айдауларды бөліп алуға болады; гидрометаллургиялық әдісімен (темірмен цементтеуде) «құрғақ» айдауларды қайтаөңдеуде 72,5-82,6 % Cu құрамдағы цементтелген мысты алуға мүмкіндік болады; «сулы» әдіспен хлоридтерді ұстауда, ерітірнділерде гидрометаллургиялық әдісті қолданғанда 68-79 % Cu құрамдағы цементтелген мысты алуға мүмкіндік болады; кенді кокс және болатты қиқымдармен араластырып күйдірінділерді электрлібалқыту кезінде кремнийдің балқымаға өту дәрежесі 71,4-73,6 % құрады (балқымадағы кремнийдің құрамы 43,3-44,5 % құрайды).

Түйінді сөздер: қиынбайытылатын кендер, хлорлыайдау күйдіруі, хлорлы айдаулар, цементтелген мыс, ферроқорытпа.

SUMMARY

Low floatability of mixed and oxide copper-containing ores at their concentration is caused by thin mutual intergrowth of minerals and presence of oxide minerals: chrysocollas, diopase, atacamite. So, development of the innovative technologies providing not only extraction of copper, but also manufacture of competitive production from a nonmetalliferous component is necessary for these ores processing. The article contains the research results on development of a integrated technology for processing Sayak and Shatyrkol deposits ores. The experiment results show that the chloride sublimation roasting in a mixture with calcium chloride at 1000-1090 °C allows to take into sublimates 95.8-97 % of copper, which contains 42.5-50.8 % of copper. The analysis of sublimates was conducted with use of raster microscope JSM-6490LV. Processing of «dry» sublimates by hydrometallurgical methods (including cementation by iron) allows to produce a cement copper with copper content of 72.5-82.6 %. The «wet» catching of chlorides with the subsequent hydrometallurgical processing of the obtained solutions provides the production of a cement copper with copper content of 68-79 %. At the electrosmelting of cinders produced at the chloride sublimation roasting of ore in a mixture with coke and steel cuttings the extraction degree of silicon into an alloy is 71.4-73.6 % and silicon content in the alloy is 43.3-44.5 %. On the basis of the researches the integrated chloride-electrothermal technology for processing of oxide hard-dressing copper-containing ores is offered. The technological scheme of the processing with «dry» and «wet» systems for chloride sublimates condensation is presented.

Key words: hard-dressing ores, chloride sublimation roasting, chloride sublimates, cement copper, ferroalloy.

Поступила 02.09.2015