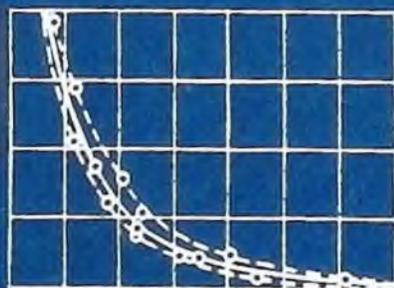


Н.Н. МАСЛЕНИЦКИЙ  
В.В. БЕЛИКОВ

# ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ТРУДНО- ОБОГАТИМЫХ РУД



622.7	43360
<u>11-31</u>	<u>Масленников Н.</u>

Книга должна быть возвращена не  
позже указанного здесь срока

Количество предыдущих выдач _____
03.02.92-472
24/X-92-1172

2005

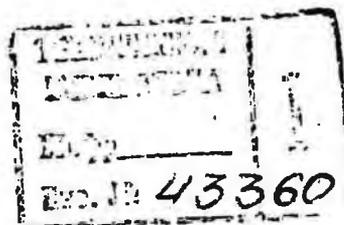
622.7  
М-31

Н.Н. МАСЛЕНИЦКИЙ  
В.В. БЕЛИКОВ

# ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ТРУДНО- ОБОГАТИМЫХ РУД



МОСКВА  
"НЕДРА"  
1986.



Масленицкий Н.Н., Беликов В.В. Химические процессы в технологии переработки труднообогатимых руд. — М., Недра, 1986, 202 с.

Изложены закономерности процесса растворения минералов, позволяющие прогнозировать наиболее рациональные возможности применения химической технологии при переработке минерального сырья. Обобщен промышленный опыт химической доводки некондиционных богатых концентратов и переработки низкосортных концентратов и промпродуктов в вольфрамовой, молибденовой, медной, никелевой, тантало-ниобиевой и серной промышленности. Рассмотрены технологические процессы, технико-экономические показатели, примеры аппаратурного оформления и регенерации реагентов. Освещены новые химические и термохимические процессы с применением автоклавной, сорбционной и экстракционной технологии.

Для инженерно-технических работников — обогатителей, металлургов, химиков-технологов.

Табл. 36, ил. 26, список лит. — 50 назв.

Рецензенты: Г.Н. Доброхотов, д-р техн. наук; Г.В. Иллукеева, д-р техн. наук (Ленинградский горный институт).

## ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ИЗДАНИЕ

Николай Николаевич Масленицкий,  
Владимир Вениаминович Беликов

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ТРУДНООБОГАТИМЫХ РУД

Редактор издательства Т.Д. Новикова  
Обложка художника А.С. Андреева  
Художественный редактор О.Н. Зайцева  
Технический редактор Н.С. Анашкина  
Корректор С.Г. Барсукова  
Оператор Л.Н. Жучкова

ИБ № 5679

---

Подписано в печать 07.01.86. Т — 03704. Формат 60 × 90 1/16.  
Бумага офсетная № 2. Набор выполнен на наборно-пишущей машине.  
Гарнитура "Универс". Печать офсетная. Усл.печ.л. 12,5. Усл.кр.-отт. 12,88.  
Уч.-изд.л. 13,98. Тираж 1300 экз. Заказ 5209 /9473—11. Цена 70 коп.

---

Ордена "Знак Почета" издательство "Недра",  
103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19

Ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени Первая Образцовая типография имени А. А. Жданова Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113054, Москва, М-54, Валовая, 28

М 2505000000 — 282 352—86  
043 (01) — 86

© Издательство "Недра", 1986

## ВВЕДЕНИЕ

Новые, все более сложные задачи стоят перед обогатителями нашей страны в свете решений партии и правительства об ускорении научно-технического прогресса. Повышение эффективности обогатительного производства требует разработки и внедрения новых технологических процессов и оборудования, обеспечивающих получение высоких технико-экономических показателей в условиях постепенного снижения качества исходного минерального сырья.

В настоящее время исключительно важное значение приобретает всемерное повышение комплексности использования минерального сырья путем создания малоотходной и безотходной технологии его переработки. В соответствии с этим проводятся исследования по разработке новых, более эффективных методов обогащения руд. К наиболее перспективным следует отнести комбинированные методы переработки труднообогатимых руд с применением термохимических процессов.

Обогащение полезных ископаемых основано на использовании различий в физических и физико-химических свойствах извлекаемых и сопутствующих минералов. В результате применения разработанных способов отмывки, грохочения, гравитации, флотации, магнитной сепарации можно получать концентраты, в которых содержание извлекаемых минералов во много раз выше, чем в исходной руде, причем извлечение их в концентраты может превышать 80 %.

Ход развития горнодобывающей промышленности убедительно свидетельствует о том, что роль обогащения будет еще более возрастать вследствие тенденции к снижению степени концентрации полезных компонентов в земной коре. Однако происходящее в последние десятилетия вовлечение в сферу обогащения все более бедных и сложных по вещественному составу руд поставило ряд сложных проблем, так как при их переработке извлечение металлов в кондиционные концентраты не превышает 40–60 %.

В результате поисков решения этих проблем создаются принципиально новые технологические процессы переработки минерального сырья. Среди них химические процессы привлекают все большее внимание обогатителей.

Так, в Механобре К.Ф. Белоглазовым, И.Н. Масленицким, П.П. Порфировым, Н.Н. Кочкиным еще в 20-х годах были проведены исследования по переработке окисленных медных и никелевых руд, химической доводке каолинистых концентратов и серных флотационных концентратов. В 30-х годах впервые в мировой практике была внедрена в промышленности химическая доводка некондиционных концентратов. В дальнейшем широкое применение в отечественной и зарубежной промышленности получил разработанный в Механобре автоклавно-содовый процесс переработки низкосортных и бедных вольфрамовых и вольфрамо-молибденовых концентратов [1, 28].

В 1931 г. в Томском технологическом институте В.Я. Мостович и И.Н. Духанин разработали комбинированный процесс переработки окисленных и смешанных медных руд, заключающийся в растворении окисленных медных минералов слабым раствором серной кислоты, цементации меди из раствора железными стружками или опилками, флотации цементной меди и сульфидных медных минералов. Процесс внедрен в промышленности в 30-х годах [12].

В 1932 г. в Ленинградском горном институте Н.С. Грейвером разработан гидрометаллургический способ переработки бедных молибденовых концентратов [33].

Приведенные примеры свидетельствуют о большом вкладе ученых нашей страны уже на первом этапе создания химической технологии переработки низкосортных, бедных концентратов и промпродуктов.

В дальнейшем большое значение приобрели исследования по теории и практике применения химико-металлургических процессов в обогащении руд сложного вещественного состава, выполненные в различных научно-исследовательских и учебных институтах [11—15, 21—23, 41, 50].

Отечественный и зарубежный опыт свидетельствует о том, что химические процессы могут быть применены в начале, середине или конце комбинированной схемы обогащения руды. В соответствии с этим разработка процессов ведется в следующих направлениях:

предварительная химическая обработка руды и труднообогатимых промпродуктов в целях химической активации рудных минералов путем образования на их поверхности зерен определенных флотоактивных соединений или, наоборот, растворения имеющихся на этих зернах природных пассивирующих поверхностных пленок (медные, цинковые или полиметаллические руды), а иногда образования и сегрегации новых соединений металлов (сульфидные медно-никелевые и окисленные никелевые, медные руды), магнетизирующего обжига железных минералов (железные и железосодержащие руды);

доводка некондиционных богатых концентратов (серные, вольфрамовые, молибденовые, железные, марганцевые, графитовые, кварцевые) растворением или отделением вредных примесей и части оставшейся в них породы;

переработка всей массы коллективных, низкосортных, бедных концентратов, промпродуктов (вольфрамовые, молибденовые, медно-никелевые, ниобиево-танталовые, полиметаллические), а в некоторых случаях и руд (золотые, урановые, алюминиевые, кобальтовые, медные).

Приведенные варианты применения химических процессов в комбинированных схемах переработки руд могут значительно различаться по расходам реагентов, энергии, тепла и воды. Наименьшие эксплуатационные расходы и наиболее короткие технологические схемы характерны при химической доводке некондиционных богатых концентратов.

При термохимической активации рудных минералов удельные расходы реагентов обычно невелики, так как практически взаимодействие их может происходить только с поверхностью рудных минералов. Од-

нако на стадии химической подготовки руд могут перемещаться большие материальные массы, требующие значительных энергетических затрат, при этом суммарный расход реагентов также будет значительным.

Термохимическая переработка коллективных, низкосортных и бедных продуктов обогащения требует значительно больших эксплуатационных и капитальных затрат. Применяемые технологические процессы могут быть сложными. Зато большей частью существенно повышается сквозное извлечение металлов из руды и получают конечные продукты более высокого качества, чем при традиционных способах обогащения. Иногда можно достичь в продуктах содержания вредных примесей на уровне состава чистых солей и металлов, что значительно повышает экономическую эффективность комбинированного процесса переработки руды.

Многие традиционные металлургические процессы переработки стандартных богатых рудных концентратов оказались неприемлемыми для переработки бедных продуктов, получаемых в комбинированных схемах обогащения, из-за большого удельного расхода реагентов, получения низкокачественных конечных продуктов.

В результате проведенных исследований в СССР и за рубежом были разработаны новые, более эффективные химико-металлургические процессы для комбинированных схем переработки минерального сырья. В гидрометаллургии они представлены автоклавной, сорбционной, мембранной, экстракционной технологией, в пирометаллургии — плавкой в жидкой ванне, кислородно-факельной, кивцетной плавкой коллективных полиметаллических концентратов.

В настоящее время ряд химических процессов внедрен в СССР на горно-обогатительных и горно-металлургических комбинатах и заводах, среди них преобладают автоклавно-сорбционно-экстракционные процессы:

автоклавная доводка серных флотационных концентратов;

автоклавно-содовая переработка низкосортных вольфрамовых и вольфрамо-молибденовых концентратов;

содовая переработка бедных молибденовых концентратов;

флотационно-гидрометаллургическая переработка окисленных и смешанных медных руд;

химическая доводка каолинитовых, кварцевых, графитовых и фосфорных концентратов;

автоклавно-окислительная переработка пирротиновых концентратов, содержащих медь и никель;

сорбционная переработка золотых руд;

автоклавно-аммиачная переработка кобальто-мышьяковых руд и продуктов обогащения;

термохимическая переработка ниобиевых промпродуктов;

магнетизирующий обжиг окисленных железных руд.

Внедрение химических процессов в схемы комбинированной переработки горнорудного сырья обеспечило получение из труднообогатимых руд высококачественной продукции, достижение извлечения ме-

таллов на химическом переделе 85—90 %, повышение сквозного извлечения металлов из руды на 5—20 %. В результате этого получен большой народнохозяйственный эффект, оцениваемый десятками миллионов рублей в год.

В настоящее время при разработке комбинированной технологии обогащения руд цветных и редких металлов используются следующие термохимические процессы:

кивцатная плавка медно-цинковых и свинцово-цинковых концентратов и плавка медных и медно-никелевых концентратов в жидкой ванне; флотационно-сорбционная переработка окисленных и смешанных медных руд;

химическое обогащение марганцевых шламов и промпродуктов;

Химические процессы, внедренные в горнорудной промышленности постоянно совершенствуются. Многие разработанные новые химические методы обогащения находятся на стадии полупромышленных испытаний.

Значительный промышленный опыт по применению металлургической, гидromеталлургической и пирометаллургической переработки свинцово-цинковых и медно-цинковых концентратов, пиритных концентратов, содержащих цветные и благородные металлы, окисленных и смешанных медных руд, вольфрамовых и вольфрамо-молибденовых концентратов и промпродуктов накопили за рубежом (США, Япония, Франция, ФРГ, Мавритания, Филиппины, Финляндия и др.). Ряд химических процессов опробован в промышленном масштабе и может быть быстро внедрен при благоприятной экономической конъюнктуре (электрохимические, хлоридные, фторидные процессы).

Большое значение за рубежом приобрело подземное выщелачивание—геотехнология. Уже сейчас, в начальный период освоения этих способов извлечения полезных ископаемых из недр, на геотехнологических предприятиях удается повысить производительность труда по конечной продукции в 3—4 раза при значительном снижении себестоимости. Строительство геотехнологических предприятий менее капиталоемко (в 5 и более раз) по сравнению с предприятиями такой же мощности с традиционной технологией добычи. Хотя эта технология пока рассматривается как эффективный метод для разработки забалансовых руд или отвалов, хвостов, нет никаких объективных препятствий к ее освоению для переработки более богатых руд и продуктов.

В связи с разнообразием вещественного состава перерабатываемых продуктов обогащения применяемые химические процессы также разнообразны. Значительная их часть проводится при повышенных (100—300 °С), а иногда и при высоких (1000—1200 °С) температурах. Вследствие этого только на крупных горно-металлургических комбинатах, таких как Норильский, Балхашский, Алмалыкский, комбинированный процесс переработки сырья осуществляется полностью. Во многих случаях на обогатительных фабриках и горно-обогатительных комбинатах, работающих по комбинированным схемам, обогащение руд дополняется только химической доводкой некондиционных концентратов или обогащению предшествует химическая подготовка руды. Переработка же

коллективных, бедных концентратов и промпродуктов производится на самостоятельных гидрометаллургических, пирометаллургических и химических заводах.

Создание эффективной химической технологии переработки различных продуктов обогащения позволит ориентироваться (вместо традиционной задачи получения на обогатительной фабрике стандартных богатых концентратов из любой руды) на получение коллективных бедных концентратов, промпродуктов из труднообогатимых руд с высоким извлечением металлов и последующим получением на химическом переделе высококачественных конечных продуктов.

Однако не следует забывать, что при разработке и внедрении химического обогащения приходится решать сложные проблемы — достижение высоких технологических показателей при переработке более бедных и более сложного состава исходных продуктов, низких удельных расходов реагентов, энергии, тепла, воды (особенно важно для многотоннажных производств наиболее дешевых металлов), рентабельности и осуществление охраны труда, природы.

Первоначально обогащение руд, металлургическая и химическая переработка концентратов развивались самостоятельно. Технологическая связь с ними устанавливалась техническими условиями на рудные концентраты, фактически обеспечивающими высокие технико-экономические показатели на металлургическом или химическом переделе.

В современном развитии комбинированные методы переработки труднообогатимого минерального сырья представляют собой сочетание физических, физико-химических и химических методов. Основная цель их применения — повышение сквозного извлечения металлов. Решение этой задачи может быть сложным, так как необходимо определить оптимальную степень обогащения руды, которая часто может быть достигнута только при получении бедных (1–3 %-ных) концентратов, и разработать наиболее эффективную химическую технологию, которая может включать несколько процессов. Сложность и разнообразие состава, обычные для концентратов из труднообогатимых руд, ограничивают применение стандартных схем. Поэтому предварительно и в ходе разработки комбинированного процесса должно проводиться детальное изучение исходного сырья и продуктов его переработки. Умелое использование этих данных способствует выбору наиболее рациональной схемы и более быстрому выполнению экспериментальной части.

В нашей книге используется распространенный в литературе термин, обобщающий весь комплекс химических процессов, — “химическое обогащение”. В то же время применяются понятия, более точно характеризующие сущность и роль химической технологии, — термохимические, химико-металлургические процессы в комбинированных схемах переработки [41, 50].

# 1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КАК ОБЪЕКТА КОМБИНИРОВАННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Рациональное использование минерального сырья возможно только при условии детального изучения его состава и свойств основных компонентов. Причем к каждому технологическому процессу и минеральному сырью определенного вида предъявляются требования в отношении содержания и объема сведений.

При исследовании вещественного состава обычно изучают химический и минеральный состав исходного материала, выясняют распределение извлекаемых элементов или соединений по минералам (изоморфные примеси, эмульсионные включения, адсорбированные соединения, поверхностные пленки), определяют структуру руд (ассоциации минералов, характер выделения и крупность зерен), соотношения между числом свободных зерен и сростков извлекаемых минералов при различной степени измельчения руды.

Широко применяемое комплексное химико-минералогическое исследование оказалось очень плодотворным. Часто в эту программу также включают рентгеновский и термический анализы. Получение такой информации о вещественном составе минерального сырья позволяет определить его ценность и пригодность для промышленности и наметить наиболее рациональный путь переработки.

В настоящее время уровень исследований значительно повысился в результате применения электронной и инфракрасной спектроскопии, микрозондового анализа и некоторых других методов. Успех в решении поставленных перед исследователем задач определяется правильным выбором методов анализа и оптимальным сочетанием их в каждом конкретном случае. Число изучаемых свойств и метод исследования определяются совместно технологом и исследователем в зависимости от вида изучаемого сырья [4, 29, 44, 45, 49].

## 1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МИНЕРАЛОВ И ПОЛУЧЕНИЕ МОНОМИНЕРАЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

Предварительная подготовка изучаемого материала включает классификацию исходного материала и последующее концентрирование различными способами некоторых минералов в отдельные фракции. При большой массе мономинеральных фракций исследователи получают необходимый исходный материал для детального изучения химических свойств минералов.

*Классификация исходной пробы по крупности.* Выяснение распределения исходного материала и извлекаемых из него элементов по классам крупности — гранулометрический анализ — является важной ха-

рактической вскрытия отдельных минералов и имеет большое значение для гидрометаллургической переработки. Содержание классов крупнее 74 (44) мкм определяют ситовым анализом, а содержание более тонких (менее 40 мкм) классов — седиментационным. Число классов крупности устанавливается в каждом конкретном случае в зависимости от поставленных задач. Полученные результаты гранулометрического анализа обобщают графически в обычных или логарифмических координатах.

В том случае, когда требуется определить только размеры частиц, применяют специальные приборы — грануломеры. При седиментационном анализе эталонным является метод весовых проб, отбираемых пипеточным прибором. Экспресс-методами устанавливают крупность частиц непосредственно в дисперсионной среде (без получения осадка) на специальных установках. К ним относятся следующие приборы: поплавково-ареометрического типа (например, квадратный поплавокый прибор Марголина); основанные на весовом методе (весы Фигуровского); оптические — турбидиметр, фотоэлектрические приборы и др.

Определение размеров зерен минералов менее 10 мкм методами седиментационного анализа трудоемко и длительно. Крупность таких частиц можно установить под микроскопом или бинокулярной лупой. Для определения размеров частиц 1—44 мкм может быть использован автоматизированный микроскоп "Квантимет", с помощью которого можно классифицировать материал по крупности на ряд фракций и рассчитать средний размер зерна.

Классификация исходного материала по крупности часто является подготовительной операцией для последующего его разделения различными способами на фракции, резко различающиеся по своему минеральному составу. Содержание основного минерала в некоторых из них может достигать 90%. Условно эти фракции называются мономинеральными и представляют собой ценный материал для диагностики минерала, изучения их растворимости и высокотемпературных изменений.

Выбор способа получения мономинеральных фракций зависит от ряда свойств исследуемого материала (минерального состава, крупности включений минералов, их плотности, магнитных и электрических свойств и т.д.).

*Разделение минералов по плотности.* Для концентрирования минералов широко применяют разделение исходного материала по плотности. Для этой цели обычно используют тяжелые жидкости плотностью от 2,9 до 4,2 г/см<sup>3</sup>. Органические тяжелые жидкости обладают значительно большей химической инертностью, чем неорганические, представляющие собой концентрированные растворы солей тяжелых металлов. Так, жидкости, Туле и Рорбаха (йодиды ртути и бария) частично реагируют с металлами и сульфидами металлов, что ограничивает их применение. Наиболее удобные для работы — йодиды цинка, кадмия и бария.

Получение богатых концентратов различных минералов с помощью тяжелых жидкостей характеризуется высокой эффективностью разделения минералов, возможностью применения сравнительно простой

аппаратуры. В зависимости от размера зерен, разности плотностей жидкости и разделяемых минералов, а также вязкости жидкости применяют простое отстаивание (в стаканах, делительных воронках и т.д.) или разделение в периодических и полунепрерывно действующих центрифугах.

Зернистый материал (размер зерен не менее 0,1 мм) можно разделять в делительных воронках и стаканчиках без перемешивания фракций. Влияние формы зерен и вязкости тяжелой жидкости в этом случае незначительно. На разделение берут навески материала от нескольких до сотен граммов.

В тяжелых жидкостях тонкодисперсный материал (10–40 мкм) оседает очень медленно вследствие их значительной вязкости. Поэтому его в основном разделяют в центрифугах. При значительной массе тонкодисперсного материала или необходимости классификации материала с разницей в плотностях всего 0,1–0,2 г/см<sup>3</sup> требуется перемешивание фракций. В суперцентрифугах (частота вращения достигает 10 000 мин<sup>-1</sup>) удается удовлетворительно разделить материал крупностью до 1 мкм.

Для разделения минералов плотностью более 5 г/см<sup>3</sup> применяют магнитно-гидростатическую сепарацию (МГС). Метод основан на том, что при внесении жидкостей, имеющих парамагнитные свойства, в неоднородное магнитное поле — клиновидный зазор электромагнита — их условная плотность увеличивается сверху вниз в соответствии с повышением напряженности магнитного поля. Объясняется это тем, что к силе тяжести, действующей на парамагнитную жидкость, добавляется ponderomotorная сила магнитного поля. Немагнитные минералы всплывают и распределяются по слоям условной плотности парамагнитной жидкости.

Выпускаемые в настоящее время аппараты МГС-1 предназначены для разделения немагнитных минералов по их плотности от 2,5 до 7,5 г/см<sup>3</sup> в искусственно утяжеленной жидкости. В зависимости от применяемой жидкости и ее плотности в сепараторе МГС-1 можно утяжелить жидкость даже до плотности 19,5 г/см<sup>3</sup>. Наиболее удобными и дешевыми парамагнитными жидкостями для практического использования являются хлорид и бромид марганца.

*Разделение минералов в магнитном поле.* Удельная магнитная восприимчивость минералов изменяется в широких пределах (от 0,2 до  $7 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/г), что позволяет использовать столь значительное различие для дифференциации минералов по группам. Разделение минералов с близкой удельной магнитной восприимчивостью осуществляется на электромагнитных анализаторах СЭМ-1, УЭМ-1Т и СИМ-1. На приборах СЭМ-1 и УЭМ-1Т можно проводить сухую и мокрую сепарацию. Допускаемые пределы крупности зерен — от 2 до 43 мкм. Результаты сепарации улучшаются при предварительной классификации материала. На этих приборах можно выделить в виде мономинеральных фракций (чистотой до 99 %) магнетит, титано-магнетит, гематит, хлорит, амфибол, гранат и др.

Вследствие высокой интенсивности магнитного поля приборов СЭМ-1 и УЭМ-1Т, превосходящей во много раз интенсивность поля обычных

магнитов и электромагнитов, на них извлекаются такие минералы, которые ранее было принято относить к немагнитным.

Изодинамический сепаратор СИМ-1 используется для разделения близких по магнитной восприимчивости и плотности слабомагнитных минералов, например моноклинного и ромбического пироксенов. Сепарации на этом приборе следует подвергать тщательно классифицированный материал, предварительно освобожденный от сильномагнитных минералов (магнетита, титано-магнетита, пирротина). Пленки оксидов железа на зернах минералов необходимо предварительно удалять растворением в слабом растворе соляной или щавелевой кислоты либо обработкой материала ультразвуком в водной среде.

*Разделение минералов в электрическом поле.* Для концентрации минералов оказывается весьма эффективной сепарация, основанная на разделении минералов по проводимости в электрическом поле высокой напряженности. В электрическом сепараторе на электродах создается разность потенциалов от 10 до 60 кВ. Так, высокая относительная проводимость (более 4) установлена у корунда, смитсонита, арагонита, граната, хризолита, апатита, топаза, вульфенита; низкая (менее 2) — у графита, борнита, ковеллина, флюорита, пиролюзита. Однако относительная проводимость минералов может значительно изменяться в зависимости от содержания в них примесей. Вследствие этого одни и те же минералы с различных участков одного и того же месторождения могут вести себя по-разному при электрической сепарации. В каждой группе соединений (сульфиды, карбонаты, оксиды и др.) наблюдаются значительные колебания проводимости.

При электрической сепарации существенное значение имеет поверхностная проводимость. Разделение минералов эффективно происходит при крупности частиц не менее 0,2 мм, лишь в некоторых случаях размер зерен может быть понижен до 0,1 мм. Поэтому перед сепарацией отмывают шламы. При наличии на частицах минералов железистых пленок зернистую часть анализируемого материала обрабатывают 3–4 %-ным раствором соляной кислоты или подвергают действию ультразвука. Тщательно промытый материал отфильтровывают, высушивают, а перед сепарацией нагревают до температуры 80 °С для полного удаления поверхностных пленок воды. Помещение, в котором производится сепарация, должно быть сухим.

В электрических сепараторах минералы могут разделяться в поле коронного разряда, в электростатическом и комбинированном полях. Поле коронного разряда необходимо для выделения минералов — хороших проводников (халькопирит, пирит, галенит, пирротин, пентландит, самородное золото). Разделение минералов-непроводников происходит в электростатическом поле. В этом случае результаты сепарации в большой степени зависят от различий в диэлектрической проницаемости минералов. Например, в электростатическом поле можно разделить кальцит и кварц, гранат, алмаз и др.

В комбинированном поле в проводящую фракцию извлекают минералы, являющиеся хорошими, средними и слабыми проводниками, —

ильменит, рутил, ильменорутит, колумбит, лейкоксен, касситерит, гематит, магнетит, хромит, пирохлор, лимонит, галенит, пирит, халькопирит и т.д. Электрическую сепарацию наиболее часто используют для разделения сульфидных и несulfидных минералов.

**Химическая доводка богатых минеральных фракций.** Физическими методами иногда невозможно полностью отделить рудные минералы от сопутствующей породы вследствие их тесной взаимосвязи, поэтому содержание основного минерала в мономинеральных фракциях может быть меньше 90 %. В этом случае может оказаться эффективной химическая доводка полученных богатых минеральных концентратов.

Подбор растворителей зависит от минерального состава исследуемого продукта. Обычно применяют в определенной последовательности несколько растворителей (минеральные и органические кислоты, щелочи, карбонаты щелочных металлов). Иногда полезен предварительный низкотемпературный (300–400 °С) обжиг исходного материала.

После разложения большей части соединений, являющихся "цементом" сростков и различных рыхлых образований, целесообразно повторное применение физических методов разделения минералов. Иногда такое чередование химических и физических обработок несколько раз повторяют.

В конечном результате при такой комбинированной обработке даже из пробы сложного состава можно выделить практически чистые минералогические образцы и определить гранулометрический состав соответствующих минералов в исходной пробе.

Полученные данные имеют большое значение для выяснения оптимальной степени измельчения и выбора способа химической доводки некондиционных рудных концентратов. В Механобре, например, успешно была осуществлена химическая доводка полученных богатых минеральных концентратов при изучении бокситов, кварцевых песков, серпентинитов, золотых, хромитовых и оловянных руд.

## 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА РУД И ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

**Элементный анализ.** Принимаемое число определений и степень их точности должны отвечать задачам проводимых исследований. Во многих случаях число необходимых определений извлекаемых элементов, вредных примесей и некоторых компонентов породы не превышает 6–10. При полном анализе число определений значительно больше.

В настоящее время для установления элементного состава минерального сырья широко используются химические и физико-химические методы анализа. Они применяются для определения более чем 50 элементов при содержании от  $10^{-6}$  % до десятков процентов. Следует отметить, что в последнее десятилетие весьма интенсивно развиваются инструментальные физические методы анализа. Они являются особенно перспективными при оперативном контроле технологического процесса

Таблица 1

Расчетный минеральный состав (%) вольфрамовых концентратов

Соединения	Содержание в концентрате WO <sub>3</sub> , %				
	32	42,2	54,3	60,7	71,3
Шевелит	40	52,3	67	76	88
Апатит	6	1	1,5	2,5	1,8
Арсенопирит	0,2	1	1,8	1	0,7
Скородит	—	—	0,4	0,1	0,5
Пирит, пирротин	5	7	13	7	6
Кальцит	19	19	11	3	2
Гидроксиды железа	7,1	5	2	3	1
Кварц и силикаты	15,5	12,2	4	4,5	1,5
Итого	92,8	97,5	100,7	97,1	101

Результаты элементного анализа всегда характеризуются той или иной погрешностью, которая зависит от точности отбора и подготовки химической пробы, степени ее измельчения и условий хранения, точности применяемых методов, квалификации аналитиков и других условий. В случае необходимости качество выполняемых анализов проверяют по контрольным анализам эталонов и стандартных образцов или пробы направляют для контроля в отраслевые арбитражные лаборатории.

В некоторых случаях для сравнительно простых по составу полезных ископаемых на основании данных элементного анализа и качественного минерального состава можно сделать не только ориентировочный расчет содержания отдельных минералов, но и вещественного состава пробы.

В практике изучения рудных концентратов, получаемых при обогащении, иногда целесообразно использовать такой метод оценки состава продуктов обогащения в целях выяснения возможности повышения их качества (табл. 1).

Полученные данные свидетельствуют о том, что повышение содержания триоксида вольфрама с 32 до 71,3 % происходило в результате снижения содержания в концентрате кварца, силикатов, кальцита и апатита. В четырех пробах концентрата практически постоянным оказывалось содержание сульфидов железа. В соответствии с этим должны производиться поиски оптимального режима доводки некондиционных концентратов.

**Микроскопический анализ.** Оптический метод является ведущим при качественном определении минерального состава руд и продуктов их обогащения. Микроскопическое изучение исходного материала ведут в проходящем, отраженном и сходящемся свете.

В проходящем свете диагностируют нерудные минералы, в отраженном — рудные. Первый этап минералогического анализа — визуальное изучение штучного материала пробы при небольших увеличениях бинокулярного микроскопа. При этом устанавливают текстуру руд и пород, харак-

тер оруденения, примерные размеры минеральных обособлений (зернистость) и признаки измененности руды (ожелезнение, окисленность, оталькование и т.д.). Затем под микроскопом исследуют прозрачные и полированные шлифы, изготовленные из ступфного материала, с целью определения минерального состава руды, размеров минеральных обособлений, структурных особенностей, характера сростаний, наличия или отсутствия эмульсионных включений и т.д.

При определении минерального состава используется оптическая диагностика всех видов — измерения оптических констант, микротвердости, микрохимические реакции, диагностическое и структурное травление и окрашивание. В тех случаях, когда этих методов недостаточно для уверенной диагностики минералов, применяются методы более детального исследования. Для каждого из них предъявляются определенные требования к подготовке препаратов. Возможности этих методов различны.

Количественный минералогический анализ проводится из средней пробы, измельченной до  $-1$  мм и разделенной на классы крупности. При содержании извлекаемого минерала более 1% пробу рассеивают на три (реже четыре) класса крупности, затем в каждом классе подсчитывают содержание и определяют крупность минеральных зерен. При содержании минерала менее 1% подсчет ведется в 9–12 классах крупности.

Приближенный расчет может проводиться в "рыхлом", несцементированном материале под бинокулярным микроскопом, но он должен охватывать от 1000 до 10 000 зерен. Этот метод неудобен для материала крупностью менее 0,2 мм и почти совершенно непригоден для подсчета сульфидных минералов.

Существует несколько способов микроскопического количественного анализа, наиболее распространенные из них — линейный и точечный. Для определения соотношения числа минералов используют полуавтоматическое интеграционное устройство (МИУ-1), интеграционный столик, окулярные сетки и линейки.

Применяют и другие методы анализа рыхлых минеральных агрегатов без приготовления шлифа. Но при выполнении анализа этими способами подсчет результатов усложняется необходимостью введения поправок на толщину зерен, их форму и гранулометрический состав. Кроме того, определение минералов в порошковом материале без обработки реактивами и красителями затруднительно. Оптимальные размеры, при которых удобнее производить анализ в препаратах, лежат в пределах 100–250 мкм, но в иммерсии можно анализировать материал крупностью до 10 мкм.

Количественный минералогический анализ в ряде случаев дает удовлетворительные результаты. Весьма ценно то, что он основан на прямом визуальном наблюдении. Однако применение микроскопии для количественной оценки содержания минералов в полезных ископаемых ограничено большой трудоемкостью определения. Например, при крупности зерен 20–25 мкм и менее диагностика их в шлифе затруднена, а время, необходимое для подсчета, возрастает на порядок.

Так, в Механобре для получения достоверных данных по количественному определению минерального состава рассчитывают не менее 400—500 зерен, а для подсчета в шлифах, изготовленных из недробленного материала, эта цифра возрастает до 1000. Несмотря на это, при микроскопическом определении содержания минералов относительная погрешность составляет не менее 10 %. Поэтому лишь для приближенной оценки в подсчет вовлекают 50—100 зерен.

Микроскопический анализ невозможно использовать при более тонком диспергировании минералов в руде или в присутствии соединений, маскирующих минеральные компоненты (гидроксиды железа, марганца и другие охристые соединения).

*Химический фазовый анализ.* Наибольшее практическое значение из всех методов химических исследований состава минерального сырья приобрел химический фазовый анализ, так как с его помощью количественно определяют минеральный состав исследуемых проб и устанавливают распределение одного и того же элемента по различным минералам. Сущность этого анализа заключается в избирательном растворении изучаемых минералов или в использовании различия в их скорости растворения. При обработке пробы в раствор переводят один или несколько минералов, содержащих один и тот же элемент (обычно металл), не затрагивая остальные минералы, содержащие этот же элемент.

По количеству перешедшего в раствор элемента устанавливают содержание соответствующего минерала или группы минералов. В итоге последовательного применения различных избирательных растворителей можно рассчитать распределение элемента по его минеральным формам в исходной пробе. Эти данные весьма важны для выбора оптимального комбинированного метода обработки исходной пробы. По результатам избирательного растворения можно установить содержание отдельных минералов, включающих данный элемент.

Наибольшее применение химический фазовый анализ получил при изучении руд цветных, редких, черных металлов и продуктов их переработки. Например, при последовательной обработке свинцовой руды сложного состава различными избирательными растворителями можно определить до 10 свинцовых минералов.

*Рентгенометрический фазовый анализ* применяют главным образом для качественной характеристики минерального сырья, но в некоторых случаях при разработке специальных методик его используют для определения содержания ряда минералов.

Анализ производят съемкой рентгенограмм порошков по методу Дебая. Рентгенограммы могут быть получены фотоспособом на пленке или в виде дифрактометрических кривых на диаграммной ленте. По рентгенограммам рассчитывают межплоскостные расстояния и соответствующие им интенсивности. Определение минерального состава ведут, сравнивая полученные данные с данными эталонных рентгенограмм минералов.

При дифрактометрическом способе анализа химический состав исследуемого материала не влияет на продолжительность анализа. Для

анализа достаточна навеска 30–50 мг. Этим методом можно анализировать даже десятые доли миллиграмма с получением рентгенограмм на пленке. Анализируемый материал должен быть измельчен до крупности частиц менее 10 мкм.

Рентгеновский метод изучения используют также при высокотемпературных процессах. Для нагревания образцов применяют термические приставки. В последние годы в целях увеличения производительности аппаратуры рентгенометрического анализа все большее значение приобретают методики анализа на автоматизированных дифрактометрах, состыкованных с ЭВМ-М 6000, с прямым получением сведений о составе пробы.

Рентгенометрический анализ успешно применяется при разрешении некоторых специальных вопросов. Так, можно установить преимущественную кристаллографическую ориентировку поверхности раскола минеральных зерен (для класса крупности не менее 0,1 мм). Например, при изучении медных руд установлено, что в группе халькопирита имеются близкие по химическому составу и оптическим характеристикам модификации, отличающиеся физическими и химическими свойствами. Рентгенограммами данных минералов показано, что это объясняется различием их кристаллических структур. Магнитный и немагнитный пирротины быстро и однозначно диагностируются по дифрактограммам в присутствии других железосодержащих минералов.

Успешно проводится диагностика преобладающих минеральных фаз в тонких шламах и отвальных хвостах, получаемых при обогащении глинистых руд. Некоторые трудноразличимые фазы под микроскопом в тонкоизмельченных минералах надежно устанавливаются рентгенометрически.

К недостаткам рентгенометрического анализа следует отнести: низкую чувствительность — для многих минералов не менее 5 %; невозможность анализировать аморфные вещества с кристаллическими размерами менее 0,01 мкм; плохо раскристаллизованные минералы отчетливо обнаруживаются лишь при содержании их в образце не менее 20–25 %; невозможность определения формы выделения и наличия сростков.

*Дифференциально-термический анализ (ДТА)* основан на физико-химических изменениях вещества, происходящих при его нагревании или охлаждении и зависящих от состава и структуры вещества. Он заключается в равномерном нагреве исследуемого образца от 20 до 1000 °С с одновременной записью кривой нагревания в координатах температура — время (кривая *ТА*) или разность температур анализируемого вещества и эталона — время (кривая *ТТ*). Запись дифференциальной кривой *ДТА* осуществляется при одновременном нагревании двух навесок в печах с разницей их температуры не более 6 °С. Дифференциально-термический анализ — основной метод термического исследования полезных ископаемых.

Каждому тепловому изменению вещества соответствует эндотермический или экзотермический эффект. Кривая нагревания любого термоактивного вещества представляет собой совокупность различ-

ных термических эффектов или пиков (эндотермических или экзотермических). Температуры термических превращений являются величинами, характерными для каждого вещества. На основании температурных интервалов максимальной интенсивности их термических эффектов можно установить состав вещества, фазовые превращения его (плавление, кипение), протекающие химические реакции (окисление, восстановление, дегидратация, диссоциация и др.).

Продолжительность и интенсивность термических эффектов могут оказаться существенными диагностическими признаками минералов. Если вещество в применяемом интервале температур не претерпевает изменений, кривая не имеет максимумов и минимумов, что характерно для термоинертных веществ. Расшифровка кривых производится по атласу термограмм чистых минералов или по сводным таблицам.

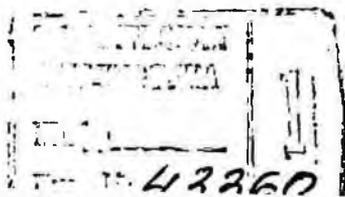
При визуальном сопоставлении площади пиков кривых получают ориентировочное представление о содержании термоактивных минералов в данных пробах. Количественная оценка содержания минерала производится планиметром — измерением площади соответствующего пика и сопоставлением ее с площадью соответствующего эталона.

Для прямого качественного и количественного дифференциально-термического анализа вещества также используют дифференциальные термокалориметры, которые позволяют измерить скорость изменения теплоты реакции за определенное время в зависимости от температуры и времени.

Наряду с дифференциально-термическим анализом применяют термо-массовый, или термогравиметрический анализы (ТГА). Они основаны на определении изменения массы вещества при его нагревании. Результаты взвешивания анализируемой пробы графически обобщают в виде кривой изменения массы навески. Потери массы пробы при нагревании обычно определяют с помощью торзионных весов по суммарной потере в результате дегидратации и разложения. Запись интегральной кривой при комплексных процессах, идущих в несколько стадий, производится дифференциально (ДТГ).

Предел обнаружения (чувствительности) термического анализа зависит от многих факторов: скорости нагрева, навески, чувствительности гальванометра и некоторых других, трудно учитываемых факторов. Кроме того, каждый термически активный минерал имеет свою амплитуду термического эффекта, а содержание его в анализируемой пробе может быть различным. Поэтому чувствительность определения иногда изменяется в широких пределах.

Термический анализ в различном аппаратном оформлении широко применяется как вспомогательный метод исследования. Его достоинства — возможность установления вещественного состава рентгено-инертных минералов, тонкодисперсных или коллоидных образований, труднодиагностируемых под микроскопом; быстрота и наглядность; малые навески исходного материала (от 5 до 20 мг); возможность проведения большого числа качественных определений на простых дешевых приборах.



К недостаткам термического анализа следует отнести ограниченность его применения, так как значительное число минералов термически инертно; количественный анализ связан с применением дорогостоящей крупногабаритной аппаратуры; несовершенство структуры и тонкая дисперсность вещества понижают температуру диссоциации многих минералов; наличие изоморфных примесей может вызвать изменение температуры начала или окончания реакции и т.д.

### 3. УГЛУБЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА РУД И ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

*Микрорентгеноспектральный анализ.* Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) представляет собой локальный анализ. При его осуществлении для определения элементов в минералах используется первичный спектр испускания образца. В микроанализаторе узкий пучок ускоренных электронов направляется на поверхность образца (электронный зонд). Вещество образца, взаимодействуя с электронами зонда, генерирует рентгеновское излучение, которое анализируется спектрометрами. Такие приборы серийно выпускаются в СССР, Франции, Японии, США.

Электронно-зондовые микроанализаторы дают возможность определить элементы от бериллия до урана. Разработанные приставки и регистрирующие устройства позволяют определить несколько элементов по автоматической программе, что существенно расширяет область применения этого метода. В комплект современных микроанализаторов входит ЭВМ, служащая для управления работой прибора и ускоренной обработки результатов анализа.

При изучении руд и продуктов обогащения с помощью РСМА можно определить состав отдельных зерен минералов и изменения его в пределах образца, выяснить распределение элементов в отдельных зернах, сростаниях и т.д. Размеры анализируемого участка определяются диаметром зонда и некоторыми другими факторами. Практически при анализе минералов выбирают зерна размером не менее 5 мкм. Анализ является неразрушающим, образец сохраняется и может быть использован для дальнейших исследований. Препараты для исследований — полированные, в том числе прозрачно-полированные шлифы, изготовленные из кускового или измельченного материала.

В микроанализаторе имеется оптический микроскоп, позволяющий выбрать для анализа участок образца. Благодаря малому размеру зонда изображение изучаемого участка, получаемое с помощью анализатора, аналогично изображению, получаемому с помощью растрового электронного микроскопа. Кроме того, изображение образца может быть дано в характеристическом рентгеновском излучении. В этом случае снимок непосредственно демонстрирует распределение наблюдаемого элемента в зоне сканирования.

По серии снимков, полученных при излучении нескольких элементов,

оценивается взаимосвязь этих элементов на участке размером 100 x 100 мкм. Если перемещать образец, а спектрометр настроить на линию какого-либо элемента, то интенсивность излучения, записанная электронным потенциометром синхронно с движением образца (концентрационная кривая), показывает изменение концентраций элемента вдоль направления движения. Этот режим работы дает информацию о распределении и взаимосвязи элементов в образце (при одновременной записи или наложении нескольких концентрационных кривых).

При количественном анализе интенсивность характеристического излучения элементов образца сравнивается с интенсивностью характеристического излучения тех же элементов в эталонах. Эталонами служат однородные образцы чистых металлов, сплавов, полупроводников и других синтетических и природных материалов с точно определенным составом. В большинстве случаев строгая пропорциональность между интенсивностью излучения и концентрацией элементов в образце не соблюдается.

Предел обнаружения РСМА зависит от свойств образца и условий анализа. В благоприятных случаях предел обнаружения по концентрации составляет около 0,01 %, что с учетом анализируемого объекта соответствует абсолютному пределу обнаружения  $10^{-14}$ – $10^{-15}$  г. Воспроизводимость анализа зависит от ряда причин, в том числе от подготовки образца, качества эталонов, условий проведения анализа и способа обработки результатов наблюдений.

Большое практическое значение РСМА объясняется возможностью проведения анализа из малой навески материала без его разрушения, на участках площадью несколько квадратных микрометров и глубиной около 1 мкм и высокой разрешающей способностью. К недостаткам РСМА следует отнести малую точность результатов, которая обычно ниже точности рядового химического анализа.

*Электронно-микроскопический анализ.* Электронная микроскопия обеспечила увеличение разрешения приборов на два-три порядка по сравнению с оптической микроскопией, что открыло большие возможности в детальном исследовании тонкодисперсных, ультрадисперсных и субмикроскопических фаз. Столь значительное увеличение достигнуто в результате применения потока электронов для получения увеличенных изображений частиц.

При изучении вещественного состава руд электронную микроскопию и электронографию применяют в дополнение к обычным микроскопическим и рентгеновским исследованиям. С их помощью могут быть получены сведения о числе фаз, форме и размерах, распределении по крупности и микрорельефе зерен, порошков и различных минеральных выделений в аншлифах.

В благоприятных случаях удается одновременно изучать и кристаллическую структуру зерен тонкодисперсных материалов. Наиболее эффективно электронный микроскоп используется при исследовании частиц не более 3–4 мкм. При ускоряющих напряжениях в приборе 40–80 кВ толщина частиц не должна превышать сотых долей мик-

рометра. Электронная микроскопия может оказаться весьма эффективной при изучении глинистых или тонкодисперсных продуктов, образующихся в том или ином термохимическом процессе.

При исследовании очень мелкодисперсных глинистых минералов в бокситах используются отражательные микроскопы комплексного назначения для работы на просвет и отражение. Например, на электронном микроскопе ЭВМ-100 л получают дифракционные электрограммы на участке размером до 2 мкм. С помощью этого микроскопа исследованы фазы с большими и малыми межплоскостными расстояниями, а также объекты, заряжающиеся от воздействия электронного пучка.

В автоматическом режиме можно получать гистограммы распределения плотностей исследуемого участка. Разрешаемое расстояние 0,3 нм, электронно-оптическое увеличение 600 тыс. раз. Определение концентрации элементов — от бора до урана с высокой чувствительностью одновременно с установлением формы и структуры тонких сростаний минералов. Предел обнаружения достигает  $10^{-14}$  %.

К примерам успешного применения электронной микроскопии следует отнести выяснение строения магнетита, магномагнетита и хроммагнетита, идентификацию мелкодисперсных и субмикроскопических минералов (самарскит, иттриалит и др.), установление наличия вюртцитовой фазы в кристаллах сфалерита.

С помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) возможно детально изучить фазовые превращения, определить загрязненность фаз включения и, главным образом, объемно представить сростания отдельных фаз. Она весьма удобна для изучения поверхности со сложным, шероховатым рельефом. РЭМ дает разрешение лишь на порядок выше разрешения светового микроскопа, поэтому ее целесообразно применять для изучения сравнительно крупных образований (до 1–2 мкм) и структуры минералов.

*Спектрометрический анализ.* Этот анализ применяется для установления состава фаз и включений в них, определения концентрации примесей на границах зерен, выяснения распределения элементов при переработке минерального сырья. Определение состава фаз основано на регистрации света, испускаемого атомами элементов при сообщении им энергии.

Точные результаты достигаются при использовании в качестве источника энергии конденсированной искры, высокочастотного разряда и лазерного излучения. Спектрометрический анализ используется в инфракрасной спектроскопии и локальном лазерном анализе.

*Инфракрасная спектроскопия* основана на регистрации характеристических полос поглощения при прохождении ИК-лучей через вещество или отражения от него. Соответственно этому выделяют ИК-спектроскопию проходящего и отраженного света.

Поглощаемая энергия атома при воздействии на него ИК-лучей оказывается особенно большой, когда частоты световых колебаний совпадают с частотой движения электронов в атоме и наступает резонанс.

Частота колебаний, соответствующая резонансу, характеризует сам

атом и тип его связи с другими атомами. Например, полосы поглощения силикатов в области от 8 до 12 мкм и около 20 мкм являются характеристическими для группы  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ . Спектры большого числа минералов приведены в специальной литературе.

Инфракрасная спектроскопия применяется для диагностики фаз, определения в них примесей и для установления положения в структуре вещества групп  $\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому этот метод играет важную роль при исследовании фазового состава мелкодисперсных глин, гидросиликатов кальция и магния, окисленных руд никеля и меди, для идентификации алюмосиликатов, где необходимо определять эти группы.

Исследованиями с помощью ИК-спектроскопии удалось установить замещение цинка железом в сфалерите, наличие гидратированных оксидов, пероксидов, карбонатов урана, силикатов и фосфатов, ильваита и группы сульфоантимонитов свинца, которые в обычном свете определяются с трудом.

*Локальный лазерный анализ* заключается в расплавлении с помощью лазера изучаемой зоны материала с последующим спектральным анализом полученной микроплазмы. В лазерном микроскопе соединена внешняя энергетическая система с наблюдательной оптической системой. С помощью микроскопа выбирают изучаемую фазу и затем на нее направляют лазерный пучок, испаряя около 1 мкг вещества. Синхронизированный с моментом испарения искровой разряд служит источником света для микроспектрального анализа в ультрафиолетовом видимом и ближнем инфракрасном участке спектра, который фотографируется.

Лазерным анализом определяют концентрацию элементов в минерале в интервалах значений от сотых до тысячных процента. Преимуществами этого анализа являются одновременность определения большого числа химических элементов и возможность проведения анализа на неполированном образце; недостатком — трудность приготовления эталонов. Метод исследований еще находится на стадии освоения и требуется весьма серьезная его апробация на разнообразных объектах.

В настоящее время основное назначение лазерных установок при изучении минерального сырья — это определение состава фаз небольшого размера. Так, лазерный анализ дал возможность изучения состава микровключений минералов с зернами размерами от 10 до 60 мкм. Пределы обнаружения элементов в фазе составили  $10^{-9}$ – $10^{-11}$  г в объеме нескольких десятков кубических микрометров.

На основании сопоставлений интенсивностей линии марганца и кальция были диагностированы члены ряда кальцит–родохрозит. При изучении изоморфизма железа в сфалерите было найдено, что от 0,18 до 4 % железа входит в состав этого минерала.

*Ядерно-физический анализ.* Методы спектроскопии твердого тела: ядерный гамма-резонанс (ЯГР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР) позволяют изучить тонкую структуру минерала и определить тип химической связи, преобладающей в нем. С помощью этих методов в ряде случаев можно установить изоморфизм примесей, выяснить положение ионов при полиморфных превраще-

ниях минералов, выявить дефекты и неоднородности в фазах, а также определить степень раскристаллизации вещества.

Наибольшее применение получил ЯГР, основанный на эффекте — резонансного поглощения и испускания  $\gamma$ -квантов ядрами Fe-57 и Sn-119 при обычных температурах. Эти связанные ядра в структуре некоторых фаз, в отличие от ядер свободных атомов, не осуществляют отдачи при испускании и поглощении квантов, что позволяет наблюдать резонансное поглощение  $\gamma$ -квантов в образце. Каждое вещество, содержащее эти ядра в магнитном внутрикристаллическом поле, имеет характеристический мессбауэровский спектр, по которому можно рассчитать его параметры: изомерный (химический) сдвиг, квадрупольное расщепление, магнитную сверхтонкую структуру.

Различают два варианта анализа: по полным мессбауэровским спектрам и по выбранным точкам в спектре, характерным для определяемых фаз. Эти спектры содержат от одиночной линии до набора линий, однако только некоторые из них надежно идентифицируются. В лучшем случае обеспечивается точность определения около 1 % каждой из присутствующих фаз.

На основании эффекта Мессбауэра разработаны методы определения касситерита при содержании олова в исходном продукте более 0,05 % и наличии магнетита, маггемита, гематита и гетита в продуктах окисления пирротина.

Преимущества метода ЯГР — экспрессность (3—5 мин) и проведение его без разрушения образцов. Недостатки — низкая чувствительность и плохая количественная дифференциация фаз близкого состава.

*Магнитные методы* основаны на использовании для определения содержания минерала некоторых из его магнитных параметров: удельной намагниченности насыщения, магнитной восприимчивости, магнитной проницаемости.

Так осуществляется определение содержания магнетита по удельной намагниченности насыщения. При напряженности поля ( $2,4 \div 4$ )  $\times 10^5$  А/м этот параметр определяется по силе притяжения образца к магниту при постоянной массе вещества и эталона.

Для измерения различной концентрации ферромагнетиков предусмотрена возможность уменьшения чувствительности прибора от 3 до 50 раз. Относительная погрешность определения устанавливается по градуировочному графику. Для магнетита она составляет от 5 до 10 % в зависимости от степени его раскристаллизации. Длительность измерения 3—5 мин. При анализе железистых продуктов этот метод получил широкое распространение.

Анализ, основанный на использовании магнитной проницаемости, применен для определения степени металлизации агломерата. Магнитные и немагнитные фазы можно также различать способом магнитной порошкографии. Сущность его заключается в том, что отшлифованный ферромагнетик покрывается пленкой электромагнитного порошка, который распределяется таким образом, что выявляет структуру ферромагнетика. Этим способом идентифицируют гексагональный и мо-

ноклинный пирротины. Предложены также способы диагностики минералов по измеряемой магнитной восприимчивости. В применяемой методике определения содержания магнетита в шлаках чувствительность способа — 0,1 % магнетита, относительная погрешность измерения — 5 % при навеске материала 200 г.

Магнитные методы помимо инструментальных могут иметь систематические погрешности, связанные с присутствием в анализируемом материале других магнитных фаз. Поэтому применение их возможно лишь при условии тщательного учета минерального состава проб и периодического контроля с помощью эталонов.

Совмещение магнитного разделения с действием ультразвука высокой частоты позволяет значительно повысить точность разделения компонентов и сократить время магнитного анализа.

Кроме вышеуказанных методов, следует упомянуть люминесцентный анализ, используемый для визуальной диагностики и количественного подсчета в шлифах люминесцирующих минералов: шеелита, урановых минералов, корунда, алмаза, битумов, циркона и некоторых других.

Изложенный в данной главе материал дает представление о большом разнообразии современных физических и химических методов исследования состава минерального сырья и продуктов его переработки.

При рациональном использовании рассмотренных методов можно получить исчерпывающие данные о самых сложных объектах. В то же время необходимо помнить, что каждый метод имеет оптимальную область применения, поэтому при детальном исследовании состава минерального сырья обычно сочетают не менее трех-четырёх методов.

## **II. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДОВОДКИ ИЛИ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ**

Выбор термохимического процесса доводки или переработки некондиционных, низкосортных и бедных продуктов обогащения или необогатимых руд зависит от вещественного состава исходного материала, содержания и минеральных форм извлекаемых компонентов, требования к качеству конечных продуктов и предполагаемого масштаба применения разрабатываемой технологии.

Из рассмотрения внедренных в промышленности термохимических процессов доводки или переработки некондиционного или бедного минерального сырья сложного вещественного состава следует, что в основном они представлены гидро- и в меньшей степени пирометаллургическими процессами.

Гидрометаллургия широко применяется в производстве алюми-

ния, вольфрама, кобальта, меди, молибдена, никеля, редких и рассеянных элементов. Большая часть технологических схем целиком состоит из гидрометаллургических операций, меньшая — сочетает гидрометаллургические операции с обогатительными или пирометаллургическими.

Несмотря на значительное разнообразие гидрометаллургических схем переработки минеральных продуктов, каждая из них складывается в основном из трех стадий, в основе которых могут лежать как родственные, так и принципиально отличные химические процессы. Эти стадии следующие: вскрытие исходного материала и перевод ценных составляющих в раствор; подготовка раствора к извлечению из него основного компонента; выделение основного компонента в чистом виде (товарный металл или чистые соли).

Наибольшие успехи в гидрометаллургической переработке бедных продуктов обогащения были достигнуты в результате разработки и широкого применения автоклавных, сорбционных, мембранных и экстракционных процессов, кучного и подземного бактериального выщелачивания.

Для сложного по составу минерального сырья схема гидрометаллургической переработки может включать следующие операции: дополнительное измельчение исходного материала, разложение извлекаемых минералов, растворение полезных компонентов, очистку полученных растворов от вредных примесей, разделение и осаждение извлекаемых соединений, отделение получаемых твердых продуктов от жидкой фазы, сушку, брикетирование конечных продуктов, регенерацию реагентов, использование или очистку отвалных растворов. На практике часто осуществляется совмещение некоторых операций, например дополнительное измельчение продуктов их разложение и выщелачивание (в шаровых мельницах или в горизонтальных автоклавах), разложение минеральных компонентов и выщелачивание образовавшихся соединений, использование отработанных растворов в качестве оборотных и др. [7—9, 23—27, 33, 37, 39, 47, 48].

#### 4. ПОДГОТОВКА ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА К ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ

При выщелачивании минерального сырья степень измельчения должна быть такой, чтобы основная масса включений извлекаемых минералов была хотя бы частично вскрыта для обеспечения доступа к ним растворителя. При уменьшении крупности частиц минералов их растворение ускоряется вследствие увеличения активной поверхности. Однако после достижения высокой степени измельчения может происходить сцепление частиц, в результате чего размеры их вновь возрастают и устанавливается состояние "равновесного измельчения", когда размеры частиц и удельная поверхность практически не изменяются.

Необходимую крупность измельчения перерабатываемого сырья устанавливают экспериментально. При различной крупности измельчения определяют степень извлечения полезных компонентов в раствор, расход ре-

агентов, необходимую продолжительность выщелачивания, скорость фильтрования или сгущения пульпы и т.д.

На основании полученных результатов технико-экономическим расчетом определяют оптимальную степень измельчения. В большинстве случаев при выщелачивании с перемешиванием пульпы оказывается достаточным измельчение до крупности 0,01–0,2 мм. Поэтому, например, обычно не требуется доизмельчения продуктов флотационного обогащения.

Перколяционному выщелачиванию в кучах или чанах подвергают крупнозернистый или даже кусковой материал, а подземному выщелачиванию — куски руды размерами до 200 мм.

В результате многочисленных исследований, проведенных в нашей стране и за рубежом в последние 15 лет, определилось новое направление в подготовке материала к растворению — механохимия. Оно заключается в изучении изменения химических и физических свойств веществ под влиянием механического воздействия — измельчения, удара, истирания и т.д. Установлено, что при такой обработке наблюдаются значительные изменения химических и физических свойств веществ. Происходят аморфизация веществ, повышение их химической активности, в результате чего ускоряются гетерогенные реакции, а иногда наблюдается протекание реакций между веществами, которые в обычных условиях не взаимодействуют друг с другом.

Механизм механохимической активации изучен еще недостаточно, однако, по имеющимся представлениям, причиной активации является возникновение на контактах трущихся частиц точек с высокими температурами. Это вызывает нарушение кристаллической структуры вещества, снижение ее устойчивости, что приводит к повышению химической активности, а иногда и к фазовым превращениям. С уменьшением размеров частиц возрастает удельный вес дефектов кристаллической решетки и увеличивается эффект механического активирования.

Механическое активирование не может быть использовано в технике без развития измельчительной аппаратуры. Обычные шаровые мельницы для этих целей оказались неэффективными, поэтому применяются специальные измельчительные аппараты — планетарные, струйные мельницы и дезинтеграторы.

Планетарная мельница является шаровой мельницей, в которой вместо силы тяжести действует центробежная сила, возникающая при вращении барабана вокруг главной оси. Шаровая загрузка в барабанах движется под действием центробежной силы, возникающей вследствие вращения барабана вокруг собственной оси, где эта сила становится равной силе, вызванной вращением барабанов. Таким образом, в планетарных мельницах сохраняются положительные качества обычных шаровых мельниц, а замена гравитационной силы на центробежную ускоряет процесс измельчения.

Конструкции планетарных мельниц постоянно совершенствуются. Однако в настоящее время еще не созданы надежные планетарные мельницы большой производительности.

Принцип работы струйных мельниц заключается во взаимодействии двух встречных потоков измельченного материала, в результате соударений частиц производится их доизмельчение. Энергоносителем может быть воздух или пар, иногда подогретые до 300—400 °С. Струйное измельчение применяется в промышленности преимущественно для получения тонких материалов.

В дезинтеграторах активирование — измельчение — производится под воздействием двух вращающихся в разные стороны роторов, на которых расположены ряды "пальцев". В зависимости от частоты вращения роторов, числа "пальцев" и зазора между роторами измельчаемый материал получает определенное число ударов. Роторы обычно футерованы износостойкими материалами и при необходимости могут легко заменяться.

Это оборудование обеспечивает как тонкое диспергирование измельчаемых веществ, так и их активирование в результате удара частиц. В промышленных условиях достигнута высокая производительность дезинтеграторов.

Несмотря на некоторые успехи в разработке механохимического активирования продуктов обогащения, этот процесс требует значительных энергозатрат и может быть применен для сравнительно маломасштабных производств с высокой стоимостью готовой продукции. По этой причине значительное число исследований посвящено механохимическому активированию вольфрамовых и вольфрамо-молибденовых концентратов и промпродуктов перед операцией вскрытия (автоклавное выщелачивание, кислотное разложение и др.).

В настоящее время в промышленности применяются процессы дезинтегрирования строительных материалов для повышения качества цемента, в химической — при производстве катализаторов и для интенсификации некоторых химических процессов. При этом снижаются температуры плавления и спекания, улучшаются адсорбционные свойства сорбентов, увеличиваются скорости диффузии и растворения, улучшаются физико-механические показатели изделий, повышается коррозионная стойкость материалов.

## **5. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Выщелачивание — основная операция гидрометаллургического процесса. Оно применяется для селективного растворения полезных компонентов и отделения их от основной массы породы и вредных примесей. Выщелачивание в значительной степени определяет полноту извлечения минеральных компонентов. Поэтому его изучению и установлению оптимального режима должно уделяться большое внимание при разработке гидрометаллургического процесса.

Непосредственно растворяется водой или растворами кислот, щелочей или солей при температуре около 20 °С лишь небольшое число минералов (некоторые сульфаты, карбонаты, простые оксиды, самород-

ные металлы). Иногда растворение их происходит со столь малой скоростью, что полученные результаты не представляют практического интереса. В некоторых случаях растворение минералов значительно ускоряют, повышая температуру растворителя в интенсивность перемешивания или аэрации.

Значительные затруднения возникают при растворении большинства сульфидов, оксидов, силикатов и ряда других минералов. С целью перевода их в растворимые соединения вводят предварительную (перед выщелачиванием) обработку исходного материала, например, окислительный (сульфиды), восстановительный (оксиды), хлорирующий обжиг (различные группы минералов), сплавление или спекание с содой (вольфрамит, шеелит), известью (оксиды алюминия, циркон), фторосиликатами (циркон, берилл). За рубежом также применяют бактериальное выщелачивание.

Качественные данные о растворимости некоторых минералов в кислотах

#### Соляная кислота

простые сульфиды железа, цинка, кадмия, висмута, свинца;  
оксиды марганца и отчасти железа, цинка и других металлов, гидроксиды марганца и алюминия;  
все карбонаты;  
силикаты главным образом бедных кремнием, особенно ортосиликаты и алюмосиликаты;  
многие бораты, фосфаты, арсенаты и ванадаты;  
вольфраматы и молибдаты кальция, меди, железа (III);  
некоторые основные сульфаты.

#### Азотная кислота:

медь и серебро. Основные сульфиды, арсениды и их аналоги;  
простые арсениды, антимониты, селениды и теллуриды;  
простые и сложные сульфиды меди, серебра, свинца, никеля, сурьмы, висмута, молибдена, вольфрама;  
карбонаты, фосфаты, арсенаты и ванадаты свинца;  
фториды щелочноземельных металлов;  
сложные оксиды магния, железа, цинка, титана, тантала, тория, урана (иногда частично разлагающиеся);  
теллуриды золота, медь, железо.

#### Азотная и соляная кислоты:

золото, платина, осмий, иридий, палладий, амальгамы, киноварь, никелин, спериллит, аурипигмент и др.

#### Фтористо-водородная кислота:

кварц и многие силикаты.

Сульфаты и некоторые хлориды необходимо отнести к наиболее растворимым природным соединениям. Так, все водорастворимые минералы цветных и черных металлов представлены сульфатами. Карбонаты, многие фосфаты, бораты, арсенаты, вольфраматы и молибдаты и некоторые силикаты составляют группу растворимых соединений. Наиболее активными растворителями этих минералов являются соляная и азотная кислоты. Серная кислота обычно легко разлагает их, но при наличии в составе пробы минералов кальция, бария, свинца на зернах образуются пленки труднорастворимых сульфатов, которые замедляют или могут полностью прекратить растворение минералов.

Оксиды и гидроксиды различаются по химическим свойствам. Например, большая часть оксидов и гидроксидов железа, марганца и алюминия растворяются в минеральных кислотах. Высшие оксиды марганца хорошо растворяют щавелевая и сернистая кислоты. Слабее на них действует серная кислота и еще меньше азотная. В то же время к группе оксидов относятся такие исключительно инертные минералы, как каситерит, хромит, корунд, кварц.

Сульфиды легко разлагаются азотной кислотой. Однако при этом почти всегда образуется элементарная сера, которая может затормаживать растворение сульфидов. Такое же действие оказывает образующийся осадок труднорастворимых сульфатов в случае присутствия в разлагаемых минералах бария, свинца и кальция. Соляная и серная кислоты хорошо растворяют сульфиды железа, цинка, кадмия, висмута.

Силикаты и разновидности кварца представляют наиболее многочисленную группу труднорастворимых минералов. Лишь фтористо-водородная кислота и ее соли, в особенности в сочетании с серной кислотой, разлагают их. Серная или соляная кислота разлагают лишь небольшую часть силикатов с образованием гелеобразного осадка кремниевой кислоты, который может затормаживать разложение минералов. Концентрированная щавелевая кислота при нагревании действует только на некоторые силикаты, например нефелин и тонкодисперсные, сильно гидратированные маложелезистые силикаты.

Водный раствор аммиака является хорошим растворителем некоторых гидросиликатов тех элементов, которые способны к образованию комплексных аммиачных соединений. Растворы едких щелочей и карбонатов щелочных металлов активно взаимодействуют при нагревании, в особенности до 150–300 °С, с теми силикатными минералами, металлы которых имеют амфотерные свойства (алюминий, свинец, цинк). Эти реагенты хорошо растворяют аморфные минералы из группы кварца. Иногда щелочные растворители переводят в раствор только часть элементов, осаждая другие в виде гидроксидов или карбонатов, которые можно легко перевести в раствор соответствующей обработкой их разбавленными растворами кислот.

Высокой инертностью обладают самородные благородные металлы (золото, платиноиды), а самородные висмут, медь, железо и серебро, наоборот, хорошо растворяются в кислотах.

Промышленный опыт свидетельствует о том, что результаты извлечения зависят от ряда факторов: вещественного состава выщелачиваемого продукта и типа взаимосвязи минералов, крупности их зерен, концентрации и температуры раствора, удельной поверхности твердых частиц и содержания их в пульпе, продолжительности и гидродинамических условий выщелачивания и т.д.

Ассортимент применяемых в промышленности растворителей широк: от концентрированных растворов кислот, щелочей, солей с применением окислителей или восстановителей до растворов, содержащих бактерии. Концентрация растворителей изменяется от 0,02 % KCN, например, при выщелачивании золота, до 30 % HCl или 94 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — для разложения

шеелитовых, ильменитовых, перовскитовых и ниобиевых концентратов.

При выборе растворителей в первую очередь изучаются селективность их действия, влияние на скорость растворения определенных минералов крупности их частиц, концентрации реагентов, температуры раствора и продолжительности выщелачивания. Стоимость растворителя и обеспеченность его получения в необходимом объеме (в особенности, в многотоннажном производстве) играют решающую роль, так как затраты на реагенты могут составлять основную статью расходов в гидрометаллургическом переделе продуктов обогащения руд наиболее дешевых металлов и определяют рентабельность применения химической технологии. Иногда замена растворителя другим, более удачным, позволяет резко повысить технико-экономические показатели процесса.

При выщелачивании некоторых металлов достигнуты очень высокие (до 98–99 %) извлечения металлов в раствор и незначительное растворение сопутствующих примесей (не более 3–5 %). Поэтому поиски более эффективных избирательных растворителей ведутся интенсивно и непрерывно во многих странах.

В связи с этим заслуживают внимания исследования, проведенные в СССР, по установлению метода выбора избирательных растворителей минералов.

Первые работы в этой области проведены В.В. Доливо-Добровольским. Он исходил из положения, что термодинамическая вероятность растворения минералов в данном растворителе зависит от определенных его термодинамических функций. В основу выбора критериев оценки избирательности им были положены изменения констант равновесия или свободной энергии реакции растворения веществ. Все расчеты и выводы делались в условиях определяющего влияния термодинамических факторов, т.е. ограничения реакций достижением равновесного состояния. В результате критического рассмотрения применения этих факторов (константы равновесия или свободной энергии) автором установлены области наиболее эффективного применения каждого из них.

Х.К. Оспановым, продолжившим исследования в этом направлении, установлена определенная закономерность в изменениях энергии Гиббса  $\Delta G_{298}^{\circ}$ , энтальпии  $\Delta H_{298}^{\circ}$ , энергии образования кристаллической решетки и химических свойств минералов. На основании полученных данных им сделано заключение, что в пределах однотипных реакций для прогнозирования последовательности растворения в выбранном реагенте минералов, относящихся к определенному классу, достаточно сопоставить  $\Delta G_{298}^{\circ}$  образования веществ. Указанные термодинамические характеристики могут служить в первом приближении для оценки реакционной способности минералов к взаимодействию с реагентами.

В теоретических исследованиях Н.А. Филипповой сделана попытка выбора избирательных растворителей минералов на основании предварительных расчетов с использованием значений произведений растворимости (ПР) минералов, констант равновесия и нестойкости, окислительно-восстановительного потенциала системы. В ряде случаев это направление

оказалось весьма полезным для решения рассматриваемой задачи выбора способа избирательного растворения минералов.

В промышленной практике осуществляют выщелачивание двумя методами: механическим и пневмомеханическим перемещением измельченного исходного материала с растворителем и перколяцией (просачивание) растворителя через крупнозернистый или кусковой материал, находящийся в чанах или в виде куч, отвалов или под землей.

Механическое и пневмомеханическое перемешивание пульпы получило широкое распространение в гидрометаллургии. Его применяют, однако, только для материала крупностью менее 0,2 мм. Продолжительность выщелачивания при перемещении не превышает нескольких часов при высоком извлечении металла в раствор. В промышленности применяют различные аппараты для выщелачивания, работающие как без давления, так и под давлением. Выщелачивание осуществляют периодически и непрерывно. В последнем случае пульпу направляют через каскад последовательно соединенных аппаратов, сочетая обычно непрерывное выщелачивание с непрерывно действующей системой обезвоживания отвальных осадков.

Устройства для перемешивания пульпы в реакторах могут быть механическими, пневматическими, комбинированными.

При механическом перемешивании пульпы применяют пропеллерные, импеллерные, турбинные, целные и другие мешалки. Наиболее распространенный реактор с пневматическим перемешиванием (пачук) изготовляют с центральным аэролифтом. Он представляет собой высокий железный или деревянный цилиндрический чан диаметром 3—4,5 м с коническим днищем, высотой от 9 до 15 м, а иногда и выше. Чан снабжен центральной открытой трубой, которая не доходит до дна и немного возвышается над уровнем пульпы. Снизу чана в трубу подают воздух под давлением 0,15—0,20 МПа (при пуске — 0,3 МПа). В пачуках можно выщелачивать плотные пульпы с отношением  $T : Ж = 1,2 : 1$ . Пачуки применяют в гидрометаллургии цинка, золота, алюминия, урана и др.

Реакторы с комбинированным перемешиванием работают с центральным аэролифтом и гребками, вращающимися с частотой 0,017—0,083 с<sup>-1</sup>, или с периферическим аэролифтом и центральной трубкой с импеллером. Кислотная обработка цинковых огарков в кипящем слое позволила значительно интенсифицировать процесс выщелачивания цинка и увеличить производительность операции выщелачивания.

Все большее значение в гидрометаллургии приобретают автоклавные процессы [1—3, 7]. Автоклавы представляют собой металлические сосуды (вертикальные или горизонтальные), большей частью стальные, в некоторых случаях освинцованные, гуммированные, иногда титановые, работающие под давлением от 1 до 5 МПа.

Нагрев пульпы в автоклаве может быть внешний (паровые рубашки, энергонагреватели) и внутренний (острый пар). Поступающий в пульпу острый пар обычно обеспечивает и ее интенсивное перемешивание (барботаж), что исключает необходимость механического пере-

мешивания. Окисление сульфидных минералов в процессе выщелачивания большей частью осуществляется в результате подачи в автоклав кислорода или воздуха, но применяют и такие реагенты-окислители, как перекись водорода, соединения марганца, хромпик, хлор и др. [12, 18, 20, 21].

В промышленности применяют автоклавы объемом от 5 до 130 м<sup>3</sup>. Они могут быть объединены в батареи, состоящие из 5—10 аппаратов. В алюминиевой, никелевой и вольфрамовой промышленности на ряде предприятий автоклавы работают по принципу непрерывного выщелачивания сырья.

Различные схемы автоклавного выщелачивания продуктов обогащения могут значительно отличаться между собой в аппаратном оформлении. Наиболее простые устройства применяются в автоклавных процессах, протекающих без участия газовой фазы. К этой группе процессов относятся способ получения глинозема К.И. Байера, автоклавно-содовое извлечение вольфрама, кислотное выщелачивание окисленных никелевых руд, извлечение марганца раскислением пирролюзита пиритом и др.

Технически наиболее полно и совершенно разработана аппаратура байеровского процесса, получившего широкое распространение в мировой алюминиевой промышленности. Большим достижением в гидрометаллургии алюминия является разработка способа непрерывного высокотемпературного выщелачивания (до 300 °С), осуществляемого в батареях последовательно соединенных автоклавов (СССР, Венгрия, ФРГ). Преимущества непрерывного выщелачивания следующие: отсутствие затрат времени на загрузку и разгрузку автоклавов, возможности непрерывного подогрева холодной пульпы в подогревателях и перехода к более широкой автоматизации процесса и др.

Установка непрерывного действия состоит из насоса, нагнетающего пульпу в автоклавную батарею, подогревателей, последовательно соединенных друг с другом автоклавов и самоиспарителя для отделения пара от выгружаемой пульпы.

Для подачи пульпы в автоклавную батарею низкотемпературного (менее 225 °С) выщелачивания применяются тихоходные поршневые насосы, развивающие давление 2,5—3,5 МПа. Сначала пульпа поступает в батарею подогревателей. Предварительно во избежание выделения алюмосиликатов натрия в подогревателях ее выдерживают в мешалке при температуре 95—100 °С.

Применение непрерывного выщелачивания боксита позволило осуществить автоматическое регулирование процесса, что повысило производительность установки, уменьшило расход реагентов.

Для непрерывного выщелачивания бокситов при высоком давлении (5—10 МПа) принято иное аппаратное оформление процесса. Автоклавы большого объема заменены толстостенными трубными автоклавами ("труба в трубе") с кратковременным пребыванием в них пульпы. Вместо пара высоких параметров используются высококипящие органические теплоносители. В этом случае при нагреве и охлаж-

дении пульпы целесообразно ставить трубчатые теплообменники, что приводит к предельно высокой рекуперации тепла. Более сложен вопрос о борьбе с зарастанием теплообменников алюмосиликатным отложением, но для алюминиевой промышленности он решен.

Более сложное автоклавное оборудование применяется для процессов с агрессивными средами, например, при разложении окисленных никелевых минералов серной кислотой при температуре 250 °С и давлении 4 МПа. Корпус автоклавов изготовлен из котельной стали и изнутри гомогенно освинцован (6 мм). Защитная футеровка состоит из кислотоупорного и углеродистого кирпича. Все внутренние детали автоклава, а также патрубки штуцеров изготавливают из технического титана. Отдельные детали присоединения автоклава к внешним коммуникациям выполнены из сплава дюримет 20.

Перемешивание пульпы в автоклаве острым паром позволяет избежать многих трудностей, связанных с работой механических мешалок. Избыток пара выводится из автоклава и рационально используется для подогрева холодной пульпы. Однако при перемешивании паром скорость циркуляции пульпы составляет всего лишь около 1200 м<sup>3</sup>/ч, что соответствует линейной скорости движения пульпы в реакционном пространстве автоклава около 0,062 м/с. Такая скорость достаточна для предотвращения осаждения частиц руды, но не может обеспечить удовлетворительного смешивания пульпы с кислотой.

Образующиеся вследствие этого центры повышенной концентрации основных солей обуславливают выделение плотных осадков их на стенках аппаратуры. Необходимость частого удаления этих осадков приводит к простоям оборудования.

В результате частичного растворения рудного концентрата, его перекристаллизации и разбавления пульпы конденсатом содержание твердой фазы уменьшается до 30–33 % и подвижность пульпы заметно возрастает. Эти свойства пульпы позволяют осуществить последующую регенерацию тепла в закрытых трубчатых теплообменниках. Более сложной задачей является проблема редуцирования давления.

Расход определяется счетчиками, установленными на пульповом и кислотном насосах. Они позволяют регулировать и поддерживать заданное отношение с абсолютной погрешностью +0,5 % при расходе кислоты около 20–23 % массы сухой руды.

К группе процессов, протекающих с участием газообразных реагентов, относятся процессы окислительного выщелачивания различных сульфидных и арсенидных материалов, восстановления металлов водородом и оксидом углерода и др. К этой автоклавной аппаратуре обычно предъявляются требования достижения высокой интенсивности аэрации пульпы. В большинстве случаев эти требования удовлетворяются выбором аппаратов с принудительной дисперсией газа механическими мешалками.

Промышленные автоклавы для процессов, протекающих с газовой фазой, имеют объемы 10–130 м<sup>3</sup> и работают под давлением до 5 МПа. Так как рабочие среды в большинстве случаев агрессивны, детали аппа

ратов выполняются из специальных высоколегированных сталей и сплавов, ковкого титана и других качественных материалов. В некоторых случаях внутренняя поверхность автоклавов футеруется керамическими изделиями.

Все металлические детали автоклава, соприкасающиеся с раствором, изготавливаются из технического титана ВТ-1. Это обеспечивает устойчивую работу автоклавов в сильно агрессивных средах, получаемых, например, при окислительном выщелачивании халькопирита и сфалерита, окислении растворов ферросульфата и феррохлорида кислородом, высокотемпературном кислотном растворении сульфидов и т.д.

Конструкции автоклавов для процессов, протекающих с участием хорошо растворяющихся газообразных реагентов, более просты. Так, сульфиды тяжелых металлов осаждаются сероводородом из нейтрального сульфатного раствора при 118 °С и общем давлении около 0,95 МПа. Растворимость сероводорода в воде велика и диффузионное сопротивление сорбции газа сравнительно незначительно, поэтому особых требований по повышению интенсивности аэрации в данном случае не предъявляют. В условиях непрерывного процесса продолжительность осаждения цветных металлов в виде сульфидов составляет 15—20 мин.

Основные проблемы при аппаратурном оформлении данного процесса — это борьба с коррозией аппаратов и обеспечение необходимых норм безопасности труда. Из известных конструкционных материалов достаточной коррозионной стойкостью в сероводородной среде обладают лишь титан и сплав Хастеллой-С. Для охлаждения пульп и растворов в ограниченном числе может быть использовано гуммированное оборудование.

Таким образом материалы, применяемые для изготовления автоклавов, должны обладать высокой механической прочностью и пластичностью, хорошей химической, эрозивной и термической стойкостью. В щелочных средах этим условием обычно удовлетворяют простые и низколегированные конструкционные стали. В аммиачно-карбонатных, аммиачно-арсенатных, аммиачно-сульфатных, азотнокислых и малоагрессивных сернокислых средах стойки высоколегированные хромникелевые стали типа 18—8 и 23—28; в аммиачно-хлоридных и сильноагрессивных кислых средах — титан и его сплавы.

Перколяция — самый дешевый метод выщелачивания; он заключается в просачивании раствора через материал, поэтому исключает затраты на измельчение материала и на перемешивание пульпы. Он широко применяется при подземном и кучном выщелачивании забалансовых руд и отвалов.

Перколяция применима лишь в том случае, когда раствор легко проходит через всю толщу выщелачиваемого материала. Исходный материал должен быть пористым, с микроскопическими каналами и трещинами, способствующими проникновению растворителя к рудным минералам. Наиболее высокое извлечение металлов в раствор достигается в том случае, когда в результате выщелачивания материал растрескивается и рассыпается.

Перколяционному выщелачиванию можно подвергать как крупные куски размером от десятков до сотен миллиметров (выщелачивание в кучах), так и более мелкие — до 3 мм (выщелачивание в чанах). При выщелачивании в чанах шламы должны быть предварительно удалены из исходного материала, так как они затрудняют просачивание раствора.

Скорость просачивания — основная характеристика материала, поступающего на перколяционное выщелачивание руд. При проведении выщелачивания в чанах она определяется понижением уровня раствора над выщелачиваемым материалом в течение определенного промежутка времени.

Удовлетворительной скоростью просачивания раствора при выщелачивании мелкого материала считается 3 см/ч и более. Выщелачивание может быть периодическим с дренированием раствора или же непрерывным, когда растворы различной концентрации в течение цикла выщелачивания проходят последовательно через серию чанов с исходным материалом.

Наиболее типичными примерами перколяционного выщелачивания крупнозернистого и кускового материала в чанах являются сернокислотное выщелачивание окисленных медных руд и цианирование золото-содержащих руд. Выщелачивание производится чаще всего в железобетонных резервуарах прямоугольной формы, футерованных внутри асфальтом или смолой (реже листами свинца). Вместимость их составляет 5000—10 000 т руды. При меньших объемах применяют также деревянные или железные чаны. Для фильтрации растворов используют ложные днища (деревянные решетки или доски с просверленными отверстиями). Иногда сверху дополнительно укладывают фильтрующий материал [16, 19, 23].

Перколяционное выщелачивание в сочетании с сорбционным или экстракционным извлечением соединений металлов приобрело большое промышленное значение в связи с переработкой отвалов, вскрышных пород и с развитием геотехнологии полезных ископаемых (подземное выщелачивание). За последние десятилетия достигнуты крупные успехи в разработке и внедрении подземного выщелачивания в урановой и медной промышленности, позволившие извлекать непосредственно из недр медь при ее содержании 0,4 %, а в некоторых случаях даже 0,1 %, а уран при содержании 0,01 % [5, 12, 13, 21].

Обычная схема подземного выщелачивания состоит из перколяционного (фильтрационного) выщелачивания, сорбции или экстракции соединений металлов из полученного продукционного раствора, переработки элюата или резкстракта на конечные продукты обычными гидрометаллургическими или электрохимическими методами.

В качестве растворителя рудных минералов большей частью применяют серную кислоту, как наиболее дешевый и наиболее доступный реагент. В зависимости от вещественного состава полезных ископаемых в качестве растворителей также могут быть эффективными другие, минеральные кислоты, щелочи, карбонаты щелочных металлов, а также различные окислители и некоторые виды бактерий [35].

**Основные преимущества подземного выщелачивания:**

значительное расширение сырьевой базы вследствие вовлечения в эксплуатацию бедных и забалансовых руд, а также руд, характеризующихся сложными условиями залегания;

снижение в 2—4 раза капитальных затрат на строительство горнорудных предприятий и численности работающих;

значительное улучшение условий труда;

уменьшение отрицательного воздействия предприятия на окружающую среду.

Избирательное растворение определенных минералов в недрах и транспортировка получаемых растворов к месту переработки их сопряжены с рядом трудностей. Поэтому подземное выщелачивание применимо лишь для руд определенной структуры и текстуры; для окисленных медных руд крупностью до 300 мм оно может длиться годами.

## **6. ОТДЕЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ОТ НЕРАСТВОРИМЫХ ОСТАТКОВ И ОЧИСТКА ИХ ОТ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ**

Обычно продукты обезвоживают сгущением или фильтрованием. Сгущение пульпы осуществляется в прудах, чанах, гребковых сгустителях, сгустителях-фильтрах. Наиболее часто используются одноярусные гребковые сгустители. Предел сгущения пульпы зависит от крупности и плотности обезвоживаемого продукта. Обычно в сгущенном продукте остается 50—60 % влаги.

Для фильтрования пульпы применяют аппараты, работающие под вакуумом (дисковые, барабанные, ленточные, нутч-фильтры) или под давлением (рамные, камерные, листовые, ленточные, фильтр-прессы) и центрифуги. После фильтрования содержание влаги в осадке колеблется от 10 до 40 % в зависимости от физических свойств получаемых осадков и выбранного аппарата.

Дисковые, ленточные, барабанные фильтры и центрифуги применяют для фильтрования больших объемов пульпы с высоким содержанием твердого. Фильтр-прессы используют преимущественно для фильтрования пульп со сравнительно небольшим содержанием труднофильтруемых компонентов, для полного осветления растворов перед осаждением конечных продуктов (контрольное фильтрование). Осадки фильтр-прессов, как правило, содержат меньше влаги, чем осадки вакуум-фильтров. Центрифуги наиболее эффективны при обезвоживании труднофильтруемых осадков и для получения конечных продуктов с минимальным содержанием влаги.

Осадки, получаемые при гидрометаллургической переработке сырья, большей частью представляют собой фильтрующийся материал. Так, например, суточная производительность вакуум-фильтров при фильтровании нерастворимых осадков от содового выщелачивания вольфрам-молибденовых продуктов составляет 1—5 т/м<sup>2</sup>. Отфильтрованные продукты со значительным содержанием водорастворимых соединений



Внешне ионный обмен имеет некоторое сходство с адсорбцией. Отличие состоит в том, что ионный обмен представляет собой стехиометрическое замещение: на каждый эквивалент поглощенных ионов ионит отдает в раствор эквивалент того же знака, тогда как адсорбция состоит лишь в избирательном поглощении растворенного вещества.

В технике уже давно (преимущественно для очистки воды) нашли применение минеральные иониты — различные алюмосиликаты группы цеолитов, монтмориллонит, — а также железоалюмосиликаты — глаукониты. Используются также синтетические неорганические иониты — пермутиты и силикагели. Емкость минеральных и неорганических ионитов сравнительно мала, кроме того, они разлагаются кислотами и щелочами, что ограничивает их применение.

Широкое внедрение ионитов в гидрометаллургии, химической технологии и других областях началось после создания ионообменных синтетических смол. Выпускаемые в настоящее время ионообменные смолы, обладающие высокой емкостью, химической стойкостью и механической прочностью, вытеснили другие ионообменные материалы.

Ионообменные смолы применяют в гидрометаллургии для решения ряда задач:

1. Для селективного извлечения металла из бедного раствора и получения более концентрированного раствора извлекаемого металла (например, извлечение урана, золота, меди из растворов выщелачивания руд и бедных продуктов).
2. Разделения близких по свойствам редкоземельных элементов: циркония и гафния, кобальта, никеля и др.
3. Очистки от примесей различных производственных растворов и обезвреживания сточных вод.
4. Извлечения металлов из промышленных сточных вод.
5. Получения высоко чистой и умягченной воды.

Воздушно-сухие иониты, выпускаемые промышленностью, состоят из твердых гранул или бусин размером от 0,5 до 3—4 мм. При погружении в воду иониты набухают, т.е. поглощают определенный объем воды. Набухание сопровождается растяжением пространственной сетки и смолы и увеличением ее объема (иногда в несколько раз). В случае жесткой структуры стремление к набуханию может привести к растрескиванию смолы. Проникновение воды в поры ионита обусловлено гидратацией ионов, находящихся в порах смолы. Набухание характеризуется коэффициентом набухания, равным отношению удельного объема набухшей смолы к удельному обмыву смолы в исходной форме. Кроме того, определяют "массовое набухание" — масса поглощенной воды на 1 г сухого ионита.

Полная обменная емкость (ПОЕ) или полная динамическая емкость (ПДЕ) характеризуют максимальное количество ионов, которое может быть поглощено смолой при ее насыщении. Это — постоянная для данной смолы величина, которая может быть определена либо в статических, либо в динамических условиях. При сорбции в динамических условиях раствор пропускают через слой смолы, находящейся в колонке. Обменная

Таблица 2

Некоторые свойства типичных ионитов отечественного производства [9]

Тип ионита	Марка	Активные группы	Насыпная плотность воздушно-сухой смолы, г/см <sup>3</sup>	ПОЕ, мг-экв/г, по 1 н. раствору		Набухаемость в воде, %	Температуростойкость, °С
				NaOH <sup>x1</sup> HCl	NaCl <sup>x1</sup> NaCl <sup>x2</sup>		
Катиониты: сульфофенолформальдегидный сульфиполистирольный карбоксилсодержащий	КУ-1	-SO <sub>3</sub> H	0,7-0,75	4,5-5,1	1,6-2,8	60-100	До 80
	КУ-5	-OH	0,55-0,6	3,0			
	КУ-2	-SO <sub>3</sub> H	0,7-0,75	4,9-5,1	2,8-4,7	20-150	120-140
	СБС		0,75	2,8-3,0			
КБ-2	-COOH	0,7	10-11	-	До 300	150-180	
КБ-4		0,5-0,6	8,5-9,5	0,8-1			
Аниониты: маламиноформальдегидный полиэтиленполиаминоэпихлоридразиновый стирол-дивинилбензолый	АН-1	=NH, ≡N	0,7-0,9 0,6-0,7	4,2 <sup>x3</sup> ~9,0	- 1,5-2	20-40 40-80	60-80 60-90
	ЭДЭ-10П	=NH≡N -N+(R <sub>3</sub> )					
	АВ-17	-N+(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,74	4,3	-	20-100	60-70
	АВ-18	≡N	0,7	4	-		

<sup>x1</sup> по Na<sup>+</sup> для катионитов; <sup>x2</sup> по Cl<sup>-</sup> — для анионитов; <sup>x3</sup> по 0,1 н. HCl.

емкость колеблется от 3 до 10 мг · экв/г смолы (сухой или набухшей). Обменную емкость выражают также в процентах (г/100 г смолы).

Статическая (равновесная) обменная емкость (СОЕ) — емкость смолы при достижении равновесия в статических условиях с раствором определенного объема и состава при определенном рН раствора. Значение СОЕ обычно меньше значения ПОЕ и служит основанием для выбора ионита. Динамическая (рабочая) обменная емкость (ДОЕ) — количество ионов, поглощенных смолой при фильтрации раствора через слой ее до проскока сорбируемого иона.

При десорбции или элюировании поглощенного на смоле иона в динамических условиях (в колонке) выходная кривая элюирования имеет вид кривой с максимумом. Элюаты имеют концентрацию металла в 100 и более раз выше, чем в исходных растворах. Так, например, при исходной концентрации молибдена 0,2-0,3 г/л получают элюаты с содержанием металла 80-100 г/л, т.е. концентрирование в 300-500 раз. Из растворов, содержащих 0,5-2 г/л урана, получают растворы с его содержанием 60-70 г/л.

Катионы и аниониты обычно первоначально "заряжают" (насыщают) противоионами определенного знака. Поэтому принято говорить

о катионах в  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$  и т.д. форме; об анионитах в  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$  форме.

Некоторые свойства типичных ионитов отечественного производства приведены в табл. 2.

Скорость ионного обмена определяется скоростью диффузии в зерне ионита (гелевая диффузия) либо скоростью диффузии через пленку жидкости, примыкающую к поверхности (пленочная диффузия). В некоторых случаях оба процесса и ионный обмен, и диффузия могут быть определяющими. Большей частью в концентрированных (выше  $\sim 0,1$  М) растворах скорость обмена определяется диффузией в зерне, при низких концентрациях — внешней диффузией.

Наибольшее распространение получила сорбция из осветленных растворов в колонках с неподвижным слоем ионита. Однако в урановом, золотодобывающем и молибденовом производстве успешно внедрена сорбция металла ионитами из жидкой фазы пульпы — бесфильтрационная сорбция. Возможность применения такого способа определяется значительной разницей в крупности ионита и выщелачиваемого материала (например, 0,5–1,5 мм и менее 0,1 мм соответственно), что позволяет отделить ионит пропусканием пульпы через сито соответствующего размера.

При осуществлении такого варианта ионообменного процесса значительно упрощается и удешевляется технологическая схема вследствие исключения предварительного фильтрования пульпы. Весьма эффективно совмещение ионообменной сорбции с выщелачиванием из руды полезных компонентов (ионообменное выщелачивание), позволяющее значительно повысить технико-экономические показатели гидрометаллургического процесса.

Для последующей десорбции металлов из ионитов (элюирование) применяют растворы различных реагентов — нитрата аммония или натрия, хлористого натрия, аммиака, едкого натра, углекислого натрия, минеральных кислот и др.

Во многих случаях сорбция металла характеризуется высокими технологическими показателями. Так, например, емкость ионита по урану составляет 30–50 кг/м<sup>3</sup> смолы в набухшем состоянии, извлечение металла из раствора достигает 98–99,8 %. На 1 м<sup>3</sup> загруженной смолы сорбируется 12–23 кг урана в сутки. Еще более высокая емкость получена по вольфраму и молибдену — до 160 кг на 1 м<sup>3</sup> анионита [5, 9, 41].

Продолжительность использования ионообменных сорбентов во многих случаях определяется постепенным снижением их емкости вследствие частичного "отравления" ионитов, образования инертных пленок, и разрушения обменных групп. Кроме того, неизбежны механические потери ионитов. Так, например, после двух лет работы опытной установки, на которой уран извлекался непосредственно из пульпы, общие потери ионита вследствие истирания составили 23 %, а емкость уменьшилась на 10 %. Скорость поглощения и элюирования осталась прежней.

В промышленности в качестве сорбента применяют также активи-

рованный уголь, главным образом для сорбции золота и серебра из цианистых растворов. Очистка растворов от мышьяка, сурьмы, коллоидной серы и некоторых других примесей основана на сорбции их гидроксидом железа [19, 23].

Все большее значение в гидрометаллургии приобретают экстракционные процессы, при которых водный раствор солей металлов вступает в контакт с ограниченно растворимой в воде органической жидкостью, извлекающей определенные металлы из исходного раствора. Последующей рекстракцией извлекают из органической фазы экстрагированный металл в водный раствор. Эффективность экстракционного процесса количественно характеризуется коэффициентом распределения извлекаемого металла, определенного по формуле

$$a = y/x,$$

где  $y$  — равновесная концентрация металла в органической фазе;  $x$  — то же, в водной фазе.

Производительность экстракционных установок значительно выше ионообменных. В ряде случаев при экстракции достигается высокая селекция металлов из растворов, позволяющая осуществить разделение весьма близких по химическим свойствам элементов. В качестве экстрагентов используют амины, кетоны, карбоновые кислоты, спирты, эфиры, фосфорсодержащие соединения. В качестве растворителей экстрагентов (разбавителей) применяют углеводороды и их хлорпроизводные.

Экстрагент должен обладать хорошей экстракционной способностью и селективностью по отношению к извлекаемому металлу, малой растворимостью в воде, водных растворах кислот и щелочей (высокая растворимость ведет к значительным потерям экстрагента).

Важное условие — легкость регенерации экстрагента с возвращением его в цикл экстракции и устойчивость в водных растворах (экстрагент не должен гидролизироваться, окисляться или восстанавливаться компонентами раствора).

Для лучшего разделения фаз после их перемешивания необходимо, чтобы экстрагент имел низкую вязкость и отличался от водной фазы по плотности. В целях безопасности экстрагент должен быть относительно мало летучим, трудновоспламеняемым и нетоксичным.

Разбавители применяют для уменьшения плотности, вязкости экстрагента и снижения его потерь. Естественно, что они должны отличаться низкой плотностью и вязкостью. Обязательными дополнительными условиями являются низкая стоимость разбавителя и безопасность работы в отношении воспламеняемости и токсических свойств.

Чаще всего в качестве разбавителя применяют керосин (лучше гидрированный). В случае экстракции аминами разбавителем обычно служит смесь керосина с дециловым или октиловым спиртом. Иногда в качестве разбавителей используют дибутиловый эфир триэтилглицоля, диизопрпиловый эфир, полиалкилбензолы и др.

В табл. 31 приведены свойства наиболее распространенных экстрагентов и разбавителей.

Физические свойства некоторых экстрагентов и разбавителей [9, 15]

Экстрагент или разбавитель	Формула	Молекулярная масса	Относительная плотность	Вязкость, $10^{-3}$ Па·с	Температура, °С		Растворимость* в воде, %
					кипения	воспламенения	
Трибутилфосфат (ТБФ)	$(C_4H_9O)_3PO$	266,33	0,973	3,41	289	145	0,6
Метилизобутилкетон	$CH_3COC_4H_9$	100,15	0,801	—	115	27,2	1,7–2,2
Метилфенилкетон (ацетофенон)	$CH_3COC_6H_5$	120,15	1,026	2	202,3	105	Очень малая
Циклогексанон	$CH_2(CH_2)_4CO$	98,15	0,947	2,45	155,6	33,9	Около 2,4
Триоктиламин (ТООА)	$(C_8H_{17})_3N$	353	0,805	—	340	145	1
Триалкилбензиламмонийхлорид (Табах)	$K_1 \diagdown$ $K_2-N-C_6H_4 \diagup$ $K_3$	—	0,86–0,89	25–29	—	40	0,005
Октиловый спирт	$C_8H_{17}OH$	130,24	0,827	10,64	194,5	—	0,06
Ксилол-мета	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,16	0,86	0,61	139,1	27	0,02
Керосин	—	—	0,78–0,82	—	210–250	65	—
Уайт-спирит	—	—	—	—	150–190	25,6	—

\*Растворимость в кислотах примерно на порядок ниже;  $K_1-K_3$  — прямоцепочечные углеводородные радикалы  $C_7-C_9$ .

Практически процесс экстракции может быть реализован при коэффициенте распределения металла не менее 0,3—0,5. Высокое извлечение или практически полное разделение металлов достигается при условии противоточного осуществления процесса, когда операция экстракции повторяется многократно. Резэкстракция металла производится после отделения органической фазы от водной обработкой органической фазы щелочным или кислым раствором, а иногда только водой. В резэкстракте можно получить концентрацию извлекаемых элементов во много раз выше, чем в исходном растворе.

Экстракцию широко применяют в урановой промышленности [3, 5, 9, 24, 41]. В настоящее время значительные успехи по экстракции достигнуты также в технологии извлечения и очистки многих редких и некоторых цветных металлов — никеля, меди, кобальта, тантала, ниобия, вольфрама, молибдена, рения, индия, германия, гафния и др. Ионный обмен и экстракция могут дополнять друг друга, а иногда они являются конкурирующими процессами.

В промышленности для экстракции применяют смесители, отстойники, колонны с насадкой, тарельчатые колонны с пульсацией, центробежные экстракторы и т.д.

*Осаждение металлов* из растворов производят электролизом, цементацией, восстановлением соединений до металлов водородом, разложением комплексных солей. Выбор наиболее рационального метода должен производиться в каждом отдельном случае с учетом ряда факторов, из которых первостепенное значение имеют состав поступающего на осаждение раствора и требования, предъявляемые к чистоте конечной продукции.

Например, в медной промышленности применяют электролиз для переработки богатых растворов, а цементацию меди — для осаждения меди при концентрации ее менее 15 г/л.

Электролиз используют как для извлечения металлов из очищенных растворов после выщелачивания (электроосаждение), так и для получения чистых металлов из черновых продуктов (электрорафинирование). Этот метод получил широкое применение в гидрометаллургии цинка, меди, кадмия и марганца.

При цементации осаждение одного металла из растворов его солей производят другим металлом более электроотрицательным по ряду напряжений. В промышленности, например, медь цементируют железной или чугунной стружкой, железным скрапом, губчатым железом, обеззольяненными консервными банками, золото-цинковой стружкой, алюминиевой пылью, кадмий-цинковой пылью, никель-кобальтовым порошком. Металлы цементируют в различных аппаратах периодического действия (конусах, барабанах, желобах, чанах, ваннах, аппаратах кипящего слоя).

Кроме того, никель, кобальт и медь осаждают из аммиачных растворов восстановлением их до металла водородом под давлением 3,5—5 МПа. Медь или никель из аммиачных растворов осаждают также разложением комплексных углеаммонийных солей. В результате дистил-

лации получают газообразный аммиак и углекислоту, которые улавливают и вновь используют в процессе.

Часто металлы осаждают в виде нерастворимых соединений: гидроксидов, сульфидов, ксантогенатов, карбонатов, вольфраматов, молибдатов и др. При оптимальном значении pH среды можно практически полностью отделить молибден от вольфрама, осадив его в виде сульфида. Весьма большое распространение для осаждения получил гидролиз, который позволяет избирательно выделять некоторые металлы в виде гидроксидов или основных солей.

При кристаллизации значительная часть определенного соединения извлекаемого металла осаждается из концентрированных растворов в результате упарки и охлаждения раствора или изменения pH среды. Таким образом выделяют из раствора сульфат натрия при переработке пиритных огарков хлорирующим обжигом и сульфат марганца — при серноокислотном выщелачивании марганцевых руд. В вольфрамовом и молибденовом производстве кристаллизацию применяют для получения чистых вольфрамата и молибденита аммония, содержание вредных примесей в которых не должно превышать тысячных долей процента.

В некоторых случаях, в особенности при получении соединений редких металлов, требуется чтобы суммарное содержание всех примесей не превышало 0,05–0,1 %. Для создания необходимой чистоты используется перечистка полученных соединений растворением или разложением их с повторным осаждением, причем часто завершающей стадией осаждения является электролиз, кристаллизация или восстановление до металла водородом.

## 8. РЕГЕНЕРАЦИЯ РЕАГЕНТОВ

Стоимость потребляемых реагентов в гидрометаллургическом процессе составляет не менее 10–20 % стоимости конечной продукции, а иногда достигает 30–40 %, поэтому снижение расхода реагентов путем их регенерации является одним из наиболее важных направлений в решении задачи уменьшения затрат на химический передел продуктов обогащения [31, 50].

Применяют следующие методы регенерации реагентов:

поглощение обработанным раствором газов, выделившихся во время выщелачивания и представляющих собой составные части исходного растворителя. Так регенерируют некоторые соли, например аммонийные, и кислоты — серную, азотную;

дистилляция летучих растворителей: летучих кислот — путем вытеснения их нелетучими химическими соединениями, низкокипящих органических жидкостей, которые могут быть получены из растворов в неизменном виде простым испарением (рекуперация);

осаждение из раствора после выщелачивания растворяющихся в нем веществ, например, регенерация из раствора едких щелочей путем осаждения известью силикатов и алюмосиликатов, регенерация ра-

бочих растворов сернистого натрия путем осаждения из конечных растворов серно- и сернистоокислых солей сернистым барием;

выделение неиспользованных при выщелачивании веществ экстракционными, ионообменными, электрохимическими и другими специальными методами. В частности, электродиализ соды, кислот, регенерация сульфата железа при бактериальном выщелачивании.

В настоящее время применяются в промышленности или подготовлены к внедрению дистилляции аммиака, карбоната аммония, оксидов азота и серного ангидрита; кристаллизация или электролиз соды; электродиализ серной кислоты или сульфатов; регенерация известью щелочей; повторное использование органических растворителей после рекстракции извлеченных элементов и др. Осуществление регенерации позволяет сократить расходы реагентов на 30—70 % [3, 41, 47].

Доказано, что во многих случаях дополнительные затраты на строительство и эксплуатацию регенерационных установок значительно ниже затрат на реагенты при отсутствии цикла регенерации. Капитальные затраты на сооружение регенерационных установок окупаются обычно в течение 2—5 лет. Регенерация соды из автоклавных щелоков при переработке низкосортных вольфрамовых концентратов может дать экономический эффект до 250 тыс. руб. в год в зависимости от остаточной концентрации соды и масштабов производства.

Важное значение регенерации заключается также в том, что она позволяет снизить абсолютную потребность в реагентах, в том числе дефицитных и труднотранспортируемых. Для отдаленных предприятий и многотоннажных производств этот фактор может быть определяющим, так как имеется много примеров, когда доставка реагентов обходится дороже их стоимости, а обеспечение предприятий большой массой реагентов является исключительно сложной проблемой даже при их рентабельности.

## 9. ДОИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ

Существенным источником повышения извлечения металлов является доизвлечение их из отработанных растворов. Концентрация извлекаемых элементов в них часто достигает 0,3—1 г/л. Один из наиболее распространенных способов использования отработанных растворов — возврат их в голову процесса, при этом остаточная концентрация реагентов учитывается при подготовке исходных растворов для выщелачивания. В значительной степени при этом решается весьма важная задача — сокращение сброса в водоемы образующихся промышленных сточных вод [31, 39].

Другим способом снижения потерь металла с промышленными сточными водами является осаждение его дешевым реагентом в виде низкосортного продукта, который затем направляется на переработку гидрометаллургическим методом. В вольфрамовом, молибденовом и урановом производстве, например, широко практикуется осаждение металлов известью в виде известкового продукта [8, 10].

Весьма эффективным для извлечения металлов из бедных растворов оказалось применение ионитов, так как оно позволяет получить высокое извлечение металлов (97–99 %) даже из очень бедных растворов, концентрация металлов в элюате при этом повышается в 50–100 раз по сравнению с исходным раствором. Так, из отработанных растворов гидрометаллургических цехов, содержащих от 0,5 до 1,5 г/л молибдена, металл улавливается на анионите АН-1; емкость анионита по молибдену составляет 20–23 %. Молибден элюируется с анионита раствором аммиака, нитрата аммония или натрия в слабокислой среде, при этом концентрация металла в элюате может быть повышена в 100 раз по отношению к исходной. Элюат присоединяют к основному технологическому раствору, или из него непосредственно осаждают молибдат кальция. Практически 1 т анионита достаточна для получения более 100 т молибдена в виде концентрированного раствора [41].

В том случае, когда растворы содержат молибден и рений, после поглощения молибдена анионитом из раствора извлекают рений активированным углем марки КАД, который имеет массовую емкость по рению 1–2 %. Рений элюируют горячим раствором соды. Раствор упаривают и осаждают из него перренат калия. Уголь регенерируют 3–4 раза, затем сжигают, так как он теряет свою активность. Из полученной золы дополнительно извлекают рений.

Для доизвлечения металлов из отработанных растворов перспективной является также ионная флотация. В этом случае подлежащие извлечению ионы (или предварительно осажденные соединения) взаимодействуют с поверхностно-активными веществами (собирателями), образуют труднорастворимые гидрофобные соединения, которые при флотации переходят в пенный продукт. Метод ионной флотации позволяет получить высокое извлечение полезных компонентов из разбавленных растворов (концентрация металлов 5–10 мг/л), поэтому он может быть использован для очистки сточных вод гидрометаллургических цехов и обогатительных фабрик. В СССР имеется промышленный опыт ионной флотации молибдена [3, 12].

Таким образом в современной гидрометаллургии ведутся широким фронтом работы по расширению области ее применения для переработки бедных концентратов и промпродуктов. В настоящее время разработан и в значительной степени внедрен комплекс химических процессов, позволяющий осуществить доводку и переработку продуктов обогащения разнообразного минерального состава с высокими технологическими показателями с получением конечной высококачественной товарной продукции.

### **III. ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДОВОДКИ ИЛИ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ**

Пирометаллургические процессы переработки руд или концентратов осуществляются при высоких температурах (обычно в пределах 1100–1500 °С) и сопровождаются расплавлением исходного материала. Они

могут применяться: для перевода обрабатываемого материала в гомогенную систему (чаще всего трехфазную), фазы которой могут различаться по содержанию извлекаемого компонента и легко отделяться друг от друга; для разделения фаз получаемой гетерогенной системы; для доводки материала до товарного продукта [26, 33].

Первые два назначения принадлежат к основным направлениям пирометаллургии, причем во многих случаях обе задачи решаются в одном процессе и аппарате. Процессы третьего назначения являются завершающими в получении металла требуемого качества (рафинирование металла, очистка от вредных примесей). Промежуточными, вспомогательными стадиями могут быть измельчение, окускование, брикетирование, спекание сырья или получаемого продукта и т.п.

Получение фаз, значительно отличающихся по содержанию ценных комплектов и легко отделяющихся друг от друга является основной целью пирометаллургического процесса: чем больше эти фазы различаются по своему составу и физическим свойствам, тем эффективнее процесс. Благодаря проведению нужных химических реакций ценные металлы концентрируются в одной из разделяемых фаз, а примеси в других фазах.

Жидкая и твердая фазы легко отделяются от газообразной простым отстаиванием вследствие резкого различия плотностей газа и конденсированной фазы. Серьезные затруднения могут возникнуть, если одна из фаз — твердая — тонко диспергирована в газовой фазе. В этом случае отстаивание идет очень медленно во избежание больших потерь металлов и прибегают к особым приемам — пылеулавливанию.

Жидкая и твердая системы могут разделяться отстаиванием и фильтрованием, причем использование фильтрования тем более затруднено, чем выше температура разделяемой системы. При высоких температурах фаз системы разделяются большей частью отстаиванием, при низких — успешно применяется фильтрование.

Получение металла высокой частоты из многокомпонентного сырья не может быть осуществлено одним процессом в одном аппарате. Для решения такой задачи применяется цепь пирометаллургических процессов, постепенно повышающих качество получаемого металла. Типовые разновидности пирометаллургических процессов — обжиг, плавка и дистилляция.

## 10. ЛИКВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

Ликвация — разделение жидких фаз, получаемых при расплавлении рудного сырья. При переходе расплава в гетерогенное состояние фазы постепенно разобщаются вследствие различия в плотностях, стремясь образовать самостоятельные слои. В пирометаллургических процессах ликвацию широко используют для разделения фаз. Она является наибо-

лее простым и практически единственным приемом разделения при высоких температурах систем, составленных двумя жидкими фазами.

В металлических или штейновых (при плавке сульфидов) слоях вследствие малой вязкости отделение от жидких включений шлака протекает быстро. Шлаковый слой, наоборот, освобождается от жидких включений металла или штейна гораздо медленнее, так как вязкость эмульгирующей среды намного выше. Поэтому эффективность ликвации (степень разделения фаз) в основном определяется полнотой освобождения шлакового слоя от включения металла или штейна, т.е. наиболее медленным процессом.

Если ликвационный объем плавильного прибора недостаточно велик, то шлак или всю массу расплава пропускают через дополнительный отстойник большого объема, где завершается разделение фаз. Так поступают, например, при некоторых шахтных плавках медного, никелевого и свинцового сырья.

В непрерывно действующих плавильных приборах шлак и металл или шлак и штейн непрерывно поступают на операцию, где разделяются на два жидких слоя. Верхний слой шлака с наименьшим содержанием включений металла или штейна непрерывно сливается через верхнее отверстие. Металл или штейн выпускают периодически через отверстие в нижней части ванны.

Черновой металл, получаемый непосредственно из рудного сырья, обычно загрязнен примесями, из-за которых он становится непригодным для изготовления большинства изделий. Такой металл следует очищать от примесей и рафинировать. Рафинирование осуществляется несколькими методами, основанными на использовании различных физических и химических изменений системы, при этом примеси концентрируются в одной из фаз получающейся гетерогенной системы.

Такое изменение системы достигается воздействием реагентов (кислород, хлор, сера и т.д.), электрического тока, изменениями температуры и давления.

Различают следующие способы рафинирования: с участием кислорода — окислительное; с помощью хлора — хлорное; с помощью электролиза — электролитическое и т.д. Загрязняющие примеси некоторых металлов могут быть удалены при использовании повторной ликвации.

Так, например, при выплавке свинца из полиметаллической руды или концентрата черновой свинец (веркблей) может содержать более 1 % меди. При ликвационном рафинировании веркблея содержание меди в нем может быть снижено до 0,06 %. Ликвация используется при рафинировании черного пиromеталлургического цинка, олова, сурьмы, получения силумина из силикоалюминия.

В некоторых случаях подлежащая рафинированию система не способна к ликвации, не может быть сделана ликвирующей добавлением определенных реагентов. Примером такого процесса, получившего промышленное применение, является тонкое рафинирование свинца от меди элементарной серой. В результате такого способа обезмеживания содержание меди в свинце может быть снижено до 0,001—0,002 %.

Кристаллизация в системах, образующих твердые растворы, протекает много сложнее, чем в системах с твердыми фазами постоянного состава. В перечисленных процессах специальная добавка вызывает появление ликвирующих твердых фаз переменного состава, выводящих примеси из жидкого расплава. Масса ликвирующей фазы и содержание в ней примеси определяются массой добавки.

Испарение и конденсация могут лежать в основе процесса получения и разделения металлов, различающихся по своей способности переходить в парообразное состояние. Так, пирометаллургия цинка, кадмия, ртути основана на использовании летучести сопутствующих им составляющих рудного сырья.

На процессах испарения и конденсации базируется получение элементарной серы при шахтной медно-серной плавке колчеданных руд. Эти же явления лежат в основе процессов рафинирования магния и некоторых других металлов перегонкой или возгонкой в вакууме.

В настоящее время осуществлены такие эффективные способы разделения летучих составляющих смеси как ректификация. Они являются основанием для промышленных процессов превращения нелетучих металлов в летучие соединения (карбонилы  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Co}(\text{CO})_8$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , хлориды  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ) с целью дальнейшего их разделения ректификацией. Многие процессы разделения наиболее трудноразделяемых веществ-изотопов также основаны на испарении и конденсации или диффузии в газовой фазе.

Интенсивное испарение жидкости начинается при температуре, когда упругость пара жидкости превышает внешнее атмосферное давление. Искусственно понижая давление, можно осуществить кипение жидкости при более низких температурах, что облегчает подбор подходящего материала для аппаратуры. Современная вакуумная техника имеет мощные ротационные насосы, способные создать вакуум, при котором остаточное давление не превышает 0,001 мм, и струйные диффузионные насосы, создающие вакуум до  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  мм.

Перегонку в вакууме применяют для получения цинка, кадмия, магния, кобальта и других металлов высокой чистоты. Обычно работают при давлении, немного превышающем упругость пара перегоняемого металла в точке его плавления. В этих условиях возможно использование аппаратуры простой конструкции [33].

## 11. ПОТЕРИ МЕТАЛЛОВ СО ШЛАКАМИ

При плавке концентратов или руд образуется верхний слой расплава, называемый шлаком. Он состоит в основном из оксидов. При рудной плавке объем его значительно превышает объем более тяжелой части расплава — металла или штейна. Шлак рудной плавки собирает в себе практически всю сопутствующую рудным минералам породу и содержание извлекаемого металла в нем должно быть минимальным.

Если в шлаках рафинированных плавков содержание ценных со-

тавляющих значительно, их вновь перерабатывают вместе с рудой или концентратом. Плавки, при которых не получаются шлаки, являются редкими исключениями, например, бесшлаковая плавка кварца на металлургический кремний.

Правильный выбор шлака определяет технические показатели пирометаллургического процесса. Во многих случаях для сравнения разных шлаков пользуются их условной характеристикой — степенью кислотности. Этот показатель представляет собой отношение массы кислорода кислотных оксидов к массе кислорода основных оксидов. Степень кислотности шлаков изменяется от 0,5 до 3. Поскольку обычно основная масса кислотных оксидов представлена  $\text{SiO}_2$ , шлаки со степенью кислотности, равной 1, называют моносиликатами, со степенью кислотности, равной 2 — бисиликатами. Шлаки со степенью кислотности, равной 1 и менее, считаются основными, а при степени кислотности 2 и более — кислыми.

Реальные промышленные шлаки — это многокомпонентные системы. Большинство из них составлено двумя, тремя, реже четырьмя главными компонентами, а остальные присутствуют в незначительных количествах, это позволяет их рассматривать как примеси, не изменяющие существенно свойства шлака. Так, рафинировочные шлаки являются двойными сплавами оксида рафинируемого металла и  $\text{SiO}_2$  или  $\text{CaO}$ . Шлаки конвертирования штейнов — это сплавы оксидов железа и кремния, шлаки медной и свинцовой шахтных плавки — сплавы  $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ , шлаки доменной плавки более чем на 95 % состоят из  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Потери металла в шлаке зависят от многих факторов: состава и его температуры, типа процессов плавления шахты и разделения жидких фаз. Существуют потери металлов в шлаке трех видов: с оксидами извлекаемых металлов, растворенных в шлаках (химические потери), с растворенными сульфидами металлов при плавке на штейн (физические потери) и с неотделившимися капельками металла или штейна (механические потери).

Окислительному рафинированию подвергают загрязненный черновой металл, полученный из рудного сырья. Степень загрязненности черного металла колеблется в широких пределах (от долей до 10 %). Так, содержание примесей в черновой меди обычно достигает 1–2 %, черновом железе (чугун) 5–8 %, черновом свинце — от долей до 10 % и более.

Окислительное рафинирование состоит в частичном окислении расплава свободным кислородом или твердым окислителем. Этим достигается перевод примесей в оксиды, которые затем выводятся в рафинировочный шлак или улетучиваются.

По завершении окислительного рафинирования расплавленный металл насыщен своим оксидом. Если рафинируемый металл способен растворять свой оксид в значительных количествах, то такой насыщенный кислородом металл непригоден для использования и должен быть освобожден от кислорода — раскислен.

Раскисление заключается в восстановлении растворенного оксида

особым реагентом — раскислителем, которым служит элемент с большим сродством к кислороду, растворяющийся в расплавленном рафинированном растворе.

На практике для раскисления стали применяют марганец и кремний в виде сплавов с железом (ферромарганец и ферросилиций) и алюминий в форме технического металла или силикоалюминия. Для никеля пользуются магнием, одновременно понижающим содержание серы в металле вследствие образования трудноплавкого  $MgS$ . Медь раскисляют углеродом — древесным углем, хотя и образующим газообразные продукты, но не растворимым в расплавленной меди. При необходимости более полно раскислить медь применяют марганец в виде сплава с медью — купромарганец.

Металлы, не растворяющие в заметных долях оксиды (свинец, цинк, олово), конечно, не нуждаются в раскислении после окислительного рафинирования.

При ливкационной плавке основные потери металлов получают со шлаками, поэтому переход на плавку бедных концентратов вызывает резкое увеличение потерь металлов. Вследствие этого необходимо вводить дополнительную переработку шлаков. В некоторых случаях обогащение шлаков оказывается эффективным [12].

В последнее время в АН СССР уделяется большое внимание теоретической и практической разработке ливкационных процессов переработки бедных продуктов, содержащих редкие и редкоземельные элементы: в лабораторных условиях получены высокие технологические показатели [6, 26, 32].

## 12. ПЕРЕРАБОТКА КОЛЛЕКТИВНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ПРОМПРОДУКТОВ

Пирометаллургические процессы даже при переработке стандартных концентратов (содержание металла до 50–60 %), имеют значительное число переделов, так как содержание вредных примесей в концентратах достигает 5–10 %. Переработка на обогатительных фабриках труднообогатимых руд больших объемов привела к тому, что на заводы стали поступать коллективные концентраты и промпродукты с содержанием основного металла не выше 12 % и суммой сопутствующих металлов до 20 %. Все это привело к необходимости разработки и внедрения принципиально новых пирометаллургических процессов, более эффективных для переработки бедного полиметаллического минерального сырья [34].

*Империл Сметлинг Процесс* [21, 27, 33]. Шахтная плавка в печи, разработанная в Великобритании, была первым промышленным способом извлечения цинка и свинца в одном агрегате из комплексного сырья — свинцово-цинковых концентратов или смеси свинцового и цинкового концентратов.

В технологической схеме процесса предусматриваются предвари-

тельный обжиг концентрата, агломерация (с введением 45–50 % кокса) и плавка агломерата при 1250 °С в шахтной печи с герметическим колошником или с дутьем воздуха, нагретого до 600–700 °С. Конечными продуктами плавки являются: черновой свинец пары цинка, шлак и свинцово-цинковый сплав, получаемый при орошении возгонов цинка свинцом в конденсаторе. При ликвации сплав разделяется на цинк и свинец, возвращаемый в конденсатор на орошение.

Преимущества процесса — возможность переработки комплексного сырья в одном агрегате, малое число переделов, высокие производительность печи и рентабельность. Этому процессу присуща большая гибкость, что дает возможность использовать для плавки концентраты с изменением отношения содержания свинца к цинку в агломерате, поступающем на плавку, от 0,33 до 0,83. Процесс позволяет быстро извлекать из концентрата металлы, так как шихта опускается в шахтной печи от колошника до фурм за 3–4 ч.

К недостаткам процесса следует отнести: получение цинка низкого качества, большую часть которого следует подвергать рафинированию, жесткие требования к содержанию меди (не более 2 %) в исходном сырье, большие капиталовложения, сложность контрольного оборудования (вплоть до применения вычислительной техники), необходимость высокого технического уровня обслуживающего персонала. Большое содержание меди в свинцово-цинковом концентрате приводит к значительным ее потерям со шлаками и затрудняет обезмеживание черного свинца. Содержание меди в агломерате допускается не более 1,9 %. Процесс экономичен при невысокой стоимости кокса.

*Электротермические процессы* [33] перспективны для отдельной переработки промпродуктов и коллективных концентратов. Они могут быть переработаны по одной из схем: плавкой на чугун, плавкой на штейн и ошлакованием всего железа.

Для большинства коллективных концентратов наиболее целесообразна плавка на штейн, при этом 80–97 % меди переходит в штейн, свыше 75 % цинка в металл, около 20 % в пыль и дроссы; до 50 % свинца накапливается на подине электропечи, остальная часть переходит в возгоны. Потери со шлаком составляют (%): Cu 1,5–2; Pb 0,4–1; Zn 1,2–3.

Одновременное использование газа позволяет интенсифицировать процесс и снизить расход электроэнергии. Разработанные процессы проверены в полупромышленных и опытно-промышленных масштабах. Электротермия предпочтительна для обработки высокоцинковистых и маломедистых материалов. Внедрение этой технологии в свинцово-цинковой отрасли сдерживается отсутствием достаточно проверенных конструкций крупных электротермических печей закрытого типа.

*Кивцатная плавка* [21, 33, 34]. В настоящее время наиболее перспективным пирометаллургическим процессом переработки коллективных концентратов является кивцатная плавка, разработанная в нашей стране и предназначенная для переработки медно-цинковых, свинцово-цинковых концентратов и промпродуктов.

Сущность процесса заключается в том, что перерабатываемое сырье непрерывно поступает в плавильную циклонную камеру. Плавка производится при подаче технического кислорода; расплав нижней части камеры отделяется от газов и поступает в электротермическую часть кивцетного агрегата.

При доработке штейно-шлакового расплава в электрической печи предусматривается параллельное протекание двух процессов: обезжелезивание шлака и обесцинкование штейно-шлакового расплава с получением богатого (около 50 % меди) штейна и металлического цинка.

Результаты длительной промышленной эксплуатации кивцетной установки в СССР свидетельствуют, что этим способом можно успешно перерабатывать сульфидные медно-цинковые и цинко-свинцовые концентраты и промпродукты переменного сложного химического состава. Испытания показали, что в этом процессе обеспечивается получение высоких технологических показателей, высокое использование удельной теплоты сгорания шихты, а компактность аппаратуры и короткий производственный цикл сводят к минимуму тепловые потери на единицу вырабатываемой продукции. Применение технического кислорода позволяет в десятки раз сократить объем технологических газов, что снижает расходы на строительство и эксплуатацию газоочистных сооружений.

*Плавка в жидкой ванне (ПЖВ) [21, 34].* В настоящее время уделяется большое внимание освоению этого высокопроизводительного процесса плавки медных концентратов (Норильский ГМК, Рязанский опытно-экспериментальный завод Гинцветмета). Это наиболее перспективный высокопроизводительный автогенный процесс с большими, но пока еще не до конца раскрытыми потенциальными возможностями. Со временем он может быть успешно применен для переработки сырья любого состава как по содержанию серы, так и цветных металлов, в том числе и для переработки медно-цинковых и свинцово-цинковых концентратов.

При плавке в жидкой ванне коллективных концентратов цинк, другие летучие компоненты извлекаются в возгоны. Для этого используется печь, имеющая несколько зон или установка из нескольких последовательно установленных печей. В первой зоне печи осуществляется автогенная плавка концентрата с получением богатого штейна; в последующих — восстановительно-возгоночный процесс с целью обеднения шлака и перевода цинка, кадмия, индия и других элементов в возгон (возможна и конденсация их в жидкий металл).

Благородные металлы при этом в значительной степени будут привлекаться в богатый штейн. Вынос пыли при плавке в жидкой ванне составляет менее 1 %. Это способствует улучшению качества получаемых возгонов и позволяет упростить и сделать экономически выгодной технологию их переработки с целью извлечения из них ценных спутников.

*Кислородно-факельная плавка [21, 34].* Сущность кислородно-факельной плавки состоит в окислении сульфидов сухой мелкодисперсной шихты, которая распыляется струей технического кислорода в пламенном пространстве печи с образованием факела. Окисление

до необходимой степени расплавленные частицы сульфидов выпадают из факела в виде капель расплава и разделяются на штейн и шлак. Благодаря развитой поверхности шихты и применения кислорода окисление сульфидов в факеле протекает интенсивно, что обеспечивает высокую степень (78–85 %) десульфуризации в плавильной печи с получением богатых по содержанию металлов штейна и газов по  $SO_2$ .

Основными достоинствами кислородно-факельной плавки являются: высокие производительность печи по проплавке шихты и извлечение серы, что позволяет полностью использовать образующийся сернистый газ для производства серной кислоты. Процесс идет автогенно, т.е. без дополнительного расхода тепла и представляется возможность его полной автоматизации. В то же время ряд узлов аппаратурного оформления процесса требует коренного усовершенствования.

У кислородно-факельной плавки есть и свои недостатки. При ее осуществлении потребуются тщательная подготовка шихты по влажности и крупности, что связано с дополнительными капитальными затратами. Осуществление самого пирометаллургического процесса связано также со значительными дополнительными капитальными и эксплуатационными затратами. Промышленные испытания кислородно-факельной плавки проведены на Алмалыкском комбинате.

Приведенные примеры автогенных процессов свидетельствуют о том, что они являются прогрессивными не только из-за возможности сокращения вредных выбросов в атмосферу с газами, снижению трудовых и энергетических затрат, но и повышению комплектности использования сырья и производительности пирометаллургического передела коллективных концентратов. Следует отметить, что этому направлению в пирометаллургии полиметаллических продуктов уделяется большое внимание в зарубежном — процессы компании "Болиден" (Швеция), "Оутокумпо" (Финляндия), "Сент Джозеф Лед Ко", "Бетхел" (США), "Каминко" (Канада). Разница в предложенных процессах заключается лишь в аппаратурном оформлении и в осуществлении приемов обесвицеивания шлаков, получаемых при обжиге — плавке [21].

В зарубежной практике имеется большой промышленный опыт пирометаллургической переработки пиритных концентратов, содержащих цветные и благородные металлы.

Из рассмотрения современного состояния по применению пирометаллургических процессов для бедных продуктов обогащения видно, что в пирометаллургии значительно меньший опыт в этой области, чем в гидрометаллургии. Объясняется это тем, что в отличие от избирательного растворения рудных минералов в гидрометаллургических процессах при пирометаллургической переработке производится плавка при высокой температуре всей пробы. Потери металлов со шлаком получаются тем выше, чем беднее исходный материал. Это создает большие трудности в выборе экономически рентабельных пирометаллургических процессов, поэтому основное внимание уделяется совершенствованию переработки коллективных концентратов.

## IV. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТРУДНООБОГАТИМЫХ РУД

### 13. МАГНЕТИЗИРУЮЩИЙ ОБЖИГ

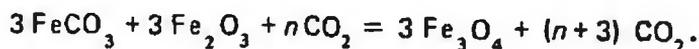
*Магнетизирующий обжиг бедных окисленных железных руд* [18, 41]. Восстановительный обжиг труднообогатимых гематито-мартитовых, гидроксидных и сидеритовых руд проводят для перевода немагнитных и слабомагнитных соединений железа в искусственный магнетит  $Fe_3O_4$  или ферромагнитный оксид железа  $\gamma-Fe_2O_3$  (маггемит). После измельчения обожженной руды из нее получают железный концентрат магнитной сепарации в полях невысокой (40–120 кА/м) напряженности.

При магнетизирующем обжиге железных руд при температуре ниже  $572^\circ C$  восстановление, согласно диаграммам равновесия  $Fe - C - O$  и  $Fe - H - O$ , должно протекать без образования немагнитного вюститита. Однако при таких низких температурах в практических условиях восстановление идет очень медленно. Наиболее действенным фактором интенсификации процесса является повышение температуры обжига, предел которой — начало размягчения и спекания — для большинства руд составляет около  $1030^\circ C$ .

Оксид железа восстанавливают газообразными (оксид углерода, водород, метан), жидкими (мазут) и твердыми (бурый и каменный уголь, коксовая мелочь и др.) восстановителями. Последние могут вводиться в смеси с обжигаемой рудой. В самой руде также могут содержаться восстановители — в виде сидерита, пирита, органических соединений.

Сидерит  $FeCO_3$  начинает разлагаться при температуре около  $400^\circ C$ . Образующийся оксид углерода восстанавливает присутствующий в руде оксид железа до магнетита, т.е.  $Fe_2O_3$  восстанавливается с помощью  $FeCO_3$ .

При восстановлении пиритом оксида железа может протекать следующая суммарная реакция:



Содержание органических соединений в рудах обычно колеблется от сотых долей до 1%. В процессе восстановления участвуют как углерод, так и водород органических соединений.

Наиболее эффективный твердый восстановитель — бурый уголь. При использовании твердых восстановителей выделяющийся газ взаимодействует с оксидами железа непосредственно в слое руды в печи, поэтому достигается более высокая скорость восстановления, чем при газообразных восстановителях, а также упрощается регулирование процесса обжига. Нет необходимости в высоких концентрациях газов-восстановителей (сумма  $CO$  и  $H_2$  до 10–15%). Так, при обжиге с твер-

дым восстановителем вместо газообразного, в трубчатой вращающейся печи длиной 30 м и диаметром 3,2 м повышается ее производительность на 30–50 %.

Для оценки качества магнетирующего обжига принята степень восстановления оксида железа до магнетита. Контроль качества восстановительного обжига осуществляется по данным магнитного разделения проб обожженной руды. Этот метод контроля является единственным применимым при обжиге с получением магнитной фазы в виде  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Магнетизация железных руд обжигом проводится на горно-обогатительных комбинатах: Криворожском (ЦГОК), Лисаковском (ЛГОК); Кремиковском (НРБ); на обогатительной фабрике в Уайялле (Австралия).

На ЦГОКе обогащаются обжигмагнитным способом окисленные кварциты, содержащие 33–36 % железа. Обжиг осуществляется в трубчатых вращающихся печах размером 3,6 x 50 м, производительностью 1100–1200 т/сут. Печи оборудованы периферийными горелками и фурмами для ввода природного газа в слой нагретого материала. В качестве топлива используется природный газ. Вместе с бурым углем (4–6 % массы руды) природный газ участвует также и в восстановлении руды. Находясь в печи в течение 2,5–3 ч, руда крупностью в основном 25–0 мм нагревается до температуры 750–800 °С, при этом основная масса оксидов железа восстанавливается до магнетита. Обожженная руда при температуре 700–750 °С поступает в охладительный барабан, где охлаждается водой, после чего ленточными конвейерами подается на обогащение.

Продукты горения в печи движутся навстречу руде и, выходя из топочного пространства с температурой 700–800 °С, поступают в систему пылеулавливания и охлаждения водой.

Баланс твердых продуктов обжига (% массы сухой исходной руды): обожженная руда 84; уловленная пыль из отходящих газов и из пара охладительных барабанов 12,5; потери при обжиге 3; пыль в атмосферу 0,5. Баланс расхода тепла (%): с дымовыми газами 36; с обожженной рудой 48,6; на эндотермические реакции 0,6; потери через кладку и кожух 13; прочие потери 1,8.

Обожженная руда имеет степень восстановления 75–90 % и содержание железа 36–38 %, в том числе (%): магнетита 22–27; гематита 5–7; силикатов железа 1–3; вюстита 0,7–1,5. Получаемый концентрат содержит около 64,5 % железа при извлечении его 77–78 % из обожженной руды и 65–70 % из исходной.

Более высокая себестоимость концентрата обжигмагнитного обогащения (11–11,5 руб/т) обусловлена низкой степенью восстановления обожженной руды (что приводит к большим потерям железа при обогащении), высоким расходом бурого угля и природного газа (на 1 т концентрата соответственно 145 кг и 101 м<sup>3</sup>), большими потерями руды с пылью обжиговых печей.

Трубчатые вращающиеся печи как агрегаты обжига имеют ряд не-

достатков, поэтому разрабатываются конструкции более совершенных печей. На опытно-промышленной установке ЛГОКа осуществляется обжиг гидроксидных руд крупностью до 40 мм в печи ступенчато-взвешенного слоя (СВС) производительностью 750 тыс. т/год руды.

Печь представляет собой прямоугольную камеру, футерованную огнеупорным кирпичом, с каскадом гребней треугольного сечения в поперечнике, между которыми расположены воздушные фурмы и газовые горелки, обеспечивающие транспорт и термохимическую обработку руды во взвешенном состоянии. Нагретая до 800–850 °С и частич. но восстановленная руда в смеси с твердым восстановителем поступает в камеру до восстановления, где завершается перевод оксидов железа в магнетит. Печь работает по принципу противотока.

Важным достоинством тепловой обработки руды в печи СВС является ее высокая скорость: за 1–2 мин пребывания в печи руда успевает высушиться, дегидратироваться и нагреться до температуры начала восстановления. При этом температура отходящих газов относительно невелика (200–350 °С). Для подобной тепловой обработки руды в трубчатой вращающейся печи требуется 2–3 ч.

На основании опыта обжига лисаковской руды в печи ступенчато-взвешенного слоя разработана конструкция промышленного агрегата печи (производительность 2 млн. т/год руды). Крупность поступающей руды принята менее 10 мм. Запроектирована система пылеулавливания и возврата крупной уловленной пыли в печь.

Для магнетизирующего обжига используются также печи кипящего слоя, получившие широкое распространение для окислительного обжига сульфидных концентратов. Одно из необходимых условий обжига в кипящем слое — строго регламентированная крупность обжигаемой руды, которая не должна превышать 3–5 мм. Получение руды такой крупности является сложной технической задачей.

Обжиг в кипящем слое сопровождается весьма высоким выносом руды, достигающим 25 % и более. Необходимость улавливания этой части руды и ее возврат в процесс серьезно осложняют конструкцию агрегата. Для снижения температуры отходящих газов сооружаются сложные по конструкции многозонные печи.

В Австралии введена в эксплуатацию фабрика для обжигмагнитного обогащения гематитовой руды района Мидлбек Рейндж в Уайялле. Для магнетизирующего обжига окисленной руды установлены два трехзонных вертикальных реактора кипящего слоя фирмы "Дорр-Оливер" (США) с наружным диаметром 9,15 м, высотой 33,55 м и производительностью 3400 т/сут каждый.

Реактор состоит из трех зон: предварительного нагрева сверху, зоны обжига в середине и восстановления внизу. Загружаемая в реактор сверху мелкая гематитовая руда нагревается в верхней зоне до 250–300 °С горячими газами, поднимающимися кверху из зоны обжига. Продукт зоны предварительного нагрева направляется в зону обжига, а газы проходят очистку в двух циклонах и скруббере. Уловленная пыль поступает в зону восстановления.

В зоне обжига сжигают отработанный газ из зоны восстановления и мазут для подвода части тепла, необходимого для ведения процесса. Продукт из этой зоны автоматически поступает в зону восстановления по внешней трубе. Тепло для восстановления руды выделяется в результате сжигания мазута непосредственно в кипящем слое, где часть топлива сгорает, смешиваясь с воздухом, подаваемым для создания кипящего слоя материала, а остаток крекируется и создает восстановительную атмосферу для превращения  $Fe_2O_3$  в  $Fe_3O_4$ .

Температура в зоне восстановления достигает  $750^\circ C$ , т.е. вполне достаточна, чтобы обеспечить процесс. Восстановленная руда из этой зоны выгружается с помощью автоматически регулируемого клапана, который поддерживает заданную высоту кипящего слоя в зоне восстановления. Вместе с восстановленной мелочью и пылью, поступающей из аппарата газоочистки, руда охлаждается водой, чтобы предупредить повторное окисление магнетита в гематит. Реакторы работают в полуавтоматическом режиме.

*Магнетизирующий обжиг железистых бокситов [18].* Переработка бокситов этой разновидности байеровским процессом из-за значительного содержания в них сидеритов нерентабельна. Установлено, что в технологии переработки таких бокситов целесообразно применение предварительного магнетизирующего обжига. Обжиг обеспечивает разложение сидерита и перевод большей части образовавшегося оксида железа в магнитную форму, удаление органических веществ и влаги.

После термохимической обработки бокситов, содержащих (%):  $Al_2O_3$  38,9–41,6;  $SiO_2$  9,8–10,1;  $Fe_2O_3$  19–22,6;  $CO_2$  2,2; п.п.п. 23,6–24,5, было достигнуто извлечение алюминия при выщелачивании 90–95 %. Режим обжига: температура обжигаемого боксита  $650^\circ C$  при содержании в шихте 3 % бурого угля; содержание в печных газах кислорода 2–3 % и оксида углерода 5–6 %.

При обжиге оксиды железа переходя в форму  $\gamma-Fe_2O_3$ . После выщелачивания полученный "красный шлам" подвергается магнитной сепарации при напряженности поля 80–100 кА/м, в результате которой получают шламы, пригодные для дальнейшего использования в ветви спекания. Полученный магнитный продукт после соответствующих перекисток пригоден для использования в черной металлургии.

#### 14. СЕГРЕГАЦИОННО-ХЛОРИРУЮЩИЙ ОБЖИГ

*Сегрегационный процесс [11, 12].* Флотационное обогащение окисленных и карбонатных медных руд, окисленных и сульфидных никелевых руд представляет большие трудности, поэтому извлечение металлов из них обычно не превышает 50–75 %. По этим причинам многие крупные месторождения этих руд, содержащих меди или никеля более 1 %, до сих пор не включены в эксплуатацию.

Весьма перспективным для подготовки этих руд к обогащению оказался сегрегационный процесс. Сущность его заключается в обжиге

исходного материала при 600–1000 °С в присутствии хлоридов и твердого восстановителя. При этом тонкодисперсные включения медных и никелевых минералов восстанавливаются до металла и укрупняются, что позволяет эффективно применить для извлечения образовавшихся частиц металлов или их сплавов флотацию или магнитное обогащение.

Первоначально сегрегационный процесс был разработан для переработки окисленных медных руд М. Рейем и М. Бриттау. Для медных руд он получил название процесса Торко (Treatment of Refractory Copper of Ores). Данный процесс имеет преимущество перед гидрометаллургическими для руд, содержащих значительную долю карбонатов кальция, магния и марганца, а также для слюдястых медных руд.

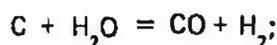
По М. Рейю, сегрегационный обжиг окисленных медных минералов следует разделить на три стадии – образование газообразного хлорирующего агента, хлорирование меди в руде и восстановление летучих хлоридов меди до металла с осаждением его на поверхности восстановителя.

В процессе могут быть использованы хлориды натрия, кальция и магния. Последние, по сравнению с хлоридом натрия, способствуют более быстрой миграции меди к восстановителю. Расход хлорида обычно составляет 0,1–1 % массы руды. Установлено, что сегрегация меди наблюдается уже при 600 °С, но интенсивность ее значительно повышается при более высокой температуре – возможна продолжительность обжига не более 30 мин.

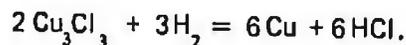
В присутствии восстановителя сегрегация меди идет в замкнутом цикле: образующийся хлорид меди восстанавливается до металлической меди на поверхности частиц восстановителя. В результате этой реакции образуется хлороводород, который переводит новую порцию окисленной меди в хлорид. Серебро, висмут, сурьма, никель ведут себя аналогично меди. Золото, находящееся в руде, не подвергается сегрегации, но извлекается при флотации меди.

На поверхности частиц твердого углистого восстановителя (кокс, уголь) при сегрегации протекают следующие реакции:

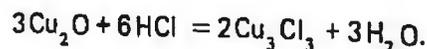
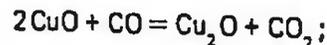
пиролиз воды с образованием газообразных восстановителей



восстановление хлоридов меди водородом



Оксид углерода при определенной концентрации может ускорять реакцию хлорирования в результате перевода меди в оксиде в низшую валентность, что способствует более высокой реакционной способности оксида меди:



Присутствие твердых частиц углерода в сегрегируемом материале необходимо, так как они являются центрами кристаллизации металла и способствуют росту его зерен. Оптимальная крупность частиц твердого восстановителя находится в пределах 0,3–0,8 мм. Более мелкий восстановитель повышает восстановительный потенциал, но при этом возрастают потери меди при флотации. Более крупный восстановитель имеет поверхность, недостаточную для создания оптимального числа центров кристаллизации металлов. Расход кокса обычно не превышает 1–1,5 % массы руды.

Исследование кинетики различных стадий процесса показало, что скорость восстановления хлоридов меди водородом на частицах углеродистого восстановителя во много раз выше скорости хлорирования меди. Благодаря этому весьма эффективно осуществляется регенерация хлороводорода и обеспечивается его оптимальная концентрация при хлорировании. Следует учесть, что избыточная концентрация хлоринатора ухудшает результаты процесса, так как хлориды меди растворяются в расплаве хлорида в шихте, образуя смесь с низкой упругостью паров хлорида меди.

При сегрегации на частицах угля или кокса образуются глобулы, пластинки, чешуйки металлической меди крупностью до 80–100 мкм. Они легко извлекаются (не менее 90 %) при флотации в концентрат, содержащий 50–70 % меди. Сегрегационный процесс переработки труднообогатимых окисленных медных руд детально изучался на опытно-промышленных установках в различных странах.

Этот способ извлечения из руды меди и серебра был запатентован компанией "Минералс сепарейшн" еще в 1923 г. В промышленности он был осуществлен на заводах этой компании в Зимбабве (бывшая Южная Родезия) и Заире, но оба завода были закрыты в 1951 г. в связи с резким падением цен на медь. В 70-х годах этот процесс вновь привлек к себе внимание.

В табл. 4 приведены основные технологические показатели, полученные при промышленной реализации сегрегационного процесса.

Оказалось необходимым затратить много лет на разработку и опробование процесса в опытно-промышленном и промышленном масштабах. Основным направлением в этих работах, как видно из табл. 4, было нахождение оптимального варианта аппаратурного оформления сегрегационного процесса.

В первых патентах было предложено осуществлять процесс в две стадии: руду предварительно нагревать во вращающейся печи в окислительной атмосфере, затем нагретую руду, кокс и хлорид натрия подавать во вращающийся реактор для сегрегации. Позже был разработан одностадийный процесс — руды предварительно смешивают с реагентами и нагревают в восстановительной атмосфере. Оба варианта процесса имеют свои достоинства и недостатки.

В настоящее время наилучшие показатели достигнуты при сегрегационной переработке богатых медных руд с применением печи кипящего слоя на предприятии Рокана (Замбия). Производительность сег-

## Основные технологические показатели работы сегрегационных установок

Показатель	Предприятие, страна					
	Лейк Шор, США	Рокана, Замбия	Аласка, Зимбабве	Акджоут, Мавритания	Берингуэла, Перу	Катанга, Перу
Производительность установки, т/сут	750	500	50	4000	24	150
Содержание меди, %:						
в руде	2	3-7	—	—	1,5	5
в концентрате	45-50	40-60	65	60	40-60 (6-15кг/т серебра)	51 (28г/т золота, 522 г/т серебра)
Извлечение металла в концентрат, %	85-87	94-96	89	70	80-85 (80)	88 (74 и 84)
Тип печи	Вращающаяся барабанная	КС, шахтный реактор	Семи-подовая	КС, шахтный реактор	Шахтная с каналами	Циклон, вращающийся реактор

сегрегационной установки 500 т/сут. Руды с содержанием меди 3-7 % без предварительного подсушивания измельчают в мельницах "Аэрофол", затем сушат и обжигают при температуре 700 °С в печах кипящего слоя с добавлением пылевидного угля и хлорида натрия. Общий расход угля составляет около 0,07 т/т руды или 2 т/т извлеченной меди.

Уголь вводится в печь через четыре фурмы, расположенные ниже загрузки руды. К печи кипящего слоя примыкает сегрегационный шахтный реактор, в который подаются пылевидный уголь и хлорид натрия. Диаметр печи 7 м, высота 3,5 м. Высота реактора — 10 м. Восстановительный обжиг и сегрегация руды заканчиваются в верхней части реактора. Продолжительность процесса сегрегации — 10 мин.

Огарок опускается вниз камеры, уплотняется и разгружается через рукавные клапаны. Охлажденный огарок репульпируется и поступает на флотацию. Газы, образующиеся в результате обжига, проходят очистку в циклонах, мокрым скруббере и выбрасываются в атмосферу. Температура газа — 360 °С. В будущем предполагается, что тепло отходящих газов будет использоваться для подсушки поступающей руды. Газы содержат хлороводород, поэтому циклоны футерованы магнезитом, а мокрым скруббер — гуммирован. Условная пыль возвращается в реактор.

Технико-экономические показатели сегрегационной обработки: производительность печи 27 т/ч; расход воздуха в печи 6000 м<sup>3</sup>/мин, рас-

ход топлива 11 % массы шихты; расход электроэнергии 25–27 кВт · ч; содержание кислорода в отходящих газах — 2 %; вынос пыли из печи — около 50 %.

Обожженный и охлажденный материал поступает на основную и контрольную флотацию (всего 12 камер). Флотация осуществляется при температуре 60 °С. После перемешивания в двух флотационных камерах пульпу сгущают и фильтруют. Состав полученного концентрата (%): Cu 50–60; Co 4; пустая порода 36–40. Извлечение меди при флотации достигает 94–96 %, содержание меди в хвостах — 0,4 %.

Сегрегационная установка работает непрерывно и экономически себя оправдывает. Экономика процесса в значительной степени определяется расходом и стоимостью угля, а также содержанием меди в перерабатываемой руде. В условиях этого государства замена дорогостоящего угля нефтью или природным газом позволит значительно повысить экономическую эффективность процесса и перерабатывать руду с содержанием меди 0,8–3 %.

При сегрегационной обработке руд наблюдается сильная запыленность отходящих газов.

Эта схема была принята для строительства завода в Мавритании производительностью 4000 т/сут. При переработке руд месторождения Акджуот получили 60 %-ный медный концентрат. Обжиг вели с добавкой 2 % угля, и 0,5 % хлорида натрия (по массе) на четырех агрегатах (типа завода Рокана) производительностью 900 т/сут каждый.

Во время эксплуатации выявились неблагоприятные свойства акджоутской руды. Она оказалась хрупкой, склонной к значительному пылеобразованию. Разгрузка бункеров была неустойчивой, руда часто вытекала из них подобно воде. Пришлось заменить тарельчатые питатели на другие. Разгрузочный патрубок циклонов часто забивался, что приводило к большим потерям материала. Оказалась недостаточной высота шахтного реактора, что не позволило довести реакцию восстановления и осаждения меди на угле до конца. Выходное отверстие реактора часто забивалось посторонними материалами. Система дозировки реагентов работала плохо. Вследствие этих и других причин, главным образом эксплуатационного характера, извлечение меди в концентрат большей частью не превышало 70 %.

После частичной переработки запасов окисленных медных руд производительность завода была уменьшена до начала вскрытия следующих участков месторождения.

Новый вариант аппаратного оформления сегрегационного процесса для переработки не поддающихся обогащению флотацией медных руд месторождения Катанга (Перу) разработан японской фирмой "Митцуи майнинг энд смелтинг компани".

Медные минералы в руде представлены в основном хризокolloй и малахитом, порода — карбонатами и силикатами. В руде содержится 5,8 % меди, 1,9 г/т золота и 44 г/т серебра. Для переработки этой руды принят двухстадиальный процесс. Реактор для нагрева руды состоит из серии последовательно расположенных по вертикали циклонов. В

нижний циклон подают от нагревателя воздух температурой 1100 °С. Температура отходящих газов — менее 200 °С.

Руда, поступающая в циклоны через питатель сверху, находится в них во взвешенном состоянии в струе горячего воздуха и пересыпается сверху вниз. Из нижнего циклона руда температурой 800 °С поступает во вращающийся реактор, в который также подают хлорид натрия и кокс. Обжиг ведут в течение 20 мин. Огарок из реактора разгружают в воду и после охлаждения подают на флотацию.

Полученные технологические показатели — содержание в руде: Cu 5,3 %; Au 1,9 г/т; Ag 44 г/т; содержание в концентрате: Cu 51 %, Au 28 г/т; Ag 522 г/т; извлечение в концентрат (%): Cu 87,9; Au 73,5; Ag 83,9; расход реагентов (кг/т): кокса 50; хлорида натрия 5; топлива 47.

Достоинством процесса фирмы "Митцуи майнинг энд смелтинг компани" являются высокая эффективность использования тепла в циклонном нагревателе, простота управления нагревом и возможность использования местного топлива. В роторном реакторе легко поддерживается требуемый состав реакционных газов, обеспечиваются хорошее перемешивание руды с восстановителем и успешное восстановление меди до металла. Весьма важно, что в этом процессе исключено вредное влияние известняка, так как практически не происходит его разложения.

На основании результатов длительной работы сегрегационной установки разработан проект завода производительностью 2,5 тыс.т/сут руды.

Опытные сегрегационные установки производительностью 10 т/сут построены в Йоханнесбурге (ЮАР) и Милане (Италия).

В СССР процессы сегрегации испытывались для окисленных медных руд Кальмакырского и Джекказганского месторождений в укрупненно-лабораторном масштабе.

В большом объеме проведены исследования по сегрегационному обжигу бедных окисленных никелевых руд. Промышленное использование этих руд многих месторождений до сего времени весьма затруднено из-за тесной ассоциации металла с силикатными минералами вмещающей породы (вплоть до изоморфного замещения). Так как обогащение этих руд современными методами невозможно, то извлечение из них ценных компонентов осуществляется непосредственно пирометаллургическими методами, которые являются рентабельными для руд, содержащих более 1 % никеля.

Все предложенные комбинированные процессы обогащения с предварительной сульфидизацией оказались дорогостоящими из-за применения высокотемпературной предварительной обработки руды и большого расхода восстановителя и сульфидизатора.

В связи с этим в Механобре исследовалась переработка этих руд сегрегационным процессом. В настоящее время с окисленными никелевыми рудами проводятся исследования и опытно-промышленные испытания в Гинцветмете [11, 28]. В частности, исследованы две пробы си-

ликатной никелевой руды, представленные двумя разновидностями железистой и магнезиальной. Они состояли в основном из серпентинитов, обожженных гидроксидами железа в различной степени. Содержание соответственно (%): Ni 0,84 и 0,88; Co 0,16 и 0,05; Fe 28,31 и 15,02.

В пробах 90 % никеля связано с гидроксидами железа, нонtronитами, хлоритами и гидрохлоритами и по 5 % — с магнетитом и сульфатами. Кобальт связан с марганцевыми минералами. В руде отсутствовали индивидуализированные никелевые и кобальтовые минералы, что исключало возможность ее обогащения.

Было установлено, что обжиг окисленных никелевых руд необходимо проводить при более высокой температуре, чем обжиг окисленных медных руд. Наиболее высокое (90–93 %) извлечение никеля в 6 %-ный концентрат было получено при 1273 °С и добавках к исходной руде по 3 % хлорида натрия и кокса. Потери никеля с хвостами флотации огарка изменялись в пределах 2–10 %.

При магнитной сепарации огарка был выделен магнитный концентрат следующего состава (%): Ni 4; Co 0,3; Fe 60 при извлечении в концентрат никеля и кобальта по 90 % и железа — около 50 %.

Исследованиями состава обожженного продукта было показано, что полнота выделения металлической фазы определяется степенью перекристаллизации силикатной части материала. При этом ослабляются связи металла с силикатами и создаются благоприятные условия для хлорирования никеля и восстановления его коксом при небольшом расходе.

Введение в шихту триоксида алюминия или глины улучшало технологические показатели сегрегационного процесса. Кокс возможно заменить дешевым и более доступным бурым углем при сохранении достигнутого извлечения металла в концентрат.

Разработанный сегрегационный процесс переработки бедных окисленных никелевых руд отличается от ранее предложенных резко сниженным расходом твердого восстановителя и возможностью применения для обжига дешевого топлива, в том числе природного газа.

В Японии опубликован ряд работ по извлечению никеля из латеритовых и окисленных руд. Так, латеритовую руду, содержащую 0,44–1,13 % никеля нагревают в течение 1 ч с хлоридом кальция (5 %) и углем (2–3 %). Огарок перемешивают в течение 30 мин в растворе сульфата меди при 60 °С, затем добавляют сульфид натрия, доводят соляной кислотой рН пульпы до 6 и флотируют металлический обожженный продукт. Получают черновой концентрат с содержанием никеля 4–8 % при извлечении 78–90 %. Показано, что из чернового концентрата, после его перечистки, можно получить продукт с содержанием никеля, около 20 %.

Некоторые зарубежные исследователи применяли магнитную сепарацию для доводки флотационных никелевых концентратов с целью достижения содержания никеля более 30 % и содержания углерода около 10 %. Такой концентрат можно эффективно спекать в окислительной атмосфере с получением оксида никеля.

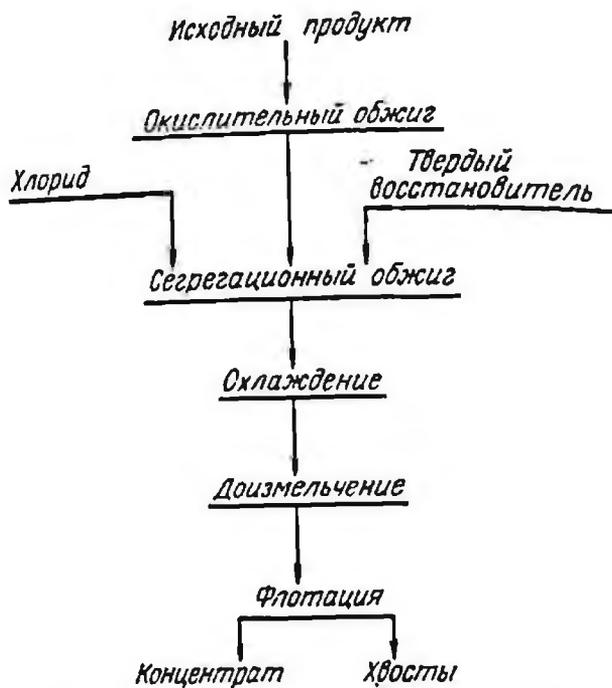


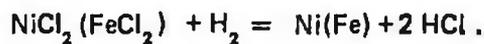
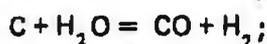
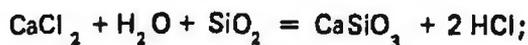
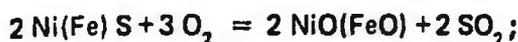
Рис. 1. Принципиальная схема сегрегационно-хлорирующего процесса переработки труднообогатимых продуктов

Метод сегрегации был испытан в Югославии на латеритовых рудах с содержанием никеля 0,7–1,26 %. В лабораторных условиях получены концентраты с содержанием никеля 14–20 %, при извлечении 82–92 %.

В Механобре под руководством П.М. Перлова, Н.В. Зашихина, И.И. Ванеева, П.А. Тациенко, А.И. Ескина, К.М. Асончика проведены в широком масштабе исследования и полупромышленные испытания по применению сегрегационного процесса для подготовки к обогащению различных труднообогатимых сульфидных медно-никелевых продуктов [11, 28]. Объясняется это тем, что при обогащении сульфидных медно-никелевых руд попутно с кондиционными концентратами выделяется ряд низкосортных продуктов обогащения, в которых аккумулируется значительное количество цветных металлов. К числу этих продуктов относятся бедные никель-пирротинные продукты, получаемые при обогащении вкрапленных, медистых и сплошных сульфидных руд. Масса этих продуктов в перспективе увеличивается, поэтому проблема нахождения наиболее рациональной схемы их переработки весьма актуальна.

В Механобре для переработки указанных продуктов разработан окислительно-сегрегационно-обогатительный процесс. Принципиальная схема представлена на рис. 1. Исходный продукт подвергают окислительному обжигу с целью перевода сложных сульфидов никеля, меди и железа в оксиды соответствующих металлов.

В общей оценке процесс характеризуется следующими реакциями (применительно к пентландиту):



Приведенные уравнения подтверждают, что при сегрегации сульфидных медно-никелевых продуктов, как и окисленных медных руд, происходит регенерация хлорида, что позволяет осуществлять реакцию хлорирования никеля при сравнительно небольших расходах хлоридов.

Применение различных хлоридов показало, что хлориды кальция и магния обеспечивают примерно одинаковые показатели обогащения. При сегрегации с хлоридами натрия и калия извлечение никеля при флотации оказалось меньше на 10–15 % по сравнению с сегрегацией с хлоридами кальция и магния. Предполагается, что причина снижения извлечения никеля заключается в более низком парциальном давлении хлорида в печи при использовании хлоридов натрия и калия.

Логарифмы констант равновесия  $K = (\text{HCl})^2 / (\text{H}_2\text{O})$  реакций разложения хлоридов парами воды при температуре 950 °С

	lg K
$2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O} + 2 \text{HCl}$	-13,9
$2 \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{O} + 2 \text{HCl}$	-16
$\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaO} + 2 \text{HCl}$	-3,46
$\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgO} + 2 \text{HCl}$	+2,23

Как видно из приведенных данных, значения констант равновесия реакций разложения хлоридов калия и натрия значительно ниже, чем соответствующие значения для хлоридов кальция и магния.

Исследования окислительно-сегрегационно-обогащительного процесса велись в Механобре на четырех пробах низкосортных продуктов обогащения Норильского горно-металлургического комбината. Результаты химического анализа этих проб приведены в табл. 5.

Перечищенный пирротиновый концентрат был получен при обогащении пробы сплошной сульфидной руды. Концентрат содержал около 85 % пирротина, в котором находилось 8–10 % тонкодисперсного пентландита.

Бедный никелевый концентрат был получен в процессе пирротиновой флотации сплошных сульфидных руд и также характеризовался высокой степенью дисперсности рудных минералов. Содержание класса крупности менее 0,01 мм составляло более 90 %. Рудные минералы были

Состав (%) исследованных проб

Продукты	Ni	Cu	S	Fe
Концентрат:				
перечищенный пирротиновый	2,37	0,2	30,5	55
бедный никелевый магнетитовый, выделенный из хвостов обогащения руды	1,4	0,25	6,96	37,29
	0,96	0,67	17,25	51,21
Хвосты коллективной флотации медистой руды	0,52	2,14	6,75	24,7

представлены пирротинном, пентландитом, халькопиритом и магнетитом, составившими 50 % пробы. Остальная половина была представлена породой. Рудные и нерудные минералы находились в тесном сростании друг с другом.

Хвосты коллективной флотации медистых руд содержали преимущественно валлериит  $Cu_3FeS_7$ . Этот минерал находится в руде в виде тонкоочешуйчатых скоплений и в тесном взаимопрорастании с рудными и нерудными минералами, плохо обогащается и остается в основном в хвостах флотации.

Проба магнетитового концентрата получена в результате магнитной сепарации хвостов обогащения сплошной сульфидной руды. Все указанные продукты исследовались в лабораторном масштабе, а с магнетитовым концентратом были проведены испытания на непрерывной установке Механобра.

Окислительный обжиг проб производили при 850–900 °С до остаточного содержания серы менее 1 %. Лишь при обработке богатых хвостов обогащения медистых руд оказалось необходимым поднять температуру обжига до 1050 °С. При этом содержание серы в огарке все-таки снижалось только до 1,2–1,8 %. Полученные огарки смешивали с хлоридом и коксом или каменным углем и обжигали вторично при 950 °С.

После охлаждения огарков их доизмельчали до крупности 85 % класса –0,074 мм. Результаты, полученные при флотации огарков указанных продуктов, приведены в табл. 6.

Изучением состава полученных концентратов установлено, что никель содержится в них в форме металлической фазы, состоящей из зерен железосодержащего магнитного сплава размером от 1 до 130 мкм. Иногда сплав находится в сростании с нерудными минералами. Кроме того, концентраты содержат немного зерен халькозина, который встречается преимущественно в сростках со сплавом. В концентратах присутствует непрореагировавший кокс, из нерудных минералов — минерал,

Результаты (%) окислительно-сегрегационной переработки различных бедных медно-никелевых продуктов обогащения

Продукты	Содержания во флотационном концентрате			Извлечение во флотационный концентрат		
	Ni	Cu	Fe	Ni	Cu	Fe
Концентрат:						
перечищенный пирротиновый бедный никелевый магнетитовый *	18,7	—	—	89	—	—
	19	3,7	35,7	82,5	73,8	6,1
	4,15	—	—	78,5	—	—
Хвосты коллективной флотации медистой руды	6,1	18,4	—	78	82	—

\*Результаты получены на непрерывной укрупненной установке. При содержании в медно-никелевом продукте благородных металлов, извлечение их во флотационный концентрат составляет тот же порядок, что и для никеля.

близкий по показателям преломления к пироксену. Встречаются зерна серпентина и кварца.

При переработке магнетитового концентрата на укрупненной установке извлечение никеля в черновой концентрат при флотации полученного огарка составляло 78–80 %. Степень обогащения равнялась трем. Исследованиями вещественного состава металлической фазы флотационного концентрата, проведенными на микроанализаторе М-46 "Камека" установлено, что большая часть зерен представляла сплав, содержащий (%): Ni 47–57; Fe 33–47; Cu 3–8; Co 0,6–1,4.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что разработанный в Механобре окислительно-сегрегационно-обогащительный процесс — универсальный для переработки разнообразных по составу бедных продуктов обогащения сульфидных медно-никелевых руд.

В Белградском горном институте (СФРЮ) исследовано методом сегрегации извлечение сурьмы из окисленных руд. Руду, крупностью —1,6 мм смешивали с 5 % хлорида натрия и 2 % угля и в течение 1 ч обжигали при температуре 950 °С, а затем медленно охлаждали до комнатной температуры. Огарок измельчали в шаровой мельнице до крупности 70 % класса —0,074 мм и флотировали. Полученный черновой концентрат перечищали без добавления реагентов. При содержании в обожженной руде 2,03 % сурьмы получен концентрат с содержанием сурьмы 20,78 % при извлечении 90,2 %, что выше показателей, достигнутых при гравитационном обогащении этой же пробы. Хвосты содер-

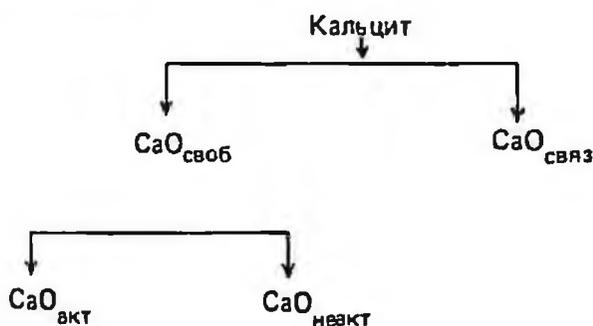
жали 0,14 % сурьмы. Предварительные расчеты показали, что метод сепарации дороже гравитационного, но он обеспечивает более высокое извлечение металла.

## 15. РАЗЛОЖЕНИЕ КАРБОНАТОВ

В некоторых рудах содержание карбоната кальция, магния и железа значительно. Большая часть их обычно представлена кальцитом. Эти минералы обладают флотоактивностью, близкой к активности шеелита, повеллита, пирохлора, флюорита, апатита, поэтому полное отделение рудных минералов от карбонатов представляет сложную проблему. Весьма эффективным способом отделения является предварительный обжиг руды при 900–1000 °С. При более высоких температурах образующийся оксид кальция взаимодействует с другими компонентами руды и вызывает оплавление зерен.

Можно осуществить практически полное разложение карбонатов с образованием оксидов. Затем обработкой водой гидроксиды кальция, магния и железа могут быть селективно выведены в виде шламов. Обжиг, разлагая карбонаты, обычно затрагивает лишь в незначительной степени рудные минералы.

Схематически превращения кальцита при обжиге можно представить следующим образом:



где  $\text{CaO}_{\text{связ}} \rightarrow \text{CaCO}_3, \text{CaSO}_4, 2 \text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_6, 2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Неактивная CaO — часть свободного оксида кальция, которая не реагирует с водой. После измельчения огарка значительная ее часть может быть превращена в активный оксид кальция.

В работе А.С. Черняка [50] данный способ подготовки руды к обогащению был детально изучен на примере карбонатитовых руд, ценными минералами которых являются пирохлор (ниобиево-танталовый минерал) сложного состава и апатит. Обогащение этих руд обычными методами не дало приемлемых технологических показателей ввиду тонкой вкрапленности части извлекаемых минералов и тесной ассоциации их с карбонатами. Содержание кальцита в исследованных пробах руды

равнялось 74–80 %, анкерита (карбоната кальция, магния и железа) — 8–12 %.

Установлено, что при практическом осуществлении способа важен правильный выбор режима обжига и выделения известковой суспензии. Наиболее эффективным оказался обжиг при 1000 °С, обеспечивший выведение на 90–95 % гидроксида кальция в виде известковой суспензии.

Обжиг при более низких температурах не дал высоких результатов по декарбонизации и потребовалась большая продолжительность обжига. Обжиг при температуре выше 1000 °С также оказался нежелательным; происходит взаимодействие получаемого оксида кальция с другими минералами. При крупности карбонатитовой руды 10–30 мм обжиг проводился в течение 2–4 ч.

При разработке условий обжига изучались полнота вскрытия зерен пирохлора и апатита и состояние их поверхности. Установлено, что в рекомендованных условиях обжига не происходит оплавления или других глубоких изменений извлекаемых минералов — кристаллы пирохлора и апатита полностью сохраняли свою кристаллическую структуру.

Получаемый после обжига огарок гасился водой при отношении  $J : T = 3 : 1$ . Известковая пульпа перемешивалась и затем направлялась на классификацию, которая в начальный период осуществлялась отмучиванием, а позже — гидроциклонированием. Песковая фракция огарка, представлявшая собой черновой концентрат пирохлора и апатита подвергалась избирательному истиранию (обдирке) в течение 30 мин в мельнице с двумя гуммированными стержнями, после чего отделялся остаток гидрооксидов кальция и магния.

Извлечение пирохлора и апатита в черновой концентрат существенно зависело от верхнего предела крупности отделяемой шламовой суспензии: при снижении крупности частиц суспензии от 0,15 до 0,043 мм извлечение ниобия возрастало с 77,5 до 87,7 %, фосфора — с 60,4 до 80,1 %. Применение гидроциклонирования, которое обеспечивает выделение значительно более тонкого слива, позволяет поднять извлечение ниобия еще на 3,5–4 %, а фосфора — на 10–12 %.

Таким образом, выполненными исследованиями установлено, что разработанная термохимическая обработка карбонатитовых руд обеспечивает концентрирование пирохлора и апатита в 4–3,2 раза при извлечении их в грубый концентрат на 90–91 %.

Обжиг представительной пробы руды проводился в электрической печи при 1000–1020 °С в течение 4 ч, полнота разложения карбонатов контролировалась по выходу огарка из руды. В принятых условиях обжига они разлагались на 93–99 %. Гашение огарка производилось навесками по 25–30 кг в реакторе с горячей водой (60–70 °). После периода интенсивного кипения в течение 5 мин на 10 мин включалась мешалка для интенсивного перемешивания пульпы. Операция гашения продолжалась всего 15 мин.

Пульпа из реактора поступала на виброгрохот с отверстиями 2 мм

и площадью сетки  $0,15 \text{ м}^2$ . Верхний продукт грохота, выход которого был невелик, по окончании опыта присоединялся к концентрату, а нижний продукт направлялся на классификацию в две стадии в гидроциклонах диаметром 62 мм с насадками в первой стадии 9 и 17,5 мм, во второй — 8 и 14,5 мм. Песковый концентрат для полноты отделения остатка извести подвергался обдирке в мельнице и повторному циклонированию.

Изучение процесса гашения извести проводилось в диапазоне изменения  $J : T$  от 2 : 1 до 15 : 1; удовлетворительные результаты были получены даже при  $J : T = 2 - 3 : 1$ .

Термохимическая обработка руды сократила ее выход в 4 раза. Извлечение ниобия в полученный черновой концентрат составило 93–96 %, фосфора 91–96 %. Карбонатный оксид кальция удалялся на 91–95 %. Затем черновой концентрат подвергался гравитационной доводке, магнитной сепарации, флотации апатита и электрической сепарации. Конечный пироклоровый концентрат содержал 51 %  $Nb_2O_5$ ; апатитовый — 38,4 %  $P_2O_5$ ; магнетито-гематитовый железный концентрат — 88 % оксидов железа.

Осуществление термохимической подготовки руды повысило извлечение пироклора на 5–8 % и обеспечило извлечение апатита 55 %, что значительно выше, чем при обычных способах обогащения.

При изучении состава полученного известкового шлама установлено, что он представляет собой гидроксид кальция и магния с содержанием воды 50–55 %; по содержанию оксида магния 5 % в сухом веществе относится к маломagneзиальным, с небольшим содержанием остальных примесей. Материал имеет высокую дисперсность: содержание класса  $-0,09 \text{ мм}$  составляет около 96 %.

Исследованиями показано, что на основе шламов в смеси с песками различной крупности можно изготавливать плотные и ячеистые силикатные бетоны определенных марок.

Аналогичные схемы термохимической обработки были успешно применены при обогащении карбонатных, карбонатно-фосфоритных, карбонатных редкометалльных руд.

Так, для обогащения фосфатной руды, содержавшей (%):  $P_2O_5$  1,24;  $CaCO_3$  39,80;  $SiO_2$  2,51;  $Al_2O_3$  0,67;  $Fe_2O_3$  0,61, была применена следующая схема.

Руду вначале подсушивают, затем измельчают в мельнице сухого измельчения до крупности, необходимой для флотации. Измельченный материал обжигают при 900–1000 °С и смешивают с водой при отношении  $J : T = 6 : 1$ .

Гашение и измельчение проводят одновременно в шаровой мельнице, полученную пульпу сгущают. Слив, содержащий гидроксид кальция, направляют в отвал, а сгущенный продукт — на флотацию.

Перед флотацией сгущенный продукт вновь разбавляют водой. Во флотационной машине осуществляют окончательное гашение оксида кальция и переводят фосфат кальция в пенный продукт.

Вместо мокрого гашения извести было испытано также сухое от-

деление оксида кальция путем воздушной сепарации обожженного продукта. При осуществлении комбинированного обогащительного процесса полностью был получен концентрат с содержанием 34 %  $P_2O_5$  при извлечении фосфора 80 %. Содержание суммы оксидов  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$  не превышало 1 %.

## 16. ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Способ предварительной обработки пирротиновых медно-никелевых руд диоксидом серы успешно опробован при обогащении сульфидных медно-никелевых руд, в которых значительная часть цветных и благородных металлов связана с пирротиним [41]. При обогащении по обычным схемам этот минерал плохо флотируется и потери его с хвостами достигают 40–50 %. Установлено, что основной причиной низкого извлечения пирротина является образование на его зернах в процессе добычи и обогащения руды "экранирующей" пленки гидроксидов железа. Проведенные промышленные испытания показали, что при флотации руды с применением диоксида серы повысилось извлечение пирротина и соответственно — извлечение металлов в пирротиновый концентрат, а именно, никеля на 2,6 %, меди на 4,1 %, кобальта на 2,4 %. Относительное содержание шлакообразующих компонентов ( $MgO, CaO, SiO_2, Al_2O_3$ ) в концентрате снизилось на 17 %.

Способ активации окислительных свинцовых минералов разработан для обогащения окисленной медно-свинцовой руды сложного вещественного состава (оруденелый аркозовый песчаник) [28, 41, 50]. Рудные минералы в ней представлены малахитом, брошантитом, азурином, свинцовой охрой, церруситом, плюмбоярозитом и гидроксидами железа.

Химическим фазовым анализом установлено, что 97 % меди находится в виде окисленных минералов, причем из них 22 % тесно связаны с породой; около 30 % свинца представлено церруситом, 10 % англезитом и остальная часть — плюмбоярозитом и свинцовой охрой. Рудные минералы совместно с глинисто-карбонатной массой составили цемент песчаника.

При коллективной флотации руды получен концентрат, содержащий 32,5 % меди и 9,45 % свинца при извлечении металлов не более 67 и 50 % соответственно. Различные изменения условий обогащения руды: степени измельчения, сульфидизация окисленных минералов, дозировка флотационных реагентов, продолжительности флотации не дали положительных результатов. Не удалось также и осуществить разделения коллективного свинцово-медного концентрата.

На основании этого были проведены поисковые исследования по комбинированной переработке руды и разработан следующий процесс. Первой стадией комбинированной схемы обогащения является выщелачивание руды, измельченной до 47 % класса  $-0,074$  мм, 3%-ной сер-

ной кислотой при  $T : Ж = 1 : 2$  и продолжительности выщелачивания 40 мин. В раствор извлекалось до 90 % меди. Таким образом, выщелачивание повысило извлечение меди из руды на 23 %.

После трехкратной промывки осадка из него флотировался свинец. Извлечение свинца повысилось на 13 %, содержание этого металла в концентрате составило 36,2 %. На основании химико-минералогических исследований вещественного состава концентрата и хвостов свинцовой флотации установлено, что значительная часть труднофлотируемых компонентов — плюмбюрозита и свинцовые охры — при сернокислотной обработке руды покрывается поверхностным слоем сульфата свинца.

Следовательно, применение предварительной обработки серной кислотой руды вышеуказанного состава и переход на комбинированную схему обеспечили значительное улучшение технологических показателей обогащения.

## V. ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ДОВОДКА НЕКОНДИЦИОННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

### 17. ВОЛЬФРАМОВЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ

*Кислотная доводка шеелитовых концентратов* [18, 41, 50]. Ориентировочный состав некондиционных шеелитовых концентратов следующий (%):  $WO_3$  40–50; Mo 0,1–5; P 0,2–3; As 0,01–0,7; S 0,1–3;  $SiO_2$  2–10;  $CaCO_3$  10–30;  $CaF_2$  1–20. Состав кондиционных шеелитовых концентратов дан в табл. 7.

Сравнительно высокие содержания в получаемых концентратах кальцита, флюорита и апатита обусловлены близостью флотационных свойств этих минералов с шеелитом, а также тонкими сростками этих минералов. Наличие в концентратах сульфидов и мышьяковых минералов также определяется тонкой вкрапленностью их в шеелите и кальците. Кроме того, возможно попадание сульфидов в результате различных отступлений от технологического режима сульфидной флотации. Из сульфидов чаще всего присутствуют в шеелитовых концентратах пирротин, пирит, арсенопирит и халькопирит. Мышьяк может присутствовать и в виде скородита.

Для удаления примесей и получения кондиционных по вольфраму концентратов применяют химическую доводку, которая заключается в обработке их кислотой (обычно соляной). При этом кальцит, апатит, часть силикатов и окисленные соединения молибдена разлагаются и удаляются.

Следует отметить, что в основной части некондиционных шеелитовых концентратов содержание сульфидной серы и мышьяка (сульфидного и окисленного) незначительно, поэтому химическая доводка обычно сводится к растворению кальцита и апатита. Однако имеются

Компоненты	Марка концентрата				
	КШ (Т)	КШ (1)	КМШ-1	КМШ-2	КМШ-3
Вольфрамовый ангидрид, не менее	55	60	65	60	55
Примеси, не более:					
фосфор	0,3	0,04	0,03	0,04	0,04
сера	0,5	0,6	0,3	0,3	0,6
мышьяк	0,1	0,05	0,02	0,04	0,2
молибден	0,04	1,0	3,0	3,0	3,0
оксид марганца	Не нормируется	2,0	0,1	0,1	0,1
диоксид кремния	"	6,5	1,2	4	7
олово	0,2	0,08	0,01	0,02	0,1
медь	0,2	0,1	0,1	0,08	0,1
оксид кальция		Не нормируется			
свинец	Не нормируется		0,01	0,1	0,1
сурьма	"		0,01	0,01	0,1
висмут	"		0,01	0,01	0,1
Влага, не более	6	6	4	6	6

труднообогатимые вольфрамовые руды, при обогащении которых даже применение данного комбинированного процесса не обеспечивает получение кондиционных концентратов. В этих случаях химическая доводка должна осуществляться по более сложной схеме, о чем сказано ниже.

В СССР кислотная доводка некондиционных вольфрамовых концентратов осуществлена на Тырныаузской, Чорух-Дайронской, Лянгарской, Челябинской, Скопинской фабриках (рис. 2). Например, при кислотной обработке шеелито-молибденовых концентратов Тырныаузской фабрики удаляют апатит, кальцит и повелит, при этом в раствор переходит от 0,5 до 2 % вольфрама.

Выщелачивание примесей производится 3-6%-ным раствором соляной кислоты в две стадии при отношении Т : Ж в пульпе 1 : 3 и 1 : 2. Продолжительность первой обработки концентрата кислотой — 30 мин, второй — 60 мин. Выщелоченный концентрат промывают четыре раза водой (репульпацией) при Т : Ж = 1 : 2,5 и температуре около 20 °С с последующим отстаиванием и декантацией осветленного раствора. После промывки концентрат фильтруют и сушат. Состав концентрата изменяется в результате доводки.

Изменение состава (%) шеелито-молибденового концентрата при химической доводке

Определение Компонент:	До выщелачивания	После выщелачивания
триоксид вольфрама	40-50	60-67
молибден	4,5-5,8	3-4
фосфор	0,2-1,0	0,01-0,04
мышьяк	0,01-0,05	0,01-0,06

Определение	До выщелачивания	После выщелачивания
	Не определялось	
медь	—	0,01—0,04
олово	—	0,05
оксид марганца	—	0,01—0,03
сера	—	0,02—0,03
диоксид кремния	2—7	0,8—2,5°
карбонат кальция	10—22	Не определялось
фторид кальция	8—20	—

\*Снижение содержания диоксида кремния в концентрате происходит вследствие частичного разложения силикатов соляной кислотой, образования взвеси кремниевой кислоты и удаления ее при декантации кислых растворов.

После объединения декантата и промывных вод кислый раствор содержит (г/л):  $WO_3$  5—24; Mo 4—14;  $CaCl_2$  30—40; P 1—3.

Значительная часть вольфрама в растворе находится в виде тонкой взвеси вольфрамовой кислоты или шеелита. На переход вольфрама в раствор большое влияние оказывает конечная кислотность раствора, что особенно заметно при повышении концентрации HCl с 40 до 75 г/л. Для извлечения из кислых растворов вольфрама и молибдена пульпу нейтрализуют известковым молоком, при этом осаждается до 98—99 % металла. Получаемые осадки (известковый продукт) имеют состав (%): Mo 10—18;  $WO_3$  12—28;  $SiO_2$  5—8; P 2—3;  $CaCl_2$  1—2; As 0,04—0,08.

Известковые осадки выщелачивают содовым раствором в две стадии: при температуре 90 и 175—200 °С. При выщелачивании в таких условиях можно отделить вольфрам от большей части фосфора, который остается в нерастворимом остатке. Извлечение вольфрама и молибдена из известкового осадка в 60%-ный шеелит и 50%-ный гидрометаллургический молибденовый концентрат составляет около 90 %. Так как при обогащении шеелито-молибденовых руд в шеелитовый концентрат переходит большая часть окисленного молибдена, внедрение химической доводки концентратов и переработки кислых растворов позвол ю решить очень сложную задачу извлечения окисленного молибдена в товарную молибденовую продукцию и дало повышение извлечения молибдена на фабрике до 10—12 %.

Известковые осадки можно перерабатывать совместно с низкосортным шеелито-молибденовым концентратом на гидрометаллургическом заводе с получением вольфрамового ангидрита и гидрометаллургического молибденового концентрата.

Обесфосфоривание вольфрамовых концентратов аналогичным способом, но без извлечения вольфрама и молибдена из кислых растворов производилось на ряде зарубежных обогатительных фабрик: Лонг-Айленд, Милл-Сити, Гетчелл (США), Кантунг, Салмо (Канада), Кинг-Айленд (Австралия), Набепип (ЮАР), Иксико (Швеция), Тих (Австрия).

На фабрике Гетчелл (США) выщелачивание производят в деревянных чанах диаметром 1,8 м и высотой 2,4 м. В чаны загружают 2—3 т концентрата и при перемешивании добавляют соляную кислоту до окончания бурной реакции. Затем из продукта выделяют флотацией сульфиды и графит.

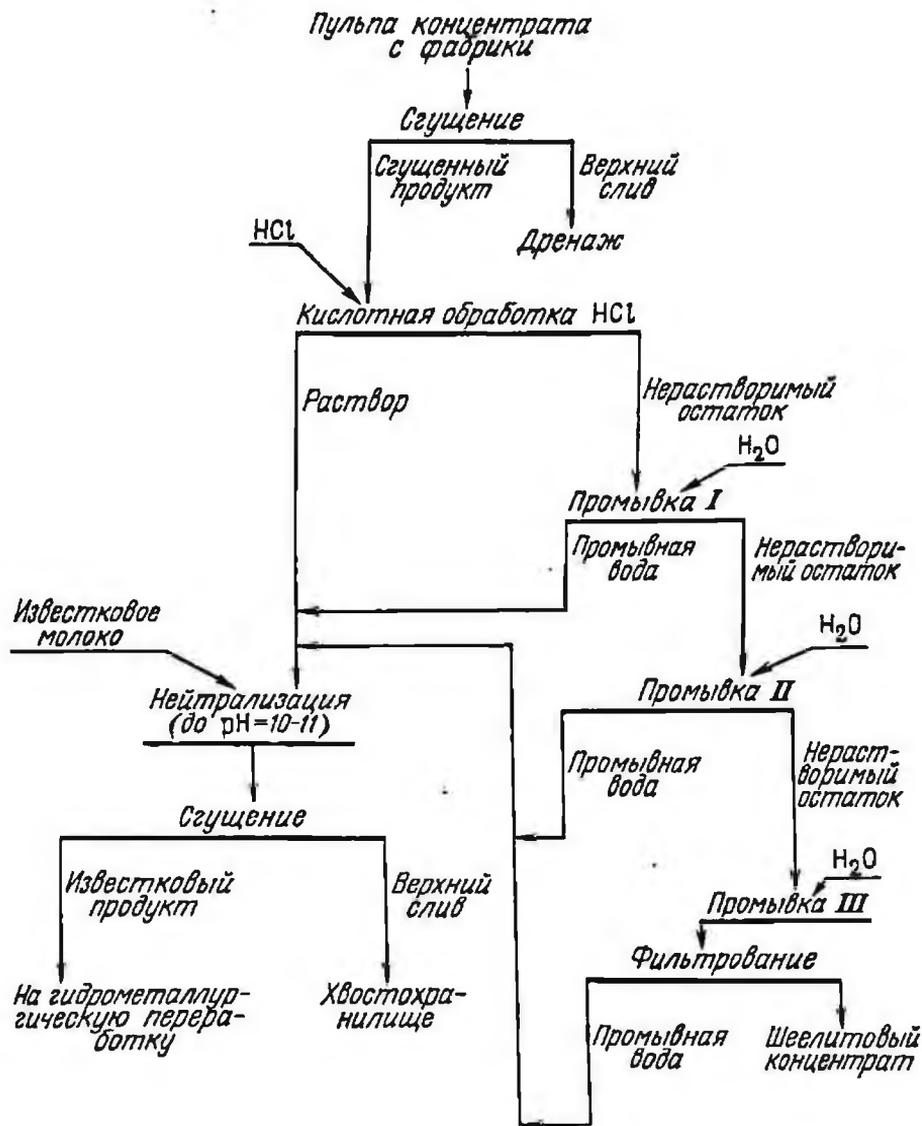


Рис. 2. Схема химической доводки некондиционных швелито-молибденовых концентратов

После флотации материалу дают осесть в камере и затем сливают весь раствор. К материалу добавляют воду в объеме 0,25 м<sup>3</sup> на 1 т концентрата, затем при перемешивании добавляют соляную кислоту из расчета 0,5 кг на 1 кг концентрата. Пульпу перемешивают в течение 30 мин, затем фильтруют на фильтр-прессе и осадки промывают водой.

Изменение состава (%) вольфрамовых концентратов при химической доводке

Концентрат Компонент:	Исходный флотационный	Выщелоченный
триоксид вольфрама	35,48	65,67
фосфор	2,19	0,01

Компонент:		
сера	0,40	0,24
Нерастворимый остаток	3,68	7,36

Флотационный концентрат на фабрике Салмо (Канада) также доводят до кондиций по содержанию вольфрама и фосфора выщелачиванием соляной кислотой кальцита и апатита. Выщелачивание осуществляется в деревянных чанах диаметром 2,4 м и высотой 2,7 м, изготовленных из еловых досок и покрытых снаружи и внутри кислотоупорной краской. Валы импеллера гуммированы. Выщелоченный концентрат фильтруют на фильтр-прессе с плитами площадью 1 м<sup>2</sup> с 42 секциями, изготовленными из клена и покрытыми фильтровальной тканью.

На фильтр-пресс концентрат подают гуммированным диафрагмовым насосом. Для перекачивания раствора применяют насос, изготовленный из высококремнистого железного сплава. Чаны для выщелачивания и декантации, а также фильтр-пресс снабжены зондами для отсасывания паров кислоты.

В каждый чан для выщелачивания загружают примерно 5 т концентрата, который репульпируют водой при  $T : Ж = 1 : 4$ . В течение нескольких часов в чан добавляют 30%-ную соляную кислоту. По мере подачи кислоты из пульпы бурно выделяется углекислый газ. Перемешивание пульпы продолжается до тех пор, пока содержание фосфора в концентрате не снизится до 0,5 %. После этого пульпа фильтруется на фильтр-прессе. Фильтрат поступает в чан для декантации, в котором взвесь осаждается в течение 8 ч. Осветленный раствор направляется в отвал.

Осадок на фильтр-прессе продувается сжатым воздухом в течение 30 мин для удаления фосфорной кислоты и предотвращения выпадения фосфора при промывке, а затем промывается водой в течение 1 ч. Промывные воды поступают во второй чан для выщелачивания, а осадок снова продувается сжатым воздухом в течение 3 ч. Содержание влаги в осадке составляет в среднем 4 %. Потери вольфрама при выщелачивании не превышает 0,5–1,5 %.

*Основные направления совершенствования кислотной доводки шеелитовых концентратов.* Как показали исследования и практика доводки концентратов на обогатительных фабриках, растворение апатита без подогрева происходит при остаточном содержании соляной кислоты в пульпе не ниже 20–22 г/л. Кальцит разлагается полностью уже при pH около 4. На практике остаточная концентрация соляной кислоты обычно поддерживается в пределах 40–60 г/л, что обеспечивает получение кондиционных по фосфору шеелитовых концентратов. Вследствие значительного уменьшения выхода концентрата при доводке достигается повышение с 35 до 55–65 % содержания триоксида вольфрама в конечном концентрате — в зависимости от содержания кальцита в исходном концентрате.

Наряду с разложением кальцита и апатита при выщелачивании наблюдается растворение окисленных молибденовых минералов (до 30–40 %) и скородита (10–20 %). Для полного растворения скородита требуется повышение остаточной концентрации соляной кислоты до 100 г/л.

Таблица 8

Результаты выщелачивания мышьяка кислотами  
из швелитовых концентратов

Кислота	Остаточная концентрация кислоты, г/л	Продолжительность обработки кислотой, ч	Остаточное содержание мышьяка в концентрате, %	Извлечение мышьяка в раствор, %
Соляная	40	1	0,46	15
—	70	1	0,43	22
—	100	1	0,30	41
—	120	1	0,21	62
—	160	1	0,08	86
—	190	1	0,06	90
—	120	0,5	0,27	51
—	120	3	0,19	66
—	120	5	0,04	93
Серная	100	3	0,43	22
Азотная	100	3	0,46	15

и продолжительности выщелачивания до 5 ч (табл. 8). Условия проведения опыта — содержание мышьяка общее 0,47 %, в виде скородита 0,38 %, температура раствора кислоты 20 °С.

Наличие в исходных концентратах сульфидной серы (из пирротина, халькопирита и арсенопирита) также затрудняет получение кондиционных швелитовых концентратов. Для получения концентратов марки КШ (Т) исходное содержание примесей должно составлять  $S \leq 0,5 \%$ ;  $As \leq 0,1 \%$ , для концентрата марки КШ-1  $S \leq 0,6 \%$ ;  $As \leq 0,05 \%$ . Разработаны два варианта химической доводки сульфидсодержащих концентратов. По первому варианту химическую доводку осуществляют путем солянокислого выщелачивания с добавкой окислителей. Наиболее удобным в работе и дешевым окислителем является бихромат калия или натрия (хромпик).

В процессе доводки с добавкой окислителей происходит окисление сульфидов (пирротина и арсенопирита) с превращением сульфидной серы в сульфатную и переходом мышьяка в раствор. При этом наблюдается также частичное растворение швелита. При остаточной кислотности 50–60 г/л без окислителя переход вольфрама в раствор составляет около 2 % (табл. 9). Добавка хромпика в операцию химической доводки значительно снижает потери вольфрама с кислым раствором с 2,1 до 0,7–0,9 %. Недостатком этого способа удаления мышьяка из концентратов является необходимость утилизации кислых растворов, содержащих мышьяк.

Для концентратов со сравнительно высоким содержанием серы и мышьяка ( $S > 1 \%$ ;  $As > 0,2 \%$ ) кислотная обработка в присутствии окислителя не позволяет получить кондиционные концентраты, поэтому был разработан комбинированный способ доводки. Он включает термическую обработку ("пропарку") концентратов в щелочной среде

## Показатели промышленных испытаний по кислотной доводке швеллитовых концентратов

Исходное содержание в концентрате, %				Дозировка хром- пика, % к мас- се концентрата	Расход соляной кислоты на исход- ный концентрат, т/т
WO <sub>3</sub>	As	S	P		
55,3	0,24	1,4	0,9	0	0,80
55,3	0,24	1,4	0,9	2	0,90
55,3	0,24	1,4	0,9	4	0,85
54,5	0,37	1,4	0,8	4	0,75
54,5	0,37	1,4	0,8	5	0,80
53,4	0,40	1,7	0,7	0	0,80
53,4	0,40	1,7	0,7	4	0,85
53,4	0,40	1,7	0,7	6	0,85

Продолжение табл. 8

Содержание в концентрате после доводки, %				Переход вольфра- ма в раствор, %
WO <sub>3</sub>	As	S	P	
76,1	0,33	1,9	0,03	2,1
76,2	0,07	0,8	0,02	0,9
76,1	0,03	0,7	0,02	0,8
75,4	0,05	1,1	0,02	0
75,5	0,04	1,0	0,02	0,8
74,6	0,55	2,4	0,02	1,9
74,2	0,07	1,4	0,02	0,7
74,5	0,04	1,3	0,02	0,7

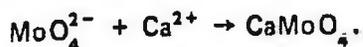
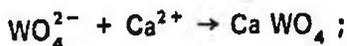
для десорбции олеата натрия с поверхности зерен пирротина и арсенипирита, последующую флотацию без добавки флотореагентов с переходом швеллита и апатита в пенный продукт, а примесей — в камерный. Далее пенный продукт подвергается химической доводке по стандартной технологии.

В вольфрамо-молибденовых рудах некоторых месторождений значительная доля кальцита связана с флюоритом и флотационно активными силикатами, которые при флотационном обогащении переходят в швеллитовые концентраты, разубоживают их.

Традиционными методами обогащения не удается отделить полностью флюорит и флотоактивные силикаты от швеллита. Поэтому доводку швеллитовых концентратов целесообразно также осуществлять по комбинированной схеме, включающей пропарку концентрата в щелочной среде, флотацию и солянокислотное выщелачивание. Пропарка в щелочной среде десорбирует олеат натрия с флотоактивных силикатов, в результате чего при последующей флотации силикаты переходят преимущественно в камерный продукт.

По этой схеме переработки были получены концентраты, пригодные для ферросплавной промышленности. Так, концентраты марки КМШ-1 были выделены из концентратов с содержанием триоксида вольфрама 35 % вместо общепринятой на фабрике переработки концентратов с содержанием 45 %  $WO_3$  (табл. 10). Достигнутое снижение требований к исходному концентрату значительно расширяет сырьевую базу для получения концентратов для производства ферросплавов.

При химической доводке получают значительные объемы кислых вод следующего состава (г/л):  $HCl$  20–30;  $WO_3$  5–24;  $Mo$  4–14;  $CaCl_2$  50–80;  $P$  1–3. Для извлечения вольфрама и молибдена переработку этих вод обычно осуществляют нейтрализацией избыточной кислоты известью и последующим доведением щелочности до  $pH$  10–11, что обеспечивает осаждение из раствора вольфрама и молибдена хлоридом кальция по реакциям:



Одновременно из раствора осаждаются гидроксиды железа, алюминия, магния и кремнезем, перешедший в раствор в виде золя при разложении в процессе выщелачивания силикатов. Полученный осадок (известковый продукт) обычно содержит 15–25 %  $WO_3$ . Этот продукт перерабатывают автоклавно-содовым процессом.

Недостатками способа являются получение низкокачественного вольфрамового продукта, трудности утилизации получаемых растворов хлорида кальция и непроизводительное использование избыточной кислотности растворов (нейтрализации известью).

В Механобре разработан способ более эффективного использования кислых вольфрамсодержащих растворов для предприятий, выпускающих концентраты двух сортов, — стандартные для черной металлургии и некондиционные 40%-ные для автоклавных заводов твердосплавного производства. Он заключается в обработке сбросными кислыми водами (содержание  $HCl$  до 41 г/л) исходных некондиционных концентратов. При этом кальцит, содержащийся в значительном количестве в некондиционных концентратах, растворяется. В результате такой обработки существенно повышается содержание триоксида вольфрама в концентратах и снижается расход извести на нейтрализацию отработанных кислых растворов. Проверка предложенного способа показала его эффективность (табл. 11). Содержание вольфрама в концентратах повысилось в среднем на 15 %, а расход извести снизился на 60 кг/м<sup>3</sup> кислого раствора.

Новый способ переработки кислых вольфрамсодержащих растворов позволит без дополнительных затрат реагентов повысить содержание триоксида вольфрама в некондиционных концентратах на 15 % и известняковом продукте на 5 %, что увеличит производительность обогащения на гидрометаллургическом заводе, снизит потери вольфрама и уменьшит расход извести с 60 до 12 кг/м<sup>3</sup> раствора.

Показатели (%) доводки швепитовых концентратов по комбинированной схеме: пропарка—флотация—химическая доводка

Продукт	Флотация						Химическая доводка концентратов				
	Выход $WO_3$	Содержания		Извлеченные		исходного		Выход конечного концен- трата	Содержание $WO_3$ в конеч- ном кон- центрате	Выход конеч- ного концен- трата	Содержание $WO_3$ в конеч- ном концент- рате
		$WO_3$	$SiO_2$	$WO_3$	$SiO_2$	$WO_3$	$SiO_2$				
Пенный	85,7	53	1	95	11	83,3	59	79	67,5		
Промежуточ- ный	3,6	20	4,5	1,3	3,4	—	—	—	—		
Камерный	10	18	38	3,7	85,6	—	—	—	—		
Исходный	100	48,8	4,7	100	100	—	—	—	—		
Пенный	91,3	38	0,7	97,9	17	69	49,5	60	62		
Промежуточ- ный	2,4	14	6,0	1,0	4	—	—	—	—		
Камерный	6,3	6	4,7	1,1	79	—	—	—	—		
Исходный	100	34,7	3,7	100	100	—	—	—	—		
Пенный	88	43	0,9	96,7	15,1	72	53	68,3	60,5		
Промежуточ- ный	3,4	15	9,0	1,3	5,8	—	—	—	—		
Камерный	8,6	9,3	48,0	2,0	79,1	—	—	—	—		
Исходный	100	39,1	4,6	100	100	—	—	—	—		

Таблица 11

Показатели обработки некондиционных шеелитовых концентратов  
кислыми водами химической доводки

Показатель	Содержание $WO_3$ в исходном концентрате, %						
	35	38	43,2	44,6	45	46,3	среднее 42
Расход, $кг/м^3$ : некондиционного концентрата известки на нейтрализацию раствора:							
с обработкой концентрата	190	220	180	300	390	320	270
без обработки концентрата	11,3	12,5	11,7	12,1	—	—	12
Содержание $WO_3$ , %:							
в концентрате после обработки	65	68	66	67	—	—	66
в известковом продукте:							
после обработки концентрата	62	51,5	61,5	55	55,4	57,6	57,2
без обработки концентрата	25	26	25	27	—	—	—
Выход концентрата после обработки, %	19	20	21	20	—	—	—
	56,5	74	70,4	81,3	80	80,5	73,8

Другим вариантом повышения качества некондиционных концентратов является одностадийный процесс — совмещение нейтрализации кислых вод шеелитовым концентратом с последующим осаждением вольфрама известью. Кислые вольфрамсодержащие воды (содержание  $HCl$  41 г/л,  $WO_3$  — 2,1 г/л) нейтрализуются шеелитовым (38–45 %-ным) концентратом до  $pH$  — 3–4, после чего в пульпу добавляют известь и доводят  $pH$  до 10–11. Расход известки составил 12  $кг/м^3$  растворов. В результате получены концентраты, содержащие 44–49 % триоксида вольфрама. Это обусловлено тем, что фактически происходит смешива-

Результаты (%) термохимической доводки бедных шеелитовых концентратов

№ п/п	Содержание в конечном концентрате			№ п/п	Содержание в конечном концентрате		
	WO <sub>3</sub>	Mo	CaO <sub>акт</sub>		WO <sub>3</sub>	Mo	CaO <sub>акт</sub>
Укрупненно-лабораторные испытания (содержание в исходном концентрате), %: WO <sub>3</sub> 21, Mo 1,49, CaO <sub>карб</sub> 34,09)							
1	40	2,74	Не определялась	6	37,4	2,56	Не определялась
2	37,2	2,54	"	7	40,4	2,76	"
3	38,7	2,97	"	8	38,5	2,91	"
4	39	2,66	"	9	39,5	2,98	"
5	37,5	2,57	"				
Опытно-заводские испытания (содержание в исходном концентрате), %: WO <sub>3</sub> 25,87; Mo 1,90; CaO <sub>карб</sub> 26,73)							
10	38,25	2,8	5,18	15	42	2,75	6,16
11	46	3,2	4,76	16	38,25	2,1	2,24
12	42	3,25	2,66	17	47,25	3,88	4,76
13	43	2,22	4,48	18	43,75	3,8	4,75
14	45,5	3,5	5,6	19	41,25	3,25	5,52

ние известкового продукта (25 % WO<sub>3</sub>) с шеелитовым концентратом. Зато двухстадийный процесс нейтрализации кислых растворов заменяется одностадийным.

Оба способа испытаны в промышленных условиях и получены положительные результаты. Выбор способа производится на основании технико-экономических расчетов.

Как указывалось выше, обычно содержание триоксида вольфрама в некондиционных концентратах составляет 38—45 %. Однако при обогащении руд неблагоприятного вещественного состава (т.е. с очень высоким содержанием карбонатов, флюорита, глинистых минералов) получение 40 %-ных концентратов связано с большими потерями металлов на операциях доводки черновых концентратов. Так, при промышленных испытаниях установлено, что сокращение на одну перемешку при доводке концентрата снижает в нем содержание триоксида вольфрама с 40 до 20—25 %, зато извлечение вольфрама в конечный концентрат повышается на фабрике не менее чем на 5 %.

В связи с этим была изучена кислотная доводка более бедных (20—25 % WO<sub>3</sub>) концентратов с высоким содержанием карбонатов. В промышленных испытаниях были получены результаты, приведенные в табл. 12. Расход технической соляной кислоты при доводке бедных концентратов составил 1—1,4 т/исходного концентрата. Суммарные потери металлов при этой операции не превышали 0,5 %. Переход обо-

гатительной фабрики на выпуск концентратов, содержащих 20–25 %  $WO_3$ , позволит снизить расход жидкого стекла на пропарку черновых концентратов с 3,5 до 2,5 % массы концентрата и уменьшить число богаго (40 %  $WO_3$ ) концентрата были переработаны на Нальчикском гидрометаллургическом заводе с обычными технологическими показателями.

Таким образом, в промышленном масштабе успешно освоен кислотный способ получения концентрата КМШП из бедных шеелитовых концентратов, содержащих не менее 50 % кальцита.

Проведенные укрупненно-лабораторные испытания по азотно-кислой доводке бедных концентратов дали аналогичные результаты, как и при обработке соляной кислотой.

Недостатки данного способа: большой удельный расход кислоты, что означает при крупнотоннажном производстве расход десятков тысяч тонн кислоты в год, сложность использования отработанных кислых растворов. Поэтому, несмотря на достаточно высокие и надежные технологические показатели, проводились изыскания других способов доводки шеелитовых концентратов.

*Термохимический процесс доводки бедных концентратов* основан на термическом разложении кальцита при температуре 800–900 °С и последующем удалении образующегося в процессе термической обработки оксида кальция с помощью его водной отмывки [50].

Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис. 3.

Оптимальными условиями ведения термохимической доводки являются: обжиг гранулированного (2–10 мм) материала при 850 °С и расходе воздуха не менее 2000  $м^3/т$  в течение 20–30 мин, измельчение огарка до крупности 70 % класса –0,074 мм, водное выщелачивание измельченного огарка при  $Ж : Т = 200 : 1$ .

В этих условиях, как и при кислотной доводке, возможно получение концентратов КМШП с содержанием 38–42 %  $WO_3$  и 20–25%-ных шеелитовых концентратов (см. табл. 12). Безвозвратные потери вольфрама и молибдена при этом способе переработки оказались выше, чем при кислотной доводке и составили около 1 %.

Достоинствами процесса являются отсутствие потребности в реагентах (кроме энергоносителя и сульфит-целлюлозного щелока), недостатками — большой удельный расход воды (200  $м^3/т$ ) и связанные с ним значительные капитальные и эксплуатационные расходы на фильтрование (сгущение), циркуляцию воды в больших объемах.

*Удаление мышьяка, серы, меди, олова из вольфрамитовых концентратов* [18]. Наиболее часто в вольфрамитовых концентратах могут присутствовать вредные примеси: мышьяк, сера, медь, олово. Для выделения мышьяка из них применяется окислительно-восстановительный обжиг. Его осуществляют следующим образом. В концентрат добавляют 2–5 % элементарной серы, 1–2 % кокса и обжигают в муфельных печах при 750–800 °С. При обжиге мышьяк реагирует с серой, выделяющейся при разложении арсенопирита, и почти весь удаляется в ви-

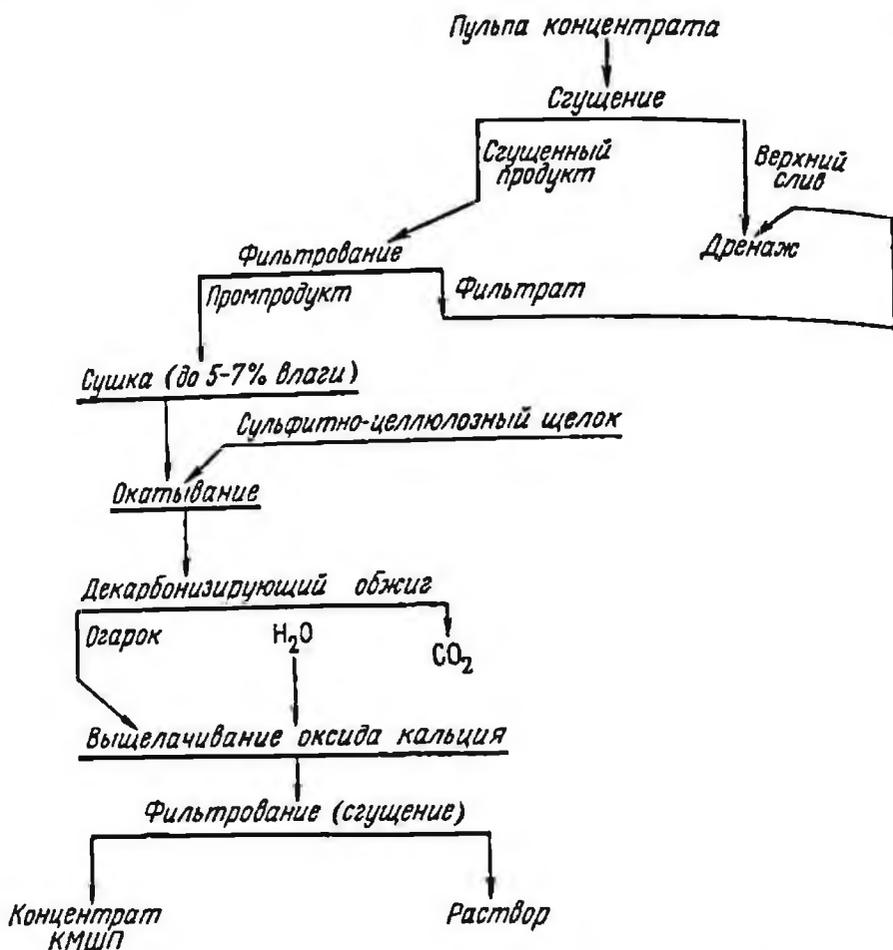


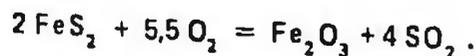
Рис. 3. Схема термохимической доводки бедных вольфрамовых концентратов с высоким содержанием карбонатов

де сульфида мышьяка. При наличии в концентрате пирита выделение мышьяка идет более эффективно.

Результаты удаления мышьяка из вольфрамитовых концентратов при исходном содержании мышьяка 1,19 %

Температура, °С	700	800	900	1000
Содержание As после обжига, %:				
в атмосфере N <sub>2</sub>	0,14	0,07	0,02	Следы
— " — CO <sub>2</sub>	0,12	0,04	0,01	— " —
— " — SO <sub>2</sub>	0,2	0,15	0,05	— " —
при пониженном давлении	0,68	0,58	0,5	0,44

Для удаления из вольфрамитовых концентратов серы [18], в основном представленной пиритом, применяют окислительный обжиг. В процессе обжига пирит разлагается по реакции



Обжиг применяют при доводке крупных классов (+0,3 мм) и проводят в муфельных печах, работающих на жидком топливе. Продолжительность обжига 4 ч, температура 750–800 °С, а высота слоя загрузки концентрата в печи —100–110 мм.

#### Результаты удаления серы из вольфрамитовых концентратов

##### Исходный концентрат

Содержание, %:				
WO <sub>3</sub>	51,84	44,19	43,12	33,72
S	7,17	8,96	7,83	11,80

##### Обоженный концентрат

Содержание, %:				
WO <sub>3</sub>	53,10	45,40	45,16	35,02
S	0,84	1,93	1,61	1,48

В связи с тем, что медь делает вольфрамовые инструментальные стали красноломкими, ее необходимо удалять из вольфрамитовых концентратов. Вольфрамитовый концентрат смешивают с хлористым натрием (3–5 %) и подвергают обжигу в муфельной печи. Толщина слоя материала при загрузке не должны превышать 100 мм. Обжиг проводится каждые 15–20 мин. Повышение температуры недопустимо, так как это ведет к образованию труднорастворимых ферритов меди и других соединений.

После выгрузки из печи и охлаждения до 40–50 °С обоженный продукт поступает на выщелачивание при Ж : Т = 1 : 1. Перемешивание осуществляется в течение 10–15 мин, при этом в раствор переходят легкорастворимые соединения меди (сульфаты и хлориды).

После осаждения взвешенных частиц раствор сливается, а оставшийся продукт выщелачивается горячим 5%-ным раствором соляной или серной кислоты. Нагревание раствора производится путем подачи острого пара. Кислотное выщелачивание продолжается 1,5–2 ч, после чего отстоявшийся раствор сливается в чан. По мере накопления раствор нейтрализуется и спускается в дренажную систему.

Концентрат после двухкратной промывки горячей водой выгружается и дополнительно промывается на фильтре. После промывки продукт сушится. При содержании меди в выщелоченном концентрате более 0,2 % материал возвращается на повторный обжиг и выщелачивание. Растворимость вольфрама при выщелачивании очень мала.

#### Результаты удаления меди из вольфрамитовых концентратов

Концентрат	Исходный	Обработанный
Содержание, %:		
меди	0,2–1	0,06–0,3
мышьяка	0,06–0,12	0,04–0,09
серы	0,3–0,8	0,2–0,5
молибдена	0,03–0,08	0,02–0,06

В качестве хлорирующего реагента можно применять хлорид кальция

при расходе 5 % массы материала. Предложен также сульфатизирующий обжиг с последующим выщелачиванием меди 5%-ной серной кислотой.

Тонкое прораствание вольфрамита и касситерита препятствует их разделению обычными методами обогащения. Поэтому был предложен способ удаления олова из вольфрамитовых концентратов, который заключается в том, что концентраты обжигаются с добавкой 10–40 % кокса при 950–1150 °С. При этом олово возгоняется в виде монооксида. Например, после обжига концентрата, содержащего 2,5 % олова, в течение 2 ч с коксом (расход около 10 %) при 950 °С, в огарке остается 0,10–0,15 % олова.

## 18. МОЛИБДЕНОВЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ

*Удаление кальцита и силикатов.* Молибденовые концентраты часто могут быть некондиционными из-за повышенного содержания кальцита и кремния.

Состав некондиционных молибденовых концентратов

Партия	109	111	121	124	135	156	201
Содержание, %:							
молибдена	38,7	38,8	42,0	42,6	46,1	42,0	41
карбоната	10,2	17,1	16,1	5,0	5,5	11,5	14
кальция							
оксида	5,0	6,5	7,1	6,8	4,8	7,3	7,1
кремния							

Из опыта доводки вольфрамовых концентратов следует, что наиболее простым способом удаления кальцита из концентратов является солянокислотное выщелачивание. Учитывая, что в молибденовых концентратах до 1 % молибдена содержится в виде повеллита, особое внимание уделялось определению степени перехода окисленного молибдена в раствор. Как показали исследования, для предотвращения перехода окисленного молибдена в раствор требуется, чтобы в конце выщелачивания рН пульпы было не ниже 4. Однако практически полное удаление кальцита может быть обеспечено только при достижении рН пульпы 1–2. При этом часть окисленного молибдена переходит в раствор, что создает необходимость введения операции извлечения его из раствора.

Для осаждения растворенного молибдена из пульпы рекомендуется подщелачивать ее до рН 9–10, при этом образуется молибдат кальция. В качестве щелочи необходимо применять гидроксид натрия или аммиак, так как в растворе присутствует хлорид кальция и добавка, например, карбоната натрия для повышения рН приведет к образованию кальцита. Использование аммиака ухудшает фильтрацию пульпы.

Пульпу при соотношении Т : Ж = 1 : 1 ÷ 1 : 2 подвергают солянокислотному выщелачиванию (рН 1–2) без подогрева до прекращения выделения диоксида углерода. При этой кислотности пульпу перемешивают в течение 1 ч, затем нейтрализуют гидроксидом натрия до рН 9–10 и перемешивают еще 0,5–1 ч. Растворенный молибден осаждают в

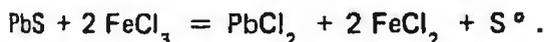
Показатель	Партия					
	109	111	121	124	135	156
Содержание в концентрате, %:						
до доводки Мо	38,7	38,3	41,9	42,6	41,6	42
— СаСО <sub>3</sub> после доводки Мо	10,2 45,6	17,1 48,1	16,1 50,6	5,0 45,8	5,5 49,1	4,5 47,4
Расход, кг/т:						
30 %-ной НСl	360	490	450	130	160	180
NaOH	14	15	13	15	15	14

виде молибдата кальция. Затем пульпу фильтруют, осадок промывают водой. Разработанный способ успешно опробован в промышленном масштабе (табл. 13).

При содержании в некондиционных молибденовых концентратах, кроме кальцита, флотоактивных силикатов химическая доводка не всегда обеспечивает получение кондиционных молибденовых концентратов. Поэтому разработана комбинированная схема доводки, включающая термическую обработку молибденовых концентратов в щелочной среде и последующую флотацию без добавки реагентов. Молибденит при этом переходит в пенный продукт, а силикаты — в камерный. При наличии тонковкрапленного кальцита пенный продукт необходимо обработать соляной кислотой (табл. 14).

*Удаление свинца и меди* [8, 18]. Промышленное применение получил способ выщелачивания этих примесей раствором трихлорида железа.

Растворение свинца идет по реакции



Медь растворяется в результате реакции



Доводка свинцово-молибденовых концентратов осуществлена на фабрике в штате Колорадо (США), перерабатывающей 500 т/сут руды. Молибденовый концентрат, содержащий до 0,6 % свинца, направляют в отделение выщелачивания свинца, где обрабатывают горячим 10 %-ным раствором хлорида железа (III) в агитаторах, футерованных хлорпреновым каучуком. Затем концентрат фильтруют на фильтр-прессе и сушат. Из фильтрата после его охлаждения кристаллизуют хлорид свин-

Результаты (%) доводки некондиционных молибденовых концентратов по комбинированной схеме (флотация — выщелачивание)

№ опыта	Продукт	Выход	Содержание		Извлечение		Содержание Мо в конечном продукте
			Mo	SiO <sub>2</sub>	Mo	SiO <sub>2</sub>	
1	Пенный	85	44,6	4,4	98,8	49,4	51,5
	Промпродукт	8	3,2	21,8	0,7	23,5	
	Камерный	7	2,8	29,2	0,5	27,1	
	Всего	100	38,8	6,4	100	100	
2	Пенный	82,5	45,8	4,4	98,3	54,5	51
	Промпродукт	10,8	3,6	17,7	1,0	28,0	
	Камерный	6,7	3,6	17,4	0,7	17,5	
Всего		100	38,3	6,65	100	100	

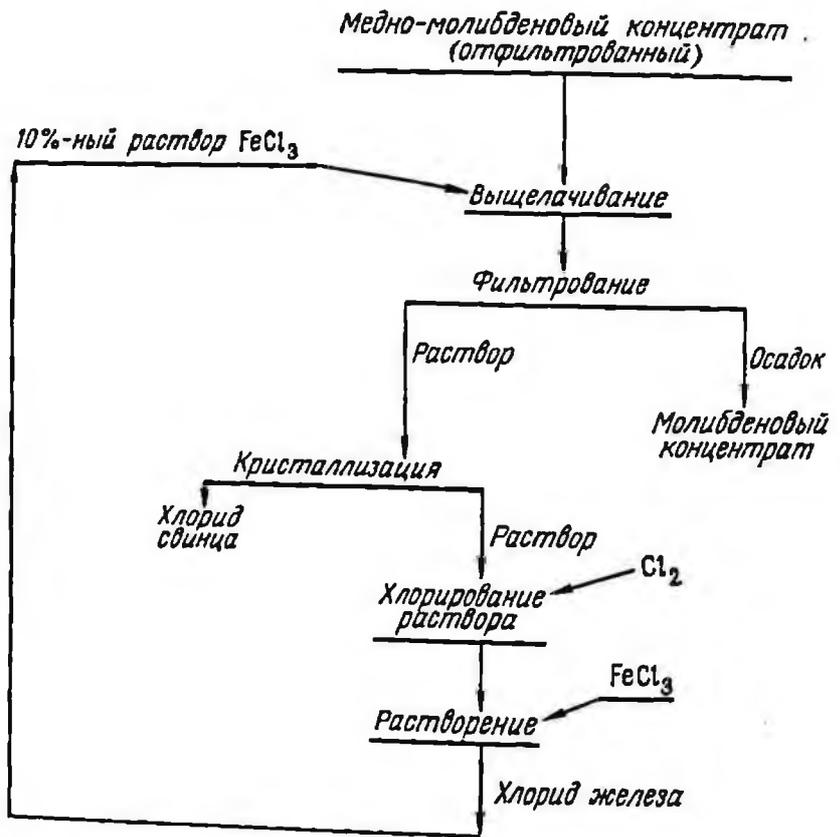


Рис. 4. Схема доводки свинецсодержащих медно-молибденовых концентратов

ца. Маточный раствор обрабатывают газообразным хлором для перевода дихлорида железа в трихлорид и затем снова направляют в цикл выщелачивания (рис. 4).

Выщелачивание меди из молибденовых концентратов внедрено на опытной фабрике фирмы "Дюваль" в штате Аризона (США). Производительность фабрики 30 т/сут. Процесс разработан фирмой "Бренда Майне" (Канада).

Растворение примесей в молибденовом концентрате производится при  $T : Ж = 1 : 3$  и  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  раствором, содержащим 10 % трихлорида железа и 30 % хлорида кальция в течение 2 ч.

Исходное содержание примесей в концентрате составляет (%): Cu 0,20–1; Pb 0,06–0,55; Ca 0,32–0,88. Его снижают до 0,1 % Cu, 0,3 % Pb. Извлечение меди и свинца достигает 98 %, а оксида кальция – 79 %. Трихлорид железа регенерируют обработкой газообразным хлором. Регенерация контролируется по величине окислительно-восстановительного потенциала. Во избежание накопления в исходном растворе меди и свинца около 30 % оборотного раствора сбрасывают в хвостохранилище.

#### 19. СЕРНЫЕ ФЛОТАЦИОННЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ

В зависимости от состава руд и крупности включений самородной серы ее содержание во флотационных концентратах не превышает 70–85 %. Дальнейшее повышение содержания серы достигается пароводяной автоклавной выплавкой. Внедрение автоклавной доводки обеспечивает получение концентратов, содержащих 97,5–99,5 % серы [28, 36, 41].

Исследованиями Механобра установлено (Н.Н. Масленицкий), что оптимальный режим автоклавного процесса зависит от ряда факторов: состава и крупности частиц пустой породы, кристаллической структуры самородной серы, применяемых флотационных реагентов. Экспериментально доказано, что нарушение выплавки серы из концентрата может быть вызвано наличием в нем значительной доли гипса, каолинита (5–10 %), озокерита или битума (свыше 2 %), переизмельчением концентрата, низким содержанием серы в нем (обычно оно должно быть не менее 70 %, а иногда не менее 85 %).

Вводя в пульпу "защитные вещества" (силикат натрия, сода, керосин и др.), достигают значительного улучшения каолесценции расплавленной серы вследствие изменения поверхностных свойств частиц концентрата, усиливающего гидрофобность капелек расплавленной серы и гидрофильность пустой породы. Применение реагентов при плавке позволило получить высокие технологические показатели автоклавного процесса при переработке серных флотационных концентратов из руд различных месторождений. В наиболее благоприятных условиях плавки извлечение серы из концентратов в комовую серу достигает 80–90 %, зольность последней – ниже 0,5 %. В зависимости от вещественного состава руд расход добавляемых в пульпу реагентов изменяется от 0,5 до 2,5 % массы концентрата.

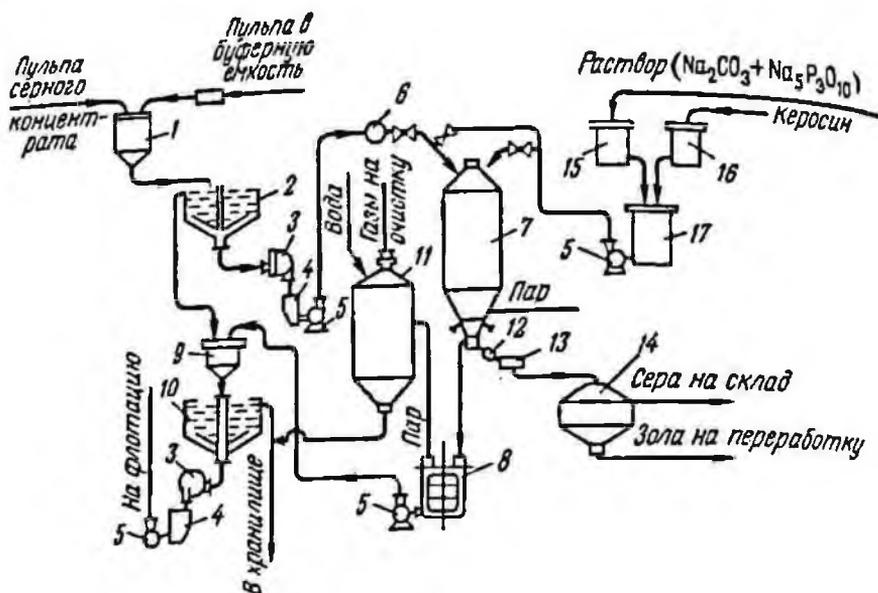


Рис. 5. Схема автоклавной доводки серного флотационного концентрата:  
 1 — распределитель пульпы, 2 — сгуститель флотационного концентрата, 3 — коробки для отбора проб, 4 — зумпфы сгущенного концентрата, 5 — центробежные насосы, 6 — коллектор, 7 — автоклав, 8 — мешалка для хвостов плавки, 9 — пульлоделительная коробка, 10 — сгуститель хвостов плавки, 11 — скруббер, 12 — обогреваемый лоток, 13 — щелевой расходомер, 14 — отстойник жидкой серы, 15 — дозатор растворов соды и триполифосфата натрия, 16 — дозатор керосина, 17 — буферная емкость для реагентов

Технологическая схема автоклавной доводки серных концентратов приведена на рис. 5 [36].

Серный концентрат крупностью 50 % класса  $-0,074$  мм поступает в автоклавы в виде пульпы при соотношении Т:Ж = 1 : 1 или 1 : 2. Пульпу нагревают острым паром до  $135-145$  °С, что соответствует давлению пара в автоклаве  $0,25-0,3$  МПа. Расплавленная сера опускается в нижнюю часть автоклава, а на ее поверхность всплывает пустая порода. Продолжительность цикла плавки зависит от температуры пара, объема и конструкции автоклава, состава флотационного концентрата и обычно составляет 2–3 ч.

Хвосты плавки с высоким содержанием серы (до 20–30 %) обогащают на классификаторе, пески выделяют, а сливы подвергают флотации. В объединенном концентрате (пески и пенный продукт флотации) содержание серы составляет 70–75 %. Из такого материала можно выплавить кондиционную комовую серу. Дополнительное извлечение серы из хвостов плавки достигает 5–15 % в зависимости от извлечения серы при плавке исходного флотационного концентрата. Введение в технологическую схему флотации серы из хвостов плавки значительно повышает и стабилизирует показатели плавки.

## 20. МАРГАНЦЕВЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ

Основным затруднением в обогащении марганцевых руд является получение кондиционных концентратов по фосфору. Вследствие тесной взаимосвязи фосфора с марганцевыми минералами содержание его в концентрате достигает 0,4–0,5 %. По действующим в СССР техническим условиям оно не должно превышать 0,2 % при содержании марганца не менее 47 %, а отношение P/Mn должно быть не более 0,0035–0,004.

Гаусманитовый процесс [22, 41] предложен и разработан Уралмеханобром для доводки карбонатных низкосортных марганцевых концентратов и заключается в окислительном обжиге концентрата при температуре 950–1000 °С для перевода карбоната марганца в трудно-растворимый в азотнокислом растворе оксид марганца – гаусманит  $Mn_3O_4$  по схеме



Обоженный продукт обрабатывают 7–10%-ным раствором азотной кислоты, в результате чего содержание фосфора в нем снижается до 0,1–0,06 % и значительно повышается содержание марганца вследствие растворения большей части соединений кальция и магния.

При использовании конечных продуктов в производстве ферромарганца гаусманитовый процесс применим для концентратов или богатых руд с содержанием марганца не менее 28 %. При производстве силикомарганца этот способ доводки позволяет использовать более бедное марганцевое сырье. Установлено, что обжиг концентрата с добавкой 1–3 % хлорида натрия или кальция способствует лучшему растворению соединений фосфора азотной кислотой.

Гаусманитовый процесс проверен в полупромышленных условиях на рудах Чиатурского и Никопольского месторождений. В результате выделены марганцевые концентраты с содержанием фосфора 0,04 % (табл. 15). Получаемые азотнокальциево-фосфатные растворы пригодны для производства удобрения. Недостаток процесса – высокий расход азотной кислоты и большие капитальные затраты на строительство гидрометаллургического завода.

Содовый процесс доводки [22, 41] разработан Днепропетровским металлургическим институтом. Он заключается в спекании некондиционного марганцевого концентрата с кальцинированной содой при температуре 850–920 °С и соотношении  $Na_2O:SiO_2$  в шихте, равном 1,5. Фосфор из фосфатов кальция, частично кварц и кремнекислоты из силикатов переходят в водорастворимые натриевые соединения и удаляются при последующем выщелачивании измельченного спека. Попутно получается высококачественный кремнезем ("белая сажа"), который может быть использован в резиновой промышленности. Результаты полупромышленных испытаний удаления фосфора из некондиционных окисленных марганцевых концентратов Грушевской фабрики приведены в табл. 16.

Таблица 15

Результаты (%) полупромышленных испытаний доводки марганцевых концентратов гаусманитовым процессом

Концентрат	Содержание в концентрате				Извлечение Мп	Степень удаления Р	Потери Мп	
	в исходном		в конечном				при обжиге	при выщелачивании
	Мп	Р	Мп	Р				
Гравитационный из карбонатных руд Покровского ГОКа	27,5	0,36	50,8	0,07	96,4	89,5	1,6	2,0
Флотационный Грушевской фабрики	36,1	0,34	42,2	0,12	92,9	71,9	5,3	1,8

Таблица 16

Технологические показатели доводки окисленных марганцевых концентратов содовым процессом

Показатель	Концентрат I сорта		Концентрат II сорта	
	исходный	конечный	исходный	конечный
Содержание, %:				
марганца	41,8	40,8	36,3*	38,9*
фосфора	0,22	0,04	0,23	0,02
кремнезема	16,2	10,7	20,2	12,4
Отношение Р/Мп	0,0053	0,00103	0,0063	0,00052
Степень удаления фосфора, %	—	80,6	—	91,8

\* При обжиге обезфосфоренных концентратов при 1000 °С содержание марганца повышается до 48–52 %.

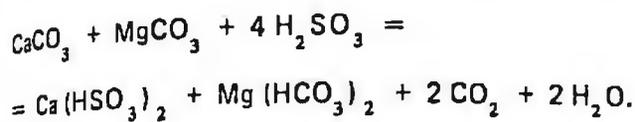
## 21. УДАЛЕНИЕ КАРБОНАТОВ ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ

Выше подробно рассмотрены примеры удаления карбонатов из вольфрамowych, молибденовых и марганцевых концентратов. На практике эта задача возникает при доводке многих других концентратов, поэтому целесообразно дать более полное представление о различных вариантах этого способа повышения качества концентратов.

При флотационном обогащении тонковкрапленных карбонатных флюоритовых руд получить высокосортные концентраты без больших потерь флюорита не представляется возможным. Наличие же карбона-

тов в концентрате затрудняет его химическую переработку. Устойчивость флюорита в кислой среде предопределяет целесообразность растворения карбонатов кислотами. В качестве их растворителя наиболее часто применяется соляная кислота. Высокой степени растворения карбоната кальция, например, достигают уже при 0,5–1%-ной концентрации соляной кислоты. Продолжительность растворения кальцита при 18 °С и слабом перемешивании составляет не более 10 мин.

Согласно стехиометрическому соотношению для выщелачивания одной части массы карбонатов кальция требуется 0,8 части соляной кислоты. Практически на одну часть карбоната расходуется не менее одной части соляной кислоты, так как одновременно взаимодействуют с кислотой некоторые другие сопутствующие минералы. Установлено, что сернистая кислота может быть избирательным растворителем карбонатов кальция и магния. Реакция идет следующим образом:



Образовавшиеся бисульфиды стабильны в водном растворе лишь при избытке сернистой кислоты. Для избирательного растворения карбонатов необходимо поддерживать рН от 2,5 до 3,5. Следует учитывать, что растворимость диоксида серы в воде при нормальных температуре и давлении не превышает 5,5 %. Сульфит кальция мало растворим в воде, сульфит магния — значительно больше.

Регенерировать диоксид серы можно обработкой раствора соляной кислотой



Основными факторами, определяющими полноту растворения кальцита, являются расход сернистой кислоты и степень измельчения концентрата. Для эффективного растворения карбонатов необходим 20--30%-ный избыток сернистой кислоты от стехиометрического расхода. Установлено, что растворы, содержащие 30–50 г/л сернистой кислоты, растворяют кальцит на 80–90 %

В промышленных условиях растворение карбонатов осуществляют в контактном чане, в который непрерывно подают диоксид серы. Возможно использование для выщелачивания барботажных колонн, применяемых в целлюлозно-бумажной промышленности.

В лабораторных условиях также успешно применимы для избирательного растворения хлорид и нитрат аммония с последующей их регенерацией [50].

Удаление карбонатов из баритовых концентратов [18] также осуществляют соляной кислотой. Так, обработкой этой кислотой баритовых концентратов, полученных из свинцово-цинковых руд, достигнуто

## Результаты доводки баритовых концентратов

Баритовый концентрат	Содержание, %								
	BaSO <sub>4</sub>	FeS <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>общ</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
До выщелачивания	89,30	1,20	0,97	0,68	2,63	0,90	0,33	1,78	1,91
После выщелачивания	96,12	1,05	0,23	0,65	0,28	0,34	0,57	1,18	1,50

повышение содержания барита с 89 до 95 %. При этом содержание оксидов магния и кальция снижено до 1 %. В зависимости от массы карбонатов, содержащихся в баритовом концентрате, расход соляной кислоты составляет 28–75 кг/т. Выщелачивание карбонатов из шламовых баритовых концентратов соляной кислотой дает возможность получать

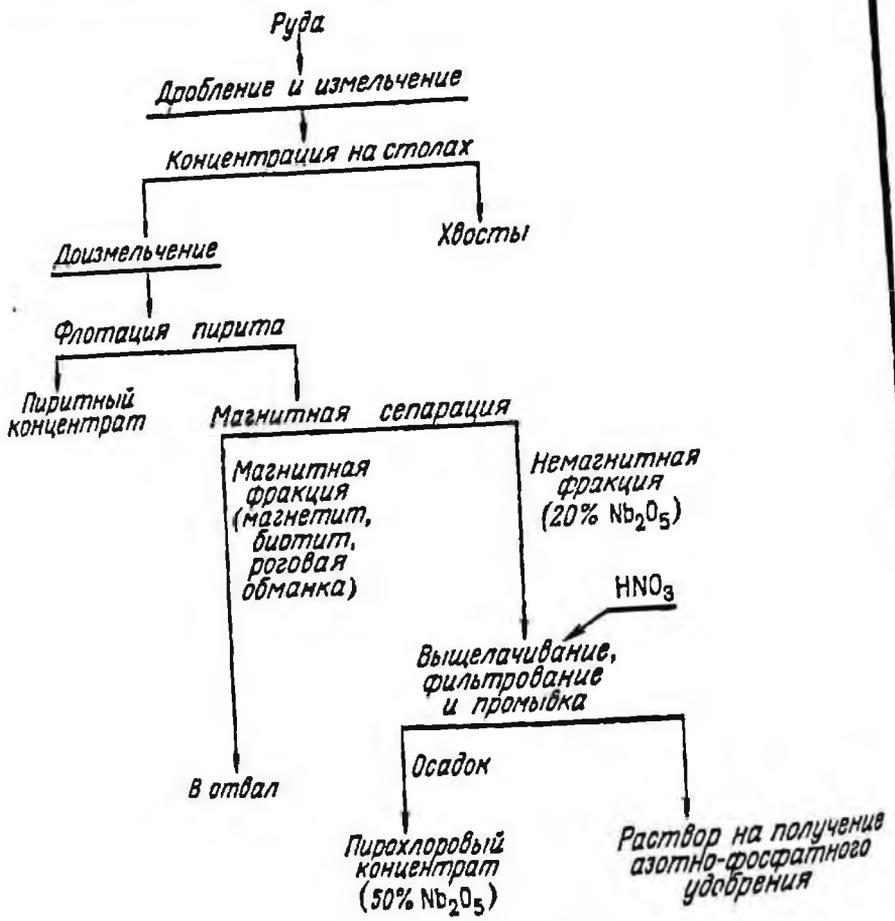


Рис. 6. Схема доводки пирохлорового концентрата

высококачественные баритовые концентраты для химической промышленности (табл. 17).

При солянокислом выщелачивании карбонатов происходит также выщелачивание свинца. Для лучшего его растворения добавляют хлорид натрия. Пирит в соляной кислоте не выщелачивается, поэтому необходимо максимально выводить его в свинцовом цикле флотации. Осуществление фторосиликатного процесса переработки бериллиевых флотационных концентратов встречает серьезные трудности при наличии в них карбонатов и фосфатов. Если эти минералы не удается удалить на стадии обогащения, то необходимо растворить их в 7%-ном растворе соляной кислоты. Иногда целесообразно перед обработкой соляной кислотой обжечь концентрат примерно до 750 °С.

Для удаления карбонатов из редкоземельного концентрата на фабрике компании "Моунтэйн Пас" (США) его подвергают обработке 10%-ной соляной кислотой. При этом повышают содержание суммы редкоземельных элементов с 60 до 72 %.

Выщелачивание карбонатов хлоридом аммония предложено для доводки фосфоритовых, флюоритовых и других концентратов [18, 50]. Так, например, фосфорит, обогащенный флотацией, вначале обжигают при температуре 900—1000 ° в течение 1 ч. При этом выделяется большая часть (90—95 %) диоксида углерода. Далее обожженный материал обрабатывают в течение 20 мин водой при ее расходе, необходимом для гашения окиси кальция, образовавшейся при обжиге, и декантацией отделяют  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и мелкие частицы фосфорита. Суспензию после сгущения до соотношения Т : Ж = 1 : 4 — 1 : 5 для полного удаления кальция обрабатывают водой в течение 30 мин.

На фабрике Норск-Бергверк (Норвегия) для выщелачивания карбонатов и фосфорсодержащих минералов из пирохлоровых концентратов применяют азотную кислоту (рис. 6).

Концентраты, содержащие не более 20 % пятиоксида ниобия, направляют на завод фосфорных удобрений, где после обработки их азотной кислотой получают пирохлоровый концентрат с содержанием до 50 % пятиоксида ниобия.

## 22. ЖЕЛЕЗНЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ

В ряде случаев железные концентраты или богатые железные руды являются некондиционными по содержанию в них фосфора, серы, силикатов. Удаления этих примесей осуществляют щелочными и кислотными способами [41, 50].

По щелочному способу переработки, опробованному в полупромышленном масштабе во Франции, из богатых железных руд удаляются фосфор, сера, силикаты и другие примеси (рис. 7). Их выщелачивание производят 40—50%-ным раствором гидроксида натрия при температуре 125—140 °С. Продолжительность выщелачивания от 30 мин до 3 ч, концентрация твердого в пульпе колеблется от 50 до 200 г/л.

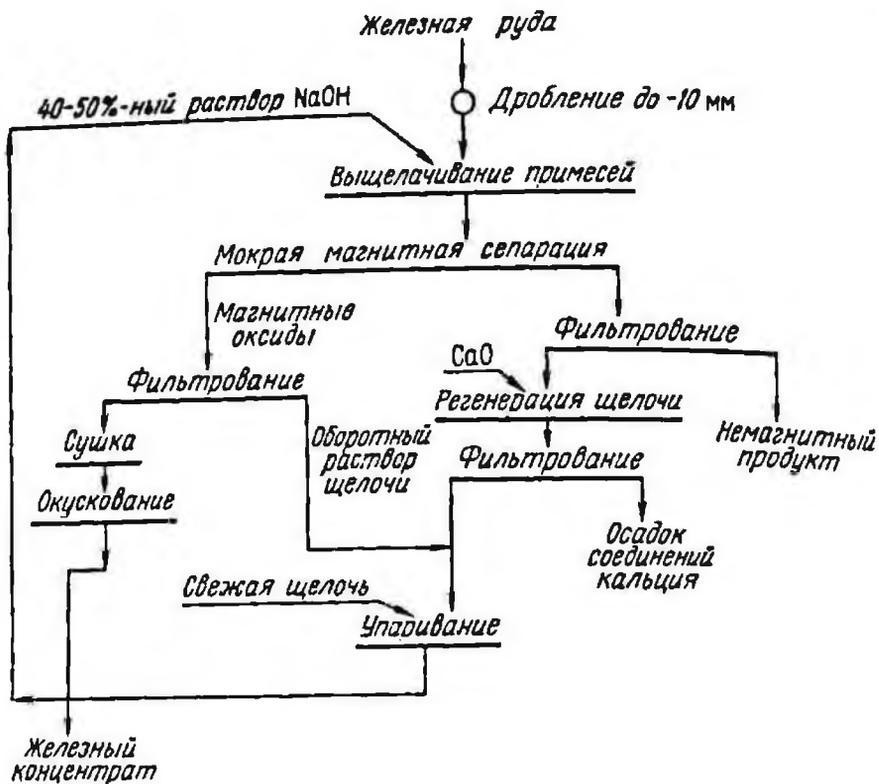


Рис. 7. Комбинированная схема доводки богатых железных руд

Значительная часть твердого отделяется от раствора магнитной сепарацией (оксиды железа приобретают после щелочной обработки ферромагнитные свойства). Промытый концентрат брикетируют. Содержащиеся в нем известь и немного щелочи способствуют окускованию материала. В результате щелочной обработки резко уменьшается содержание таких вредных примесей, как фосфор и сера. Содержание железа в концентратах при этом повышается на 10–12 % вследствие удаления из них значительной части примесей. Извлечение железа в концентрат достигает 93–96 %.

Для эффективного перевода большой массы кремнезема в раствор необходимо правильно выбирать плотность пульпы. При выщелачивании щелочью нужно иметь в виду, что большое насыщение раствора кремнеземом и глиноземом может приводить к различным нежелательным реакциям с образованием и осаждением известково-натриевых силикатов и силикоалюминатов, загрязняющих концентрат. В раствор может быть переведено около 60–80 % кремнезема. Это соответствует 15–20 г кремнезема на 1 л рабочего раствора.

Растворимость соединений, содержащих ионы двухвалентного железа, зависит от концентрации раствора гидроксида натрия. Значитель-

ная растворимость двухвалентного железа наблюдается при концентрации едкого натра 35—40 %. При постоянной концентрации щелочи извлечение железа зависит в основном от содержания железа в исходной руде и плотности пульпы. Концентраты, содержащие трехвалентное железо, практически не растворяются.

Для выщелачивания кремнезема едким натром тонкого измельчения не требуется. Химическая реакция достаточно эффективна и может обеспечить доводку обрабатываемых концентратов крупностью до 10 мм. Под действием едкого натра в условиях энергичного перемешивания значительно увеличивается выход тонкой фракции (крупность концентрата уменьшается).

В большинстве случаев концентрат не подвергают предварительной термической обработке (обжиг или спекание). Иногда такая обработка, наоборот, затрудняет растворение кремнезема.

По кислотному способу переработки из железорудных концентратов, содержащих 0,3—0,5 % фосфора, можно получить концентраты с содержанием фосфора 0,07 %.

Продолжительность выщелачивания азотной кислотой при температуре 20 °С составляет 30 мин. В этих условиях магнетит растворяется незначительно.

Из раствора можно получать упаркой продукт, пригодный в качестве удобрения. Расход азотной кислоты, необходимой для дефосфоризации, обычно составляет 10—12 кг на каждую 0,1 % удаленного фосфора из 1 т руды.

Для повышения содержания железа и улучшения удаления примесей диоксида кремния, титана, серы и фосфора при последующей магнитной сепарации предложен способ предварительной обработки железистых концентратов 3%-ным раствором плавиковой кислоты. При этом в раствор переходят указанные вредные примеси и разрушаются контактные поверхности между оксидами железа и кремнеземом, что способствует лучшему их разделению при последующей магнитной сепарации.

Железорудные концентраты, содержащие 1—2 % кремнезема, используют для прямого восстановления железа, а содержащие 0,3—0,5 % кремнезема — в порошковой металлургии. При почти полном удалении примесей суперконцентраты могут быть использованы также для тех отраслей промышленности, которые сейчас применяют дефицитный и дорогостоящий оксид железа, получаемый химическим способом (аккумуляторная промышленность, производство ферритов и др.).

Сернокислотный способ извлечения фосфора из некондиционных железных концентратов разработан в Испании.

Приведенные примеры могли быть еще пополнены. Так, только обработка соляной или серной кислотой в присутствии восстановителей или комплексобразующих соединений обеспечивает снижение содержания оксида железа до 0,05—0,5 % в кварцевых и каолиновых концентратах, что обеспечивает их пригодность для производства высококачественного стекла и фарфора. Химическая или электрохими-

ческая очистка от оксидов железа и алюминия цирконовых, оловянных, ильменитовых, марганцевых, слюдяных, полевошпатовых концентратов позволила получить высококачественные минеральные продукты. Иногда очистка осуществляется при воздействии на пульпу ультразвука и с применением фтористоводородной и кремнефтористоводородной кислот.

Проведены испытания по обеззоливанию до 0,5 % фтористоводородной кислотой угольных и графитовых концентратов. Осуществлено извлечение при доводке концентратов: молибдена — из вольфрамовых; цинка и меди — свинцовых; вольфрама — оловянных; сурьмы — золотосодержащих; меди — молибденовых и цинковых; золота — полиметаллических.

Таковы примеры применения доводки концентратов гидрометаллургическими методами. Из работ, проведенных в этой области с применением пирометаллургических процессов, следует упомянуть удаление из концентратов: мышьяка, серы, олова и меди из вольфрамовых полиметаллических; ванадия — железных; свинца, меди, вольфрама и висмута — оловянных; серы и железа — титановых; железа — хромитовых, цирконовых; различных примесей — оловянных, бокситов; каолинов — графитовых, алмазных; алюминия и хрома — железных; барита — флюоритовых концентратов.

Из рассмотрения приведенных материалов по термохимической доводке следует, что этому направлению в комбинированных процессах переработки руд уделяется большое внимание. Объясняется это тем, что на доводку поступает богатое сырье, т.е. большей частью осуществляется малотоннажное производство. Как правило, разработаны достаточно простые технологические процессы и обеспечивается получение высококачественных концентратов.

## VI. ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОЛЛЕКТИВНЫХ, НИЗКОСОРТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ПРОМПРОДУКТОВ

### 23. ВОЛЬФРАМОВЫЕ ПРОДУКТЫ

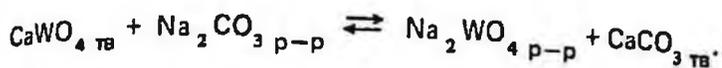
Содержание вольфрама в рудах низкое: оно колеблется от десятых долей процента до 1,—1,5 %. Наиболее распространенными вольфрамовыми минералами являются шеелит и вольфрамит. При обогащении шеелитовых руд обычно применяют флотацию, при обогащении вольфрамитовых — гравитацию и электромагнитную сепарацию. Сложность минерального состава вольфрамовых руд и низкое содержание в них вольфрамовых минералов затрудняют получение из них кондиционных концентратов для последующего металлургического передела.

При разработке в Механобре технологии переработки шеелитовых руд Тырнаузского месторождения впервые в мировой практике был

осуществлен комбинированный процесс — флотация и гидрометаллургическая переработка. Решение этой сложной задачи оказалось возможным в результате разработки автоклавно-содового процесса переработки низкосортных (5–15 %  $WO_3$ ) концентратов [20, 28].

В настоящее время этот процесс получил широкое применение в СССР и за рубежом и его непрерывно продолжают совершенствовать автоклавно-содовой технологии.

*Взаимодействие вольфрамовых минералов с карбонатом натрия.* Автоклавно-содовый процесс разложения шеелита основан на обратной реакции взаимодействия карбоната натрия с вольфраматом кальция:



Константа равновесия этой реакции выражается уравнением

$$K_d = a_{WO_4^{2-}} / a_{CO_3^{2-}}$$

где  $a_{WO_4^{2-}}$  и  $a_{CO_3^{2-}}$  — активность вольфрамат- и карбонат-ионов в равновесном растворе.

Концентрацию вольфрамат- и карбонат-ионов в равновесных растворах можно определить экспериментально. Коэффициенты активности зависят от ионного состава растворов. Для реальных растворов от выщелачивания шеелита значения активностей не определены, так как взаимодействие карбоната натрия и вольфрамата кальция осложняется в результате гидролиза карбонат-ионов. Для сильно разбавленных растворов коэффициенты активности близки к единице, при этом величина  $K_c$  приближается по своему значению к константе равновесия.

В этом случае можно выразить константу равновесия через произведение растворимости малорастворимых соединений  $L_{CaWO_4}$  и  $L_{CaCO_3}$ , исходя из условия, что произведение растворимости (активностей) ионов, на которые диссоциируют малорастворимые соединения, равны произведению растворимостей этих соединений:

$$a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} = L_{CaCO_3};$$

$$a_{Ca^{2+}} \cdot a_{iWO_4^{2-}} = i_{CaWO_4};$$

$$K_a = a_{WO_4^{2-}} / a_{CO_3^{2-}} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{WO_4^{2-}} / a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} = \\ = L_{CaWO_4} / L_{CaCO_3}$$

Таким образом, константу равновесия обратимой реакции между содой и шеелитом можно определить двумя способами — для сильно разбавленных растворов по экспериментальным данным с вычислением по известным формулам активности карбонат- и вольфрамат-ионов с учетом гидролиза карбонат-ионов (метод равновесных отношений) и по произведениям растворимостей карбоната кальция и шеелита при температуре выщелачивания.

В.В. Беликовым проведены исследования по определению равновесных концентраций вольфрамат- и карбонат-ионов при низкой ионной силе растворов [1]. Было определено, что с повышением температуры значение константы равновесия увеличивается, причем наибольший скачок наблюдается при температуре 200 °С. Константы, определенные двумя способами, практически совпадают.

Значения констант равновесия, определенных различными способами

Температура, °С	175	200	218	225
Константа равновесия:				
по произведению растворимости	1,75	6,0	7,1	—
по методу равновесных отношений	1,6	6,5	—	7,5

Полученные значения констант равновесия при различных температурах свидетельствуют о том, что для растворения шеелита требуется избыток соды и с повышением температуры условия протекания реакции термодинамически более благоприятны (табл. 18).

В Механобре П.М. Перловым исследовался состав равновесных растворов при различных температурах. С повышением температуры  $K_c$  увеличивается, эту закономерность при расходе соды 100 % стехиометрически необходимого можно представить следующим уравнением

$$\lg K_c = -\frac{531}{T} + 1,273.$$

где  $T$  — абсолютная температура,  $K$ .

Константа  $K_c$  не является постоянной величиной при различном расходе соды и уменьшается при ее избытке. Это, вероятно, связано с кинетическими затруднениями достижения равновесия при уменьшении массы непрореагировавшего шеелита при расходе соды выше стехиометрически необходимого.

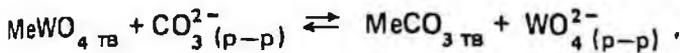
Таким образом, в результате исследований термодинамики разложения шеелита установлено, что реакция взаимодействия вольфрама кальция с углекислым натрием является обратимой, константа равновесия повышается с увеличением температуры. Поэтому для растворения шеелита требуется избыток соды, определяемый величиной константы равновесия (термодинамический избыток соды).

Разложение вольфрамитовых концентратов в содовых растворах

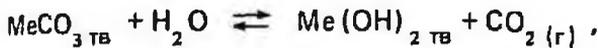
Отношение молярных концентраций в равновесных растворах в зависимости от температуры и расхода соды

Температура, °С	Расход соды, % стехиометрически необходимого	Извлечение вольфрама в раствор, %	Отношение молярных концентраций в равновесном растворе
100	100	—	0,462
175	100	54,7	1,21
200	100	58,6	1,45
200	150	82,9	1,19
200	200	97,9	0,96
200	250	99,4	0,67
225	75	45,9	1,56
225	100	60,8	1,56
225	150	89,9	1,49
225	200	99,5	0,99
250	100	63,4	1,85
250	150	92,3	1,61
250	200	98,4	0,97

сопровождается рядом побочных реакций, характеризующихся своей константой равновесия:

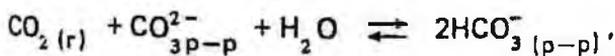


$$K_1 = a_{\text{WO}_4^{2-}} / a_{\text{CO}_3^{2-}} ;$$



$$K_2 = f_{\text{CO}_2} / a_{\text{H}_2\text{O}} ,$$

где  $f$  — летучесть (фугитивность) углекислого газа;



$$K_3 = a_{\text{HCO}_3^-}^2 / f_{\text{CO}_2} a_{\text{CO}_3^{2-}} a_{\text{H}_2\text{O}} .$$

В уравнениях реакций  $\text{Me}$  символизирует двухвалентные катионы железа и марганца;  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  — константы равновесия рассматриваемых реакций.

Гидролиз карбонатов железа и марганца, образующихся в результате основной реакции разложения вольфрамита, протекает не пол-

ностью. Продуктами гидролиза могут быть не только гидроксиды этих металлов, но и основные соли непостоянного состава  $MeCO_3 \times Me(OH)_2$ . Часть диоксида углерода связывается с карбонатом натрия в бикарбонат. Доля образующегося бикарбоната натрия зависит от парциального давления диоксида углерода в газовой фазе. Диоксид углерода может также получаться при взаимодействии карбоната натрия с минералами пустой породы.

Экспериментальных работ, посвященных определению константы равновесия взаимодействия вольфрамитов железа и марганца с карбонатом натрия, очень мало. Следует учесть, что минерал вольфрамит имеет переменный химический состав и различную вскрываемость [1].

*Автоклавно-содовое выщелачивание вольфрамовых продуктов.* Взаимодействие карбоната натрия с шеелитом и вольфрамитом протекает с образованием на поверхности частиц пленок карбонатов кальция или железа и марганца. Образование пленок на границе раздела фаз может привести к замедлению или даже к полному прекращению растворения. Для оценки влияния пленок карбоната кальция В.В. Беликовым и И.Н. Масленицким была изучена кинетика автоклавно-содового выщелачивания шеелита.

Исследования проводились с пластинами тщательно отшлифованного ступенчатого шеелита размерами 20 x 30 x 10 мм. Толщину образующейся пленки непосредственно измеряли под микроскопом и рассчитывали по расходу растворившегося шеелита. Выщелачивание проводилось при практически постоянной в течение опыта концентрации соды, поэтому изменения скорости реакции можно было ожидать только от тормозящего влияния пленки карбоната кальция.

Как показали полученные экспериментальные данные, скорость перехода вольфрама в раствор остается постоянной, что свидетельствует об отсутствии замедляющего действия пленки даже при ее толщине, равной — 100—130 мкм.

Отсутствие замедления скорости растворения шеелита при образовании пленки карбоната кальция обусловлено пористым ее строением. Сопоставление толщины пленки карбоната кальция, рассчитанной по количеству растворенного вольфрама, с фактически найденной с помощью микроскопических измерений показывает, что пористость пленки на шеелитовых пластинах в различных условиях автоклавно-содового выщелачивания колеблется в пределах 20—35 %. При указанной пористости тормозящее влияние пленки начинает сказываться при толщине 100—130 мкм.

Например, при исследовании растворения пластины шеелита установлено следующее: через 2 ч толщина пленки карбоната кальция составила около 100 мкм, при этом скорость процесса сохранялась постоянной; через 3 ч скорость снизилась в 2 раза, а через 4 ч, когда толщина пленки достигла 200 мкм, скорость уменьшилась в 5—6 раз. Пористость пленки в этом случае достигала 30 %.

Исходя из положений физической химии, следует предполагать, что при растворении более плотного минерала образуется менее плотный,

поэтому структура образованного искусственного минерала будет пористой. Пористость может быть вычислена с учетом молярных объемов. Теоретически пористость вновь образованной пленки карбоната кальция составляет около 20 %, что подтверждает полученные экспериментальные данные.

Таким образом, экспериментально установлено, что образующаяся пленка карбоната кальция при автоклавно-содовом выщелачивании шеелита не оказывает тормозящего действия на скорость процесса до достижения толщины пленки 100–130 мкм вследствие ее пористости. Детальные исследования пленок карбонатов, образующихся при автоклавно-содовом растворении вольфрамитов, не проводилось.

Температура влияет на скорость выщелачивания шеелита. Установлено, что скорость процесса резко возрастает с ее повышением. Вычисленная на основе зависимости константы скорости растворения от температуры энергия активации составила 92 кДж/моль при растворении пластин и 75 кДж/моль при выщелачивании классифицированного материала. Это свидетельствует о протекании реакции в кинетическом режиме, когда кинетику реакции растворения определяет скорость химического взаимодействия на границе раздела фаз. Отсутствие тормозящего влияния пленки карбоната кальция на растворение подтверждает кинетический характер растворения шеелита.

Исследования по изучению скорости растворения вольфрамита в содовых растворах, проведенные Д.А. Малаховым, позволили установить величину энергии активации, составившую 48,4 кДж/моль и 35,5 кДж/моль. Однако эти данные получены для начального периода растворения, когда толщина пленки карбонатов незначительна и не может оказывать сильного тормозящего воздействия на процесс. Можно предположить, что с увеличением толщины пленки карбонатов процесс может перейти в диффузную область, когда определяющей стадией будет диффузия растворителя и продуктов реакции через пленку.

Значительно ускоряется процесс растворения вольфрамита, если применить перед выщелачиванием окислительный обжиг или же вести выщелачивание в присутствии окислителя. Предполагается, что при этом происходит окисление двухвалентного железа (марганца) до трехвалентного, что приводит к разрушению кристаллической решетки и увеличению скорости растворения.

Значительное влияние на скорость процесса растворения оказывает крупность частиц вольфрамовых минералов. Для начального периода растворения при практически постоянной концентрации соды, равной 25 г/л, и температуре 200 °С скорость растворения шеелита зависит от крупности следующим образом:

Класс крупности, мм	—0,074	—0,105+0,074	—0,148+0,105	—0,25+0,148	—0,4+0,25
Скорость растворения, $\times 10^3$ моль/мин	2,78	2,16	2	1,18	0,48

## Результаты автоклавного выщелачивания классифицированного материала

Класс крупности, мм	Извлечение вольфрама в раствор, %	Класс крупности, мм	Извлечение вольфрама в раствор, %
<i>Выщелачивание шеелита</i>			
-0,002	95,5	-0,053+0,037	90,5
-0,005+0,002	95,7	-0,074+0,053	88,2
-0,01+0,005	96,6	-0,100+0,074	86,1
-0,02+0,01	94,2	-0,150+0,100	82,3
-0,037+0,02	93,4	-0,210+0,150	73,0
<i>Выщелачивание вольфрамита</i>			
-0,074	85,0	-0,20+0,12	56,8
-0,12+0,074	78,7	-1+1,2	49,7

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что скорость растворения шеелита пропорциональна удельной поверхности зерен шеелита и в данном диапазоне крупности шеелита изменяется в 5 раз.

Опыты по автоклавно-содовому выщелачиванию классифицированного шеелита и вольфрамита при температуре 200 °С и расходе соды 200 % стехиометрически необходимого показали значительное влияние крупности частиц на процесс (табл. 19).

Изучение влияния концентрации соды на скорость растворения шеелита показало, что наблюдается увеличение скорости растворения с повышением концентрации карбоната натрия до 150 г/л. Дальнейшее повышение концентрации этого реагента приводит к некоторому уменьшению скорости.

Исследования по кинетике растворения шеелита в основном проводились для начального периода растворения, когда имеется значительный избыток карбоната натрия и незначительна концентрация образующегося вольфрамата натрия. Однако растворение шеелита осуществляется по обратимой реакции и в промышленном процессе происходит значительное изменение состава растворов — от раствора карбоната натрия до растворов, содержащих значительные количества вольфрамата натрия и переменное количество карбоната натрия (система близка к равновесной) в конце выщелачивания. Поэтому представляло значительный интерес изучение скорости растворения шеелита в растворах карбоната натрия с постепенным уменьшением содержания соды и увеличением содержания в растворе вольфрама.

Было установлено, что скорость растворения зависит от соотношения в растворе вольфрамата натрия и соды. По мере накопления в автоклавных растворах вольфрамата натрия и уменьшения содержания

карбоната натрия удельная скорость значительно уменьшается и при достижении равновесного состава раствора выщелачивание вольфрама прекращается (рис. 8).

Резкое уменьшение скорости при приближении состава растворов к равновесному и незначительная поверхность непрореагировавшего шеелита затрудняют получение высоких показателей по изучению при одностадийном выщелачивании богатых 50–60%-ных вольфрамовых продуктов или же требуют расхода карбоната натрия, значительно большего, чем это требуется в соответствии с величиной константы равновесия.

Необходимый избыток карбоната натрия выше термодинамического определяется кинетическими факторами (замедлением скорости по мере приближения состава растворов к равновесному, уменьшением поверхности непрореагировавших частиц, наличием пленки карбоната кальция, недостаточной интенсивностью перемешивания). Введение в раствор карбоната натрия дополнительно повышает скорость растворения и способствует достижению высокого извлечения вольфрама. Условно этот избыток карбоната натрия может быть назван кинетическим избытком.

Термодинамический избыток карбоната натрия уменьшается с повышением температуры, а кинетический избыток зависит от температуры, продолжительности выщелачивания, содержания вольфрама в концентрате, интенсивности перемешивания. Поэтому осуществление процесса в более совершенных автоклавах при высоких температурах, стадийном выщелачивании и учете некоторые другие факторы может снизить кинетический избыток соды, в результате чего общий избыток соды может быть приближен к термодинамическому. Естественно, что снизить расход карбоната натрия ниже термодинамически необходимого по реакции невозможно, поэтому для уменьшения его расхода требуется изыскание рентабельных способов его регенерации.

Влияние концентрации вольфрамата натрия на извлечение вольфрама в раствор при растворении вольфрамитовых концентратов при 225 °С

Расход соды, % стехиометрически необходимого	800	800	600	800	600
Концентрация в растворе WO <sub>3</sub> , г/л:					
до опыта	0	57	57	100	105
после опыта	35	88	80	131	122
Извлечение вольфрама в раствор, %	98,6	95,8	93,1	94,4	76,0

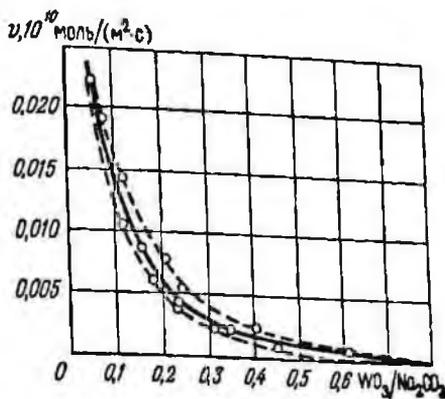


Рис. 8. Изменение скорости  $v$  растворения шеелита от молярного соотношения триоксида вольфрама и карбоната натрия в растворе

Взаимодействие сопутствующих минералов вольфрамовых концентратов в процессе автоклавно-содового выщелачивания

Таблица 20

Элемент	Минерал	Характер взаимодействия в содовых растворах	Получаемое соединение
Фосфор	Апатит	Реагирует незначительно по обменной реакции	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$
Мышьяк	Арсенопирит	Реагирует вследствие частичного окисления	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4$
	Скородит	Растворяется при автоклавном выщелачивании	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4$
Фтор	Флюорит	Реагирует по обменной реакции	$\text{Na F}$
Кремний и алюминий	Кварц, силикаты, алюмосиликаты	Реагирует частично с образованием растворимых силикатов и алюминатов натрия	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ $\text{NaAl(OH)}_4$
		Молибден	Молибденит
	Повеллит	Реагирует по обменной реакции	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$
	Молибдошеелит	Растворение молибдена происходит в такой же степени, как и вольфраме	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$
Медь	Халькопирит	Реагирует незначительно	$\text{Na}_2\text{Cu(CO}_3)_2$
Сурьма	Антимонит	Не реагирует	—
Олово	Касситерит	—	—
Висмут	Висмутин	—	—

В зависимости от вещественного состава перерабатываемых руд аольфрамовые концентраты могут содержать молибден в виде повеллита, молибденита и молибдошеелита; медь — халькопирита; олово — касситерита или станина; мышьяк — арсенопирита или скородита. Прочие рудные минералы представлены пиритом, пирротинном, гематитом, магнетитом. Из минералов вмещающих пород обычно присутствует кальцит, апатит, флюорит, кварц, силикаты и др.

Фосфор, представленный апатитом, переходит в раствор незначительно и концентрация его обычно не превышает 0,05—0,015 г/л. Мышьяк из скородита практически полностью переходит в раствор, в то время как арсенопирит разлагается незначительно (табл. 20).

Фтор из флюорита реагирует в содовых растворах с образованием фторида натрия. В свою очередь фторид натрия является растворителем шеелита. В зависимости от продолжительности выщелачивания и кон-

центрации карбоната натрия концентрация фтора в автоклавном щелоке может быть различной.

Молибден повеллита полностью переходит в раствор, в то время как сульфидный молибден может только частично растворяться в результате окислительных реакций с участием кислорода воздуха, присутствующего в автоклаве. Полное растворение молибденита возможно осуществить при введении в раствор карбоната натрия и окислителей. Медь в сульфидной форме (халькопирит) частично растворяется в результате наличия кислорода в паро-газовой фазе автоклавов.

Кварц в незначительной степени подвергается разложению с образованием силиката натрия. Алюминий из алюмосиликатов выщелачивается незначительно.

Изучение взаимодействия чистых образцов ряда минералов с содовым раствором при температуре 200—250 °С показало, что в принятых условиях выщелачивания концентрата пирит, лимонит, магнетит, биотит, мусковит, полевои шпат практически не реагируют с карбонатом натрия, но гидроксиды железа могут образовывать на частицах вольфрамовых минералов нерастворимые пленки.

Флюорит и некоторые гидратированные разновидности кварца (опал) активно взаимодействуют с содовым раствором при указанной температуре. В пределах обычных изменений концентраций карбоната натрия при выщелачивании низкосортных вольфрамовых концентратов в раствор переходило от 15 до 17 % общего фтора, содержащегося в флюорите. Расход соды при этом составляет 17—20 % массы флюорита.

Влияние содержания кварца в смеси на извлечение вольфрама (температура содового раствора 225 °, Т : Ж = 1 : 4, содовый эквивалент\* = 5)

Содержание, кварца, %	20	40	60
Извлечение вольфрама в раствор, %	98,3	70,3	27,8

Содовый эквивалент, равный 5, оказывается достаточным для получения высокого извлечения вольфрама в раствор при содержании кварца не более 20 %. Дальнейшее повышение содержания кварца в продукте вызывает резкое падение извлечения вольфрама в раствор, очевидно, из-за недостатка карбоната натрия, а также в результате выпадения из раствора осадка кремневольфрамов.

Полученные данные показывают, что с увеличением содержания кварца извлечение вольфрама снижается из-за расхода части карбоната натрия на растворение кварца.

Таким образом, несмотря на высокую избирательность автоклавно-содового процесса выщелачивания, в растворы наряду с вольфрамом и молибденом переходят нежелательные элементы — кремний, фтор, мышьяк, фосфор. Наличие этих элементов в растворах требует последующей их очистки, при этом расходуются реагенты и образуются осадки, которые, как правило, направляют на повторное выщелачивание.

\*Содовый эквивалент — молярное отношение взятого количества карбоната натрия к количеству триоксида вольфрама.

Извлечение вольфрама в раствор в зависимости от температуры и расхода карбоната натрия

Таблица 21

Продукт	Со- довый эквива- лент	Извлечение (%) при температуре выщелачивания, °С					
		150	175	200	225	250	275
Шеелитовый продукт (10% WO <sub>3</sub> )	1	33,8	37,5	41,5	4,67	45,9	—
	2	29,1	43,3	60,2	74,5	87,4	—
	3	43,7	76,2	90,1	98,4	98,5	—
	4	55,4	82,0	96,5	98,0	98,5	—
Вольфрамитовый кон- центрат (75% WO <sub>3</sub> )	1	14,5	30,2	39,6	44,3	47,5	49,1
	3	30,0	49,8	69,4	83,6	88,9	91,3
	5	38,5	59,7	82,2	89,6	91,8	94,3
	10	43,7	64,4	86,1	95,3	96,1	97,0

чивание. Поэтому в последние годы сформировалось направление очистки автоклавных растворов в процессе выщелачивания, когда в автоклав подают реагенты, которые связывают примеси в малорастворимые соединения. Такие реагенты найдены для кремния и мышьяка.

В Механобре исследованиями по автоклавно-содовому выщелачиванию самого разнообразного вольфрамсодержащего сырья установлены основные технологические параметры переработки этих продуктов. В табл. 21 на примере переработки двух различных по минеральной форме и содержанию металла вольфрамовых продуктов приведены извлечение вольфрама в раствор, температура выщелачивания и расход карбоната натрия.

Из рассмотрения полученных результатов видно, что при оптимальном сочетании изучаемых факторов для бедных шеелитовых продуктов возможно получить извлечение вольфрама в раствор 98% даже при 225 °С. Богатый вольфрамитовый концентрат выщелачивается более низкими показателями.

В табл. 22 приведены показатели автоклавного выщелачивания вольфрамовых продуктов из руд нескольких отечественных месторождений. Некоторые из этих продуктов характеризуются тонким прорастанием вольфрамовых минералов в породе. На зернах вольфрамовых минералов обнаружены пленки гидроксидов железа, предотвращающих доступ карбоната натрия к минералам вольфрама. Для переработки таких продуктов иногда эффективным оказывается предварительный обжиг при 600–800 °С.

Эффективность использования карбоната натрия зависит от исходного содержания и формы нахождения вольфрама, а также от минерального состава продуктов и температуры выщелачивания. Приведенные в табл. 22 данные свидетельствуют о технологической возможности переработки автоклавно-содовым способом продуктов, содержащих 2–5% триоксида вольфрама. Однако при переработке таких бедных продуктов требуется проводить выщелачивание при содовом эквива-

Таблица 22

Показатели автоклавно-содового выщелачивания различных вольфрамовых продуктов при температуре 225 °С

Продукт	Исходное содержание, %	Со- довый эквива- лент	Извлечение вольфрама в раствор, %
Черновой шеелитовый концентрат Тырныаузской фабрики	4,88	5,0	97
То же	5,62	5,4	97
То же	6,75	3,5	95
То же	6,91	4,4	95
То же	7,60	4,5	97
То же	10,7	3,5	98
То же	13,6	3,5	98
То же	38,40	2,8	99
Молибдено-шеелитовый концентрат Тырныаузской фабрики	3,48	6,0	98
Черновой шеелитовый концентрат Верхне-Кайрактинского месторождения	23,1	3,0	99
То же	10,1	4,0	99
Черновой шеелитовый концентрат Лянгарской фабрики	13,4	2,8	99
То же	24,6	4,0	98
Черновой концентрат шеелитовый Чорух-Дайронской фабрики (содержит 35% Ва)	1,92	12,0	95
Вольфрамитовый продукт Акчетауской фабрики	4,40	6,0	95
Лимонитовый продукт Акчетауской фабрики	6,90	9,0	97
То же	4,30	15,0	96
Черновой гюбнеритовый концентрат Джидинской фабрики	6,55	16,0	70
Вольфрамито-мышьяковый продукт Скопинской фабрики	11,0	15,0	88
То же, после обжига	5,0	6,0	94
Черновой вольфрамитовый концентрат из руд Бастойского месторождения	12	2,8	99
Черновой вольфрамитовый концентрат из руд Илентасского месторождения			

ленте 5–12. Вследствие этого после выщелачивания в растворе остается карбонат натрия в большом избытке (свыше 50% исходного). Для необходимой нейтрализации автоклавного щелока до pH 8 требуется значительный расход кислоты.

В настоящее время имеются несколько технологических процессов переработки вольфраматных растворов после автоклавного выщелачивания. По схеме, включающей автоклавно-содовое выщелачивание, очистку растворов от кремниевой кислоты и осаждение вольфрамата

Извлечение вольфрама в раствор в зависимости от температуры и расхода карбоната натрия

Таблица 21

Продукт	Содовый эквивалент	Извлечение (%) при температуре выщелачивания, °С					
		150	175	200	225	250	275
Шеелитовый продукт (10% WO <sub>3</sub> )	1	33,8	37,5	41,5	46,7	45,9	—
	2	29,1	43,3	60,2	74,5	87,4	—
	3	43,7	76,2	90,1	98,4	98,5	—
	4	55,4	82,0	95,5	98,0	98,5	—
Вольфрамитовый концентрат (75% WO <sub>3</sub> )	1	14,5	30,2	39,6	44,3	47,5	49,1
	3	30,0	49,8	69,4	83,6	88,9	91,3
	5	38,5	59,7	82,2	89,6	91,8	94,3
	10	43,7	64,4	86,1	95,3	96,1	97,0

чивание. Поэтому в последние годы сформировалось направление очистки автоклавных растворов в процессе выщелачивания, когда в автоклав подают реагенты, которые связывают примеси в малорастворимые соединения. Такие реагенты найдены для кремния и мышьяка.

В Механобре исследованиями по автоклавно-содовому выщелачиванию самого разнообразного вольфрамсодержащего сырья установлены основные технологические параметры переработки этих продуктов. В табл. 21 на примере переработки двух различных по минеральной форме и содержанию металла вольфрамовых продуктов приведены извлечение вольфрама в раствор, температура выщелачивания и расход карбоната натрия.

Из рассмотрения полученных результатов видно, что при оптимальном сочетании изучаемых факторов для бедных шеелитовых продуктов возможно получить извлечение вольфрама в раствор 98 % даже при 225 °С. Богатый вольфрамитовый концентрат выщелачивается более низкими показателями.

В табл. 22 приведены показатели автоклавного выщелачивания вольфрамовых продуктов из руд нескольких отечественных месторождений. Некоторые из этих продуктов характеризуются тонким прорастванием вольфрамовых минералов в породе. На зернах вольфрамовых минералов обнаружены пленки гидроксидов железа, предотвращающие доступ карбоната натрия к минералам вольфрама. Для переработки таких продуктов иногда эффективным оказывается предварительный обжиг при 600–800 °С.

Эффективность использования карбоната натрия зависит от исходного содержания и формы нахождения вольфрама, а также от минерального состава продуктов и температуры выщелачивания. Приведенные в табл. 22 данные свидетельствуют о технологической возможности переработки автоклавно-содовым способом продуктов, содержащих 2–5 % триоксида вольфрама. Однако при переработке таких бедных продуктов требуется проводить выщелачивание при содовом эквива-

Таблица 22

Показатели автоклавно-содового выщелачивания различных вольфрамовых продуктов при температуре 225 °С

Продукт	Исходное содержание, %	Содовый эквивалент	Извлечение вольфрама в раствор, %
Черновой шеелитовый концентрат Тырныаузской фабрики	4,88	5,0	97
То же	5,62	5,4	97
—	6,75	3,5	95
—	6,91	4,4	95
—	7,60	4,5	97
—	10,7	3,5	98
—	13,6	3,5	98
—	38,40	2,8	99
Молибдено-шеелитовый концентрат Тырныаузской фабрики	3,48	6,0	98
Черновой шеелитовый концентрат Верхне-Квайрактинского месторождения	23,1	3,0	99
То же	10,1	4,0	99
Черновой шеелитовый концентрат Лянгарской фабрики	13,4	2,8	99
То же	24,6	4,0	98
Черновой концентрат шеелитовый Чорух-Дайронской фабрики (содержит 35 % Ва)	1,92	12,0	95
Вольфрамитовый продукт Акчетаусской фабрики	4,40	6,0	95
Лимонитовый продукт Акчетаусской фабрики	6,90	9,0	97
То же	4,30	15,0	96
Черновой губнеритовый концентрат Джидинской фабрики	6,55	16,0	70
Вольфрамито-мышьяковый продукт Скопинской фабрики	11,0	15,0	88
То же, после обжига	5,0	6,0	94
Черновой вольфрамитовый концентрат из руд Бастойского месторождения	12	2,8	99
Черновой вольфрамитовый концентрат из руд Иллитасского месторождения			

ленте 5–12. Вследствие этого после выщелачивания в растворе остается карбонат натрия в большом избытке (свыше 50 % исходного). Для необходимой нейтрализации автоклавного щелока до pH 8 требуется значительный расход кислоты.

В настоящее время имеются несколько технологических процессов переработки вольфраматных растворов после автоклавного выщелачивания. По схеме, включающей автоклавно-содовое выщелачивание, очистку растворов от кремниевой кислоты и осаждение вольфрамата

Обобщенные показатели автоклавно-содового выщелачивания при 225 °С вольфрамовых продуктов с различным содержанием вольфрама

Показатель	Содержание WO <sub>3</sub> , %			
	2-5	5-20	20-35	35-45
Извлечение вольфрама в раствор, %	85-95	95-98	97-99	99-99,5
Расход карбоната натрия, т/т WO <sub>3</sub>	2,5-7	1,7-2,5	1,7-1,5	1,2-1,5
Расход HCl на нейтрализацию избыточного карбоната натрия, т/т WO <sub>3</sub>	3-10	2-3	2-1,7	<1,7

кальция, можно перерабатывать сравнительно бедные вольфрамосодержащие продукты ( $\leq 5\% \text{ WO}_3$ ). Конечным продуктом при переработке по этой схеме является искусственный шеелит, его извлечение составляет 88-90%.

Из более богатых по вольфраму продуктов можно получать вольфрамовый ангидрит, пригодный для нужд твердосплавной промышленности. Технологическая схема также включает очистку от кремниевой кислоты и фтора. В случае присутствия молибдена его осаждают в виде трисульфида, и далее очищенные от молибдена слабокислые растворы можно перерабатывать с использованием экстракции, сорбции для извлечения вольфрама из раствора или путем осаждения искусственного шеелита, его разложения, получения вольфрамовой кислоты, разложения ее в аммиаке и кристаллизации паравольфрамата аммония [20].

Применение сорбционных и экстракционных процессов упрощает схему получения паравольфрамата аммония, снижает расход реагентов, однако требует более глубокой очистки от примесей (кремния, фтора, фосфора и мышьяка), так как наличие этих примесей усложняет экстракцию (образуются "бороды" и третья фаза), а при сорбции может снижаться емкость смолы.

В табл. 23 приведены обобщенные основные показатели при выщелачивании вольфрамовых продуктов с различным содержанием триоксида вольфрама.

*Выщелачивание с одновременным обескремниванием.* В зависимости от содержания в исходном сырье и минеральной формы кремния содержание оксида кремния в растворах достигает 5-10 г/л. При очистке растворов от кремниевой кислоты образуются кремниевые продукты, содержащие 10-15% триоксида вольфрама. Для предотвращения потерь вольфрама эти продукты направляются на автоклавно-содовое выщелачивание.

Как показали исследования, кремний, перешедший в автоклавный раствор, может быть связан в малорастворимый силикат при 90–100 °С добавкой в раствор соединений алюминия или магния. Содержание избыточного карбоната натрия в вольфраматных растворах после очистки от кремния оксидом или карбонатом магния остается неизменным, а при добавках сульфатов или хлоридов магния или алюминия — уменьшается на величину, эквивалентную дозировке этих реагентов.

Результаты обескремнивания автоклавных растворов соединениями магния или алюминия

Соединение	Без добавок	MgO	MgCO <sub>3</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Оптимальная дозировка, г/л	—	3–4	5	10	5–7,5	5
Остаточное содержание в растворе SiO <sub>2</sub> , г/л	2,5	0,25	0,30	0,35	0,23	0,3

Вольфрам с осадком не теряется. При этом наблюдается некоторое снижение содержания мышьяка и фосфора в автоклавных растворах. Этот способ нашел промышленное применение.

Недостатком этого разработанного способа является быстрое загромождение фильтроткани, которое, вероятно, происходит в результате осаждения силикатов алюминия в порах фильтроткани при фильтрации. Установлено, что применение синтетической фильтроткани (лавсановой) в значительной степени предотвращает это явление. Новый способ очистки растворов внедрен на одном предприятии.

Таким образом, совмещение операций автоклавно-содового выщелачивания и обескремнивания обеспечивает глубокую очистку от оксида кремния и позволяет ликвидировать одну технологическую операцию, сократить число фильтрующей аппаратуры и уменьшить длительность технологического процесса.

*Извлечение вольфрама и молибдена из отвальных осадков автоклавно-содового выщелачивания.* В отвальных осадках автоклавно-содового выщелачивания отечественных предприятий содержится не менее 0,5–1 % триоксида вольфрама и до 0,3–0,5 % молибдена. Поэтому доизвлечение металлов из автоклавных осадков является актуальной задачей, и работы в этом направлении проводятся одновременно с совершенствованием выщелачивания.

Изучение вещественного состава показало, что вольфрам в осадках присутствует преимущественно в виде крупнозернистого шеелита или вольфрамита, покрытых пленкой карбоната кальция или карбонатов и гидроксидов железа и марганца. Молибден представлен в основном в виде отдельных зерен молибденита, а также в виде изоморфной примеси в шеелите.

Большую часть пустой породы составляет кальцит, как естественный, так и искусственный, образованный в процессе автоклавного вы-

## Гранулометрический состав отвальных автоклавных осадков

Класс крупности, мм	Выход, %	Содержание, %			Распределение, %		
		WO <sub>3</sub>	Mo <sub>об</sub>	Mo <sub>сульф</sub>	WO <sub>3</sub>	Mo <sub>об</sub>	Mo <sub>сульф</sub>
+ 0,074	4,1	1,3	0,22	0,2	17,0	7,4	7,3
-0,074 } + 0,043 } -0,043 }	6,4	0,54	0,11	0,09	11,3	6,0	5,8
Исходный	89,5	0,24	0,10	0,09	71,7	82,6	87,9
	100	0,32	0,11	0,10	100	100	100
+ 0,074	6,0	3,6	0,33	0,21	43,8	23,1	8,3
-0,074 } +0,043 } -0,043 }	8,9	1,27	0,15	0,18	23,0	8,6	7,6
Исходный	85,5	0,19	0,15	0,12	33,2	79,3	85,1
	100	0,60	0,17	0,13	100	100	100
+ 0,1	5,2	7,0	0,92	0,47	33,9	12,1	8,4
-0,1 } + 0,074 } -0,074 } + 0,043 } -0,043 }	8,0	2,87	0,45	0,12	22,1	9,0	3,1
Исходный	17,3	1,15	0,37	0,30	18,3	16,1	17,3
	96,5	0,40	0,36	0,30	26,7	62,8	71,2
	100	0,97	0,40	0,30	100	100	100

щелачивания. Кроме того, присутствуют флюорит, кварц, содержание сульфидов (пирротин, пирит и халькопирит) незначительно.

Исследования гранулометрического состава автоклавных осадков показали, что вольфрам и частично молибден неравномерно распределены по классам. В крупных классах содержание вольфрама и молибдена в 5—10 раз выше среднего, а в тонких классах в 1,5—2,5 раза ниже среднего (табл. 24).

Выделение крупнозернистой фракции из автоклавных осадков производилось известными методами, применяющимися в обогащении: гидроциклонированием, концентрацией на столах, классификацией, комбинацией этих методов.

Исследования показали, что более высокие показатели по извлечению металлов были получены при выделении крупной фракции методом гидроциклонирования. При использовании концентрационного стола, хотя и получали более богатый по металлам продукт, извлечение было ниже, чем на гидроциклоне. Проведенные полупромышленные и промышленные испытания подтвердили эффективность разработанной технологии, включающей выделение крупной фракции осадков (песков) на гидроциклоне с последующим использованием песков для нейтрализации кислых вольфрамсодержащих вод. Это позволило извлечь из песков свыше 60 % металлов в продукт, содержащий 8—10 % триоксида вольфрама.

В промышленных испытаниях в перерабатываемых автоклавных

Распределение металлов по крупности в автоклавных осадках

Таблица 25

Класс крупности, мм	Выход, %	Содержание, %		Распределение, %	
		WO <sub>3</sub>	Mo	WO <sub>3</sub>	Mo
+ 0,08	4,9	13	1,75	33,7	26
-0,08+0,063	4,4	8	1,0	18,5	13
-0,063+0,05	3,5	6	0,7	11,1	7,4
-0,05	87,2	0,8	0,2	36,7	53,6
Исходный	100	1,89	0,33	100	100

Таблица 26

Гранулометрический состав продуктов гравитационного обогащения автоклавных осадков

Класс крупности, мм	Выход, %	Содержание, %		Распределение, %	
		WO <sub>3</sub>	Mo	WO <sub>3</sub>	Mo
<i>Концентрат</i>					
+0,08	46	50	3,0	50	58
-0,08+0,063	20	45	1,9	19,5	16
-0,063	34	42	1,9	30,5	26
Исходный	100	46,2	2,4	100	100
<i>Промпродукт</i>					
+ 0,063	72	32	—	90,1	—
-0,063	28	9	—	9,9	—
Исходный	100	25,4	—	100	—
<i>Хвосты</i>					
+ 0,063	7,5	2,5	—	1,6	—
-0,063	92,5	0,35	—	84	—
Исходный	100	0,5	—	100	—

осадках содержание триоксида вольфрама изменялось от 0,75 до 2,4 %, а молибдена от 0,24 до 0,4 %. Исследования гранулометрического состава показали значительную концентрацию металлов в крупных классах. Свыше 60 % триоксида вольфрама и 46 % молибдена концентрируются в классе +0,05 мм, выход которого составил около 13 % (табл. 25).

Исходное содержание (%) компонентов в автоклавных осадках

Триоксид вольфрама	0,75	1,4	1,5	1,9	2,4
Молибден	0,24	0,26	0,35	0,4	0,34

Работа гравитационных аппаратов была опробована в различных режимах. Из осадков, содержащих от 0,75 до 2 % триоксида вольфрама,

получены суммарные выходы гравитационного концентрата и промпродукта 1,95–5,3 % с содержанием триоксида вольфрама от 22 до 50 % и извлечении от 67 до 79,5 %. Хвосты гравитационного обогащения содержали 0,25–0,7 % триоксида вольфрама в зависимости от исходного содержания его в автоклавном осадке.

Установлена удельная производительность концентрационного стола, составившая 150–250 кг/м<sup>2</sup>, отношение в пульпе Т : Ж = 1 : 4 ÷ 1 : 6. Основные показатели гравитационного обогащения приведены в табл. 26. Данные свидетельствуют о высокой эффективности процесса гравитации. Полученные гравитационные концентраты и промпродукты подвергались автоклавно-содовому выщелачиванию.

Гравитационная установка внедрена на одном из промышленных предприятий, что позволило снизить содержание вольфрама в отвальных осадках до 0,3 %. Получаемые на гравитационной установке крупнозернистые продукты перерабатывались с доизмельчением путем автоклавно-содового выщелачивания.

*Отделение молибдена от вольфрама.* При флотационном обогащении вольфрамо-молибденовых руд в шеелитовый концентрат извлекается значительная доля молибдена в виде повеллита и изоморфного молибдена в шеелите (молибдошеелита). Вследствие этого извлечение молибдена из некоторых руд в шеелитовые концентраты может достигать 40–50 %. Окисленные молибденовые минералы практически полностью растворяются при автоклавном выщелачивании, поэтому полное отделение молибдена от вольфрама при автоклавной переработке вольфрамо-молибденовых концентратов представляет важную и сложную задачу.

Изучение методов разделения вольфрама и молибдена показало преимущество сульфидного процесса, при котором молибден практически полностью (на 96–99 %) выделяется из раствора в виде трисульфида  $MoS_3$ , что позволяет получить из шеелито-молибденовых концентратов, содержащих до 7 % молибдена, кондиционный вольфрамовый ангидрит при извлечении молибдена в виде высококачественного молибденового продукта для ферросплавной промышленности.

Исследованиями Н.Н. Масленицкого [28, 33] установлено, что основными факторами разделения вольфрама и молибдена сульфидным методом являются конечная кислотность раствора при осаждении молибдена и применяемый расход сернистого натрия. Оптимальные их значения зависят от концентрации молибдена и соотношения содержаний вольфрама и молибдена в растворе.

Результаты разделения вольфрама и молибдена графически обобщены на рис. 9. При осаждении молибдена из растворов с высоким отношением  $WO_3/Mo$  или высоким содержанием вольфрама требуется переосаждение молибденового продукта.

Трисульфид молибдена, высушенный при 60 °С, содержит от 30 до 45 % молибдена. Из-за легкой воспламеняемости его обычно подвергают частичному обжигу, в результате его получают продукт, удовлетворяющий ЦМТУ 4523–55 (табл. 27). Сульфидный метод отделения молибдена от вольфрама внедрен в СССР и за рубежом.

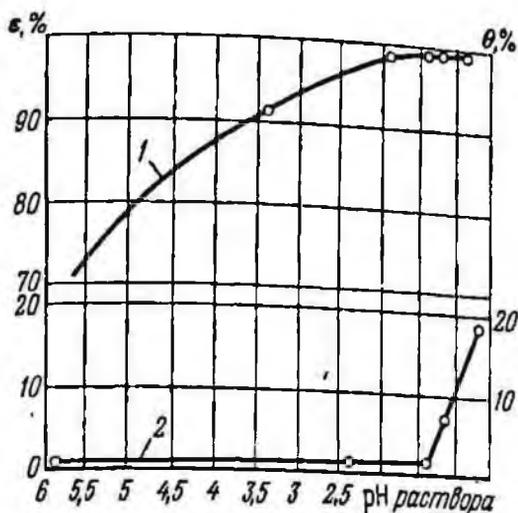


Рис. 9. Показатели разделения молибдена и вольфрама сульфидным методом: 1 — извлечение  $\epsilon$  молибдена в осадок; 2 — потери  $\theta$  вольфрама с  $\text{MoS}_3$

Извлечение сульфидного молибдена при автоклавно-содовом выщелачивании вольфрамо-молибденовых концентратов. В вольфрамо-молибденовых концентратах, кроме окисленных молибденовых минералов, обычно содержится молибденит. При обогащении некоторых разновидностей руд содержание молибдена в концентратах в виде молибденита достигает 0,5–1 %. При автоклавно-содовом выщелачивании молибденит окисляется не более чем на 10–15 %, поэтому в пульпу, поступающую в автоклав, вводились окислители.

Изучалось действие различных окислителей, таких как перманганат калия, кислород, гипохлорит кальция, пиролюзит, и электроокисление.

Перманганат калия в процессе выщелачивания окисляет молибденит с высокой полнотой при дозировке 1,5–3 % к массе концентрата. Извлечение сульфидного молибдена в раствор при этом составило 80–90 %. Процесс прошел промышленную проверку.

Сульфидный молибден может быть окислен кислородом при давлении 0,2–0,4 МПа в автоклаве. Извлечение молибдена в раствор составляет около 90 %. Однако существующие автоклавы, в которых про-

Таблица 27

Химический состав (%) трисульфида молибдена

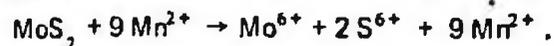
Марка молибденового продукта	Mo, не менее	Примесей, не более					
		$\text{SiO}_2$	As	Sn	P	Cu	$\text{WO}_3$
КМГ-1	50	3	0,1	0,05	0,05	0,15	3
КМГ-2	48	5	0,15	0,07	0,07	0,25	4

изводится выщелачивание концентратов, не могут быть приспособлены для подачи в них кислорода и требуется разработка автоклавов новой конструкции. Попытка использовать кислород для окисления молибдена в многокамерных автоклавах с подачей газов окончилась также неудачей.

Использование гипохлорита кальция (натрия) позволяло окислить молибденит (извлечение молибдена в раствор достигало 80 %), но возник ряд трудностей и неудобств — непостоянный химический состав гипохлорита, наличие ионов кальция, приводящих к осаждению вольфрама и переводу части карбоната натрия в карбонат кальция, выделение активного хлора при подготовке пульпы к выщелачиванию. По этим причинам этот способ не нашел промышленного применения.

Исследования по электроокислению молибденита показали, что процесс принципиально можно осуществить путем электрообработки концентратов в электролизерах в растворе хлорида натрия. В результате выделения на аноде хлора молибденит окисляется и переходит в раствор. Далее пульпу направляют на автоклавно-содовое выщелачивание. В таком варианте доизвлечения молибденита вводится дополнительная операция, для осуществления которой требуется создание нового нестандартного оборудования. Кроме того, процесс рентабелен при содержании молибдена в продуктах более 1 %. Вследствие этого работы не вышли из стадии полупромышленных испытаний.

Исследования по применению пиролюзита показали перспективность применения его как окислителя. Окисление молибденита пиролюзитом в щелочной среде протекает с образованием молибдата и сульфата натрия. Молибден из четырехвалентного состояния окисляется до шестивалентного, а сера — до шестивалентной



Исследовалась кинетика разложения молибденита в содовых и щелочных растворах.

Установлено положительное влияние повышения температуры раствора на процесс окисления молибденита, вычислена энергия активации для интервала температур 100—250 °С, составившая 30 кДж/моль, что свидетельствует о том, что процесс протекает в промежуточной области, когда его скорость определяется как диффузией, так и скоростью самой реакции:

Температура, °С	100	150	175	200	225	250
Скорость окисления, г/(л·ч)	0,15	0,30	0,60	0,85	1,30	1,94

Скорость растворения молибденита в течение 1 ч сохраняется постоянной, а потом резко снижается. Об этом свидетельствуют следующие данные опыта, проведенного при температуре 225 °С и расходе пиролюзита — 100 % стехиометрически необходимого:

Продолжительность, ч	0,7	1	2	4	6
Скорость растворения, г/(л·ч)	1,3	1,3	0,42	0,15	0,10

Влияние температуры и концентрации гидроксида натрия на скорость окисления молибденита (расход пиролюзита — 100 % стехиометрически необходимого)

Температура, °С	Концентрация гидроксида натрия, г/л	Скорость окисления, г/(л·ч)
150	40	0,27
	80	0,31
	120	0,38
200	40	0,85
	80	1,15
	120	2,30
225	40	1,80
	80	2,75
	120	—
250	40	2,7
	80	4,3
	120	6,6

Это связано, вероятно, с образованием пленок гидроксида на зернах молибденита, тормозящих доступ реагентов к поверхности окислителя.

Повышение концентрации соды положительно сказывается на скорости растворения, причем наибольший прирост наблюдается при температуре 250 °С. Увеличение дозировки пиролюзита незначительно повышает скорость процесса.

Аналогичные исследования были проведены в растворах гидроксида натрия (табл. 28). При окислении молибденита в растворах гидроксида натрия процесс протекает более интенсивно. С увеличением продолжительности окисления замедляется скорость растворения, однако не так резко, как в содовых растворах.

Вычисленная кажущаяся энергия активации составила 60 000 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.

Увеличение дозировки пиролюзита в растворах гидроксида натрия повышает скорость окисления более интенсивно, чем в содовых растворах, что свидетельствует о значительном влиянии на процесс окисления гидроксильных ионов. Далее была исследована кинетика растворения молибденита в смешанных растворах соды едким натром. Добавка гидроксида натрия к растворам карбоната натрия увеличивает скорость растворения молибденита в 1,5 раза.

Известно, что в окислительных процессах катализаторы положительно влияют на скорость процесса. Из наиболее доступных катализаторов был выбран сульфат меди и исследовано его влияние. Установлено, что скорость окисления молибденита при введении в раствор ионов меди увеличивается в 1,6 раза для содовых растворов и в 1,45 раза — для

растворов гидроксида натрия при оптимальной концентрации ионов меди 0,04–0,05 г/л.

Исследовалась кинетика окисления молибденита в растворах карбоната и гидроксида натрия при следующих условиях: температура 225 °С, продолжительность опыта 1 ч, расход пиролюзита 100 % стехиометрически необходимого, концентрация соды 50 г/л, гидроксида 40 г/л. Было показано, что этот окислитель может быть использован при сравнительно небольших содержаниях молибденита (до 1 %) в исходных продуктах.

Влияние добавки медного купороса на скорость окисления молибденита в растворах карбоната и гидроксида натрия

Концентрация ионов меди в растворе, г/л	—	0,02	0,02	0,03	0,05	0,06
Скорость окисления молибденита, г/(л·ч):						
в растворах соды	1,3	1,67	1,8	2	2,1	2,1
в растворах гидроксида натрия	1,8	2,07	2,55	2,6	2,6	2,6

Повышение температуры, концентрации соды и гидроксида натрия, увеличение дозировки пиролюзита и применение в качестве катализаторов ионов меди способствуют повышению скорости окисления молибденита. В содовых растворах процесс протекает в промежуточной области, а в растворах гидроксида натрия — в кинетической.

Исследования по окислению молибденита проводились с использованием в качестве окислителя как пиролюзита, так и флотационных марганцевых концентратов, содержащих 60–70 % диоксида марганца. Содержание сульфидного молибдена в молибдено-шеелитовых концентратах составляет 0,1–0,5 %, а чаще всего 0,15–0,3 %.

Оптимальный расход марганцевого концентрата составил 7,5 %, при этом достигнуто извлечение сульфидного молибдена в раствор 80 %. После добавки в автоклав гидроксида натрия до концентрации 3 г/л извлечение повысилось до 85 %, а введение в качестве катализатора медного купороса позволило получить извлечение 90 %. Опыты проводились при температуре 225 °С, продолжительность — 3 ч, расход соды — 250 % стехиометрически необходимого, исходное содержание  $\text{Mo}_{\text{сульф}}$  0,19 % (табл. 29).

Способ нашел промышленное применение на одном отечественном предприятии для автоклавно-содовой переработки молибдено-шеелитовых концентратов. При содержании 0,1–0,3 % сульфидного молибдена и не более 0,25 % сульфидной серы извлечение молибдена в раствор составляло около 80 %.

Присутствие в молибдено-шеелитовых концентратах других сульфидов (пирротина и лирита) снижает эффективность использования пиролюзита как окислителя молибденита, так как в первую очередь протекает процесс окисления сульфидов железа.

Применение механохимической активации в автоклавно-содовой переработке вольфрамовых продуктов. Наиболее крупные работы в этой

Технологические показатели окисления сульфидного молибдена  
в молибдено-швелитовых концентратах

Таблица 29

Расход марганцевого концентрата, % массы концентрата	Концентрация в растворе, г/л		Извлечение сульфидного молибдена в раствор, %
	NaOH	CuSO <sub>4</sub>	
—	—	—	10
2,5	—	—	28
5,0	—	—	56
7,5	—	—	78
10,0	—	—	79
7,5	3	—	84
7,5	—	0,05	85
7,5	3	0,05	90

Таблица 30

Показатели автоклавно-содового выщелачивания после  
измельчения в струйной мельнице с нагретым энергоносителем  
(воздухом)

Содержание в исходном концентрате после активации, %		Содовый эквивалент	Расход марганцевого концентрата, %	Извлечение, %		Расход пены перед автоклавным выщелачиванием, см <sup>3</sup> /мин	Температура энергоносителя, °C
WO <sub>3</sub>	Mo			W	Mo сульф		
39,1	0,4	1,3	—	66,7	15	40	Исходный концентрат без измельчения и подогрева
39,1	0,4	1,8	—	85,5	16		
39,1	0,4	2,3	—	97,1	16		
39,1	0,4	2,5	—	99,3	17		
39,1	0,32	1,3	—	70,4	51	27	300
39,1	0,32	1,7	—	86,7	52		
39,1	0,32	2,2	—	99,6	50		
38,8	0,14	1,3	—	70,5	65	14	350
38,8	0,14	1,8	—	85,6	67		
38,8	0,14	2,2	—	99,6	71		
38,5	0,08	1,3	—	71	81	10	400
38,5	0,08	1,8	—	88,5	83		
38,5	0,08	2,2	—	99,7	83		
39,1	0,40	2,5	7,5	99,3	42	—	—
39,1	0,32	2,2	7,5	99,6	69		
38,8	0,14	2,2	7,5	99,6	90		
38,5	0,08	2,2	7,5	99,7	90		

области проведены под руководством А.Н. Зеликмана на примере шеелитовых и вольфрамитовых концентратов отечественных месторождений. Основной целью исследований являлось установление возможности снижения расхода реагентов и температуры выщелачивания при переработке шеелитовых и молибдено-шеелитовых концентратов и повышение извлечения вольфрама для вольфрамитовых концентратов.

Установлено, что механохимическое активирование в планетарной мельнице позволяет получить при выщелачивании высокие показатели по извлечению вольфрама при более низкой температуре (200 °С вместо 225 °С) и с меньшим расходом соды (225 % стехиометрически необходимого вместо 250–280 %). При этом отмечается, что в неоптимальных условиях выщелачивания, когда температура и расход реагентов ниже нормы, механически активированные продукты по сравнению с неактивированными выщелачиваются наиболее эффективно.

В Механобре исследовалось влияние предварительного активирования при измельчении в шаровой, планетарной, струйной мельницах и дезинтеграторе на показатели автоклава-содового выщелачивания шеелитовых и вольфрамитовых концентратов. Наиболее эффективным оказалось механическое активирование вольфрамитовых концентратов в дезинтеграторе струйной мельнице: извлечение вольфрама достигало 99,7 % (табл. 30).

Также была применена механохимическая активация для повышения эффективности использования пиролюзита перед подачей на автоклавное выщелачивание. Наибольший эффект получен при применении в качестве активатора высокоскоростного дезинтегратора, позволившего получить измельченный продукт крупностью 40 % класса — 0,01 мкм.

Применение предварительно активированного пиролюзита позволило повысить степень окисления молибденита при переработке трудноокисляемых разновидностей концентратов на 10–15 %.

Использование механо-химической активации вольфрамитовых концентратов при автоклавном выщелачивании растворами фторида натрия или аммония также дает некоторое снижение расхода реагентов или температуры выщелачивания.

Следовательно, можно констатировать, что механохимическое активирование вольфрамитовых продуктов положительно сказывается на последующем автоклавном выщелачивании. Удастся снизить расход реагентов, повысить или стабилизировать извлечение металлов, активизировать действие окислителей. Однако, несмотря на определенные успехи, остается ряд нерешенных вопросов.

Не выяснено поведение примесей при выщелачивании активированных концентратов. Фактически нет оценки фильтруемости получаемых автоклавных осадков. До сего времени отсутствует единый метод измерения степени активации материала, поэтому полученные различными исследователями результаты носят частный характер, трудновоспроизводимы и не поддаются строгой оценке.

Выбор аппаратов для активирования во многих случаях носил случайный характер и не имеется проверенных в промышленных маш-

табах рекомендаций, в каком аппарате наиболее эффективна активация. Из освоенных аппаратов только дезинтеграторы имеют высокую производительность. Отсутствуют объективные технико-экономические расчеты целесообразности применения механического активирования.

*Пути снижения расхода карбоната натрия при автоклавном выщелачивании.* Для достижения высокого извлечения вольфрама в раствор (98–99 %) при автоклавном выщелачивании требуется значительный избыток карбоната натрия, определяемый термодинамическими и кинетическими особенностями процесса. Термодинамический избыток является постоянным при одинаковых температурах, в то время как кинетический избыток зависит от конструкций автоклавов, качества сырья, его крупности и т.д. и для руд каждого типа может быть разным. Вследствие этого на предприятиях расход карбоната натрия — различный и составляет не менее 1,3 т/т триоксида вольфрама. На последующих операциях автоклавные растворы, содержащие избыточный карбонат натрия, нейтрализуются соляной или азотной кислотой, что приводит к непроизводительным расходам карбоната натрия и кислот. Поэтому уменьшение расхода карбоната натрия и кислот — основное направление в снижении расхода реагентов в автоклавно-содовом процессе.

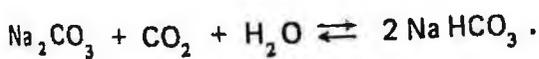
В настоящее время наметились следующие пути решения этой задачи:

регенерация карбоната натрия методом кристаллизации; разложение образующегося гидрокарбоната натрия; выщелачивание вольфрамитовых концентратов с добавками щелочей; карбонизация автоклавных растворов; электродиализ автоклавных растворов.

Метод кристаллизации основан на резком снижении растворимости карбоната натрия при понижении температуры до  $0 \pm 4$  °С. Кристаллизацию его можно проводить в одну или две стадии, т.е. с упариванием маточного раствора после первой кристаллизации. Результаты исследований, проведенных с растворами после выщелачивания вольфрамитовых концентратов, показали, что этим способом можно снизить содержание остаточной соды и регенерировать до 75 % ее в зависимости от исходного содержания (табл. 31). Одновременно с содой осаждается часть кремнекислоты и до 1 % триоксида вольфрама. Концентрация триоксидов вольфрама в маточном растворе повышается на 20–30 %.

Расчеты показали, что внедрение этого способа может снизить расход соды до 1 т/т, а соляной кислоты на 2,5 т. Проведенными полупромышленными испытаниями подтверждены приведенные результаты кристаллизации карбоната натрия. Разработан проект промышленной установки.

Вредное влияние на процесс автоклавного выщелачивания оказывает образование углекислого газа вследствие гидролиза соды, который взаимодействует с содой с образованием гидрокарбоната натрия



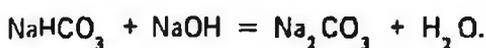
Гидрокарбонат натрия в процессе автоклавно-содового выщелачи-

Результаты кристаллизации карбоната натрия из  
вольфрамовых растворов

Концентрация в исходном растворе, г/л			Температура кристаллизации, °С	Концентрация в маточном растворе, г/л			Степень регенерации карбоната натрия, %	Состав кристаллического карбоната натрия, %	
NaCO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>
120,8	64,6	1,4	10	86	68	—	33	—	—
120,8	64,6	1,4	7,5	72	70	—	46	—	—
120,8	64,6	1,4	5	60	71	—	55	—	—
124,8	55,6	1,6	3	55	74	0,9	67	36	0,6
120,8	64,6	1,4	4,5	53	78	0,7	68	37	0,9
120,8	64,6	1,4	0	46	85	0,5	75	36	0,6

вания не участвует в растворении вольфрамита и шеелита. Удаление из парогазового пространства автоклава углекислого газа предотвращает образование гидрокарбоната натрия, в результате чего эквивалентное количество соды участвует в процессе выщелачивания. Однако, проведенная в промышленных условиях проверка этого способа дала незначительный эффект.

Автоклавное выщелачивание с добавками щелочей осуществляется для предотвращения образования гидрокарбоната натрия в результате прохождения реакции



Кроме гидроксида натрия, возможно применение оксидов кальция и магния. В промышленных условиях обычно используют оксид кальция (известь). Его действие особенно эффективно при автоклавном выщелачивании вольфрамитовых концентратов.

Способ карбонизации автоклавных растворов применим для регенерации карбоната натрия из автоклавных растворов с его высоким содержанием и основан на образовании гидрокарбоната путем насыщения раствора диоксидом углерода. Гидрокарбонат натрия имеет ограниченную растворимость, в особенности в растворе вольфрамата натрия, поэтому большая его часть кристаллизуется.

Карбонизация раствора может проводиться как при повышенном давлении в автоклаве, так и в открытом сосуде. Степень карбонизации зависит от парциального давления углекислого газа и интенсивности перемешивания. Для карбонизации можно использовать дымовые газы, содержащие 8–10 % диоксида углерода. Полученная после карбонизации пульпа легко фильтруется. Осадок гидрокарбоната натрия механически увлекает часть вольфрамата натрия. Сушка осадка при темпе-

ратуре 110–115 °С обеспечивает превращение гидрокарбоната натрия в карбонат, который можно использовать для повторного выщелачивания. Выделяющийся при разложении гидрокарбонат натрия направляют на карбонизацию автоклавных растворов.

Степень регенерации карбоната натрия этим способом определяется растворимостью гидрокарбоната натрия, которая в присутствии вольфрамата натрия составляет около 65 г/л, или в пересчете на карбонат 41 г/л.

Выведение избыточного карбоната натрия из вольфраматных растворов методом электродиализа основано на электрохимическом разложении непрореагировавшего карбоната, которое можно осуществлять в двухкамерной электролизной ванне, разделенной ионитовой диафрагмой. Автоклавные растворы с избыточной содой находятся в анодной камере, а в катодной — слабый раствор гидроксида натрия. При пропускании постоянного электрического тока ионы натрия переходят из анодного пространства в катодное. На аноде при этом выделяется кислород и диоксид углерода, а на катоде — водород. В качестве катодов применяют пластины из нержавеющей стали, а аноды — из никеля.

Процесс опробован на опытно-промышленной установке на одном из предприятий. Установлено, что концентрация гидроксида натрия 100 г/л достигается при расходе электроэнергии около 250 кВт·ч/т выведенной соды. Однако из-за коррозии анодов (никелевых) дальнейшие испытания были прекращены. В последующих работах более стойкими оказались аноды из свинца, покрытого пленкой диоксида свинца. Продолжаются работы по совершенствованию конструкции электродиализатора и изысканию более стойких электродов.

*Автоклавное выщелачивание щелитовых продуктов растворами фторидов натрия или аммония* [10]. Работами А.Н. Зеликмана, Н.Н. Раковой и Т.Ш. Агнокова показано, что весьма перспективными реагентами-растворителями являются фториды и фосфаты. Установлено, что наибольшая скорость растворения шеелита наблюдается смесью фторида и фосфата натрия; она в 2 раза выше, чем при использовании только фторида или фосфата натрия, и в 3 раза выше, чем при применении карбоната натрия.

Исследования по изучению состава равновесных растворов показали, что при температуре 225 °С константа равновесия, вычисленная по отношению концентраций, составила 24,5, в то время как в случае выщелачивания содовыми растворами она составила 1,6. Это свидетельствует о значительной эффективности применения фторидов для выщелачивания шеелита.

Как показали технологические исследования, при переработке концентратов Тырнаузской фабрики при расходе фторида натрия 180 % стехиометрически необходимого достигается извлечение триоксида вольфрама в раствор, равное 99,6 %. Для получения таких же показателей при автоклавно-содовом выщелачивании расход карбоната натрия составил 250 % стехиометрически необходимого. Состав автоклавных раст-

воров, получаемых при фторидном выщелачивании, позволяет перерабатывать их по обычной технологии, принятой при автоклавно-содовом выщелачивании. Фторидный способ опробован в промышленном масштабе с высокими технологическими показателями.

Достоинства этого процесса — меньший расход реагентов, снижение содержания в растворах кремния и расхода кислоты на нейтрализацию автоклавных растворов. Это приводит к уменьшению массы получаемых хлоридов, что облегчает задачу использования сточных вод. Выделяемые в результате выщелачивания автоклавные осадки состоят на 70–80 % из фторида кальция и могут быть использованы как флюоритовые концентраты.

В то же время фторидный способ имеет и недостатки, затрудняющие его промышленное использование. В молибдено-шеелитовых концентратах присутствует в значительных количествах кальцит, который является основным минералом породы и по мере обеднения концентратов по вольфраму содержание кальцита увеличивается. Фторид натрия при автоклавном выщелачивании взаимодействует с кальцитом с образованием карбоната натрия, в результате чего расход основного реагента возрастает. Поэтому фторидное автоклавное выщелачивание может быть применено эффективно только для сравнительно богатых по вольфраму продуктов. Кроме того, использование фторида натрия вместо карбоната натрия ухудшает условия труда.

Имеются разновидности фторидной технологии — использование фторида аммония для выщелачивания, позволяющее сразу получить чистые растворы паравольфрамата аммония. Однако наличие фтора в маточных растворах после упаривания затрудняет их переработку с целью утилизации вольфрама, что является существенным недостатком процесса.

*Высокотемпературное автоклавное выщелачивание* [6, 7]. Исследованиями П.М. Перлова и В.М. Попрукайло установлено, что повышение температуры раствора карбоната натрия при выщелачивании шеелитовых и вольфрамитовых продуктов с 200–225 до 280–300 °С сокращает продолжительность процесса с 2–4 ч до 15–30 мин. При изменении содержания триоксида вольфрама в исходных продуктах от 1 до 45 % извлечение вольфрама в раствор устойчиво сохраняется на высоком уровне — в пределах 98–99 %, снижается расход карбоната натрия.

Проведенные Механобром и ЛОЗ ВАМИ опытно-заводские испытания подтвердили эти показатели при осуществлении непрерывного выщелачивания на аппаратуре, приспособленной для высокотемпературного процесса переработки бокситов. Достигнутые высокие технологические показатели открывают возможность широкого применения автоклавной технологии для переработки бедных (2–6 %  $WO_3$ ) вольфрамовых концентратов.

При отработке процесса к внедрению основными задачами являются: предотвращение отложения осадков на поверхности труб теплообменников и автоклавов, повышение концентрации триоксида воль-

фрама, отделение твердой фазы от жидкой. Аппаратурное оформление для работы автоклавного узла под давлением  $(90 \pm 100) 10^2$  кПа требует существенного увеличения капитальных затрат и усложняет эксплуатацию автоклавов и теплообменников.

#### 24. ПРОМЫШЛЕННОЕ ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ АВТОКЛАВНО-СОДОВОГО ПРОЦЕССА

Автоклавно-содовый процесс широко применяется при переработке низкосортных концентратов и промпродуктов в СССР и за рубежом. В нашей стране автоклавно-содовый процесс впервые был внедрен на Тырныаузском комбинате. В опытном автоклавном цехе перерабатывались некондиционные шеелитовые концентраты с содержанием от 5 до 21 % триоксида вольфрама и до 1,6 % молибдена. Выщелачивание проводилось: в течение 3 ч в одну стадию при 225 °С и давлении 2,5 МПа, содовом эквиваленте 3–4, отношении Т : Ж = 1 : 2 ÷ 1 : 4. Предварительный обжиг концентратов при 550 °С был опробован для окисления молибденита.

В этих условиях максимальное извлечение металлов в раствор составило для вольфрама 98 %, молибдена — 97 %. Накопленный промышленный опыт был использован для проектирования гидromеталлургических заводов и цехов. В настоящее время в СССР большинство труднообогатимых вольфрамо-молибденовых и вольфрамовых руд перерабатываются комбинированным процессом с применением автоклавно-содовой обработки низкосортных и бедных концентратов.

На отечественных предприятиях применяются вертикальные и горизонтальные автоклавы как периодического действия, так и непрерывного, а также батареи колонных автоклавов. Пульпа подогревается до 200–225 °С острым паром. При необходимости вольфрамовое сырье доизмельчается в мельницах, работающих в замкнутом цикле с классификаторами или гидроциклонами. Перед поступлением в автоклав пульпа подогревается острым паром в реакторах-смесителях. По окончании выщелачивания пульпа через самоиспаритель поступает на операцию отделения жидкой фазы от твердой. Этот процесс осуществляется фильтрованием на фильтр-прессах типа ФПКМ, барабанных фильтрах, а также применяют противоточную отмывку пульпы в сгустителях с контрольным фильтрованием слива. Для интенсификации процесса сгущения практикуют добавки флокулянтов.

При выщелачивании вольфрамовых продуктов, содержащих молибденит, в пульпу вводят окислители. Если в исходном сырье присутствуют значительные количества легкоразлагаемых разновидностей кварца и силикатов, осуществляют очистку растворов в процессе автоклавного выщелачивания.

В случае переработки продуктов, содержащих более 35–40 % триоксида вольфрама, используется двухстадийное противоточное выщелачивание, обеспечивающее стабильное высокое извлечение вольфрама в

раствор, и меньший расход карбоната натрия. Разработан и опробован в промышленных условиях способ переработки оборотных продуктов (кремневых, кремнефтористых и известковых), обеспечивающий более высокое извлечение вольфрама и более низкий расход соды и кислоты.

Очистка автоклавных растворов осуществляется нейтрализацией избыточной соды минеральными кислотами, при этом осаждаются нерастворимые соединения — кремний, фтор. При необходимости производят очистку от мышьяка и фосфора. Наличие в растворах молибдена обуславливает применение осаждения его в виде трисульфида, осуществляемого сульфидом натрия или аммония с последующим подкислением растворов. Трисульфид молибдена после переосаждения, фильтрации и обжига представляет собой товарный молибденовый концентрат марки КМГ.

Вольфраматные растворы после очистки от примесей перерабатывают по общепринятой схеме, включающей осаждение искусственного шеелита, разложение его с образованием вольфрамовой кислоты, растворение ее аммиаком, упаривание и кристаллизация паравольфрамата аммония. Эта технология — сложная и связана со значительным расходом реагентов. Более прогрессивной является экстракция вольфрама, осуществляемая в промышленности, и последующая рекстракция аммиаком с упариванием раствора и кристаллизацией паравольфрамата аммония. Внедрение ее позволило снизить расход хлорида кальция, соляной кислоты и сократить число операций технологического процесса.

Для доизвлечения вольфрама из осадков автоклавного выщелачивания применяют гравитационные методы обогащения, что позволяет возвращать в процесс значительную часть (0,5–1 %) вольфрама из осадков.

Промышленные испытания, проведенные А.К. Поднек, П.М. Перловым, В.М. Попрукайло на Тырнаузском комбинате и Нальчикском гидрометаллургическом заводе по извлечению ионной флотацией вольфрама из бедных сбросных растворов, показали, что при внедрении этого способа также возможно повысить извлечение вольфрама в товарную продукцию. Имеется значительный промышленный опыт по сорбционному извлечению вольфрама из более богатых (0,5–1 г/л  $WO_3$ ) оборотных растворов.

Сложные по составу вольфрамо-молибденовые продукты перерабатываются по схеме, приведенной на рис. 10. При содержании в исходном продукте более 10 %  $WO_3$  получают высококачественный 65–70%-ный искусственный шеелит для ферросплавного производства или вольфрамовый ангидрид для твердых сплавов, высококачественный молибденовый продукт марки КМГ для ферросплавного производства или для производства лигатур при извлечении вольфрама и молибдена в конечные продукты 93–95 %.

В табл. 32 приведен состав конечных вольфрамовых и молибденовых продуктов.

Суммарный расход реагентов на 1 т триоксида вольфрама в ис-

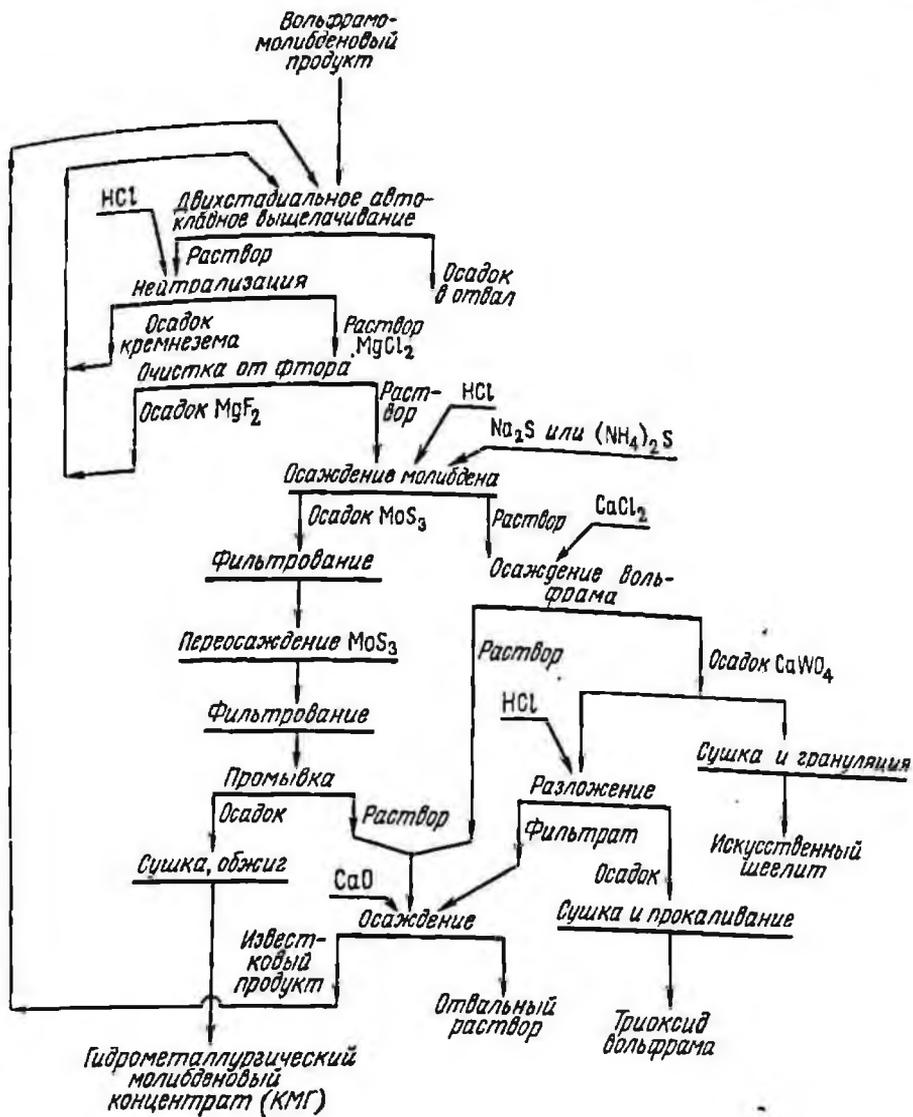


Рис. 10. Схема автоклавно-содовой переработки низкосортных вольфрамо-молибденовых концентратов

ходном продукте колеблется от 7 до 14 т, причем основную массу потребляемых реагентов составляют соляная кислота, кальцинированная сода, хлорид кальция и сульфид натрия или аммония.

В вольфрамовых продуктах часто встречаются в значительном количестве касситерит и висмутовые минералы. Способы извлечения их с применением автоклавно-содового выщелачивания рассмотрены ниже.

За рубежом наибольшее промышленное применение автоклавно-содовый процесс нашел в США. Так, завод Солт-Лейк-Сити перерабатывает черновые концентраты, в среднем содержание триоксида воль-

Состав конечных продуктов, полученных при переработке шевелито-молибденовых концентратов

Продукт	Содержание, %				
	WO <sub>3</sub>	Mo	P	As	Sn
Искусственный шевелит	60—70	0,1—0,5	0,05	Следы	0,2
Вольфрамовый ангидрид	99,6—99,8	0,1	0,015	0,01	Следы
Паравольфрамат аммония	99,9	0,02	0,001	0,02	Не определяется
Гидрометаллургический молибденовый концентрат марки КМГ	1,5—3	52—56	0,02	0,07	0,02

Продолжение табл. 32

Продукт	Содержание, %					
	S	Ca	Na	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cu
Искусственный шевелит	0,05	Не определяется				
Вольфрамовый ангидрид	0,01	0,03	0,02	0,04	0,05	Не определяется
Паравольфрамат аммония	0,02	0,05	0,05	0,06	0,01	То же
Гидрометаллургический молибденовый концентрат марки КМГ	15	Не определяется	1	Не определяется	1,5	0,02

фрама в них — около 7 %. Выщелачивание производится при 200 °С, давлении 1,5 МПа в последовательно соединенных вертикальных автоклавах, нагреваемых глухим паром и снабженных механическими мешалками. Температура регулируется автоматически.

После фильтрования нерастворимого остатка из раствора удаляют примеси: кремний, фосфор, мышьяк, молибден и сурьму. Вольфрам осаждается известью или хлористым кальцием в виде вольфрамата кальция. Отфильтрованный искусственный шевелит сушат, гранулируют и затем направляют для использования в производстве ферровольфрама или вольфрамсодержащей инструментальной стали. Извлечение вольфрама в товарную продукцию составляет около 93 %. По этой технологической схеме завода также получают вольфрамовую продукцию для твердосплавной промышленности.

Завод близ г. Бишоп перерабатывает 5—20 %-ные концентраты, полученные из вольфрамо-молибденовых руд месторождения Пайк-Крик. Автоклавно-содовое выщелачивание производится в горизонтальных вращающихся автоклавах при 200 °С. Крупность загружаемого в авто-

клавы вольфрамового продукта — 0,074 мм. Растворы после автоклавного выщелачивания нейтрализуются кислотой и затем очищаются от молибдена сульфидным методом. Вольфрамовые растворы после осаждения молибдена обрабатывают известью с получением искусственного шеелита. Извлечение вольфрама составляет 92 %. Годовая производительность наиболее крупных заводов от 1200 до 3400 т.

В вольфрамовой промышленности Японии, насчитывающей девять фирм, также значительный удельный вес составляют низкосортные концентраты (14–29 %  $WO_3$ ), которые перерабатываются автоклавным процессом в фирмах "Авамюра Метал Индастри" и "Нихон Синкидзюку Кабусики Кайся" [41, 47]. Для шеелитовых продуктов в качестве растворителя применяется сода, для вольфрамитовых — щелочь. Применение автоклавной технологии позволяет перерабатывать на одном оборудовании различное по качеству вольфрамовое сырье; от промпродуктов до богатых некондиционных концентратов. Технологические схемы и оборудование обычное. Выпускаемые конечные продукты: искусственный шеелит, вольфрамовая кислота, паравольфрамат аммония. Максимальная производительность заводов 1000–1500 т в пересчете на искусственный шеелит.

Великобритания имеет четыре фирмы, производящие вольфрам и его соединения. Концентраты, преимущественно вольфрамитовые, поступают из Австралии, Португалии, Бирмы, Китая и Кореи. Большая часть перерабатываемого сырья представлена богатыми концентратами, которые перерабатывают по обычным схемам спекания с содой и разложения кислотой. Низкосортные концентраты, промпродукты и вторичное сырье перерабатываются на заводе Дондонской и Скандинавской металлургической компании в Йоркшире. Они разлагаются в автоклавах раствором щелочи. Полученные растворы вольфрамата натрия подвергаются обычной обработке. Конечный продукт — искусственный шеелит.

В ФРГ фирмой "Гремман Старк Берлин" также применяется автоклавно-содовый процесс для переработки бедных шеелитовых концентратов. В 1976 г. вошел в строй вольфрамовый комбинат Бергла (Австрия). Он состоит из рудника, обогатительной фабрики и металлургического завода. Руда содержит 0,7 % триоксида вольфрама. В результате обогащения получают 30%-ный концентрат. Принципиальная схема автоклавной переработки приведена на рис. 11. Производительность 1300 т вольфрама в виде вольфрамового ангидрида, порошка вольфрама и карбида вольфрама.

Большой промышленный опыт применения автоклавно-содового процесса в ряде стран подтвердил следующие достоинства этого процесса: высокое извлечение вольфрама в раствор и устойчивость технологических показателей; в большинстве случаев сравнительно простая схема очистки получаемых растворов вследствие высокой избирательности при растворении вольфрамовых минералов; возможность получения даже из 10–20 %-ных концентратов вольфрамового ангидрида для твердосплавной промышленности; универсальность процесса, поз-

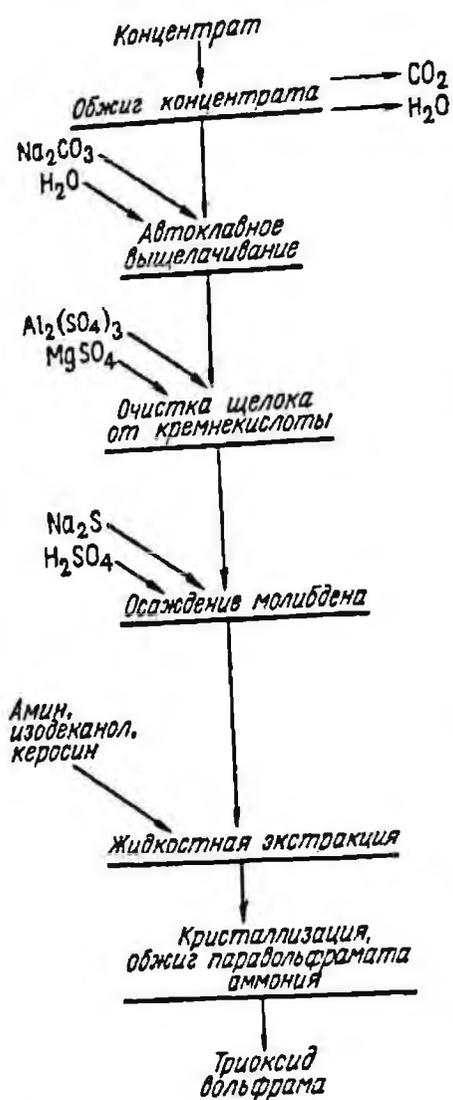


Рис. 11. Принципиальная схема автоклавного завода комбината Бергла

концентратов с получением молибдата кальция, разработанный под руководством Н.С. Грейвера и усовершенствованный на Балхашском горно-металлургическом комбинате [33].

Он осуществлен для переработки смеси бедных окисленных и сульфидных концентратов (рис. 12).

Содержание молибдена в концентратах колеблется от 5 до 20 %, меди — до 2,5 %. Концентраты представлены молибденитом, халькопиритом, пиритом, карбонатами кальция и магния, кварцем и алюмосиликатами.

Концентраты обжигают при 650–660 °С. Образовавшиеся молибдаты и триоксид молибдена выщелачивают 8–10%-ным раствором кар-

воляющая использовать для переработки комплексные продукты, содержащие в различных количествах вольфрам, молибден, олово, висмут и другие ценные компоненты; возможность осуществления полной механизации, автоматизации и непрерывности.

Все это обеспечивает ему ведущую роль в переработке низкосортных и бедных вольфрамовых концентратов.

## 25. МОЛИБДЕНОВЫЕ ПРОДУКТЫ

При обогащении некоторых сульфидных молибденовых руд высокое извлечение молибдена достигается только при содержании его в концентратах не более 5–10 %. При обогащении же окисленных повелитизированных руд содержание молибдена в концентратах составляет всего 5–6 %, окисленных ферро-молибденовых — 0,2–0,4 %. Для получения высоких показателей обогащения молибденовых руд стали проводиться исследования по химической технологии переработки бедных концентратов.

Первым промышленное внедрение получил содовый процесс переработки бедных молибденовых

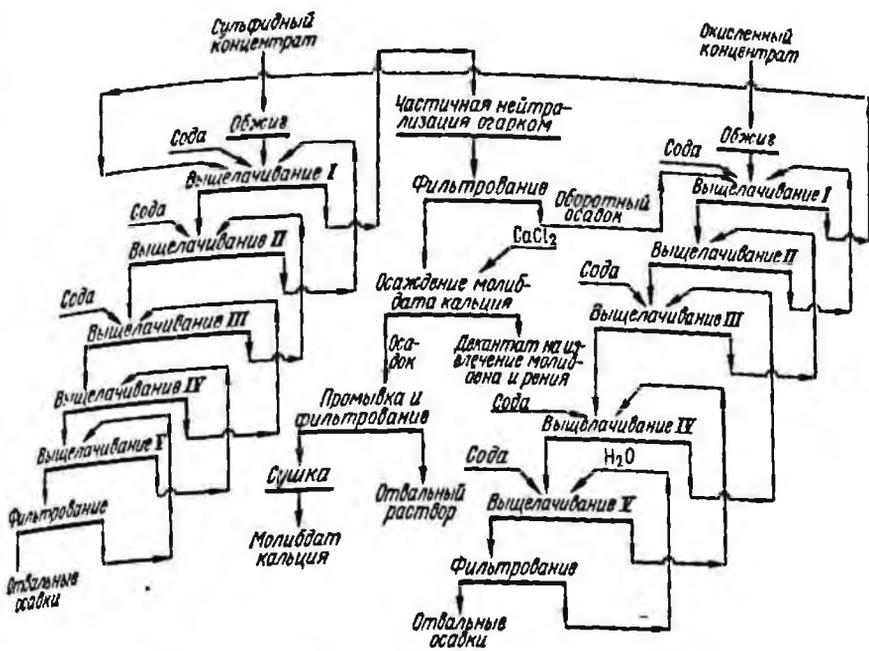
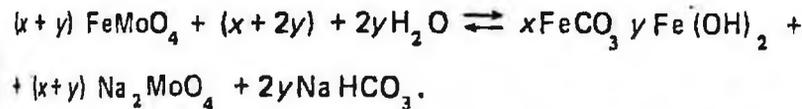
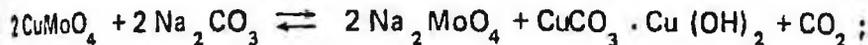
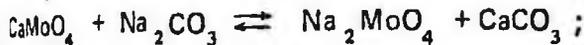


Рис. 12. Схема термохимической переработки бедных сульфидных и окисленных молибденовых концентратов

моната натрия противотоком в четыре-пять стадий при pH 8–8,7 и температуре 85–90 °С.

При выщелачивании огарка раствором карбоната натрия протекают следующие реакции:



Расход карбоната натрия составляет при температуре выщелачивания 90 °С 123 % стехиометрически необходимого расхода. Концентрация молибдена в раствор достигает 25–35 г/л, извлечение его в раствор – 97,5–98 %. Общее содержание молибдена в отвалных осадках составляет не более 0,7 %, из них сульфидного молибдена – 0,1–0,3 %.

Выщелачивание ведут в стальных реакторах при подогреве раствора до 90 °С. Продолжительность каждой стадии выщелачивания и отстаивания примерно 3 ч, включая все операции.

При выщелачивании в раствор вместе с молибденем переходят также силикаты, фосфаты и арсенаты натрия. Частично растворяются и соединения меди. Для очистки раствора его нейтрализуют свежим молибденовым огарком до pH 7–8 и нагревают до кипения, при этом осаждаются

соединения меди, кремния и железа. Фосфор и мышьяк переводят в осадок солями двух- или трехвалентного железа при интенсивном перемешивании и нагреве раствора до 40–50 °С. Для полного осаждения этих примесей достаточно двух-трехкратного избытка осадителя.

Из очищенных растворов молибдат кальция осаждают хлоридом кальция с избытком осадителя не более 10–15 % стехиометрически необходимого расхода. Осаждение молибдата кальция ведут при 80–90 °С в слабо щелочном растворе. После окончания осаждения раствор кипятят при перемешивании в течение 1 ч для получения оптимальной кристаллической структуры осадка.

Осадок молибдата кальция промывают 3–4 раза холодной водой репульпацией до получения содержания серы в нем не более 0,5 %. Затем отфильтровывают и сушат. В сухом молибдате кальция содержится (%): Мо не менее 40; Са не более 22–24; S 0,2–0,5; P 0,1–0,2. Потребителем этого продукта является сталеплавильная промышленность.

В маточных растворах после осаждения молибдата кальция содержится около 1 г/л молибдена, который доизвлекается анионитом АН-1 при рН 2–3. Молибден из анионита десорбируется аммиаком. Суммарное извлечение молибдена в товарную продукцию достигает 93–95 %. С отвальными осадками теряется 2–3 % молибдена, при обжиге – 1–2 %, механические потери составляют не более 3 %.

ВНИИТС разработан и внедрен способ получения тетрамолибдата натрия для сельского хозяйства из бедных молибденовых концентратов и промпродуктов. После обжига и выщелачивания молибдена раствором карбоната натрия получают раствор молибдата натрия. После подкисления его до рН 1,5–2 хлористым аммонием осаждается тетрамолибдат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с низким содержанием натрия. Степень осаждения молибдена составляет 99,5 %. Осадок содержит (%): Мо не менее 36 и  $\text{R}_2\text{O}_3$  не более 0,5; N 0,02; Mn 0,02; As 0,01; S 0,025; Cl 4.

Высушенный тетрамолибдат аммония измельчают, шихтуют с содой и направляют в сельское хозяйство в качестве микроудобрения при выращивании бобовых и других культур. Установлена возможность использования схемы для получения парамолибдата аммония, пригодного для производства металлического молибдена.

Гинцветметом разработан и освоен в полупромышленном масштабе автоклавный процесс переработки бедных молибденовых концентратов, в котором сульфидный молибден окисляется кислородом при 200 °С с одновременным растворением полученных окисленных соединений молибдена в содовом растворе. Затем раствор молибдата натрия очищается от кремнекислоты, меди, сурьмы и сульфата натрия [1].

Восстановлением водородом, оксидом углерода или металлическим молибденом из очищенного раствора селективно выделяют молибден в виде оксида, который пирометаллургическим способом восстанавливают водородом до металла. Из маточных растворов сорбцией извлекают рений и остатки молибдена. При переработке по этой схеме 6 %-ного молибденового концентрата извлечение в конечный продукт составило молибдена 96 %, рения – 90 %. Полученный металли-

ческий молибден по содержанию примесей оказался значительно чище, чем выпускаемый ферромolibден 1-го сорта.

Кислотный процесс переработки был применен для медно-молибденового концентрата, содержавшего (%): Mo 1,99; Cu 15,37; Fe 24,75; S 29,02. Первой операцией процесса является обжиг при 675 °C в печи кипящего слоя (коэффициент избытка воздуха 1,3), затем проводятся обработка огарка обратным раствором серной кислоты, ионообменное выделение и электролитическое выделение меди из элюата.

Огарок выщелачивается 5%-ным раствором серной кислоты при  $T : Ж = 3 : 1$ . После фильтрования и двухкратной промывки молибден извлекается в раствор на 95 %, а медь на 96,9 %. Растворы имели следующий состав (г/л): Mo 5,8–6,2; Cu 5,2–6,1; Fe 1,3–1,6,  $H_2SO_4$  [6]. Из полученного раствора анионитом АН-1 извлекали молибден, после чего он поступал на выделение меди электролизом [8].

Медно-молибденовые и вульфенитовые продукты также разлагаются сплавлением их с сульфатом натрия и углем при 1100–1300 °C. Сплав выщелачивают водой. Возможна обработка исходных продуктов раствором сульфида натрия, при этом молибден переходит в раствор в виде тиосоединения, а медь и свинец остаются в осадке. Подкислением раствора соляной или серной кислотой до pH 3–5 осаждают молибден в виде трисульфида молибдена, который обжигают при 550–600 °C в окислительной атмосфере до триоксида молибдена.

Для переработки еще более бедного молибденового сырья, содержащего молибденит, применяют выщелачивание его содовым раствором в присутствии хлора или гипохлорита натрия при 40 °C. Из растворов молибден извлекается сорбцией на ионитах. Извлечение молибдена в парамolibдат аммония достигает 90 % [18].

В СССР разработаны способы извлечения молибдена из окисленных руд и концентратов. Молибден находится в них преимущественно в виде ферримolibдита и содержание его составляет всего 0,08–0,29 %. Из предложенных способов наиболее перспективными оказались: обжиг исходного материала с известью при 700–800 °C с последующим выщелачиванием и сорбцией молибдена анионитом; обжиг исходного материала с хлоридом натрия и пиритом при 1000 °C (хлоридовозгонка) с растворением в аммиаке получаемого оксихлорида и кристаллизацией парамolibдата аммония. Извлечение молибдена в конечную продукцию в обоих случаях составляет 70–80 % [8].

Заслуживает внимания промышленный опыт извлечения окисленного молибдена на 0,1%-ного продукта [18]. Он был получен при гидрометаллургической переработке хвостов сульфидной флотации фабрики фирмы "Клаймакс Молибдениум Корпорейшен", производительность фабрики по руде 5700 тыс. т/год. Пульпу с содержанием 35 % твердого сгущали в гидроциклонах. Пески доизмельчали, а шламы (крупность 95 % класса — 0,037 мм) сгущали до 50 % твердого. Затем материал подвергали выщелачиванию раствором серной и сернистой кислот. Газообразный диоксид серы подавали в первый контактный чан для создания pH 1,2. Температуру выщелачивания 60 °C поддерживают благодаря

подаче острого пара. Продолжительность выщелачивания составляла 12 ч, извлечение молибдена в раствор — 96 %.

После удаления под вакуумом из раствора непрореагировавшего диоксида серы пульпу окисляли воздухом. Из раствора молибден сорбировали активированным углем. Емкость угля составляла 8–10 % собственной массы, расход его 48 кг/м<sup>3</sup> пульпы. Уголь отделяли от шлам на грохотах с отверстием 0,42 мм. Шламы направляли в отвал. Молибден из угля переводили в молибдат аммония обработкой смесью аммиака и воздуха в специальных колоннах. Расход аммиака достигал 0,9 массовых долей на 1 массовую долю молибдена, причем 50 % регенерировали на этой стадии процесса. Образовавшийся молибдат аммония растворяли водой. После удаления молибдена уголь регенерировали промывкой его серной кислотой и термообработкой в течение 0,5 ч при 800 °С.

Раствор молибдата аммония, содержащий 70 г/л молибдена, очищали от фосфора и направляли на кристаллизацию парамолибдата аммония. Из маточного раствора подкислением его серной кислотой до pH 5 осаждали молибденовую кислоту. Затем экстрагировали оставшийся в растворе молибден. Полученные парамолибдат аммония и молибденовую кислоту прокаливали для получения триоксида молибдена.

Разработанный процесс представляет пример успешного осуществления малоотходной комплексной технологии использования бедного сырья. Гидрометаллургический цех работал в течение нескольких лет, затем был законсервирован в связи с образовавшимся на рынке избытком триоксида молибдена.

## 26. НИОБИЕВЫЕ ПРОДУКТЫ

При обогащении ниобиевых руд обычно получают только бедные концентраты и промежуточные продукты, содержащие всего 2–15 % пятиоксида ниобия. Доводка таких продуктов часто затруднена и связана с большими потерями основного компонента. Особое значение поэтому приобретают способы химико-металлургической переработки промежуточных продуктов и некондиционных концентратов, обеспечивающие высокое извлечение ниобия. В Иргиредмете, например, А.С. Черняком разработан сульфатно-пероксидный способ переработки бедных пироклоровых продуктов (рис. 13) [50].

Исходный материал крупностью до 1 мм сульфатизируется серной кислотой при температуре 200–300 °С. Полученная сульфатная масса (спек) выщелачивается 1–3 %-ным раствором пероксида водорода с образованием водорастворимых пероксокомплексов ниобия, при этом достигается высокое (до 96 %) извлечение металла в раствор. Из фильтра оксид ниобия осаждают, разлагая его комплексные соединения нагреванием раствора до 75–80 °С. Отфильтрованный осадок представляет собой высококачественный ниобиевый концентрат, содержащий после сушки и прокаливания от 40 до 75 % пятиоксида ниобия.

Условия сульфатно-пероксидной переработки обрабатывались на

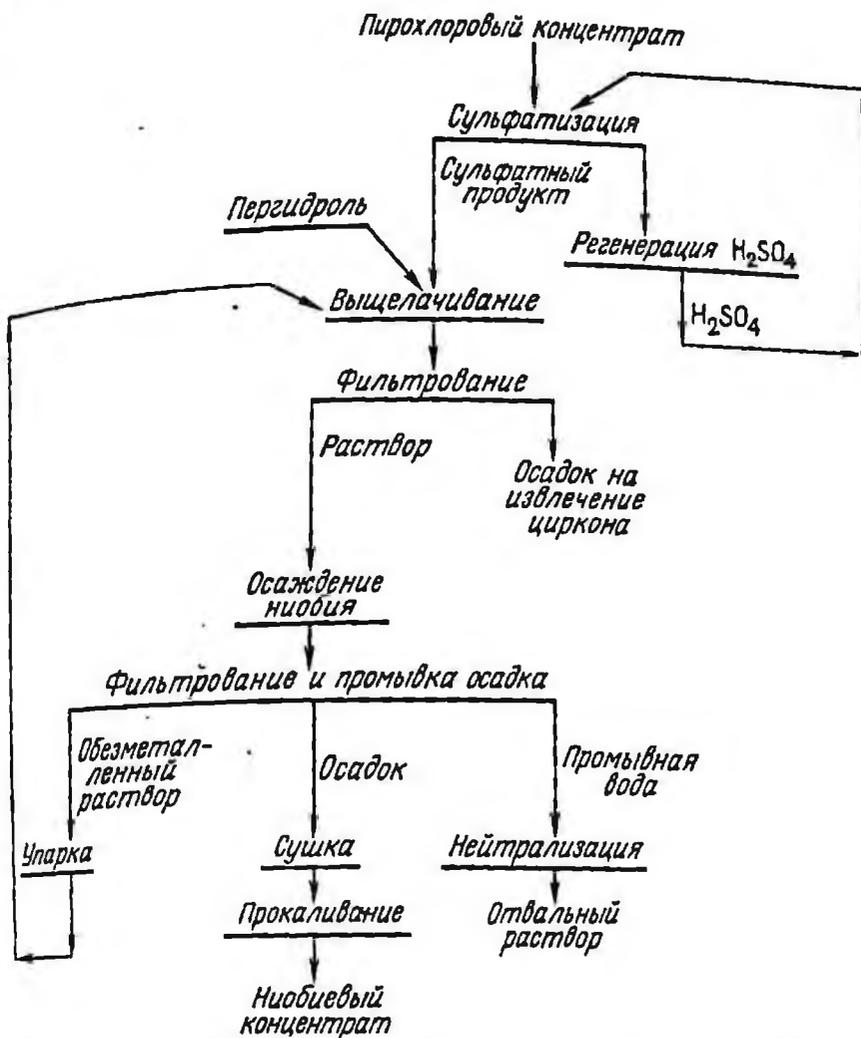


Рис. 13. Схема переработки бедных пироклоровых концентратов пероксидным процессом

пироклоровых продуктах двух типов; одном — с высоким содержанием железа, другом — с высоким содержанием титана.

Было установлено, что извлечение ниобия в раствор зависит от следующих факторов: расхода серной кислоты на сульфатизацию, температуры материала при сульфатизации и продолжительности этой стадии процесса, а также от концентрации серной кислоты и пероксида водорода в растворе, отношения Ж : Т и продолжительности выщелачивания. Оптимальная загрузка кислоты на сульфатизацию составляет 1,4–1,5 т на 1 т исходного продукта. Часть кислоты затрачивается на разложение минералов железа, титана и фосфора. Сульфатообразование полностью завершается за 45–90 мин, и слабые растворы пероксида водорода (4,5–15 г/л  $H_2O_2$ ) выщелачивают 85–94 % ниобия из сульфатных спеков в течение 45–60 мин. Выщелачивание проводится при 20–25 °С и Ж : Т = 3–5 : 1. Расход пероксида водорода составляет 35–60 кг по 100%-ному веществу на 1 т продукта.

Степень извлечения ниобия в раствор зависит от отношения содержания серной кислоты к содержанию пероксида водорода. Его называют сульфатно-пероксидным модулем. Максимальное извлечение ниобия получается при значении модуля от 1 до 8.

Ниобий осаждается из растворов разложением пероксокомплексов ниобия при нагреве растворов до 80–90 °С. Раствор необходимо выдерживать при этой температуре от 30 мин до 2 ч. В этих условиях обеспечивается получение в одну стадию продуктов, содержащих 40–55 % пятиоксида ниобия при степени осаждения не менее 90 %. Концентрация пятиоксида ниобия в растворах после осаждения металла не превышает 0,02–0,04 %.

Установлено, что предварительное растворение кислотами железа и апатита из железистых пирохлоро-апатитовых продуктов способствует повышению извлечения ниобия и содержания пятиоксида ниобия в конечном продукте.

Опытно-заводские испытания производились с пирохлорциркониевым концентратом следующего состава (%):  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  5,2;  $\text{TiO}_2$  12,6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  6,85;  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,14;  $\text{SiO}_2$  25,92;  $\text{CaO}$  10,3. В этой пробе 76% ниобия находилось в пирохлоре и 24 % в сфене. Выбор этого концентрата вызван сложностью его состава и повышенным содержанием титана. Он наиболее труден для вскрытия и получения высококачественного ниобиевого продукта. Следовательно, при получении положительных результатов в этом случае возможно предполагать повторение их при переработке других бедных пирохлоровых концентратов. Всего было переработано 6 т концентрата.

Расход серной кислоты на сульфатизацию и выщелачивание составил 1,2–1,5 т на 1 т исходного продукта. При регенерации серной кислоты из оборотных растворов и улавливания триоксида серы из отходящих газов ее расход может быть значительно снижен. Расход 100%-ного пероксида водорода составил 60 кг, воды — 10 м<sup>3</sup> на 1 т исходного продукта. Выщелачивание осуществлялось в течение 1 ч. Извлечение ниобия в конечный продукт достигло 80 %, после прокаливания этого продукта содержание в нем пятиоксида ниобия составило 46–47 %.

Сульфатизация проводилась в пламенной и электрической печах. При загрузке сульфатной массы в выщелачиватель, содержащий расчетные объемы воды и кислоты, пульпа разогревалась. Пероксид водорода подавался в пульпу только после охлаждения ее до 25–30 °С. Затем пульпа перемешивалась в течение 1 ч.

Пульпа фильтровалась на фильтр-прессах. Их производительность по твердому составила 0,3 т/м<sup>2</sup>, по раствору — 1 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · сут).

Степень осаждения и содержание пятиоксида ниобия зависят от продолжительности нагрева. Влажность отфильтрованного конечного продукта равнялась 40–60 %.

Сульфатно-пероксидный способ переработки бедных ниобиевых концентратов осуществляется и внедряется на новых объектах в промышленности.

Для вскрытия бедных ниобиевых концентратов применяется так-

же сплавление их со щелочью при 300–350 °С в течение 30 мин. Каустическое соотношение принимают 1 : 0,75 – 1,5. Сплав измельчают до крупности 0,15 мм и обрабатывают водой для удаления избытка щелочи и примесей ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{WO}_3$  и др.). Ниобий и тантал переводят в раствор из нерастворимого остатка 1–3 н. раствором горячей серной кислоты с добавкой железного порошка. Затем из растворов известковыми методами осаждают ниобий и тантал.

Сплавление с нитратами производится в присутствии твердого восстановителя. Расход, например, азотнокислого натрия составляет 2–6 массовых частей на 2 массовые части пятиоксида ниобия (тантала), а на 3 моля углерода необходимо 2 моля пятиоксида ниобия [18].

Для карбонатных пироклоровых концентратов предложен способ плавления их в электродуговой печи с твердым восстановителем с получением карбида кальция и ферросплава, в который входят ниобий в металлической и карбидной формах. Карбид сливают с расплавленного металла, охлаждают, дробят и магнитными методами извлекают из него ферросплав. Для облегчения сепарации ферросплава к шихте рекомендуется добавлять металлическое или окисленное железо. Ферросплав может быть использован в качестве готовой продукции или из него известным методом может быть извлечен ниобий.

Для пироклоровых бедных концентратов предложен метод восстановительной плавки с получением ниобийсодержащего чугуна. При конвейерировании ниобиевого чугуна образуются шлаки, которые в дальнейшем перерабатываются химическим путем. Содержание пятиоксида ниобия в исходном продукте составляло 0,3 %, в ниобийсодержащем чугуне 0,75 %, в окислительных шлаках до 6 %, в ниобиевом продукте, полученном после химической переработки, до 36 %. При таком способе ниобий отделяют от большей части сопутствующих элементов. Этот метод рекомендуется также для переработки различных некондиционных ниобиевых промпродуктов.

При переработке ниобиевых и танталовых концентратов с использованием вышеуказанных методов большое внимание должно уделяться комплексному использованию всех составляющих исходного продукта с целью повышения рентабельности процесса.

## 27. МАРГАНЦЕВЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ И РУДЫ

В ферросплавной промышленности предъявляются очень жесткие требования к марганцевым рудам и концентратам по содержанию в них марганца, фосфора и кремния. Углеродистый ферромарганец, например, получают только из концентратов высших сортов. Однако непосредственной плавкой из них можно выделить лишь ферросплавы группы Б и К по ГОСТ 4756–77 и ГОСТ 4755–80; для получения ферросплавов группы А (малофосфористых) требуется более высокая степень обесфосфоривания марганцевых концентратов. Применением современных физических и физико-химических методов обогащения этого достичь нель-

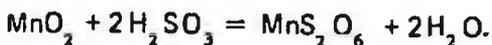
зя, необходима дефосфорация с использованием пиро- или гидрометаллургических процессов. В настоящее время применяется способ электрометаллургической дефосфорации с электроплавкой концентратов на низкофосфористый шлак, несмотря на его дороговизну и большой расход электроэнергии.

Большие трудности возникают при обработке карбонатных руд, запасы которых составляют 65 % общих запасов марганцевых руд. Поскольку при механическом обогащении из них можно получить концентраты, содержащие не более 25–30 % марганца, металлургическая обработка таких концентратов приведет к значительному увеличению эксплуатационных затрат и снижению технико-экономических показателей плавки. Важное значение имеет сокращение потерь марганца при обогащении, так как только со шламами теряется до 30 % марганца.

Выше были рассмотрены гаусманитовый и содовый процессы доводки некондиционных концентратов. Значительно большее число исследований проведено в СССР, Чехословакии, США, Японии и некоторых других странах по термохимической переработке бедных марганцевых концентратов, в первую очередь карбонатных и шламов.

В настоящее время разработано много химических процессов переработки марганцевых продуктов [22, 28, 50]. Успешное решение задач химической технологии марганца во многом определяется нахождением дешевого или легкорегенерируемого реагента. Наиболее часто в качестве растворителей марганца используют диоксид серы, серную кислоту, некоторые сульфаты, соляную кислоту, хлориды, так как они являются наиболее дешевыми реагентами и легко могут быть получены во многих районах страны. В частности, диоксид серы можно получать из отходящих газов металлургических печей, а также при обжиге пирита, пирротина и при сжигании комовой серы. Одним из наиболее изученных серноокислотных процессов является дитионатный.

*Дитионатный процесс.* При сернистокислотных процессах попутно с основной реакцией образования сульфата марганца протекают побочные реакции, приводящие к повышенному расходу сернистого газа, в частности из-за образования политионатов.



Поэтому при разработке схем процесса приходилось определять оптимальные условия, исключая протекание этих реакций. Наиболее перспективным оказался процесс с использованием образовавшихся дитионатов.

Характерной особенностью дитионатного процесса (рис. 14) является растворение марганца сернистой кислотой в присутствии дитионата кальция. При взаимодействии дитионата кальция с образующимися сульфатами анион  $\text{SO}_4^{2-}$  практически полностью осаждается в виде  $\text{CaSO}_4$ , т.е. процесс выщелачивания марганца совмещается с очисткой раствора от основной примеси — сульфатов, что упрощает последующее осаждение марганца. Раствор очищают от фосфора, алюминия и

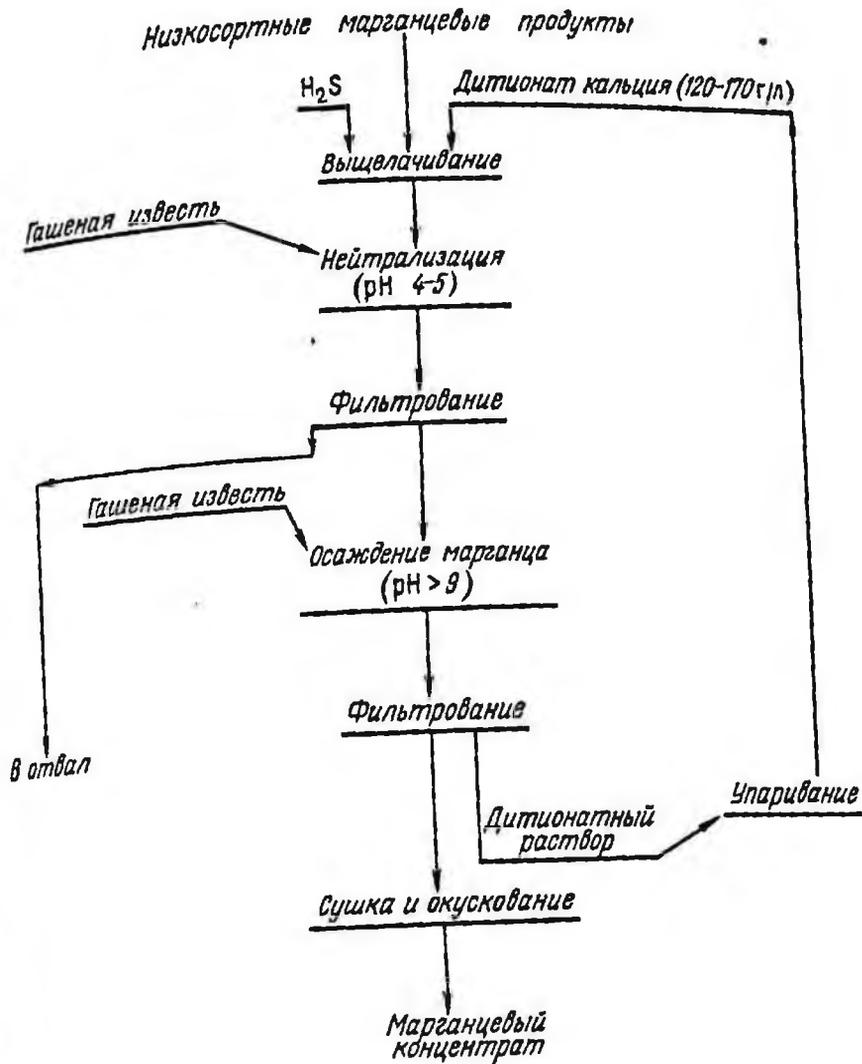


Рис. 14. Схема переработки низкосортных марганцевых концентратов дитионатным процессом

железа гашеной известью, создающей pH 4–5, при котором эти элементы осаждаются в виде гидроксидов. После отфильтровывания нерастворимого остатка и осадка соединений алюминия, железа и фосфора из фильтрата известью осаждают гидроксид марганца.

Важное преимущество дитионатного процесса — возможность использования лишь общедоступных реагентов — извести и сернистого газа; дитионат кальция является оборотным продуктом, который непрерывно регенерируется при осаждении марганца и возвращается в начало процесса.

В СССР в течение ряда лет исследовали дитионатный процесс переработки шламов и низкосортных марганцевых концентратов, получен-

ных при обогащении руд Никопольского и Чиатурского месторождений. Содержание марганца в испытуемых пробах колебалось от 10 до 36 %, в том числе в форме карбонатов — от 10 до 50 %. Из разнообразного по вещественному составу сырья были получены высококачественные 50–60 %-ные марганцевые концентраты, практически не содержащие фосфор. Извлечение металла в концентрат повышалось с увеличением содержания марганца в перерабатываемых пробах и изменялось от 89 до 93 % [22].

В настоящее время в полупромышленном масштабе наиболее отработанным процессом, являющийся разновидностью сернисто-кислотного. Впервые длительные испытания его были проведены в США. Перерабатывали марганцевые шламы, руды и флотационные концентраты с содержанием марганца соответственно 9,6; 15,2; 32,9 %. Производительность установки составляла 600 кг/сут по готовому высушенному марганцевому концентрату, содержащему от 55 до 60 % марганца и около 0,05 % фосфора. Марганцевый концентрат подвергали агломерации или окомкованию, при этом содержание марганца в нем повышалось до 63–66 %. Извлечение марганца в конечный продукт составляло из шламов 89 %, из руды — 93 %, из концентрата — 96 %.

В СССР по дитионатному способу работали две полупромышленные установки: одна в ПО "Орджоникидземарганец", на которой были проведены основные испытания дитионатного процесса, другая — в ПО "Чиатурмарганец". Перерабатывались шламы и труднообогатимые руды. В частности, на установке, ПО "Орджоникидземарганец" было переработано 20 т тонкозернистых шламов Максимовского хранилища со средним содержанием в них марганца общего 14,2 % и марганца карбонатного 0,6 % [36].

Шламы выщелачивали при  $T : Ж = 1 : 3-4$ . Сернистый газ получали во вращающейся печи сжиганием комовой серы при расходе 13 кг/ч, затем его подавали в шесть реакторов одновременно. В седьмой по движению пульпы реактор газ не поступал, так как здесь происходила азрация пульпы. Суммарная продолжительность выщелачивания во всех реакторах составляла 1 ч, температура пульпы — 30–35 °С. После окончания выщелачивания пульпу нейтрализовали гашеной известью до pH 5, при температуре 60–65 °С. Нерастворимый остаток и осадок примесей отфильтровывали. Из фильтрата осаждали известью гидроксид марганца при pH 9.

Технологические показатели полупромышленной переработки Никопольских шламов по дитионатному способу [22]

Шлам	Максимовского пруд-отстойника	Богдановской фабрики
Содержание марганца, %:		
в исходном питании	14	21,5
в химическом концентрате	52	52,2
Крупность исходного продукта, мм	—0,16	—0,25
Отношение $T : Ж$ при выщелачивании	1:3	1:5
Концентрация $S_2O_6$ , г/л	140	150

Содержание в прокаленном химическом концентрате, %:

марганца	62,6	60,6
серы	2,97	1
фосфора	0,012	0,012
Извлечение марганца в концентрат, %	90,1	94,1
Расход реагентов на 1 т исходного продукта, кг:		
сернистого газа (стопроцентный)	234	332
негашеной извести I сорта	162	217
гашеной извести	5	5
шлаковаты	—	35
полиакриламида	1,5	1,5

Окускование концентрата было исследовано двумя способами: брикетированием дитионатного концентрата и производством окатышей из смеси дитионатного и флотационного концентратов. В результате опытных плавов окускованных продуктов получен углеродистый ферромарганец, содержащий (%): Mn 84,92; Fe 8,16; Si 9,89, P 0,12. Содержание фосфора в стандартном сплаве оказалось в 3 раза меньше допускаемого по стандарту, а всех остальных примесей — в пределах допустимых норм.

Полупромышленные испытания дитионатного процесса проводили также в КНДР. Перерабатывалось по 100–200 кг окисленной руды, содержащей (%): Mn 3,5–6,5; Fe 3–5; SiO<sub>2</sub> 65–80. В результате применения двухстадийного процесса выщелачивания успешно решена задача очистки раствора от железа и других примесей. Получен концентрат, содержащий (%): Mn 40,26; Fe 1,64; Ca 14,5; S 2; P 0,02. Из концентрата выплавлен углеродистый ферромарганец высокого качества (до 80 % марганца).

*Азотнокислотный процесс.* В СССР предложены три варианта проведения азотнокислотного процесса для переработки карбонатных руд. Руда разлагается 45%-ной азотной кислотой при температуре 20 °C [22].

По первому варианту переработки (рис. 15) растворы, содержащие соли марганца, кальция, магния, упариваются до выпадения кристаллов. Последние прокаливаются при температуре 700 °C с получением соединений Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaO · MgO. Выделяющиеся оксиды азота возвращаются в начало процесса и используются для выщелачивания азотной кислоты, поэтому требуется добавление только 5 % кислоты от необходимого расхода.

По второму варианту растворы первоначально обрабатываются аммиаком до создания pH=4,5–5,5. При этом вместе с нерастворимым остатком осаждаются примеси и получается осадок микроудобрений. После очистки от примесей осаждается гидроксида марганца Mn(OH)<sub>2</sub>. В прокаленном осадке содержится (%): Mn 65–70; P 0,05; CaO 1–1,5; MgO 0,5. Извлечение марганца в конечный продукт составляет 75–90 %. Конечный фильтрат выпаривается для регенерации аммиака и получения азотнокальциевых солей, которые могут быть использованы в качестве удобрений.

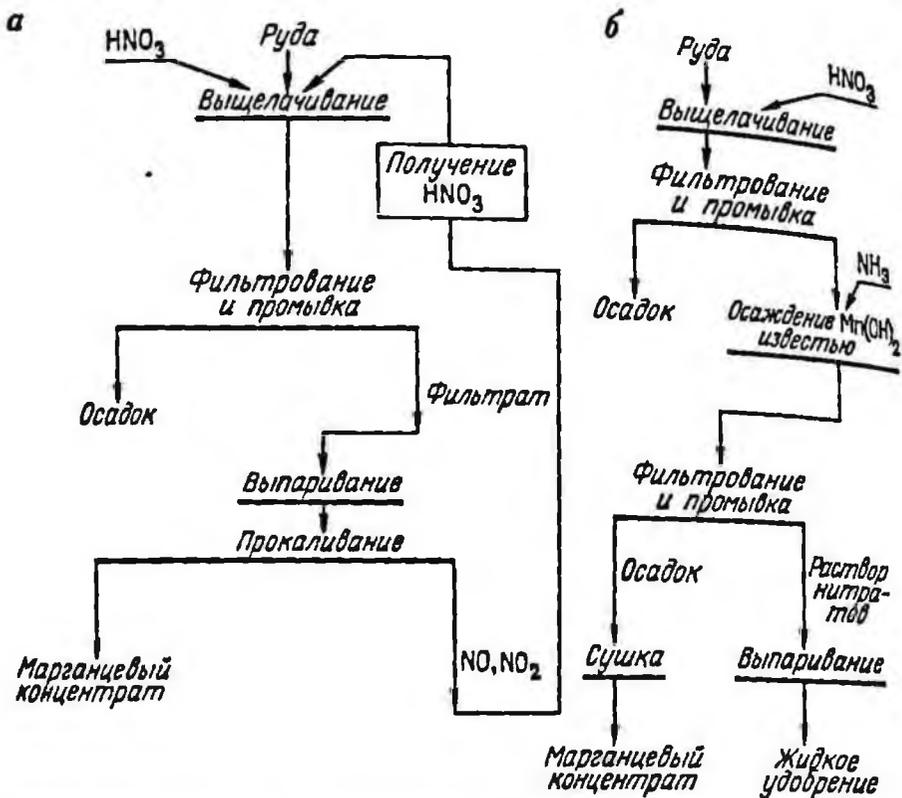


Рис. 15. Схема переработки карбонатных руд азотнокислым процессом

Полученные растворы также могут быть обработаны углекислым аммонием. Осажденные карбонаты марганца, кальция и магния отфильтровываются и прокаливаются при температуре 900–950 °С до получения оксидов, а выделяющиеся при этом углекислый газ и нитрат аммония (после кристаллизации его из фильтрата) повторно используются в процессе.

Содержание марганца в концентратах, полученных по первому и третьему вариантам, может колебаться от 40 до 65 % в зависимости от состава исходного материала. При этом расход азотной кислоты на производство 1 т концентрата, содержащего 45–47 % марганца и 0,02–0,09 % фосфора, составляет 0,32 т.

При этом варианте переработки для получения 1 т марганцевого концентрата, содержащего 65–70 % марганца, а также 1,26 т микроудобрений и 3,6 т аммиачной селитры  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  расходуется 3,7 т карбонатной руды и 3,34 т азотной кислоты.

Азотнокислотный процесс используют и для переработки предварительно восстановленных окисных марганцевых руд IV сорта. Исследовано выделение марганца из раствора двумя способами: по первому способу осуществляют выпаривание раствора, кристаллизацию азотнокислого марганца и прокаливание твердого остатка; по второ-

му — осаждение марганца известью в виде гидроксида марганца  $Mn(OH)_2$  с получением в фильтрате азотнокислого кальция.

Исследован способ извлечения марганца, свинца и меди нитрозными газами — смесь состава (%):  $NO_2$  60–62;  $NO$  8–10; пары азотной кислоты и воды 24–28; и инертные газы 4–8 из флотационного концентрата, полученного из кремиковской железной руды и содержащего (%):  $Mn$  8,1;  $Fe$  34,8;  $Pb$  0,73;  $Si$  0,18.

Извлечение металлов в раствор составило от 75 до 85 %. Медь и свинец осаждались совместно сероводородом. Очищенный от примесей раствор азотнокислого марганца поступает на вращающиеся валки, нагретые до 300 °С, где он разлагается на  $MnO_2$ , который является конечным продуктом, и  $NO_2$ , т.е. происходит регенерация нитрозных газов.

В СССР переработка марганцевых руд по азотнокислотному способу проводилась в Рустави на опытно-промышленной установке производительностью 100–600 кг/ч по исходному материалу. На установке были переработаны окисно-карбонатные руды, а также флотационный карбонатный концентрат. Содержание марганца в пробах руды изменялось от 22 до 28 %, в концентрате оно составляло 33 %. Восстановительный обжиг окисных руд производился во вращающейся печи производительностью 450 кг/ч, а выщелачивание 45%-ной азотной кислотой при температуре 20 °С в реакторах объемом по 2,5 м<sup>3</sup>. Пульпу перемешивали сжатым воздухом.

Оптимальная крупность карбонатной руды принята — 3 мм, флотационного концентрата — 0,16 мм. Наибольшая производительность установки (500–600 кг/ч) достигалась при использовании крупнозернистого материала, однако в этом случае процесс часто нарушался из-за сильного пенообразования в реакторе для выщелачивания. Извлечение общего марганца при выщелачивании составило 80 %, а двухвалентного марганца — 91,5 %.

Переработка окисно-карбонатной руды IV сорта азотнокислым процессом проводилась по двум вариантам схем.

По первому варианту выпаривание и прокалка нитратов марганца кальция и магния осуществлялись при температуре 700–800 °С с целью получения концентратов, содержащих кроме марганца значительную долю кальция и магния. Выделяющиеся при прокаливании этих продуктов оксиды азота адсорбируются водой и возвращаются в цикл в виде азотной кислоты.

По второму варианту нитратные растворы обрабатывались известью до pH 8–9. Образующийся гидроксид марганца  $Mn(OH)_2$  фильтровался и прокаливался при температуре 600–700 °С. Фильтрат выпаривался для выделения нитрата кальция. По этому варианту получена 1 т высококачественного марганцевого концентрата, из которого были выплавлены бесшлаковым одностадийным процессом высококремнистый передельный силикомарганец, а затем двухстадийным рафинированием полученного силикомарганца — металлический марганец.

В Венгрии на полупромышленной установке производительностью 1 т/сут был также испытан азотнокислотный процесс переработки карбонатных руд Уркутского месторождения. Извлечение марганца в конечный марганцевый продукт составило 71,2 %.

Азотнокислотный процесс опробован в США на рудах различных типов, характеризующихся тонким взаимопрорастанием железных и марганцевых минералов, а также на рудах с высоким содержанием оксида кальция и силикатов. По этой технологии измельченную до крупности 0,02 мм руду подвергают восстановительному обжигу. Из полученного огарка разбавленной азотной кислотой при температуре 80–90 °С извлекают марганец. Затем раствор нейтрализуют до pH 4,5–5, при этом осаждаются соединения железа, кремния, фосфора и алюминия, которые отфильтровывают вместе с нерастворимым остатком. Фильтрат упаривают, а выпавший осадок гидроксида марганца разлагают при температуре 200 °С с образованием  $MnO_2$ . Полученный диоксид марганца вполне пригоден для производства гальванических элементов. Среднее извлечение марганца составляет 95 %.

Из нерастворимого остатка магнитной сепарацией могут быть выделены оксиды железа (железный концентрат, содержащий до 60 % железа). Пары азотной кислоты улавливаются и в виде азотной кислоты (50%-ный расход от исходного) вновь поступают на выщелачивание марганца.

Опробование этой технологии проводилось на установке производительностью 10 т/сут. В результате переработки руды, содержащей 26 % марганца, получен концентрат, содержащий (%): Mn 55–60; CaO + MgO 1,5–2,5;  $F_2O_3$  0,04–0,1; P 0,07–0,14.

*Электрохимическая переработка.* Бедные марганцевые продукты и руды также можно перерабатывать кислотными способами с использованием сернистой, серной, соляной, азотной кислот, аммонийных солей и электрохимическими методами. Значительная часть их успешно прошла полупромышленную проверку. Выявлена возможность осуществления переработки бедных марганцевых руд по комбинированным схемам. Однако промышленную реализацию в СССР, США, Японии, ЮАР получили только электрохимические процессы производства наиболее дорогих электрохимических продуктов — электролитического марганца и диоксида марганца.

Исходным материалом для электрохимической переработки могут быть 20%-ные марганцевые концентраты. Применяемые технологические схемы производства электролитического марганца, например, отличаются лишь аппаратным оформлением отдельных стадий процесса. Так, на заводах США для предварительного восстановительного обжига руд при температуре 600–750 °С используют печи различной конструкции. Восстановительная атмосфера создается в результате подачи в печь твердого топлива, нефти или генераторного газа. От эффективности проведения этой операции в значительной степени зависит извлечение металла из руды. Выщелачивание огарка, охлажденного до 50 °С, производится отработанным электролитом, содержащим 135–140 г/л суль-

фата аммония, 25–40 г/л серной кислоты и некоторую долю сульфата марганца. Концентрация серной кислоты регулируется так, чтобы рН раствора составлял около 2,5. По окончании выщелачивания пульпа нейтрализуется газообразным аммиаком до рН 6,5 и выпускается в сгустители, где осадок подвергается противоточной промывке.

Отмытый нерастворимый остаток удаляется в отвал; богатый марганцем раствор направляется на двухстадийную очистку от вредных примесей, а потом — на электролиз. Электролиз производится в деревянных ваннах, футерованных пластмассой, при плотности тока 350–500 А/м<sup>2</sup>. Аноды выполнены из специального свинцового сплава, катоды — из коррозионностойкой стали. Выход марганца по току составляет 50–60 %, получаемый металл содержит до 99,94 % марганца.

При хорошо отрегулированном процессе производства электролитического марганца потери марганца составляют не более 5 %, в том числе при выщелачивании и сгущении 3,7 %; при очистке от вредных примесей — 0,4 % и при электролизе — 0,9 %. Затраты на производство 1 т электролитического марганца распределяются следующим образом: 3 % на руду, 91 % на переработку и 6 % на амортизацию.

В СССР в 1941 г. впервые начали выпускать электролитический марганец на опытной установке, а в 1958 г. был введен в строй промышленный цех на Зестафонском заводе ферросплавов. В настоящее время завод является единственным предприятием в Европе, выпускающим электролитический марганец. Хотя электролитический марганец значительно дороже марганца в виде ферросплавов, он находит все более широкое применение в металлургической промышленности для получения высококачественных сплавов на железной основе и в производстве специальных сталей.

Мировое производство каждого из этих продуктов не превышает 40–60 тыс. т/год. Производительность большей части зарубежных предприятий — не более 5 тыс. т/год [22].

## 28. ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ

Наряду с обычными трудностями обогащения монометаллических руд, в технологии переработки полиметаллических руд, содержащих медь, цинк, свинец, возникают дополнительные, специфические трудности в связи с тем, что приходится решать задачи не только достижения высокого извлечения металлов в богатые концентраты, содержащие не менее двух-трех рудных минералов, но и разделения этих минералов с последующим получением товарных одноименных концентратов. Повышенная сложность вещественного состава этих руд во многих случаях резко ухудшает показатели обогащения, особенно на стадии разделения металлов и при доводке концентратов.

Весьма низкие технологические показатели получаются при обогащении окисленных и смешанных полиметаллических руд. Здесь появляются еще и такие отрицательные факторы, как тесная ассоциация

рудных минералов с гидроксидами железа, присутствующими в значительном количестве, наличие флотоактивных силикатов (хлорита и серицита) и трудноизвлекаемых свинцовых минералов — плюмбоярозита, бедантита, медных — хризоколлы, брошантита, куприта. Отсутствие эффективных, надежных способов флотационного разделения окисленных свинцовых, цинковых и медных минералов приводит к недопустимому взаимному загрязнению сопутствующими минералами готовых концентратов.

В литературе приводится много примеров поступления на фабрики труднообогатимых полиметаллических руд отечественных и зарубежных месторождений. В этих случаях на обогатительных фабриках извлечение свинца обычно не превышает 60 %, а извлечение цинка снижается до 20 %.

Содержание свинца в свинцовых концентратах большей частью колеблется от 40 до 50 %, содержание цинка в цинковом концентрате иногда падает до 40 %, а меди в медных концентратах — до 15 %. В некоторых случаях товарную продукцию выпускают в виде промежуточных продуктов с содержанием основного металла всего 12–30 %, что значительно усложняет металлургический передел исходных продуктов.

При прогнозировании дальнейшего развития свинцово-цинковой промышленности СССР отмечается, что в последующие годы возрастут добыча и объем переработки труднообогатимых окисленных и смешанных руд из-за вовлечения в эксплуатацию новых месторождений.

Уже в настоящее время переработка по схемам доводки не обеспечивает комплексного использования выпускаемых медных концентратов. Извлечение меди в металлургическом цикле в среднем составляет 93 %. В целом на предприятиях цветной металлургии при плавке медных концентратов теряется в год 1,5 млн.т серы и до 2 млн.т железа.

Из селективных концентратов цветной металлургии сера используется лишь частично, а железо теряется полностью в виде отвальных шлаков и пиритных огарков [21].

Проведенными в Механобре работами установлено, что применяемые в настоящее время методы обогащения полиметаллических руд позволяют только при благоприятном вещественном составе получать богатые, условно считаемые монометаллическими рудные концентраты. Ряд исследований и испытаний показал, что технологические показатели при обогащении труднообогатимых полиметаллических руд в некоторых случаях могут быть улучшены, если конечной продукцией будут коллективные концентраты или будет осуществлен вывод труднообогатимых промежуточных продуктов. Однако успешная реализация такого направления возможна только в случае нахождения экономически приемлемых способов термохимической переработки этих продуктов. Затруднения возникают из-за относительно низкой цены меди, свинца, цинка и больших масштабов производства на медно-цинковых предприятиях [21, 41].

## Переработка коллективных и низкосортных концентратов

*Пирометаллургические процессы.* На пирометаллургических заводах даже при переработке стандартных концентратов приходится осуществлять сложные процессы разделения металлов и переработки получаемых продуктов, шлаков, пылей. В особенности большое внимание уделяется созданию более эффективной технологии переработки коллективных концентратов.

Процесс шахтной плавки в печи "Империл Смелтинг", разработанный в Великобритании, явился первым принципиально новым промышленным способом извлечения цинка и свинца в одном агрегате из комплексного сырья (коллективных свинцово-цинковых концентратов или смеси свинцового и цинкового концентратов).

В 1968 г. по этому способу было получено 59 % мирового производства цинка и 9 % свинца. Извлечение цинка колеблется от 92 до 96 %, а свинца — от 94 до 96 %.

В настоящее время растущая нехватка и увеличение цен на высококачественный кокс (примерно втрое по сравнению с 1971 г.), возросшая потребность в высших сортах цинка, экономичное получение которого возможно только при электролитическом способе, отсутствие тенденции к увеличению производства коллективных свинцово-цинковых концентратов ухудшили экономические показатели этого процесса.

В последние годы фирмой "Империл Смелтинг" проведен большой объем работ по совершенствованию технологии и удешевлению производства. В первую очередь уделялось внимание снижению затрат на кокс, расход которого можно сократить благодаря покрытию частиц кокса специальными составами, снижающими его реакционную способность при низких температурах, совершенствованию конструкции печи и фурм. Наибольший эффект может быть достигнут в результате применения "формованного" кокса, полученного из слабоспекающихся углей при добавлении связующих веществ. В настоящее время процесс Империл Смелтинг предполагается использовать лишь на одном новом предприятии в Индии производственной мощностью 70 тыс. т/год цинка и 35 тыс. т/год свинца.

Переработка методом кивцетной плавки коллективных полиметаллических концентратов из-за наличия в них трудноокисляемого сульфида цинка имеет свои особенности. Плавка их требует избытка кислорода, способствующего значительному переокислению железа; обеднение расплава затруднено сравнительно низкой скоростью восстановления цинка из силикатного шлака.

В большей степени требования переработки такого сырья отвечает кивцетный процесс (рис. 16). В первую очередь наиболее детально он был изучен применительно к переработке медно-цинковых концентратов, которая велась по двум вариантам — с конденсацией цинка в жидкий металл и с переводом его в окисленные возгоны и шлак.

Кивцетная плавка медно-цинковых концентратов осуществляется

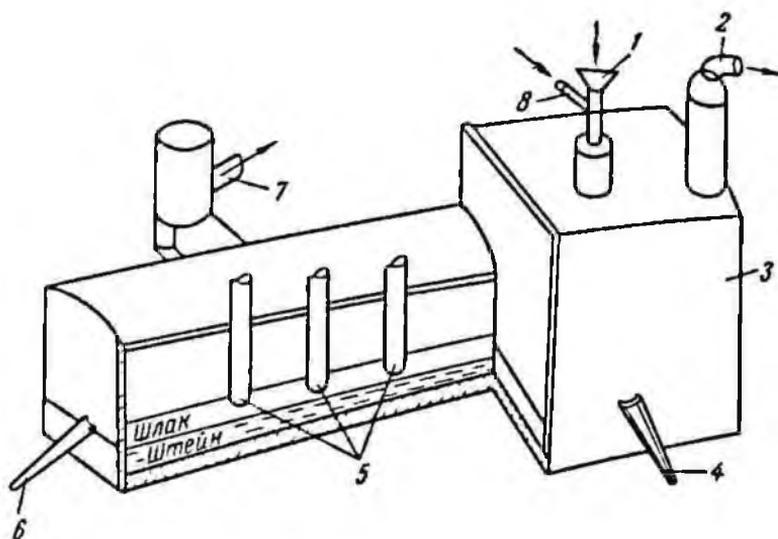


Рис. 16. Схема кивцэтного агрегата:  
 1 — ввод шихты; 2 — отвод отходящих газов на электрофильтры; 3 — плавильная камера; 4 — вывод штейна; 5 — электроды; 6 — вывод шлака; 7 — вывод газов на улавливание возгонов ZnO; 8 — подвод кислорода

(1975 г.) на опытно-промышленном комплексе Иртышского полиметаллического комбината им. 50-летия КССР. Медь и благородные металлы извлекаются в штейн, сера — в газовую фазу, цинк — в возгоны или черновой цинк.

Испытаниями установлено, что степень десульфуризации шихты для последующего нормального протекания процессов должна соответствовать получению штейна с содержанием около 50 % меди при содержании в исходном концентрате (%): Cu 25; Zn 10; Pb 1,7; Fe 24; S 33. В штейн извлекается 97,5 % меди. Сера на 65–75 % переходит в газы, содержащие на входе в газоохладительный стояк 70–80 % диоксида серы. При объединении конвертерных газов с газами кивцэтной плавки содержание диоксида серы в газовой смеси (с учетом подсоса воздуха по трассе) составляет 12–14 %.

В процессе исследований уточнен и отработан состав шлака (40–42 % оксида железа; 37–39 % диоксида кремния и 9–10 % оксида кальция), благоприятный для восстановления и отгонки цинка и обеспечивающий минимальные потери металлов. При плавке на шлак указанного состава обеспечиваются восстановление и отгонка цинка до остаточного его содержания в шлаке 2,5–3,5 % без опасения восстановить железо до металла. Степень отгонки цинка при этом соответствует 70–75 %. Содержание меди в отвальных шлаках составляет 0,35–0,4 %.

Кивцэтный черновой цинк содержал (%): Zn 96,7–97,2; Cu 0,1–0,5; Pb 2–2,5; Fe 0,2–0,3; As 0,2–0,15; Sb 0,2. Рафинирование черного цинка от свинца и железа осуществлялось ликвацией; остальные примеси удаляли при химическом рафинировании металлическим натрием.

При плавке иртышских концентратов с получением цинковых возгонов последние имели состав (%): Zn 72–75; Cu 0,1–0,2; Pb 4–5; Fe 0,5–1; S 0,5–0,6; As 0,1–0,5; Sb 0,1–0,15. Эти возгоны могут служить сырьем для получения цинка гидрометаллургическим путем, а также использоваться в лакокрасочной промышленности.

Испытания технологии с кивцэтной плавкой показали большие ее преимущества по сравнению с существующей, включающей агломерирующий обжиг сульфидных медно-цинковых концентратов, шахтную плавку агломерата и конвертирование штейна на черновую медь.

Однако следует отметить, что кивцэтному способу присущи и некоторые недостатки, главным из которых является низкая [3–5 т/(м<sup>2</sup> × сут)] удельная производительность электротермической части агрегата при удельной производительности плавильной части установки 50–60 т/(м<sup>2</sup> · сут), высокий (650–750 кВт · ч/т шлака) расход электроэнергии, склонность к переокислению металлов в плавильной зоне.

Промышленная эксплуатация кивцэтной установки на Иртышском полиметаллическом комбинате свидетельствует, что этим способом можно успешно перерабатывать сложное по химическому составу сульфидное медно-цинковое сырье. Дальнейшее совершенствование кивцэтной переработки медно-цинкового сульфидного сырья будет осуществляться в направлении получения черновой меди и отвального шлака, пригодного для экономически выгодного извлечения железа.

Для подавляющего большинства отечественных свинцовых концентратов и другого полиметаллического сырья, содержащих 40–50 % свинца и значительную долю цинка, меди и железа и других компонентов, общепринятые пирометаллургические способы не могут быть эффективно использованы. Для переработки такого полиметаллического сырья во ВНИИцветмете разработан и прошел длительную полупромышленную проверку способ кислородно-взвешенной циклонной плавки свинцовых и свинцово-цинковых концентратов в агрегате кивцэт-ЦС.

Испытания показали, что выплавка чернового свинца с использованием кивцэтной технологии вместо традиционной (агломерация — шахтная плавка) позволяет сократить суммарные энергетические затраты более, чем на 46 %. Немаловажное значение при этом имеет экономия дорогостоящего и дефицитного металлургического топлива — кокса.

Процесс кивцэтной плавки отработан в нескольких вариантах, отличающихся продуктами, в которые извлекается цинк. Он может быть извлечен в черновой металл, окисленные возгоны или переведен в шлак для последующего извлечения фьюмингованием или вельцеванием. Выбор того или иного варианта должен проводиться с учетом конкретных условий.

Показано, что в режиме перевода цинка в шлак и в режиме извлечения его в возгоны существенная часть свинца переходит в цинковые возгоны. При этом, чем больше цинка в исходных концентратах и чем выше полнота извлечения его в возгоны, тем больше переходит в них свинца.

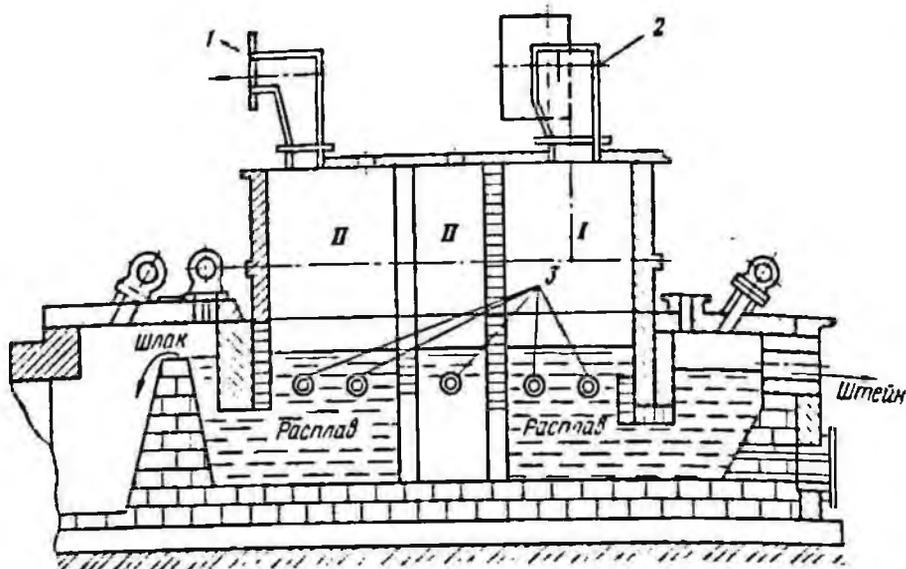


Рис. 17. Схема печи плавки в жидкой ванне:

1 — вывод отходящих газов; 2 — приемное отверстие; 3 — фурмы; I — зона окисления; II — зона восстановления

Цинковые возгоны во всех случаях содержат 50 % цинка, от 22 до 30 % свинца и с успехом могут быть переработаны на цинкэлектролитных заводах. При этом содержащиеся в возгонах свинец и серебро практически полностью извлекаются в сульфидные осадки, которые могут быть переработаны вместе с концентратом в кивцэтом агрегате. Извлечение серы в богатые по содержанию диоксида серы (35—45 %) концентраты изменялось от 90 до 98 %.

Плавка свинцового сырья в агрегате кивцэт-ЦС характеризуется такими же недостатками, как и плавка медно-цинковых концентратов, а именно — низкая производительность электротермического аппарата и большой расход электроэнергии.

Компактность аппаратуры, короткий производственный цикл, высокие технико-экономические показатели и комплексность решения проблемы высокого извлечения металлов и оздоровление окружающей среды определили кивцэтную технологию как основное направление технического прогресса в свинцовом производстве СССР.

Новая технология заложена в проекты реконструкции свинцового производства Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината (с переводом цинка в шлак), производственного объединения "Дальполиметалл" (с переводом цинка в черновой металл) и завода "Электроцинк" (с переводом цинка в шлак). Установлено, что кивцэтный метод в условиях Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината даст увеличение извлечения по сравнению с существующей технологией: свинца — на 0,5 %, цинка — 13,5 %, меди — на 4,3 %, серы — на 24,7 % (извлечение серы по существующей технологии при агломерации с нижним дутьем принято 65 %).

Плавка концентратов в жидкой ванне (ПЖВ) — это наиболее перспективный автогенный процесс с большими, но пока еще не до конца раскрытыми потенциальными возможностями (рис. 17). Он отличается высоким коэффициентом использования тепла, так как оно выделяется непосредственно в зоне потребления, а выходящие из зоны теплообмена газы имеют более низкую температуру (1250–1300 °С). Меньшие тепловые потери обеспечивают оптимальный тепловой баланс при пониженном содержании кислорода в дутье и позволяют автогенно плавить сырье с более низким содержанием серы. ПЖВ открывает возможность переработки кусковых оборотных материалов, что в процессах, осуществляемых во взвешенном состоянии, затруднено.

Благодаря большим скоростям массо- и теплообмена при ПЖВ обеспечивается высокая удельная производительность печей 60–70 т/(м<sup>2</sup> × сут), а иногда она достигает 60–100 т/(м<sup>2</sup> · сут) без нарушения нормального хода печи и повышения содержания металлов в шлаках. Плавка и окисление в шлаковом расплаве позволяют интенсифицировать этот процесс в результате повышения концентрации кислорода в газовой фазе при одновременном уменьшении окислительного потенциала системы.

В этих условиях концентрация магнетита остается незначительной и поэтому, например, содержание меди в отвальных шлаках при плавке медного сырья находится в пределах содержания меди (или даже меньше) в шлаках отражательной плавки. Так, при содержании в штейне 42–45 % меди даже без отстаивания были получены шлаки с содержанием 0,5–0,7 % меди и 30 % диоксида кремния.

Освоение ПЖВ производится при переработке медьсодержащих концентратов (Норильский горно-металлургический комбинат), но имеется опыт успешного применения этого процесса для переработки коллективных промпродуктов сложного полиметаллического сырья с извлечением в возгоны цинка и других летучих компонентов.

Двухзонная печь ПЖВ сооружена и испытана на опытно-экспериментальном металлургическом заводе Гинцветмета (г. Рязань). Общая площадь печи в области дутья равна 2,1 м<sup>2</sup>. В первой зоне этой печи осуществляется автогенная плавка концентрата с получением богатого штейна, во второй — восстановление и возгонка для обеднения шлака и перевода цинка, кадмия, индия и других элементов в возгоны (возможна и конденсация их в жидкий металл). В агрегате ПЖВ при движении расплава от области дутья вниз продукты плавки разделяются, штейны выводятся из печи через штейновый сифон.

На установке ПЖВ в 1982 г. проводилась плавка медно-цинковых концентратов из руд Николаевского месторождения. Плавка осуществлялась в два этапа со следующими задачами: первый этап — отгонка цинка в восстановительной зоне печи за счет обогащения дутья кислородом и снижения коэффициента расхода его; второй этап — перевод цинка в шлак при работе восстановительной зоны без этих условий и опробование возможности работы плавильной зоны в автогенном режиме.

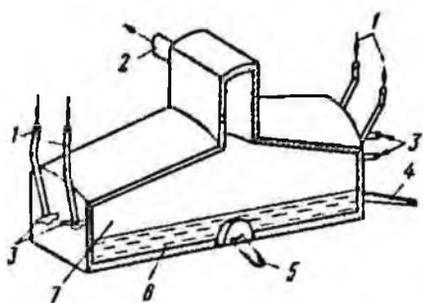


Рис. 18. Схема печи факельной плавки:

1 — ввод шихты; 2 — вывод отходящих газов; 3 — подвод кислорода; 4, 5 — вывод соответственно шлака и штейна; 6 — расплав; 7 — факельная зона

фьюминг печи будет более эффективной и экономичной, чем переработка указанного сырья на кивцэтной установке.

Плавку медно-цинкового сырья в жидкой ванне наиболее целесообразно вести до черновой меди с глубоким обеднением шлаков в зоне восстановления. Такая технология обеспечивает концентрирование практически всей серы в одном потоке богатых (более 30 %) по содержанию диоксида серы газов. В нем концентрируются также и ценные летучие спутники (селен, теллур, рений, германий, цинк и др.), что обуславливает повышение их извлечения в товарную продукцию.

Кислородно-факельная плавка (КФП) основана на окислении сульфидов сухой мелкодисперсной шихты, которая распыляется струей технического кислорода в пламенном пространстве печи с образованием факела. Окисленные до необходимой глубины расплавленные частицы сульфидов выпадают из факела в виде капель расплава на штейн и шлак. Благодаря развитой поверхности шихты и применению кислорода окисление сульфидов в факеле протекает интенсивно, что обеспечивает высокую (78–85 %) степень десульфуризации в плавильной печи с получением богатых по содержанию металлов штейна и содержанию диоксидов сернистых газов (рис. 18).

Основным достоинством КФП являются высокие производительность по проплаву шихты на  $1 \text{ м}^2$  пода печи и извлечение серы, позволяющее полностью использовать диоксид серы для производства серной кислоты. Процесс идет автогенно, представляется возможность его полной автоматизации.

КФП освоена и частично внедрена на Алмалыкском горно-металлургическом комбинате, предусмотрен полный перевод медного завода этого комбината на эту плавку. Техничко-экономические расчеты показали целесообразность реконструкции на основе технологии КФП и других медеплавильных комбинатах (Красноуральский, Карабашский и др.).

В зарубежной практике в последние годы компаниями "Болиден",

Проведенные испытания показали, что при переработке медно-цинкового сырья на установке ПЖВ достигается более высокая  $50 \text{ т}/(\text{м}^2 \times \text{сут})$  удельная производительность, чем на кивцэтной установке  $8-12 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$  при той же степени удаления цинка в возгоны (около 45 %). При этом 40 % цинка переводится в шлак. Вместе с тем результаты второго испытания показали, что в плавильной зоне цинк можно перевести в шлак на 90 %.

Эти результаты дают основание предполагать, что переработка медно-цинкового сырья в указанной печи ПЖВ с переводом цинка в шлак и последующей его переработкой во

(Швеция), "Оутокумпу" (Финляндия), "Сент Джозеф Лед ко", "Бетхел ко" (США), "Коминко" (Канада) разработаны процессы реакционного обжига — плавки сульфидных свинцовых концентратов в атмосфере воздуха. Основное различие этих процессов заключается лишь в их аппаратном оформлении и осуществлении приемов удаления свинца из шлаков, получаемых при обжиге-плавке коллективных, полиметаллических концентратов.

Гидрометаллургические процессы [41]. Сульфатизирующий обжиг детально изучался во ВНИИцветмете. Перерабатывались концентраты следующего состава (%): Cu 4–13; Zn 6–25; Pb 1–7 [39, 40, 42].

Разработанная схема включает окислительный обжиг в печи кипящего слоя при температуре 680–800 °С, сульфатизацию в две стадии при 650 °С, выщелачивание огарка 50 %-ным раствором серной кислоты с последующим электролизом меди и цинка. Железо, свинец и драгоценные металлы практически полностью концентрируются в свинцово-железистом остатке. Извлечение в раствор составило (%): Zn 96,3; Cu 95,5; Cd 95,4.

Примером промышленного внедрения сульфатизирующего обжига для переработки полиметаллических продуктов является металлургический завод "Косака" (Япония), который перерабатывал по 2400 т/мес флотационных полиметаллических концентратов следующего среднего состава (%): Cu 11; Zn 15–17; Pb 2–3; S 32–39; Fe 21–26.

Концентраты, смоченные цинковым электролитом, обжигают в печи кипящего слоя при температуре 700 °С. Сульфатизированный продукт подвергается двухстадийному выщелачиванию слабокислым раствором серной кислоты (2–5 г/л  $H_2SO_4$ ). Нерастворимый остаток направляют на флотацию для извлечения благородных металлов и дополнительного извлечения меди и цинка. Полученный концентрат поступает на шахтную плавку для выделения драгоценных металлов. Цинк и медь извлекают из раствора электролизом. Извлечение в товарную продукцию составляет 93 % меди, 70 % цинка. На заводе осуществлено полное использование в гидрометаллургическом процессе сернистого газа, образующегося при обжиге концентратов.

Продолжительный промышленный опыт подтвердил целесообразность применения сульфатизирующего обжига в кипящем слое для переработки коллективных концентратов и возможность получения высокой концентрации сернистого газа в отходящем газе, направляемом для производства серной кислоты.

Фирмой "Оутокумпу" (Финляндия) также разработан метод сульфатизации сульфидов цветных металлов путем обжига сульфидных продуктов при 680 °С. В настоящее время по лицензиям фирмы работает и строится более 30 цехов на медно-никелевых предприятиях.

Процессы выщелачивания приобретают все большее значение в комбинированных схемах переработки сырья. Внедрение их обусловлено переработкой более бедных руд, что снижает экономическую эффективность переработки их классическими пирометаллургическими методами, а также введением ограничений по выбросу в атмосферу серо-содержащих газов.

Автоклавно-аммиачный процесс переработки свинцово-медно-цинковых концентратов и медно-цинковых, содержащих (%): Cu 15–27; Zn 12–19; Pb 4–28, был детально изучен в Гинцветмете и фирмой "Шеррит Гордон" (Канада) [1, 43]. Установлено, что в зависимости от вещественного состава возможно следующее извлечение: до 94 % меди в виде высококачественного (99,95 % меди) медного порошка, до 80 % цинка в виде карбоната или в электролитный металл (99,97 % цинка), более 97 % свинца в нерастворимый остаток от выщелачивания, направляемый на шахтную плавку, до 60 % серы в виде сульфата аммония. Из раствора извлекали благородные металлы сорбцией на сульфогле.

На Филиппинах был введен в эксплуатацию гидрометаллургический завод "Мариндюк" по переработке медно-цинковых концентратов способом аммиачного выщелачивания в автоклавах по схеме фирмы "Шеррит Гордон". Перерабатывали концентраты следующего состава (%): Cu 20; Zn 7; Fe 24. Концентрат репульпировали обратным аммиачным раствором до отношения  $T : Ж = 1 : 3$ . Выщелачивание производили при температуре 82 °С, давлении воздуха 717 кПа в течение 9 ч при молярном отношении  $NH_3_{своб} : (Cu + Zn) = 4,5 \div 5$ . После охлаждения и фильтрования пульпы нерастворимый остаток промывали, сушили и флотировали с получением пиритного концентрата и хвостов, из которых цианированием извлекали золото и серебро.

Полученный раствор после частичной дистилляции аммиака направляли в автоклав для окисления промежуточных соединений серы в сульфат и последующего гидролиза. Операцию проводили при 225–230 °С под давлением воздуха 4242 кПа. Очищенный аммиачный раствор частично нейтрализовали серной кислотой и подавали для восстановления меди, которое вели периодически при 220 °С и давлении 2525–3030 кПа.

Растворы после отделения меди обрабатывали аммиаком в автоклаве до поведения молярного отношения  $NH_3_{своб} : (Cu + Zn) = 3,5 \div 1$  и при температуре 37 °С углекислым газом под давлением 707 кПа в течение 2 ч осаждали до 90 % цинка и около 2 % меди в виде основного карбоната. После растворения осадка в обратном электролите и очистки раствора цинк выделяли электролизом.

Для автоклавно-аммиачной технологии характерны значительные капитальные затраты. Ее применение целесообразно для переработки концентратов с более высоким содержанием медных минералов. Рентабельность производства во многом зависит от соотношения стоимости аммиака и сульфата аммония, условий реализации последнего.

В связи с этим необходимо отметить, что в корпорации "Анаконда" (США) Арбитром разработан комбинированный (окислительное аммиачное выщелачивание — флотация) низкотемпературный процесс переработки коллективных концентратов [12, 41]. В технологическую схему включены следующие основные операции. Измельченную руду подвергают основной флотации, хвосты которой сбрасывают в отвал, а концентрат доизмельчают и проводят контрольную флотацию.

Полученный концентрат поступает на окислительно-аммиачное выщелачивание при 80 °С, а хвосты контрольной флотации направляют в голову процесса на повторную флотацию. Нерастворимый остаток от выщелачивания концентрата вновь флотируют. Полученный концентрат доизмельчают и повторно выщелачивают, а хвосты возвращают в операцию основной флотации нерастворимых остатков.

В раствор после выщелачивания добавляют цинковый порошок для цементации меди и кадмия и получают товарный продукт. Цинк из раствора экстрагируют, а затем электролизом получают катодный цинк.

Имеющийся в концентрате свинец окисляется и остается в хвостах флотации. Серебро и золото, если они связаны главным образом со сфалеритом, вскрываются при аммиачном выщелачивании. Большая часть этих металлов переходит во вторичный флотационный концентрат и может быть успешно извлечена цианированием.

Суммарное извлечение цинка по комбинированной схеме составляет до 95–98 %, извлечение меди в раствор — около 95 %.

По этому комбинированному процессу также перерабатывают низкосортные свинцовые концентраты, содержащие пирит. После аммиачного выщелачивания и разделения твердой и жидкой фаз флотируют пирит из нерастворимого остатка. Хвосты пиритной флотации являются свинцовым концентратом. Содержание в нем свинца составило 54 % при содержании в исходном концентрате 29 %. Из раствора извлекаются медь, цинк, кадмий вышеуказанными способами. Серебро распределяется по продуктам флотации.

Способ сернокислотного выщелачивания в автоклаве при температуре 115–130 °С и давлении 1010 кПа разработан для переработки концентратов из комплексных руд месторождения Куроко (Япония). Выщелачиванию подвергали свинцовые, цинковые и коллективные концентраты. Извлечение в раствор цинка из цинковых концентратов составило 96–98 %; из коллективных свинцово-цинковых — 80 %; из свинцовых концентратов в конечный продукт извлекалось 80 % свинца [18].

В настоящее время наибольший интерес среди новых способов автоклавного выщелачивания сульфидных концентратов цветных металлов вызывает технология, разработанная фирмами "Шеррит Гордон" и "Каминко", внедряемая на двух канадских гидрометаллургических заводах в г. Трейл и Хойл. Она отработана для сульфидных цинковых концентратов, но может быть применена для переработки свинцово-цинковых концентратов [43].

В основе этой технологии лежит окислительное выщелачивание концентратов, измельченных до крупности — 40 мкм, отработанным электролитом при 150 °С и парциальном давлении кислорода 300–700 кПа с образованием растворимых сульфатов цинка, меди. Одновременно образуется элементарная сера (от 20 до 50 % исходного содержания). Железо окисляется до трехвалентного, большая часть его выпадает в осадок в виде комплексных сульфатов железа и свинца (ярозитов).

В полупромышленных испытаниях были переработаны цинковые концентраты, полученные из полиметаллических руд нескольких стран.

Содержание цинка в концентратах изменялось от 30 до 57 %, свинца — от 0,4 до 27 %, меди — от 0,3 до 1,8 %. Извлечение в раствор цинка колебалось в пределах 96,9—99,9 %. Извлечение кадмия в раствор достигало 98 %, меди — 68 %.

Растворы сульфатов металлов подвергали очистке от железа, в результате концентрация железа снижалась с 5 до 0,01 г/л. После этой операции растворы направляли на электролиз цинка. Осадки выщелачивания после флотации из них элементарной серы перерабатывали с извлечением свинца и драгоценных металлов или складировали.

По сравнению со стандартной гидрометаллургической технологией производство цинка по технологии фирм "Шеррит Гордон" и "Каминко" дает возможность перерабатывать цинковые концентраты с повышенным содержанием железа, а также медно-цинковые концентраты. Окислительное выщелачивание позволяет наиболее эффективно использовать серу. Существенным достоинством этой технологии следует считать возможность сочетания ее (в одностадийном варианте) с традиционной гидрометаллургической схемой переработки цинковых концентратов.

Производственная мощность вводимых в строй автоклавных цехов 20 и 75 тыс. т цинка.

Специально для переработки коллективных концентратов в Испании разработан автоклавный процесс, названный компрекс-процесс (рис. 19).

Особенностью компрекс-процесса является получение хорошо фильтрующегося осадка кристаллической  $\alpha$ -модификации оксида железа и сульфата свинца, причем практически исключается образование основного сульфата свинца. Это обеспечивается работой при концентрации свободной серной кислоты в пределах 30—50 г/л.

Испытания проводились на концентрате следующего состава (%): Cu 7,5; Zn 30,9; Pb 9,47; Fe 20,1; Ag 309 г/т. Извлечение в раствор составило (%): Cu 98—98,8; Zn 97,9—99,4. Степень концентрации свинца и серебра в автоклавном осадке 2—3, извлечение свинца и серебра из осадка раствором хлорида натрия — более 96 %.

На опытной установке фирмы "Елкен Спигервакет" (Норвегия) производительностью 150 кг/сут проведены испытания по выщелачиванию хлоридом железа коллективных медно-цинковых свинецосодержащих концентратов.

При двухстадийном противоточном выщелачивании концентратов при 105—115 °С в течение 4 ч извлекалась в раствор до 99 % меди, цинка и свинца и 95 % серебра. Из раствора кристаллизацией выделяли хлорид свинца. Цинк экстрагировали из маточника раствором трибутилфосфата в керосине, резкстрагировали водой. Из резкстракта осаждали цинк электролизом. Из рафината экстракции выделяли порошкообразную медь. Часть раствора после электроосаждения меди выводили из процесса. Остальной раствор направляли на регенерацию выщелачивающего реагента осаждением некоторого количества железа и окисления остального его количества до  $\text{FeCl}_3$  газообразным хлором. Остаток

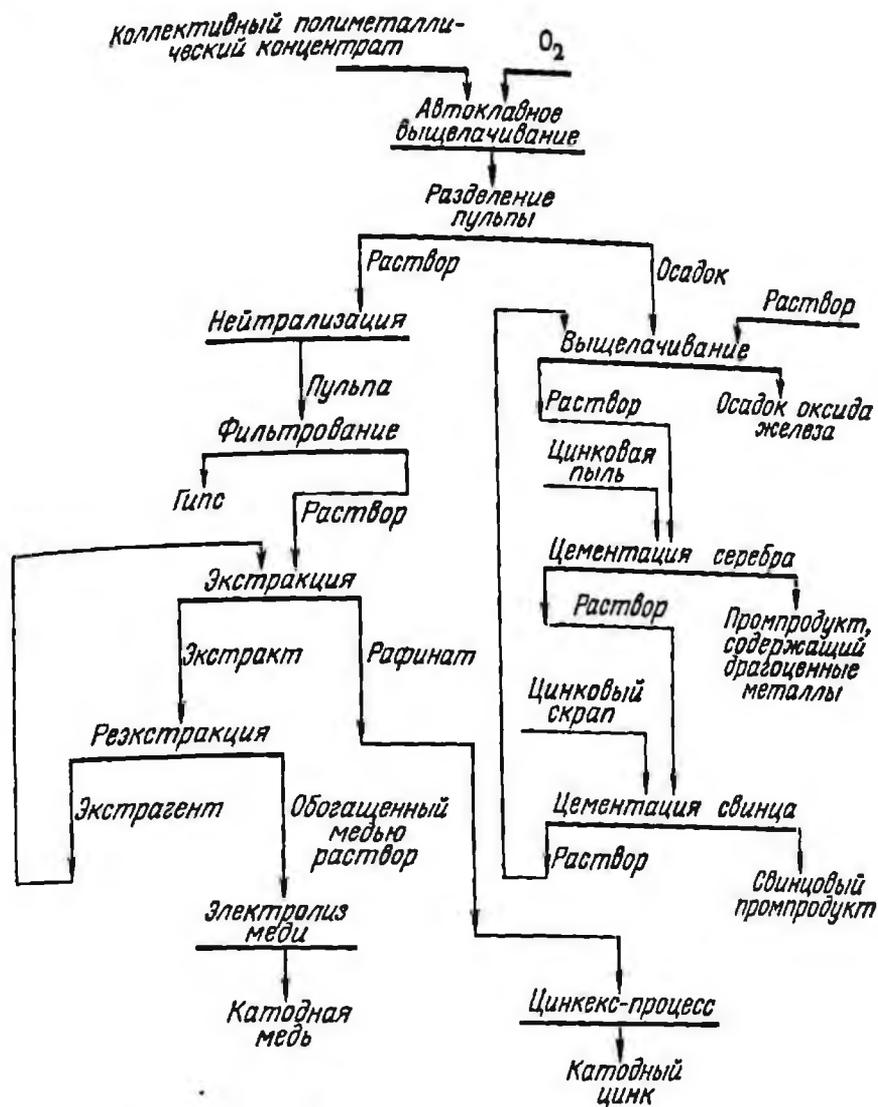


Рис. 19. Схема переработки коллективных полиметаллических концентратов комплексным процессом

после выщелачивания состоял из силикатов, пирита и элементарной серы, а также золота, которое можно извлечь перед складированием остатка в отвал.

В штате Аризона (США) действует завод по хлоридной технологии (Саймет-процесс), перерабатывающий 50 т/сут халькопиритового концентрата. Себестоимость меди, получаемой этим способом, в 1,6 раза ниже по сравнению с себестоимостью меди, полученной пирометаллургическим методом [47].

В этом же штате работает завод фирмы "Дьювал" мощностью 33 тыс. т/год меди. Осуществлена схема — выщелачивание рециркулирующим раствором хлорида металла, электролиз металлов.

Хлорид железа является универсальным реагентом, позволяющим эффективно вскрывать бедные концентраты и богатые руды, содержащие сульфиды некоторых цветных и редких металлов, и получать водорастворимые соединения этих металлов. Отличительной особенностью его является способность извлекать металлы в кислых и слабощелочных средах в широком интервале температур (15–100 °С).

Благодаря хорошей растворимости реагента в холодной воде (100 г/л  $\text{FeCl}_3$ ) легко получать весьма концентрированные водные растворы хлоридов металлов, что позволяет проводить вскрытие руд и концентратов с применением весьма ограниченных объемов растворителя. Извлечение свинца, меди и цинка в раствор при выщелачивании хлоридом железа из различных сульфидных продуктов может достигать 85–100 %. Выщелачивание сульфидных медных минералов хлоридом железа полностью исключит загрязнение атмосферы, позволит получить высокую степень извлечения: меди в конечный продукт — до 95 %, серы в элементарную форму — 95–98 %, а также выделить электролитическое железо высокой частоты, используемое при производстве сплавов и в электротехнической промышленности.

Отрицательным моментом является высокая агрессивность горячих растворов хлорида железа в отношении аппаратуры.

#### Переработка промпродуктов

*Пиromеталлургические процессы.* За рубежом металлургическую переработку медно-цинковых продуктов осуществляют в отражательных печах с переводом цинка в шлак, меди в штейн и последующим фьюмингованием шлака, например, на заводах фирм "Флинг Флон" (Канада) и "Наосима" (Япония).

В СССР разработаны и испытаны в полупромышленном масштабе на Иртышском медеплавильном заводе электротермические методы переработки различных промпродуктов обогащения полиметаллических руд (рис. 20). Установлено, что наиболее целесообразным вариантом электротермической переработки медно-свинцово-цинковых промпродуктов является неполный обжиг с переводом части железа в штейн и части в шлак. На этом же заводе в течение длительного периода времени производится кивцатная плавка промежуточных продуктов, описанная выше.

Для переработки медно-цинковых промежуточных продуктов уральских обогатительных фабрик Унипромедью испытаны на Челябинском цинковом электролитном заводе им. С.М. Кирова обжиг в печи кипящего слоя при 850–950 °С, окомкование и вельцевание огарка при 1150 °С (рис. 21).

Состав исходного промежуточного продукта и конечных продуктов вельцевания

Компонент	Zn	Cu	Pb	Fe	Cd	S
Содержание, %:						
в исходном	20	2,5	0,4	28	0,05	40
в клинкере	0,5	7,4	0,01	65,2	0,01	3,7
в возгоне	71	0,2	1,1	0,9	0,32	3,2

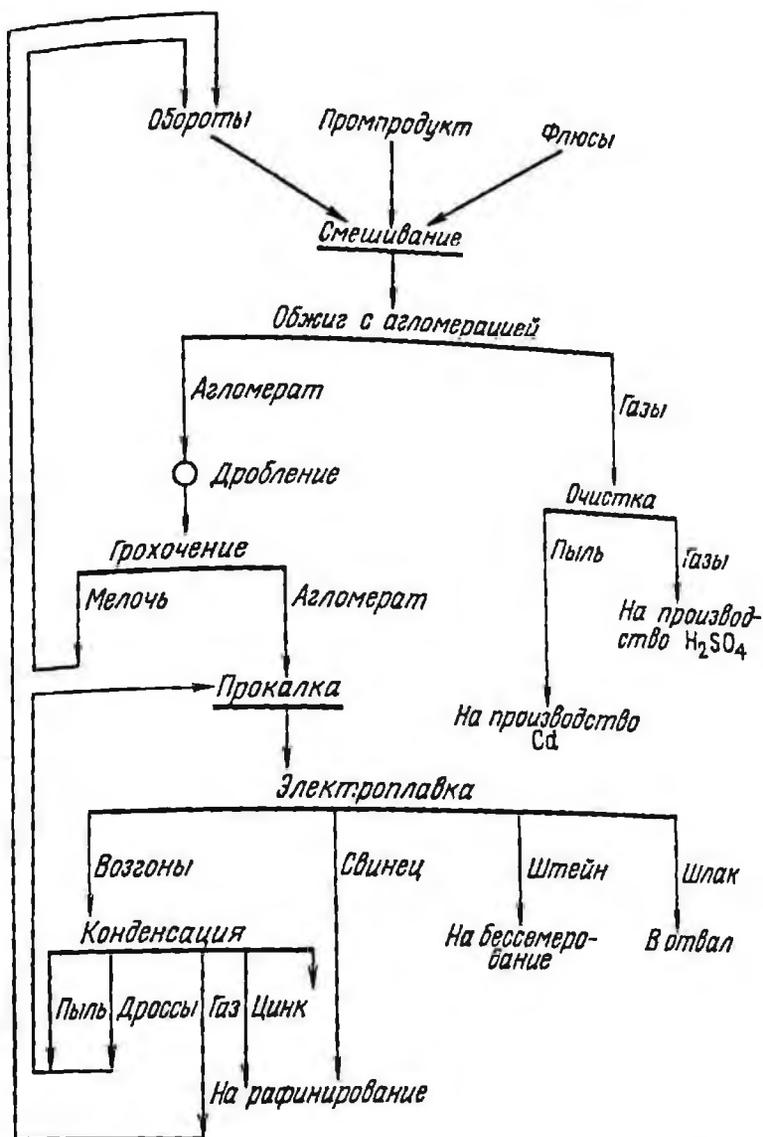


Рис. 20. Схема электротермического процесса переработки полиметаллических пром-продуктов

Производительность печи при обжиге промежуточного продукта составила 60–80 т/(м<sup>2</sup> · сут), концентрация SO<sub>2</sub> в газах – 8,5–9,5 %, извлечение серы в обжиговые газы – 96 %. Производительность печи при вельцевании равнялась 0,8 т/(м<sup>3</sup> · сут), извлечение цинка в возгон – 97,4 %; меди – до 95–97 %. Извлечение цинка в товарную продукцию увеличилось на 5 % (т.е. до 80 %), коэффициент комплексности использования медных концентратов – на 3 %.

*Гидрометаллургические процессы.* Для переработки промпродуктов

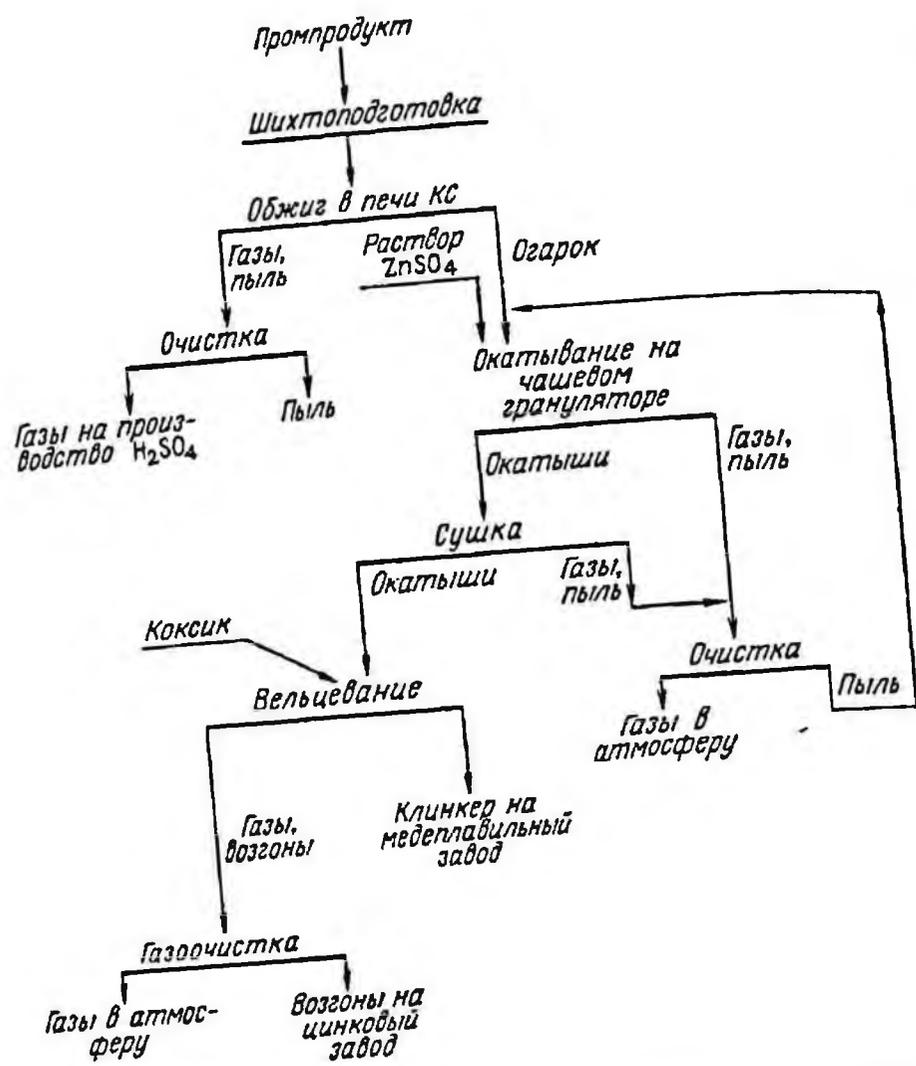


Рис. 21. Схема переработки медно-цинковых промпродуктов вельц-процессом

в СССР были исследованы аналогичные как для коллективных, так и низкосортных концентратов гидрометаллургические процессы — с применением для вскрытия рудных минералов сульфатизирующего обжига и автоклавного выщелачивания.

Во ВНИИцветмете проведены полупромышленные испытания по совместной переработке сульфидного промпродукта, полученного от обогащения руды Николаевского месторождения и цинкового осадка сернокислотного выщелачивания цинкового концентрата. Применен сульфатизирующий обжиг в печи кипящего слоя с последующей гидрометаллургической переработкой огарка. Соотношение между цинковым осадком и сульфидным промпродуктом в шихте для обжига составляло 1:2.

Состав исходных материалов

Компонент	Zn	Cu	Pb	Fe	S
Содержание, %:	5-13	4-9	0,7-1,1	31-34	38-42
в промпродукте	18,0	1,5	6,5	12,4	6,3-8
в осадке	11-17	4-7	2,8-3,3	22-30	25-29
в шихте					

Одностадийный сульфатизирующий обжиг проводился в печи кипящего слоя при температуре 670-680 °С, удельная производительность печи составляла 4,9 т/(м<sup>2</sup> · сут) на воздушном дутье и 9,3 т/(м<sup>2</sup> · сут) на обогащенном кислородном воздухе. Наиболее высокая степень сульфатизации цинка и меди получена при обжиге пульпы с возвратом циклонной пыли в слой при содержании сернистого ангидрида в отходящих газах 4-5 % и продолжительности пребывания огарка в кипящем слое менее 6-9 ч. Продукты обжига были подвергнуты гидрометаллургической переработке. Извлечение металлов от содержания их в шихте составило (%): цинка в очищенный нейтральный раствор — 90, меди в медный и медно-кадмиевый осадки — 85, свинца и благородных металлов в свинцово-железистый осадок до 97 %.

Унипромедею проведены полупромышленные испытания по сернокислотной автоклавной переработке промпродуктов, полученных из медно-цинковых руд Урала при доводке медных концентратов, селективной флотации труднообогатимых руд или обесцинкования низкосортных медных концентратов. Массовое отношение меди к цинку в промпродуктах изменялось в широком диапазоне.

Средний состав медно-цинковых промпродуктов (%): Zn 18-20; Cu 4-5; Fe 24-28; S 38-40; Cd 0,10-0,12; Pb 0,1-0,2; Ag 0,1-0,25; SiO<sub>2</sub> 4-5. Они представляли собой смесь пирита, сфалерита и халькопирита, в основном находящиеся в тесной ассоциации друг с другом. Рудные минералы находились в виде очень тонких включений в пирите.

Процесс основан на избирательном растворении цинка из промпродуктов автоклавным способом при 100-110 °С и парциальном давлении кислорода 353,5-400 кПа. Последующей переработкой пульпы при 160 °С без подачи кислорода производится осаждение меди сульфидными составляющими пульпы. На рис. 22 приведена принципиальная технологическая схема автоклавной переработки промпродуктов. Извлечение цинка в раствор составляло 90-96 %, меди в медный осадок 95 %.

На одном из цинковых заводов Японии осуществлена автоклавная переработка промпродуктов, состава (%): Zn 19; Fe 26; Pb 7; Cu 2; Cd 0,1; Au 3,7 г/т; Ag 7,9 г/т.

Технологическая схема включает четыре основные стадии: автоклавное выщелачивание продуктов отработанным электролитом, насыщенным SO<sub>2</sub>; осаждение меди с помощью сероводорода; нейтрализация свободной серной кислоты известняком; окисление двухвалентного железа и раздельное осаждение гидроксида железа, гипса и рассеянных элементов в атмосфере кислорода в автоклаве.

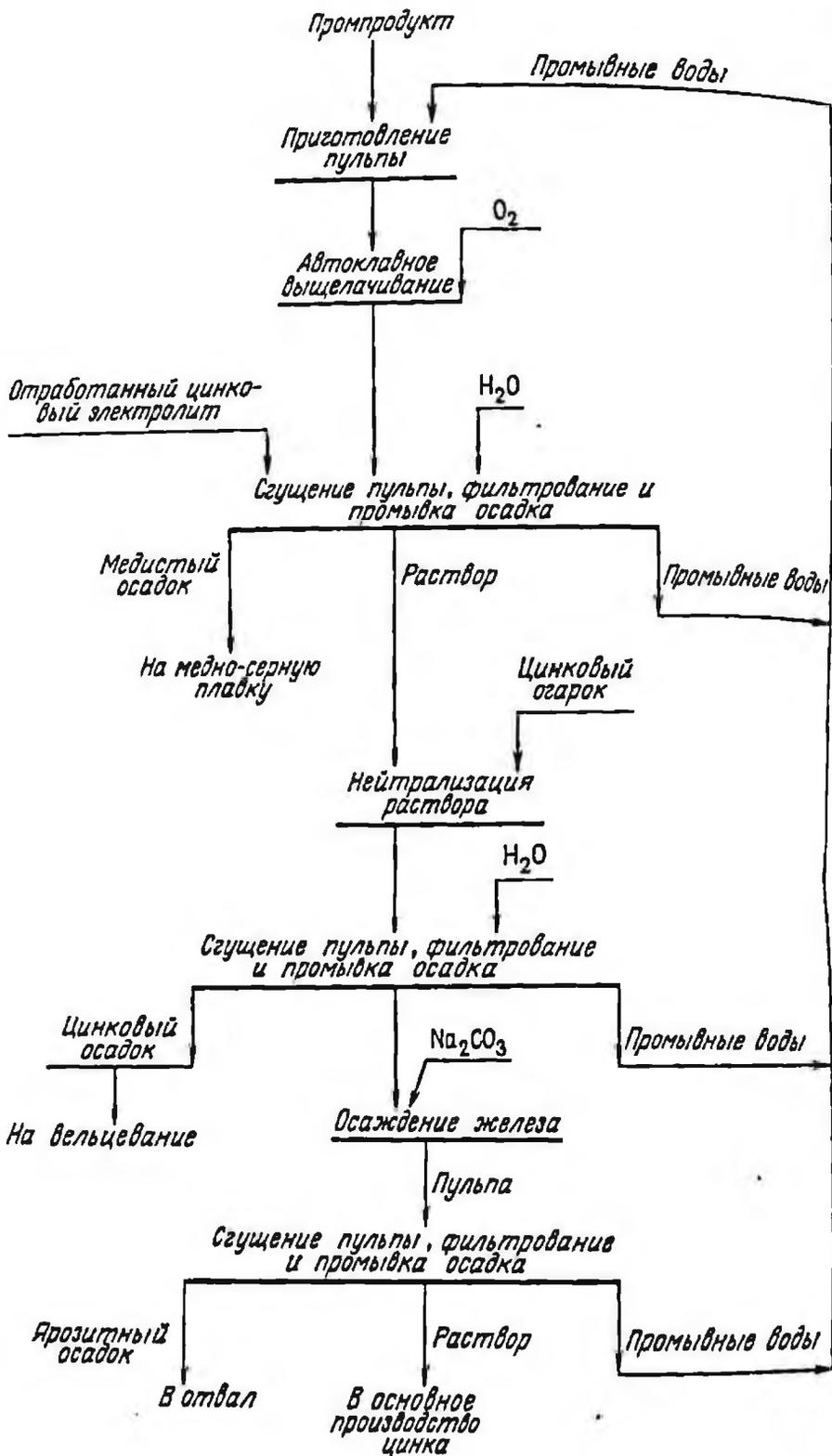


Рис. 22. Схема автоклавной переработки медно-цинковых промпродуктов

Условия обработки в автоклаве: продолжительность — 3 ч, температура — 100 °С, давление — 202 кПа. Извлечение железа, цинка, кадмия и меди в раствор составило не менее 95 %.

В полученном медном осадке после осаждения сероводородом содержится также золото, серебро, сульфат свинца и др. При флотации его получен медный концентрат, содержащий 25 % меди, золото и серебро, и свинцовый концентрат, содержащий 30 % свинца.

Таким образом, автоклавная технология переработки продуктов вышеуказанного состава обеспечивает извлечение из них цинка, кадмия, меди, свинца, железа, серы, золота, серебра, индия, галлия, германия и высокую селекцию элементов. Сквозное извлечение цинка из концентрата в чушковый металл при использовании этой технологии составляет 98,4 %.

В разработанном фирмами "Шеррит Гордон" и "Каминко" (Канада) гидрометаллургическом процессе предусматривается двухстадийное сернокислотное выщелачивание продукта, полученного после активизирующего обжига. Процесс пригоден для переработки сульфидных концентратов, содержащих медь, цинк, свинец. При переработке на опытной установке производительностью 9 т/сут концентрата, содержащего (%): Cu 23,7; Fe 27,6; Zn 3,7; S 31,5, общее извлечение составило (%): Cu 99,6, S 99,1; Ag и Au 98,3. Фирмы считают, что предложенный способ обеспечивает комплексное использование сырья с получением более высокого извлечения попутного цинка, молибдена, никеля, кобальта. Он удовлетворяет установленным нормам по охране окружающей среды.

На основании этих испытаний разработан проект строительства завода в Западной Канаде мощностью 75 тыс. т/год медной катанки с использованием в качестве сырья бедного халькопиритового концентрата.

За рубежом для переработки бедных продуктов, содержащих цветные металлы, применяют различные схемы. На заводе в Дуйсбурге (ФРГ) их подвергают сульфатизирующему обжигу с последующим выщелачиванием.

На заводе в Кротене (Италия) продукты плавят и продувают в специальной печи типа "Кубилот"; возгоны, содержащие цинк, кадмий, свинец, германий, подвергают щелочному выщелачиванию, из раствора осаждают концентрат германия.

На заводе "Акита" (Япония) продукты выщелачивают в автоклаве при температуре 110 °С с подачей сернистого газа под давлением. Из раствора осаждают медь, затем в него добавляют молотый известняк, и из полученного гипсового осадка извлекают редкие металлы.

Фирма "Оутокумпу" (Финляндия) предлагает автоклавное выщелачивание осадков в слабокислом растворе при температуре 150–180 °С. При этом растворяется основная доля свинца, цинка, меди и кадмия, а железо остается в осадке. Раствор направляют в первичный цикл выщелачивания.

## 29. НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ ПИРРОТИНОВЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ

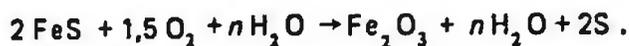
В отечественных жильных медно-никелевых рудах пирротин может составлять 45–70 % руды. В нем содержится до 3–4 % никеля, причем до 60 % никеля представлено мельчайшими включениями пентландита. Поэтому при обогащении этих руд в пирротиновый концентрат переходит значительное количество никеля. Долгое время пирротиновые концентраты складировали. В настоящее время их перерабатывают на Надеждинском никелевом заводе Норильского ГМК [2, 12].

На заводе внедрен автоклавно-окислительный процесс переработки пирротиновых концентратов, разработанный Гипроникелем и Гинцветметом совместно с Норильским ГМК (рис. 23). Он заключается в окислении пирротина до оксидов железа и элементарной серы, формировании и выделении серосульфидных гранул, осаждении цветных металлов в пульпе железом и серой, получении флотоконцентрата и отвальных железистых хвостов, дезинтеграции сульфидов и серы, выплавке товарной комовой серы и флотационном выделении обогащенного ценными металлами концентрата. С отвальными хвостами выводится практически вся пустая порода и 80–90 % железа. За счет выделения элементарной серы, а железа и породообразующих компонентов в хвосты содержание цветных и благородных металлов в конечном сульфидном медно-никелевом концентрате увеличивается в 3–6 раз, что обеспечивает высокие технико-экономические показатели его дальнейшей пирометаллургической переработки.

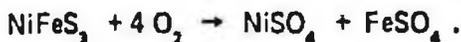
Выщелачивание концентрата проводится в четырех двухсекционных автоклавах объемом 125 м<sup>3</sup>, работающих последовательно. Корпус автоклава биметаллический. В каждой секции установлены по два азрирующих устройства для перемешивания пульпы.

Окислителем служит кислородно-воздушная смесь с содержанием 55–65 % O<sub>2</sub>. Для устранения образования настелей на поверхности теплообменников температура в первых двух автоклавах была повышена до 130 °С, в третьем и четвертом она не превышала 110 °С.

Окисление пирротина после подкисления пульпы может быть выражено следующей суммарной реакцией



Пентландит окисляется по реакции



Халькопирит и кубанит окисляются аналогичным образом.

Наиболее быстро и полно пирротин разлагается при температуре 110–112 °С. Выщелачивание может происходить как при температуре ниже точки плавления элементарной серы (119 °С), так и при более высокой.

Если при выщелачивании и осаждении цветных металлов температу-

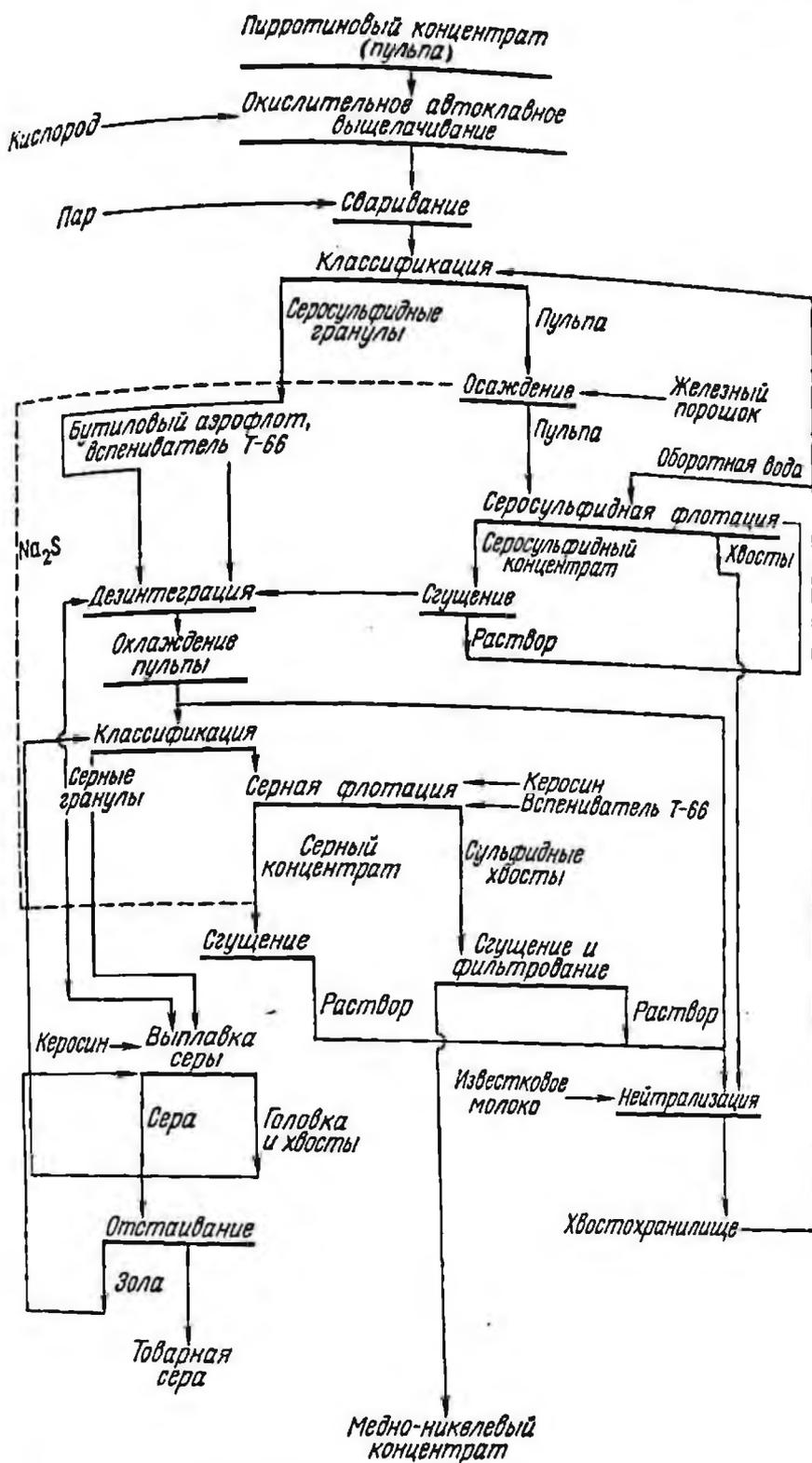
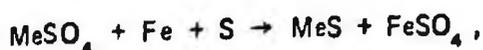


Рис. 23. Схема автоклавной переработки никельсодержащих пирротиновых концентратов

ра не превышает 119 °С, основная масса серосульфидного материала представлена тонкими образованиями. В случае более высокой температуры выщелачивания образуются капли расплавленной серы, смачивающие и оклюдирующие сульфиды. После охлаждения эти капли застывают в виде гранул размером от 0,1 до 3 мм, включающие в себя зерна сульфидов. Минералы породы и гидроксиды железа не смачиваются расплавленной серой.

При выщелачивании пирротина при 190 °С в течение 4–5 ч степень разложения пирротина составляла 85–90 %, извлечение серы пирротина в элементарную – 70–80 %. В раствор переходит 50–80 % никеля.

Цветные металлы из раствора осаждают металлическим железом и серой в виде сульфида по реакции



где Me –  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ .

При непрерывном осаждении в батарее из четырех последовательно соединенных реакторов и продолжительности обработки 15–30 мин концентрация металлов в отработанном растворе составила, мг/л: Ni 20–25; Cu 8–10; Co 2–10. Расход железного порошка крупностью 0,45 мм был равен 160–210 % стехиометрически необходимого.

После охлаждения пульпы до 40–60 °С проводится серносульфидная флотация, получают концентрат с содержанием общей серы около 50 % и элементарной серы около 25 %.

Для обеспечения получения удовлетворительных показателей при последующей выплавке комовой серы содержание ее в исходном продукте должно быть не менее 70 %. Поэтому серносульфидный концентрат подвергают разварке в автоклаве с мешалкой при отношении в пульпе Ж : Т = 0,5 : 1 и температуре 120–130 °С. В качестве гидролизатора используют сульфид натрия. В этих условиях уже за 10 мин наступает практически полная дезинтеграция гранул. В класс крупности +0,074 мм переходит свыше 90 % элементарной серы.

После операции разваривания серосульфидного концентрата проводят флотацию с целью разделения серы и сульфидов. Флотацию осуществляют при температуре пульпы 30–35 °С и отношении Ж : Т = 3,5–4. Содержание элементарной серы в серном флотационном концентрате получают в пределах 68–80 и извлечения в концентрат 83–93 %.

Хвосты серной флотации представляют собой сульфидный концентрат, содержащий 8,2 % никеля и 4,1 % меди при извлечении соответственно 85 и 87,4 %.

Выплавку из серного концентрата производят в автоклаве с механическим перемешиванием; процесс – периодический. В пульпу вводят защитные вещества – сульфид натрия и керосин. Пульпу разогревают острым паром. Плавку ведут в течение 1,5 ч. После отстоя расплавленной серы из автоклава отдельно выпускают серу и пульпу хвостов автоклавной плавки. Пульпу направляют на классификацию и фло-

тацию. Расплавленная сера поступает в отстойники, откуда осветленную ее часть подают на склад. Из нижней части отстойников выпускают зольный остаток, который гранулируют и возвращают на серную плавку.

В полупромышленном масштабе детально изучались и отработывались операции окислительного автоклавного выщелачивания, агрегации и флотации серы, осаждения меди, никеля и кобальта элементарной серой и железом, серосульфидной флотации.

При доводке пирротиновых концентратов состава (%): Ni 2-3; Cu 0,5-0,9; Fe 46-53; S 25-33 получают сульфидные концентраты, содержащие (%): Ni 8,5-10; Cu 2-3,8; Fe 31,2-36,4; S элементарная до 5. В этом сульфидном концентрате на 1 т никеля приходится 3-5 т железа по сравнению 16-22 т в исходном концентрате. В комовую серу извлекают около 50 % элементарной серы.

Возможно дальнейшее совершенствование технологии: более глубокое разложение сульфидов с переводом никеля в раствор; интенсификация окислительного автоклавного выщелачивания в результате повышения температуры процесса до 135-150 °С; извлечение ценных металлов из пульпы ионным обменом; переработка элюата с получением товарного никеля или безжелезистого никелевого полупродукта.

### 30. ПИРИТНЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ

Важной задачей в комплексном использовании полиметаллических руд является получение из них кондиционных пиритных концентратов для сернокислотного производства. Однако выделение концентратов часто вызывает значительные потери с ними цветных и благородных металлов. По данным ЦНИГРИ, в пиритные концентраты на обогатительных фабриках Урала извлекается (%): Cu до 15; Zn 17; Au 60; Ag 30. Необходимо создание такой технологии переработки пиритных концентратов, которая одновременно с получением серной кислоты обеспечивала бы выделение из них всех вышеуказанных металлов в виде товарной продукции [21].

В последние годы наиболее крупные работы в этой области выполнены Ленинградским горным институтом, ЦНИГРИ, ВНИИцветметом, а также Уралмеханобром, Гинцветметом, Унипромедью. Объектами исследований и испытаний были пиритные концентраты, полученные из полиметаллических железных руд нескольких месторождений, а также пиритные огарки Воскресенского химического завода.

В настоящее время разработку более эффективной технологии переработки пиритных концентратов ведут Карагандинский химико-металлургический институт АН Казахской ССР и Херсонский педагогический институт.

Разработанная ЦНИГРИ схема включает сульфатизирующий обжиг концентрата с извлечением в возгоны серы, селена, теллура, растворение водой огарка с переводом в раствор сульфатов меди, цинка и кобальта, последующий перевод в раствор из нерастворимого остатка свинца

раствором хлорида натрия и благородных металлов, раствором цианистого калия или тиомочевины. Извлечение металлов из растворов осуществляется сорбцией на ионитах.

На опытном заводе ВНИИцветмета проведены полупромышленные испытания рекомендованной схемы гидрометаллургической переработки пиритных концентратов Сибайской обогатительной фабрики. Огарок содержал (%): Fe 53,99; S 3,6 серы; Cu 0,89; Co 0,12. Извлечение в конечные продукты составило (%): Cu 90–95; Zn 85–90; Co 50–70; благородных металлов 75–80; Pb 90–95; Fe 90–95; S 94–97 [21].

Аналогичные испытания разработанного комбинированного процесса обогащения на полиметаллических рудах месторождений показали, что внедрение этой технологии позволит повысить степень комплексного использования минерального сырья на 10–15 %. Особенно ценно, что при этом значительно повышается эффективность использования руд верхних горизонтов.

Ленинградским горным институтом совместно с ВНИИцветметом проведена на Соколовско-Сарбайском ГОКе опытно-промышленная проверка технологии переработки пиритно-кобальтовых концентратов, полученных при обогащении сульфидно-магнетитовых руд.

Обжиг концентратов осуществлен с сульфатизирующими добавками, позволившими увеличить производительность печи КС-ЦВ и повысить степень сульфатизации цветных металлов. Схема выщелачивания огарка усовершенствована и обеспечивает повышение концентрации цветных металлов в растворе в 6 раз по сравнению с первоначальным вариантом процесса, переработка растворов производится по схеме коллективно-селективной экстракции. В качестве экстрагента используется остаток от дистилляции нафтенных кислот. По данной технологии предполагается получение товарных продуктов: оксалата кобальта, сернокислых солей меди, цинка, никеля и оксида магния. Авторы считают, что данная схема может быть использована при разработке технологии комплексной переработки сульфидно-магнетитовых руд других месторождений.

В Унипромеди оценены возможности извлечения цветных и благородных металлов из пиритных концентратов обогатительных фабрик, разработана комбинированная схема переработки пиритных концентратов в двух вариантах, испытанная в полупромышленном масштабе на продуктах Бурибаевской обогатительной фабрики. В схему включен хлорирующий (с добавкой сульфата) или сульфатизирующий (с добавкой хлорида натрия) обжиг. Выщелачивание огарка осуществляется раствором серной кислоты с последующим осаждением меди цементацией, а цинка — электролизом. После удаления железа нейтрализацией растворов содой из маточных растворов выделяют сульфат натрия или калия. Прокалка и восстановление гидроксидов железа позволили выделить губчатое железо.

В СССР разрабатывается процесс пирротинизирующего обжига пиритсодержащего сырья (рис. 24) с последующей магнитной сепарацией и хлорирующим обжигом [15].

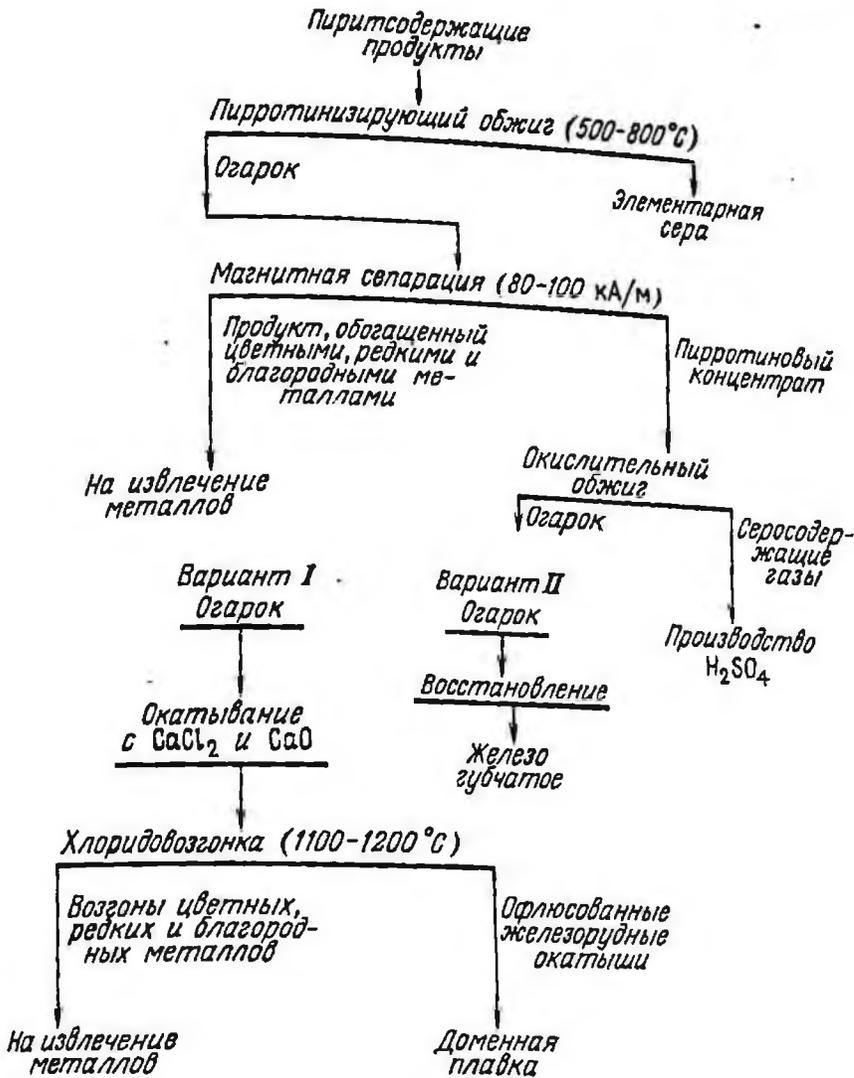


Рис. 24. Схема переработки пирротинизирующим обжигом пиритных концентратов, содержащих цветные и благородные металлы

В основу этой схемы положены оптимальные низкотемпературные условия термического разложения (обжига) пирита в нейтральной среде, обеспечивающего выделение около 50 % элементарной серы и образование сильномагнитных сульфидов железа, которые отделяют магнитной сепарацией от пустой породы и примесей цветных металлов. Во многих случаях таким способом можно выделить железо в самостоятельный продукт, отвечающий требованиям черной металлургии (60-68 % железа и около 0,5 % серы). В немагнитную фракцию практически полностью могут быть извлечены цветные и благородные металлы. Этот

продукт направляется на пиromеталлургическую переработку в зависимости от его состава.

При тесной взаимосвязи значительной части цветных металлов с пиритом также возможно получить железные окатыши с меньшим содержанием серы (около 0,03 %) и доизвлечь цветные и благородные металлы в виде хлоридовозгонов. Так, при хлорирующем обжиге огарков кировградского пиритного концентрата были получены офлюсованные окатыши с содержанием (%): Fe 64–66; S 0,03; SiO<sub>2</sub> 2,75; CaO 3,84; Cu, Pb — следы.

За рубежом (ФРГ, Япония, США, Финляндия) пиритные концентраты уже давно используются как серо- и железосодержащее сырье, а в последние годы стали большое внимание уделять и комплексному извлечению всех других ценных металлов [21]. Например, в ФРГ считается выгодным извлекать медь из огарков при содержании ее 0,4–0,5 %. И в то же время могут быть переработаны огарки, содержащие (%): Cu 1,8–2,2; Zn 2,5–3,2; Pb 0,4–0,5; Fe 55,5; Au 0,7–1,2 г/т; Ag 18–42 г/т.

В ФРГ наиболее распространенной схемой комплексной переработки пиритных огарков является низкотемпературный хлорирующий обжиг с последующим выщелачиванием цветных металлов. Этот процесс получил название процесса "УДК". В настоящее время Дуйсбургский завод перерабатывает 2 млн. т/год пиритных огарков.

Пиритные огарки с содержанием серы 4–5 % и более измельчают до крупности 4 мм, смешивают с 18–14 % хлорида натрия и обжигают при температуре 550–600 °С в трубчатых печах. Если содержание серы в огарке менее 4–5 %, в шихту добавляют пирит. Обжиговые газы, состоящие из хлороводорода, диоксида и триоксида серы промывают в башнях, орошаемых водой. Прохлорированный огарок смачивают водой при расходе 20 % массы огарка и выщелачивают кислотным раствором из промывных башен. При выщелачивании в раствор переходят медь, цинк, серебро и некоторые другие металлы. Золото в этих условиях не выщелачивается, так как в пиритном огарке оно находится преимущественно в элементарном виде. Для перевода золота в раствор железный остаток дополнительно обрабатывают хлорной водой или газообразным хлором.

Медь и благородные металлы выделяют из раствора цементацией на железе. Свинец извлекают из железистого остатка после извлечения меди горячим насыщенным раствором хлорида натрия. Железистый остаток после обработки агломерируют и направляют на доменную плавку. Извлекаемые цветные металлы почти полностью окупают все эксплуатационные затраты, а в результате производства и сбыта железа получается прибыль.

Более рациональной и эффективной по сравнению с другими является разработанная схема мокрой конденсации и улавливания возгонов, аппаратное оформление которой состоит из скруббера, турбулентного промывателя и мокрого электрофилтра. По этой схеме обеспечивается практически полное улавливание извлекаемых металлов.

К достоинствам процесса "УДК" относятся: высокое извлечение ценных компонентов из бедного полиметаллического сырья, отсутствие ограничений на содержание цветных металлов в пиритных концентратах, объединение в одном агрегате стадий обжига, хлорирующего обжига и охлаждения, что позволяет частично утилизировать тепло огарков и сократить капитальные и топливные затраты.

Недостатки процесса: можно перерабатывать только богатое по содержанию железа и бедное по мышьяку сырье; крайне сложно технически обеспечить и поддерживать различные газовые режимы в зонах печи; трудно получить окатыши достаточно пористые для интенсивного протекания хлорирующего обжига и при этом обладающие необходимой механической прочностью для последующей переработки. При ограничении в мощности основных агрегатов требуется на крупном предприятии устанавливать несколько печей, что увеличивает капитальные затраты.

Фирма "Ково-Сейко" (Япония) имеет два завода по комплексной переработке пиритных концентратов: с 1965 г. работает завод "Тобато" мощностью 250 тыс. т/год и с 1969 г. — завод "Амагасаки" мощностью 350 тыс. т/год. На предприятиях используется схема хлорирующего обжига с последующей гидрометаллургической переработкой хлоридовозгонов. Хлорирующий обжиг осуществляется в трубчатых печах, нагреваемых доменным или коксовым газом при температуре 1200—1250 °С.

Извлечение в газовую фазу составляет (%): Cu 91; Zn 97; Pb 92; Au 95; Ag 80; S 96,5. Средний состав железосодержащих окатышей после хлорирующего обжига следующий (%): Fe 61; Cu 0,04; Pb 0,01; Zn 0,01; As 0,05; S 0,01; Au и Ag. Возгоны хлоридов цветных металлов улавливают мокрым способом и перерабатывают гидрометаллургическими методами. Хлорид кальция, образующийся при улавливании и переработке хлоридовозгонов, возвращают в начало процесса.

Разработанная технология комплексной переработки пиритных концентратов обеспечивает высокое извлечение всех полезных компонентов, высокое качество железосодержащих окатышей и окупаемость строительства завода в течение двух лет.

Недостатки процесса: можно перерабатывать только богатые пиритные концентраты (49 % Fe) с низким содержанием мышьяка (0,05 % As) и суммарным содержанием цветных металлов не более 1,5—2 %; протекает при высокой температуре; физическое тепло огарка после окончательного обжига не используется, поэтому необходимы большие затраты топлива для обеспечения требуемых температур обжига.

Комплексная переработка полиметаллического сырья, разработанная фирмой "Монт-Эдисон" (Италия), основана на хлорирующем обжиге в печи кипящего слоя, который проводится в четыре стадии: окислительный обжиг, восстановительный обжиг огарка (для удаления мышьяка и доочистки огарка от серы); хлорирующий обжиг огарка; магнетизирующий обжиг огарка в сочетании с магнитным обогащением, окатыванием и прокалкой окатышей.

Хлоридовозгоны цветных и сопутствующих металлов перерабатывают гидрометаллургическим способом. По технологии предполагается полное комплексное использование всех ценных компонентов сырья. Расчетное извлечение цветных металлов в газовую фазу составляет (%): Cu 95; Zn 92,2; Pb 92,8; Au 70; Ag 85.

При переработке 1 т сульфидной руды следующего среднего состава (%): Cu 0,7; Zn 1,7; Pb 0,5; Fe 43; Au 0,4 г/т, Ag 20 г/т предполагают получить 640 кг железных окатышей [состав (%): Fe 62,3; Cu 0,03; Zn 0,05; Pb 0,05; S 0,02; Ag 0,03], а также 7,4 кг цементной меди (85 % меди), 22,6 кг гидроксида цинка (64,6 % цинка); 5,6 кг сульфата свинца (64,3 % свинца); 0,3 г золота; 15,3 г серебра; 60 г кобальта и 20 г кадмия.

Комплексная переработка руды по технологии фирмы "Монт-Эдисон" обладает весьма существенными преимуществами: все стадии процесса осуществляются в кипящем слое, т.е. созданы оптимальные условия для протекания гетерогенных реакций; применение аппаратуры кипящего слоя позволяет утилизировать тепло предыдущих стадий.

К недостаткам процесса относятся: двухстадийный восстановительный обжиг, который существенно увеличивает капитальные и эксплуатационные затраты; необходимость сооружения и эксплуатации мощных систем горячего пылеулавливания.

Фирмой "Монт-Эдисон" в г. Уэльве (Испания) построен завод мощностью 1 млн. т/год сырья с последующим расширением его до 1,5 млн. т/год. Фирмой "Теннесси Коппер" (США) строится по технологии фирмы "Тобато" завод "Коппер-Хилл" производительностью 500 тыс. т/год сырья. Ведутся исследования по применению этой технологии на горно-металлургическом комбинате "Бор" (Югославия) и заводе "Кхетера" (Марокко). В Румынии по технологии "УДК" сооружается завод мощностью 300 тыс. т/год железных окатышей.

Большой промышленный опыт зарубежных предприятий свидетельствует о том, что хлорирование металлов при обжиге имеет существенные преимущества по сравнению с другими процессами комплексной переработки пиритных концентратов, содержащих цветные и благородные металлы.

### 31. ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ ПРОДУКТЫ

СССР не располагает чисто висмутовыми месторождениями, что исключает получение богатых висмутовых концентратов. В то же время рассеянная минерализация висмута в виде тонких прорастаний и примазок проявляется в рудах многих месторождений цветных металлов всех генетических классов. Вследствие этого фактически все висмутосодержащие концентраты получают при обогащении свинцово-цинковых, медных, оловянных, вольфрамовых и молибденовых руд. Однако содержание в них висмута обычно не превышает 0,1 % и лишь в медных концентратах, получаемых из вольфрамовых, молибденовых и оловянных руд оно может достигать 0,5—1,5 % [11, 14].

Хорошо освоено в нашей стране получение висмута в виде сопутствующего металла при пирометаллургической переработке висмутосодержащих свинцовых концентратов. Так, на одном из свинцовых заводов 74 % висмута поступает со свинцовыми концентратами, 16 % — со свинцовыми осадками цинкового производства и 10 % — пылями электрофильтров некоторых металлургических предприятий. Извлечение висмута в полупродукт — висмутовый свинец — колеблется в пределах 50–85 % при изменении содержания висмута в исходном свинцовом концентрате от 0,015 до 0,2 % [25].

В настоящее время свинцовые заводы также частично перерабатывают 10–20%-ные медные концентраты, содержащие 0,6–1,5 % висмута и всего 1,5–3 % свинца совместно со свинцовыми концентратами. Извлечение висмута из более богатых висмутом медных концентратов всегда значительно меньше, чем при переработке свинцовых концентратов. Кроме того, введение в пирометаллургический процесс сырья, почти не содержащего свинца, но со значительной долей меди приводит к разубоживанию свинцовой шихты, снижает производительность агломерационных машин и шахтных печей по основному металлу, ухудшает в целом процесс выплавки свинца и существенно снижает его извлечение.

Негативное влияние висмутосодержащих медных концентратов на технологический процесс свинцовых заводов ограничивает их переработку на этих предприятиях до объема не более 2–2,5 % объема перерабатываемых свинцовых концентратов.

Извлечение висмута из медных концентратов на медеплавильных заводах основано на дистилляции висмута (до 90 %) в пылегазовую фазу при плавке концентратов на штейн и его конвертировании, улавливании возгонов (пылей) и их переработке для предотвращения механических потерь висмута с отходящими газами и тонкими пылями. Промышленный опыт медеплавильных заводов свидетельствует о том, что эти потери составляют не менее 20 %.

Пирометаллургическое извлечение висмута из медных концентратов сопряжено с большими потерями, поэтому стали разрабатывать гидрометаллургические способы. Целесообразность этого направления обусловлена хорошей растворимостью в соляной кислоте наиболее часто встречающихся в отечественных рудах висмутовых минералов (висмутин, базобисмутит, бисмит, самородный висмут). Вскрытие висмутосодержащих медных концентратов осуществляют растворами соляной кислоты при отношении  $T : Ж = 1 : 1-1 : 2$ . Расход кислоты подбирается таким образом, чтобы рН пульпы в конце процесса составляло 0,1–0,4, что предотвращает возможные потери висмута вследствие гидролиза. Температура растворения зависит от формы нахождения висмута и колеблется от 20 до 95 °С [14, 15, 25, 4].

Расчеты показывают, что в солянокислых растворах разложение висмутин, наиболее часто встречающегося сульфида висмута, должно протекать при окислительно-восстановительном потенциале (ОВП) пульпы 180–280 мВ (в зависимости от концентрации хлор-ионов). На

практике для достижения высокого извлечения висмута в раствор ОВП пульпы составляет 550—600 мВ. При переработке лежалых продуктов необходимое значение потенциала достигается без дополнительного окисления пульпы. При работе со свежими продуктами в пульпу необходимо подавать кислород, соединения трехвалентного железа или другой окислитель.

На основании исследований по растворению висмута из медно-висмутовых продуктов различного вещественного состава установлена взаимосвязь между степенью перехода висмута в раствор и содержанием в сырье пирротина и вторичных минералов меди. При переработке продуктов с низким содержанием вторичных сульфидов и окисных медных минералов при повышении температуры происходит разложение пирротина, сопровождающееся выделением сероводорода. При этом наблюдается резкое снижение ОВП пульпы и связанное с этим торможение процесса разложения сульфидов висмута, а также осаждение висмута, уже перешедшего в раствор.

Введение окислителей при этом, хотя и позволяет добиться высокого извлечения висмута, оказывается экономически нецелесообразным из-за их большого расхода особенно при повышенном содержании пирротина в перерабатываемом сырье.

На основании изучения взаимодействия в системах пирротин-висмут—соляная кислота и пирротин—медь—соляная кислота установлено, что висмут способен пассивировать пирротин при температуре до 70 °С, медь — до 90 °С. Наиболее прочная пассивация пирротина наблюдается при совместном присутствии меди и висмута в растворе. В этом случае сероводород не выделяется даже при температуре 95 °С, что позволяет полностью стабилизировать ход выщелачивания висмута даже при переработке висмутсодержащих пирротиновых концентратов.

Степень перевода висмута в раствор при выщелачивании медно-висмутовых продуктов обогащения колеблется от 80—85 % при переработке продуктов с содержанием до 0,2 % висмута и до 90—98 % при переработке более богатых продуктов. Медь и благородные металлы концентрируются в получаемых нерастворимых остатках от выщелачивания висмута, которые реализуются как медный концентрат и подвергаются дофлотации с целью получения более богатых концентратов.

В принятых условиях растворения соляной кислотой висмутовых минералов может происходить частичное растворение некоторых сопутствующих минералов, поэтому весьма важным является выбор способа осаждения соединений висмута из раствора.

Из раствора висмут может быть осажден в виде хлороксида, карбоната или висмутовой губки. Первые два способа целесообразно использовать лишь для богатых растворов, так как при низком содержании висмута получаются бедные осадки. Например, при осаждении карбоната из растворов, имеющих концентрацию висмута не более 4 г/л, получаются осадки, содержащие всего 6—8 % висмута.

Цементация висмута железной или чугушной стружкой является универсальным способом осаждения, обеспечивающим в широком ди-

алазоне изменения концентрации висмута практически полное извлечение его в цементный осадок. Содержание висмута в осадке изменяется от 10 до 70 %, в зависимости от состава солянокислого раствора и концентрации в нем металла. Следовательно, при всех перечисленных способах можно получать лишь висмутовые продукты, значительно загрязненные примесями. Получение высококачественных висмутовых продуктов обеспечивает экстракционный способ с применением в качестве экстрагентов аминов, трибутилфосфата, ЧАО, а также ионный обмен, электролиз.

Гидрометаллургическое извлечение висмута испытано для висмутосодержащих продуктов различного состава. При извлечении висмута из медных концентратов с низким содержанием пирротина схема гидрометаллургической переработки может быть очень простой: растворение висмутовых минералов соляной кислотой, фильтрование пульпы, цементация висмута из раствора чугуновой или железной стружки, фильтрование и сушка цементного висмута. Эта схема испытана в промышленных условиях. Предварительно медный концентрат, содержащий 0,6–0,9 % висмута, промывают кислым раствором без нагревания при pH 4 для удаления кальцита и сернистого натрия. Затем выщелачивают висмут 5%-ным раствором соляной кислоты при T : Ж = 1 : 2 и температуре 70 °C в течение 1 ч с повторным использованием растворов.

При выщелачивании медного концентрата с низким содержанием окисленных соединений меди в раствор вводят сульфат меди для пассивирования поверхности пирротина. Извлечение висмута в раствор составляет 89–92 %, расход соляной кислоты на 1 т медного концентрата равен 0,37–0,45 т.

При выщелачивании 13%-ного медного концентрата содержание в нем меди повышалось до 16,5 %, а содержание примесей соответственно снижалось (%): висмута с 0,75 до 0,1; молибдена с 0,5 до 0,2; оксида кальция с 3 до 1. Раствор, поступавший на цементацию, содержал (г/л): Bi 1–3; Cu 0,5–1; Mo 0,3–0,5; Fe 10–12; CaO 1,2–1,5; As 0,4–0,5. В качестве осадителя использовали мелкую чугуновую стружку. Конечная кислотность раствора составляла 3–10 г/л соляной кислоты. Полное осаждение висмута достигалось при большом избытке железа (массовое отношение Fe : Bi = 4,5). Извлечение висмута в конечный продукт составляло 85 %.

Ниже приведены результаты анализа двух партий цементного висмута, полученных в гидрометаллургическом цехе из растворов с различной концентрацией висмута. Дополнительной очистки цементного висмута от примесей (меди, молибдена, свинца) не производилось.

Результаты анализа двух партий цементного висмута, полученного из растворов с различной концентрацией висмута

Компонент	Bi	Cu	Mo	Pb	Fe	CaO	As
Содержание, %:							
партия 1	23,6	9,9	2,94	3,4	14	0,85	1,55
партия 2	10,4	8	2,26	1,72	6,55	1,71	0,42

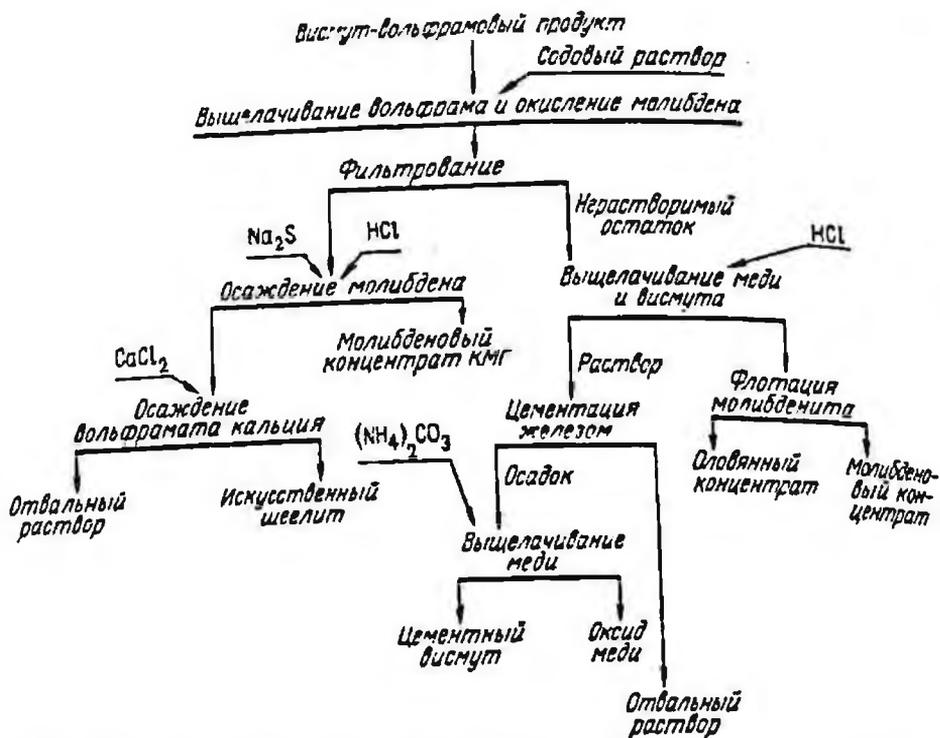


Рис. 25. Комбинированная схема переработки висмут-вольфрамовых продуктов

Полупромышленные испытания проведены с медным концентратом, содержащим (%): Cu 10,8; Bi 1,68; Pb 8; Sn 2,7. Выщелачивание осуществлялось 5%-ным раствором соляной кислоты при температуре около 100 °С. Извлечение висмута в раствор составило 96 %. Из-за высокого содержания висмута в растворе его осаждали путем гидролиза после кристаллизации хлоридов свинца и серебра. В полученном хлороксиде содержалось 50 % висмута и 5–7 % свинца. Извлечение висмута в конечный продукт (без учета оборотных растворов) составило 74 %.

Комплексное извлечение металлов было достигнуто при переработке полиметаллического продукта следующего состава (%): Bi 3–3,5; Sn 8,4–9,4; WO<sub>3</sub> 2,5–2,8; As 1,25–1,4; Fe 14,5–16 (рис. 25). Концентрация висмута в растворе колебалась от 2 до 15 г/л, остаточная кислотность составляла 10–25 г/л соляной кислоты. Висмут осаждали чугунной стружкой при отношении Fe : Bi = 1 : 1. Цементный висмут имел следующий состав (%): Bi 33–35; Cu 3–4,5; WO<sub>3</sub> 0,4–0,6; As 0,2–0,5. Извлечение висмута в конечную продукцию достигало 92–95 %.

### 32. ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИЕ РУДЫ И ПРОДУКТЫ ОБОГАЩЕНИЯ

Золотосодержащие руды перерабатывают по комбинированным схемам, включающим амальгамацию, цианирование, сорбционное, серноокислотное выщелачивание, хлорирование золота [19, 23, 41, 50].

Крупность частиц золота в рудах изменяется в значительных пределах (от тысячных долей до нескольких миллиметров), большая часть которого представлена очень мелкими зёрнами. Для наиболее рационального применения химических процессов необходимо предварительно выдирать из руды или продуктов обогащения крупные частицы золота, так как они очень медленно растворяются при цианировании.

Амальгамация представляет собой наиболее простой способ быстрого извлечения свободного золота преимущественно из гравитационных концентратов, в которые извлекается лишь крупное золото, составляющее небольшую долю всего металла. Амальгамация как основной процесс применяется только на предприятиях небольшой производительности, перерабатывающих кварцевые руды с высоким содержанием (до 99 %), золота в гравитационные концентраты. В зависимости от вещественного состава концентрата или руды и вида ассоциации минеральных компонентов извлечение золота при амальгамации изменяется в широких пределах (от 80–85 до 15–25 %).

Кроме золота амальгамируются и некоторые другие сопутствующие металлы. После отделения амальгамы от избыточной ртути получают твердый осадок, содержащий 40–60 % золота. Из осадка отгоняют ртуть при температуре 800–850 °С. В полученном губчатом золоте остается от 0,2 до 1 % ртути, серебра, меди и других металлов. Губчатое золото плавят на фабрике или аффинажном заводе.

При низком извлечении золота гравитацией и амальгамацией хвосты подвергают цианированию, часто предварительно флотировав их, в результате чего резко снижается расход продукта, поступающего на цианирование (до 10 % массы исходной руды, а иногда до 1 %). Кроме того, при флотации можно удалить из хвостов некоторые минералы, затрудняющие цианирование, а также получить попутно концентраты цветных металлов. Однако, если при флотации происходят значительные потери золота, может оказаться экономически более целесообразным направлять гравитационные хвосты непосредственно на гидрометаллургическую переработку.

При наличии во флотационных концентратах свободного золота их амальгамируют, а затем цианируют. Часто измельчение и классификацию руд осуществляют в цианистом растворе, так как во время измельчения растворяется от 40 до 70 % золота, в некоторых случаях и больше. Растворяют золото в слабых растворах цианидов натрия, кальция и калия. Концентрация цианида в растворе (в пределах 0,02–0,25 %) зависит от состава обрабатываемого материала. Так, для кварцевой руды, требующей небольшого расхода цианида (0,2–0,3 кг/т), при трехкратной обработке цианидом концентрация первого раствора составляет 0,12 %, второго — 0,06 %, третьего — 0,03 %.

Продолжительность растворения золота зависит от концентрации цианида и кислорода в растворе, размера и формы частиц золота, состояния их поверхности, температуры пульпы, вещественного состава руды. Сравнительно легко растворяется золото, имеющее чистую поверхность. В этом случае скорость растворения составляет около 3 мг/(см<sup>2</sup> · ч).

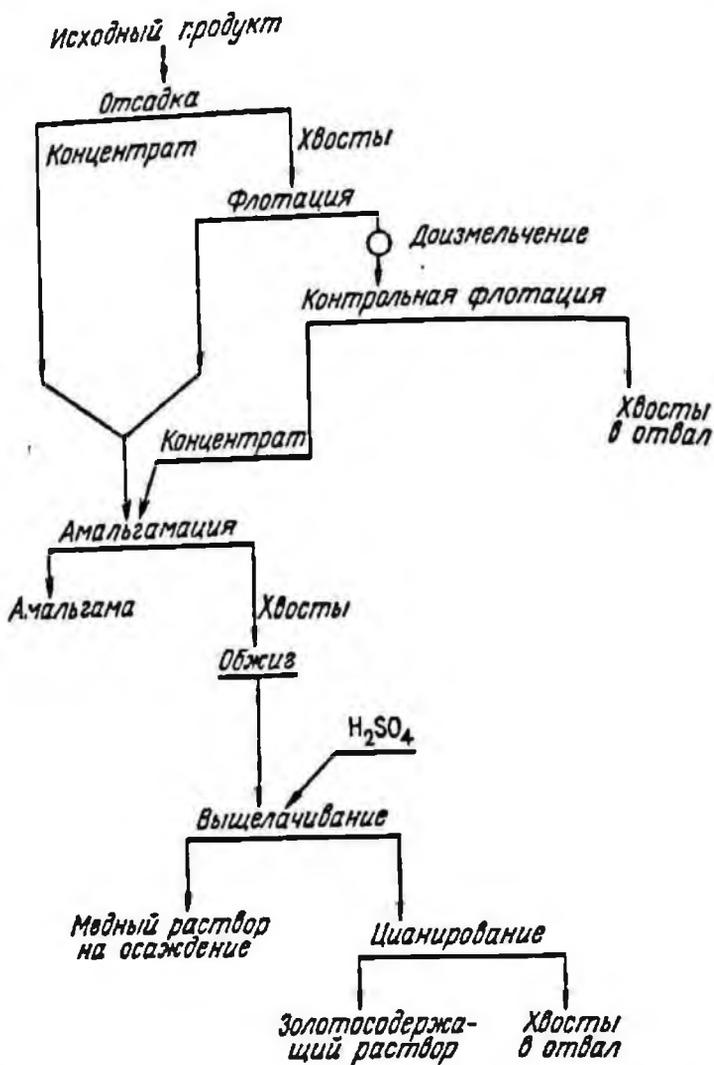


Рис. 26. Комбинированная схема переработки золотосодержащих продуктов

Золото, заключенное в сульфидах и кварце, цианированием не извлекается. Минералы меди, сурьмы, мышьяка, железа часто затрудняют цианирование. Графит и углерод адсорбируют растворенное в цианиде золото. Присутствие совместно с золотом сульфидов, хлоридов, карбонатов и других минералов, взаимодействующих с цианидом, вызывает повышенный расход его и понижает извлечение золота. В некоторых случаях целесообразно предварительно растворять эти минералы.

Для снижения потерь цианида вследствие гидролиза, разложения углекислотой воздуха, а также кислотами и сульфидными минералами, вводят защитную щелочь (обычно известь) до создания концентрации раствора по  $\text{CaO}$  0,005–0,4 %. Следует, однако, учитывать, что повышение щелочности выше 0,01 %  $\text{CaO}$  замедляет растворение золота.

На рис. 26 показана комбинированная схема извлечения золота из гравитационных концентратов. Измельчение металла из руды по этой схеме составляет 98 %.

Для выщелачивания золота из крупнозернистого материала иногда применяют перколяцию (если скорость просачивания раствора составляет не менее 2 см/ч) в чанах вместимостью от 80 до 150 т. Общий расход цианистых растворов составляет от 80 до 200 % по отношению к массе выщелачиваемого продукта. Цикл выщелачивания в чане на 150 т продолжается более 100 ч, извлечение золота при цианировании составляет 87–90 %.

При выщелачивании с механическим перемешиванием пульпы продолжительность растворения золота сокращается до 6–24 ч, при этом достигается более высокое извлечение металла, чем при перколяции. Оптимальное отношение  $J : T$  при выщелачивании с механическим перемешиванием пульпы зависит от гранулометрического и вещественного составов обрабатываемого материала и изменяется от 0,7 : 1 до 2,5 : 1.

Во многих случаях не удается достигнуть полного растворения золота вследствие тесной взаимосвязи его с сульфидными минералами, преимущественно с пиритом. Применяемый в промышленной практике окислительный обжиг сульфидных продуктов, хотя и освобождает частицы золота, но сопровождается значительными потерями его в результате пылеобразования. Кроме того, при обжиге иногда получают легкоплавкие соединения, образующие на частицах золота пленки, препятствующие действию цианистого раствора.

Перспективным процессом является автоклавное окисление сульфидов кислородом и пульпе, так как оно может дать повышение извлечения золота на 1–25 % по сравнению с выщелачиванием обожженных концентратов. Сульфидные концентраты окисляются в водной среде при температуре 140–150 °С и давлении кислорода 2–2,5 МПа. В слабых растворах окисление сульфида может быть осуществлено при более низких температурах и давлении. Выщелачивание золота растворами аммиака или гидроксида натрия позволяет уже при температуре 80–100 °С и давлении кислорода 0,5–1 МПа добиться полного растворения золота и серебра вследствие окисления включающих их сульфидных минералов.

Осаждение золота и серебра из цианистых растворов производится цементацией цинком или алюминием (при высоком содержании в растворе серебра). Получаемый цементный осадок содержит от 25 до 50 % благородных металлов. Основную массу примесей удаляют последующей переработкой осадка серной кислотой. Для более богатых цементных осадков такая обработка не применяется. Отфильтрованный и хорошо промытый осадок поступает на плавку. Расход цинковой стружки или пыли на 1 м<sup>3</sup> цианистого раствора обычно составляет 25–50 г, при высоком содержании серебра — 100–300 г. Производительность цементационных установок 250–240 м<sup>3</sup>/сут цианистого раствора.

В СССР разработана сорбционная технология извлечения благород-

ных металлов из растворов и пульп ионитами и углем, так как цементация золота и серебра металлами имеет существенные недостатки (большой расход цинка или алюминия, значительное загрязнение различными примесями цементного осадка, большой объем оборотных растворов, необходимость больших площадей для цементационных установок и т.д.). Сорбционные процессы можно применять также для доизвлечения благородных и цветных металлов из промышленных сточных вод обогатительных фабрик.

Сравнение основных технологических показателей переработки золотосодержащей руды по схемам с иловым процессом и фильтрацией и сорбционным процессом показало, что по последней схеме получены более высокие технико-экономические показатели. Сорбционный процесс извлечения золота из руд и концентратов успешно внедрен в СССР [19, 38, 41].

Технологические показатели переработки золотосодержащей руды по двум схемам

Схема	С иловым процессом и фильтрацией	С сорбционным процессом
Площадь застройки, тыс. м <sup>2</sup>	68	41
Объем здания, тыс. м <sup>3</sup>	901	528
Капитальные затраты, тыс. руб.	23 650	16 294
в том числе:		8502
здания и сооружения	14 272	7792
оборудование с монтажом	9378	30 000
Установленная мощность, кВт	41 000	7000
Масса установленного оборудования, т	9900	
Извлечение, %	91	93

При переработке золотосодержащих полиметаллических концентратов иногда применяют хлорирующий обжиг (с возгонкой хлоридов металла), например, на южно-африканских обогатительных фабриках.

### 33. ОКИСЛЕННЫЕ И СМЕШАННЫЕ ТРУДНОБОГАТИМЫЕ РУДЫ

При обогащении окисленных и смешанных медных руд впервые был применен комбинированный процесс (выщелачивание — осаждение — флотация), получивший в СССР название процесса Мостовича, а в США — процесса LPF (Leaching — Precipitation — Flotation). Детальная разработка, испытания и внедрение процесса Мостовича проводились Гинцветметом [12, 41].

По сравнению с чисто флотационным обогащением рассматриваемый процесс характеризуется более высоким извлечением (возможно повышение извлечения на 40 %) и повышенным содержанием меди в концентрате (оно возрастает в 3—4 раза). Перед обычной кислотной переработкой комбинированный метод имеет следующие преимущества: исключаются трудоемкие операции (фильтрование и промывка вы-

щелочной руды); применяется более простая и менее громоздкая аппаратура, вследствие чего снижаются капитальные затраты по сравнению с затратами на строительство гидromеталлургических заводов; достигается более высокое извлечение благородных металлов.

Процесс Мостовича детально изучен в полупромышленных и промышленных условиях при обогащении медных руд Джезказганского, Коунрадского, Алмалыкского и Бошекульского месторождений и внедрен в промышленности в СССР и за рубежом.

Выщелачивание меди из 1—2%-ной руды производится 2—4%-ным раствором серной кислоты при  $T : Ж = 1 : 1$  или  $1 : 2$ . Крупность — 40—70 % класса — 0,074 мм. Продолжительность выщелачивания — от 30 до 60 мин при механическом перемешивании пульпы. Расход серной кислоты — 3—6 кг, в некоторых случаях — до 8 кг на 1 кг извлеченной меди. Извлечение меди в раствор колеблется в значительных пределах в зависимости от того, какими окисленными минералами представлена медь и каков характер их взаимосвязи с другими компонентами руды. Обычно оно составляет 85—98 %, но иногда извлечение не превышает 60 %. Так, например, при выщелачивании концентрата, полученного из упорных руд Кальмакырского месторождения, даже при 200 °С и расходе серной кислоты 100 кг/т, извлечение меди в раствор не превышало 60 %. Подогрев пульпы с 15 до 65 °С дает повышение извлечения меди в раствор на 3—15 % в зависимости от вещественного состава руды. Наличие в растворе ионов хлора (100—300 мг/л) может вызвать образование на поверхности частиц медных минералов пленок  $CuCl_2$ , препятствующих их растворению.

Цементация меди железом производится при интенсивном перемешивании ( $T : Ж = 1 : 3$ ), начальной кислотности 2—3 г/л и продолжительности 10—25 мин. В этих условиях степень осаждения меди достигает 87—97 % при расходе железной стружки 2,5—3,5 кг на 1 кг цементной меди. На процесс цементации влияет крупность железа. Чугунная стружка или губчатое железо крупностью 0,5—1 мм обеспечивает непрерывность процесса в обычных чанах-цементаторах с пропеллерными мешалками. Применение более крупного материала резко снижает скорость цементации. Кроме того, в условиях непрерывного процесса применение чугунной стружки крупностью 3 и 5 мм представляет большие трудности, так как цементаторы периодически перегружаются крупными классами осадителя и медными гранулами. Последние образуются в зонах со сниженной аэрацией вследствие налипания мелкой меди на стружку. На опытно-промышленной установке масса гранул достигала 0,2—1 кг. Содержание меди в гранулах колебалось в пределах 70—90 %, крупность гранул достигала 20 мм.

На зарубежных предприятиях, применяющих в качестве осадителя меди обрезки консервных банок (крупность 25—30 мм), также встретились со значительными трудностями (забивание железным скрапом оборудования, сложность обеспечения необходимого избытка железа при флотации цементной меди). Поэтому некоторые фабрики в США отказались от применения железной стружки для цементации и пе-

решили на использование для этой цели губчатого железа крупностью 0,05 мм. Однако измельчение губчатого железа требует больших затрат энергии.

Применение магнитной сепарации для выделения железа из хвостов флотации цементной меди и возвращение его в процесс дает возможность снизить расход железа в среднем на 30 %. Наряду с этим магнитная сепарация повышает извлечение меди в медный концентрат на 4–8 % в результате выделения меди, теряемой с чугушной стружкой. Непроизводительный расход железа увеличивается при остаточной кислотности, превышающей 0,2–0,3 %. Снижение свободной кислоты достигается частичной нейтрализацией известью или разбавлением пульпы перед цементацией. В среднем для руды с содержанием меди около 1 % расход губчатого железа или чугушной стружки составляет 2–2,5 кг на 1 кг меди в растворе. При таком расходе железа осаждается 95–98 % меди.

Цементация меди продолжается около 15 мин (извлечение меди составляет 98 %), причем в течение первых 6 мин извлекается 95 %. Избыток железа в пульпе предотвращает возможность обратного растворения цементной меди в процесс флотации, а в отвальных растворах содержание меди может быть снижено до 30–50 мг/л, что составляет 0,4–0,6 % всей растворенной меди. Чтобы избежать окисления цементной меди и предотвратить вредное действие хлора, концентрация его не должна превышать в пульпе 100 мг/л.

Значительного снижения расхода кислоты и железа иногда достигают, вводя дополнительную операцию предварительной флотации легкофлотируемых медных минералов. Комбинированную флотационно-гидрометаллургическую схему применяют на фабриках США при переработке труднообогатимых смешанных руд, для которых при высоком содержании сульфидов (50–80 % общего содержания меди), часто гидрометаллургические методы малоэффективны.

Процесс Мостовича экономически нецелесообразен при обогащении карбонатных руд вследствие высокого расхода серной кислоты; он возрастает до 200–300 кг/т руды. Для таких окисленных руд более эффективным может быть аммиачное выщелачивание или сегрегационный обжиг.

Для некоторых руд процесс Мостовича требует значительного расхода реагентов. Он трудно поддается регулировке. При цементации меди может образовываться тонкая "сажистая медь", которая легко окисляется и теряется при флотации с хвостами. В связи с этим Гинцветметом схема была усовершенствована — флотация цементной меди заменена магнитной сепарацией частиц железа, покрытых цементной медью. Установлены оптимальные значения основных параметров этого способа выделения меди из пульпы. В табл. 33 сопоставлены результаты переработки пробы окисленной руды по двум схемам: выщелачивание — цементация — флотация — (ВЦФ) и выщелачивание — цементация — магнитная сепарация (ВЦМС). Лучшие технологические показатели получены по схеме ВЦМС. Преимуществом этой схемы является также то,

Продукт	Выход	Содержание меди	Извлечение меди
<i>Схема ВЦМС с предварительной флотацией</i>			
Концентрат предварительной флотации	1,29	22,4	
Немагнитная фракция	0,41	55,3	34,2
Класс 0,074 мм	0,48	50,3	26,8
Общий концентрат	2,18	34,8	28,3
Общие хвосты	97,82	0,09	89,3
Исходная руда	100	0,85	10,7
			100
<i>Схема ВЦФ с предварительной флотацией</i>			
Концентрат:			
предварительной флотации	1,06	23,7	
цементный	1,45	29,8	30,3
общий	2,51	27,4	51,9
Общие хвосты	97,49	0,15	82,2
Исходная руда	100	0,83	17,8
			100

что не требуется кислотоупорной защиты флотационных машин и применения флотационных реагентов.

Еще более существенным усовершенствованием комбинированного процесса переработки окисленных медных руд является применение сорбции меди из сернокислого раствора, десорбции серной кислотой и получение электролитической меди. В полупромышленном масштабе процесс опробован на окисленных рудах нескольких месторождений, например на джезказганской руде, в которой окисленные медные минералы представлены хризоколлой, малахитом, азуритом и брошантитом. Сульфидная медь представлена главным образом халькозином. Окисленная медь составляет около 78 % общей меди.

Предварительно сульфидный концентрат был получен флотацией. Затем хвосты флотации выщелачивали серной кислотой в течение 1 ч. Расход кислоты составил 44 кг/т, содержание меди в пульпе выщелачивания — 1,5–1,6 г/л. В качестве сорбента меди использовали модифицированный аминокарбоксильный ионит АНКБ-7. Регенерацию ионита осуществляли раствором серной кислоты с последующей промывкой водой.

Общее извлечение меди из руды составило 92,6 %, в сульфидный концентрат — 58 %. Применение флотационно-сорбционного процесса оказалось особенно эффективным для хризоколлитых руд.

Разработаны также схемы, в которых сочетаются процессы Мостоича и сорбционный (ВСЭ): предварительная флотация проводится при грубом измельчении руды (55 % класса — 0,074 мм). Хвосты классифицируются на песковую и шламовую части, пески обрабатываются по схеме ВЦФ, шламы — по схеме ВСЭ.

Суммарное извлечение меди по такой комбинированной схеме оказалось выше на 10 %, чем при переработке руды процессом Мостовича. Благородных металлов, наоборот, извлекается меньше примерно на 10 % вследствие дополнительного извлечения золота и серебра из кислого раствора при флотации цементной меди.

#### 34. ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ БЕДНЫХ РУД И ОТВАЛОВ

Общепризнано, что наиболее эффективными и наиболее рентабельными процессами переработки труднообогатимых руд являются комбинированные (обогащение — химические процессы). Однако приведенные выше примеры переработки золотых и медных руд свидетельствуют о возможности рентабельной разработки химическими процессами непосредственно руды. Весьма эффективно в ряде случаев оказывается применение геотехнологических методов, при которых применяется перколяционное выщелачивание одновременно больших масс руд в природных условиях непосредственно в местах их залегания или складирования [5, 13, 21, 35, 36].

Длительная эксплуатация большого числа месторождений и существенный рост добычи руд открытым способом определили накопление отвалов, содержащих большое количество цветных и редких металлов. Значительная доля этих металлов остается в недрах в виде технологических потерь, а также в бедных балансовых и забалансовых рудах. Дополнительными потенциальными источниками получения основных и сопутствующих компонентов являются хвостохранилища, занимающие огромные территории и загрязняющие окружающую среду. Названные выше обстоятельства послужили толчком в развитии геотехнологических методов, включающих отвальное (ОВ), кучное (КВ) и подземное (ПВ) выщелачивание, которое применяется в практике добычи цветных и редких металлов некоторых зарубежных стран и на отдельных предприятиях СССР. Наибольшее значение эти процессы получили при переработке урановых и медных руд.

В капиталистических и развивающихся странах в настоящее время производится около 5 млн. т/год меди, из них гидрометаллургическими и геотехнологическими методами — более 800 тыс. т/год (16 %). Во всем мире имеется около 50 предприятий, использующих эти методы для получения меди (в США находится 19 из них), которые производят 3000 тыс. т/год (20 %) при общей добыче 1,5 млн. т/год меди. По прогнозам зарубежных авторов, производство меди по названной выше технологии в ближайшее десятилетие возрастает более чем в 5 раз. Геотехнологическими методами ежегодно в США добывается 4 тыс. т урана. Ведутся исследования по выщелачиванию никеля, марганца, молибдена и других металлов.

В основе геотехнологических методов лежит перевод полезного ископаемого в подвижное состояние (жидкое или газообразное) по-

средством осуществления тепловых, массообменных, химических и гидродинамических процессов на месте его залегания или складирования.

Известно несколько классификаций геотехнологических методов [21], из которых выделяются методы, основанные на химических (выщелачивание водой или растворами минеральных кислот и солей, термохимическая переработка полезного ископаемого сжиганием и обжигом), физических (выплавка и возгонка, разрушение руды струей воды и др.) и физико-химических процессах (например, выщелачивание металлов в электрических полях).

**Отвальное и кучное выщелачивание.** Основным сырьем для отвального и кучного выщелачивания служат попутно добываемые, труднообогатимые смешанные, окисленные и забалансовые руды. Техника ведения процесса выщелачивания руды в отвалах и кучах сводится к подаче на их поверхность кислых или карбонатных растворов с последующим сбором продукционных растворов. Полученные металлосодержащие растворы после их переработки (извлечения металлов), как правило, доукрепляются соответствующими химическими реагентами и вновь подаются на отвалы (кучи). Цикл выщелачивания обычно включает орошение, выстаивание и аэрацию рудной массы. При орошении выщелачиваются легкорастворимые соединения металлов, в период выстаивания и аэрации происходит окисление полезных ископаемых.

Имея много общих черт, отвальное и кучное выщелачивание различаются объемами переработки и содержанием полезного компонента в рудной массе. Объем руды в отвалах колеблется в широких пределах (от единиц до сотен миллионов тонн) при содержании меди 0,1–0,3 %, в то время как в кучах он не превышает 0,1–0,6 млн.т при более высоком (0,3–2 %) содержании меди. Крупность породы, складированной в отвал, не регулируется, при кучном выщелачивании руду перед отсыпкой в штабели иногда дробят до крупности 10–30 мм.

Развитие отвального и кучного выщелачивания идет по пути интенсификации физико-химических процессов, совершенствования конструкций оснований и дренажных устройств, оптимизации технологии отсыпки отвалов (куч), способов и режимов рудной массы.

Особое значение придается конструкции оснований отвалов и куч, служащих не только для предотвращения миграции растворов в подстилающие породы и беспрепятственного отвода продукционных растворов, но и для обеспечения условий интенсивной аэрации выщелачиваемой руды.

Эффективность выщелачивания существенно зависит от условий контакта растворителя с минералами. Это во многом определяется способом и режимом орошения, скоростью и равномерностью просачивания раствора. В современной практике применяют орошение, прудки и подачу раствора в скважины.

Орошение осуществляется подачей раствора под давлением в перфорированные полиэтиленовые или резиновые трубы (шланги), уложенные на поверхности отвалов (куч) либо с помощью приспособленных

для этих условий дождевальных установок. На руднике Блюберд (штат Аризона, США) кислые растворы подаются в отвал по полихлорвиниловым трубам диаметром 75 мм, которые располагаются параллельно друг другу на расстоянии 2,6 м. Через каждые 0,6 м на трубах имеются игольчатые клапаны. Способ орошения обеспечивает равномерное распределение и просачивание раствора в руде, однако он не применим в условиях жаркого (испарение) и холодного (замерзание) климата.

При использовании прудков или канав, сооружаемых на поверхности отвала (кучи) с помощью бульдозеров и канавокопателей, эффективность процесса достигается лишь в условиях слабопроницаемых относительно изотропных в фильтрационном отношении руд и отсутствии в отвале участков возможной сосредоточенной фильтрации. Большая поверхность испарения также ведет к значительным потерям раствора. В связи с этим такой способ подачи растворов применяется реже, чем орошение.

Заслуживает внимание опыт выщелачивания отвалов на руднике Бьютт компании "Анаконда" в северных широтах США (штат Монтана), где температура воздуха в течение года колеблется в широких пределах. В холодные месяцы необходимая температура раствора поддерживается быстрой подачей его к цементаторам и затем в отвал. Интересно отметить, что содержание меди в производственных растворах повышается в зимний период по сравнению с летним. Это объясняется интенсификацией автогенной аэрации за счет увеличения разницы температур отвала (26 °С) и воздуха (атмосферы). Здесь же применяется подача раствора в скважины, оборудованные перфорированными трубами из нержавеющей стали или полиэтилена. Скважины пробурены на глубину 2/3 высоты отвала диаметром 152 мм (диаметр обсадных труб 102 мм).

Эффективность выщелачивания во многом зависит от плотности орошения и продолжительности периодов подачи растворов и выстаивания отвалов (куч). При поверхностной подаче растворов (орошение, прудки) плотность орошения колеблется от 1,25 до 10 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · сут) при подаче растворов в скважины 0,12–0,25 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · сут). Продолжительность непрерывной подачи растворов обычно составляет 1 сут, выстаивание – от 3–6 сут до 1 мес (в зависимости от интенсивности процесса вскрытия и окисления минералов).

Время просачивания раствора через отвал в зависимости от его размеров, фильтрационных свойств рудной массы и способов изменяется от нескольких часов для невысоких отвалов до 3–4 недель для отвалов высотой более 100 м. Движение растворов должно происходить в отвале вертикально вниз, а после достижения водоупорного основания – в горизонтальном направлении.

Однако на практике при отсыпке образуются отдельные участки, резко отличающиеся от основной массы отвала своими фильтрационными свойствами (глинистые, уплотненные или рыхлые породы), в результате чего нарушается нормальный процесс фильтрации, т.е. образуются зоны с повышенной и пониженной влажностью. Это приводит к неравномерному выщелачиванию материала различных частей отвала, снижению

общего коэффициента извлечения, поэтому требует тщательного подбора средств и способов отсыпки и орошения отвалов, контроля за фильтрацией растворов и технологическими параметрами процесса.

Дренаж и прием продукционных растворов осуществляются в канавы в растворосборники, располагаемые в наиболее низких точках естественного рельефа у подножия отвалов и куч.

Добыча меди методами отвального и кучного выщелачивания осуществляется в опытно-промышленном масштабе на некоторых месторождениях СССР: Николаевском, Блявинском, Кальмакырском, Волковском, Коунрадском. Гипроцветметом разработан проект промышленной установки кучного выщелачивания на Коунрадском руднике.

*Подземное выщелачивание.* Эффективность применения подземного выщелачивания для разработки месторождений того или иного генетического типа зависит в первую очередь от их горно-геологических условий, определяемых формой и размером рудных тел, коэффициентом рудоносности, мощностью и водопроницаемостью пород продуктивного горизонта, тектоническим строением, характером распределения металла в руде, глубиной залегания, вещественным и химическим составами руды и вмещающих пород.

Наибольшее распространение и изученность характерны для скважинных систем выщелачивания металлов из руд естественного залегания, когда вскрытие месторождений осуществляется с помощью пробуренных с поверхности скважин при их площадном или линейном расположении, и подземных систем инфильтрационного выщелачивания дробленых и замагазинированных руд. Остальные системы имеют пока ограниченное промышленное применение (например, подземное выщелачивание металлов в блоках гидродинамическим потоком реагентов) или не вышли за рамки экспериментальной проверки (разрушение руд ядерными взрывами и другими специальными методами, комбинирование системы селективной разработки месторождений подземным выщелачиванием и обычной очистной выемкой).

В соответствии с типом создаваемого движения раствора реагента подземное выщелачивание может осуществляться в фильтрационном, инфильтрационном или пульсационно-статическом режиме.

Фильтрационный режим основан на искусственном создании сплошного направленного фильтрационного потока раствора реагента по трещинам и порам рудоносных пород, движение которого обеспечивается разностью напоров у раствороподающих и дренажных устройств и подчиняется законам подземной гидравлики. Эта схема может применяться при выщелачивании металлов из руд, приуроченных к изотропным и анизотропным в фильтрационном отношении породам и требует в некоторых случаях искусственного повышения проницаемости последних различными методами (например, дроблением массива взрывом, химической обработкой, подземным обжигом пород).

При инфильтрационном режиме предусматривается использование вертикального движения раствора реагента по рудной массе от оросительных устройств к дренажным под действием гравитационных сил. Отличие его от фильтрационного режима заключается в том, что при

движении инфильтрационного потока происходит разрыв его сплошности, и раствор реагента не заполняет полностью все пустоты в рудной массе, а покрывает частицы руды и стенки капилляров тонкой пленкой. Наибольшее распространение инфильтрационный режим получил при кучном и подземном выщелачивании дробленых руд, так как его эффективность во многом зависит от степени фильтрационной однородности рудоносных пород.

Сложность геологического строения и гидрогеологических условий некоторых месторождений в некоторых случаях приводит к необходимости применения сочетания различных схем и режимов подземного выщелачивания.

Характерной особенностью геотехнологических методов является большая продолжительность выщелачивания. Этот недостаток в какой-то мере компенсируется возможностью вовлечения в одновременную переработку руды в больших объемах. Однако непрерывно ведется разработка способов интенсификации процесса, исследования которых проводятся по следующим направлениям: применение бактерий и различных окислителей, физическое воздействие на рудную массу или концентрат, включающее подогрев растворителя, предварительный обжиг руды, наложение постоянного электрического тока или высокочастотного электромагнитного поля, воздействие ультразвуком и др. [35,50].

Например, по сравнению с обычным химическим выщелачиванием тионовые бактерии ускоряют растворение халькопирита в 12 раз, арсенопирита и сфалерита — в 7 раз, ковеллина и борнита — в 18 раз. Эти бактерии получили промышленное применение при кучном, подземном и чановом выщелачивании за рубежом (США, Канада, Япония, НРБ, СРР, СФРЮ и др.), особенно при производстве меди и урана. Наряду со значительным ускорением процессов и повышением степени извлечения металла в несколько раз сокращается (а иногда и полностью исключается) расход серной кислоты.

Наряду с автотрофными тионовыми бактериями, применение которых для ускорения окисления и растворения металлов рассмотрено выше, в выщелачивании принимают участие и гетеротрофные микроорганизмы, например, бактерии вида *Aeromonas* и грибки *Fungi*. Первые применяются для выщелачивания золота (Сенегал), вторые — для выщелачивания меди из халькозиновой руды и продуктов ее обогащения со значительным содержанием карбонатов (США). Гетеротрофные бактерии развиваются в питательных средах, содержащих органические вещества (пептон, рыбную муку, арахисовый жмых), в качестве питательной среды для грибов применяется бульон Чапека, содержащий сахарозу, глюкозу, азотнокислый натрий, цитрат натрия, цистиновую, глютаминовую и матиониновую кислоты.

Проведенные в последние годы исследования дали положительные результаты по выщелачиванию цветных металлов, золота, железа, фосфоритов, марганца и других компонентов. Биохимическое выщелачивание может применяться для извлечения металлов и неметаллов как из бедных, так и богатых материалов, в частности, сульфидных, не требуя больших капиталовложений и эксплуатационных затрат. Процессы осу-

шествуются при обычных температуре и давлении, просты в управлении и не опасны для окружающей среды, однако требуют решения весьма сложных научно-технических проблем: использование генетики и селекции микроорганизмов для получения наиболее активных культур, изыскание микроорганизмов новых видов, способных окислять и растворять минералы, изучение рациональных комбинаций химических, бактериальных и других методов, пригодных для промышленных, бактери-

Интенсификация процесса с помощью бактерий промышленной технологии. же для переработки труднообогатимых промпродуктов и концентратов в чанах, что дает возможность повысить качество селективного извлечения металлов и значительно снизить транспортные расходы при получении металла непосредственно на руднике или на обогатительной фабрике. В Канаде, например, разработана технология бактериального выщелачивания меди и цинка из концентратов в чанах с мешалкой. Скорость извлечения меди достигла 450 мг/л, а цинка 1300 мг/л в 1 ч, содержание в растворе меди и цинка составило соответственно 24,5 и 98 г/л. Расчетная себестоимость меди 8,8–12,9 цента за 1 кг. Повышение активности бактерий достигается их постепенной адаптацией к повышенным содержаниям ионов металлов, добавлением минеральных солей, особенно солей фосфора и азота, поддержанием оптимальных плотностей пульп, применением поверхностно-активных веществ (Твин-20, Тритон X-100 и др.).

На скорость выщелачивания металлов значительное влияние оказывают минеральный состав и совместное присутствие сульфидов. Образование гальванических пар приводит к резкому повышению скорости выщелачивания одних (с меньшим потенциалом) сульфидов и замедлению других. Это обстоятельство использовано фирмой "Кеннекотт коппер" (США) для разработки технологии селективного выщелачивания меди при доводке флотационных медно-молибденовых концентратов. В Канаде (фирма "Арктик голд энд сильвер майнз") планируется использование бактериального выщелачивания никелевых руд в промышленном масштабе.

Исследования по влиянию электрического тока (12 В) на скорость окисления сульфидов меди, проведенные в НРБ, показали, что в течение 8 сут. выщелачивания извлечение меди было на 68,4 % больше, чем в контрольных пробах. В проблемной лаборатории биоимпульсной технологии (София) выполнены работы по интенсификации бактериального выщелачивания. Путем улучшения термодинамики процесса (окисление озоном) достигнуто увеличение в 4 раза производительности опытной установки по получению цементной меди. В этой же лаборатории проведены работы по селекции бактерий, активность которых в 2000 раз выше, чем "диких", используемых при выщелачивании отвалов одного из рудников.

Приведенные выше примеры различных способов интенсификации процессов кучного и подземного выщелачивания значительно повышают скорость и полноту извлечения полезных компонентов, однако не являются универсальными и должны применяться в зависимости от конкретных условий.

Металлы из растворов выщелачивания извлекают цементацией, сорбцией, экстракцией, электрогидролизом, осаждением и др. Доминирующим способом выделения меди из раствора является цементация, при извлечении урана широко применяются сорбционные способы. В последнее время создано большое число сорбентов, обладающих высокой сорбционной емкостью и селективностью к различным металлам, что позволяет выдвинуть этот способ на первое место как наиболее технологический и экологически чистый.

**Опыт переработки руд.** В настоящее время в СССР действуют несколько опытно-промышленных установок кучного и опытная установка подземного выщелачивания. По данным Унипромеди, перспективными первоочередными объектами кучного выщелачивания являются отвалы Коунрадского, Каджаранского, Волковского, Кальмакырского рудников, окисленные руды Актогайского месторождения, для подземного выщелачивания недоработанные запасы медно-цинковых руд Блявинского месторождения, руды потери добычи на Красногвардейском, Дегтярском, им. III Интернационала, Карабашском, Урупском и других рудниках. На более дальнюю перспективу ожидается весьма существенное расширение сырьевой базы кучного и подземного выщелачивания медных и медно-цинковых руд [13-15].

Северо-Кавказским горно-металлургическим институтом (СКГМИ) ведутся испытания по подземному выщелачиванию свинцово-цинковых руд Садонского комбината. Выщелачивание сульфидных руд осуществляется растворами серной кислоты в смеси с поваренной солью. Из продукционных растворов осаждают все металлы, потом селективно извлекают из осадка цинк и железо растворением серной кислотой. Извлечение свинца и цинка из руды достигает 75 %, из растворов — 95 %.

Накопленный опыт эксплуатации месторождений в СССР и за рубежом показывает, что наибольшая полнота использования минерального сырья и высокие технико-экономические показатели работы предприятий достигаются при оптимальном комбинировании горнотехнологических и гидрометаллургических методов добычи и переработки руд.

В СССР проводили лабораторные и укрупненно-лабораторные исследования технологической схемы переработки труднообогатимой свинцово-цинковой руды участка Западное Текели (СССР), включающей перколяционное выщелачивание хлоридом железа (моделирующее процессы подземного и кучного выщелачивания), выделение металлов из растворов и регенерацию растворителя. Показана принципиальная возможность выщелачивания указанной руды растворами хлоридов железа и натрия.

При выщелачивании в течение 5 мес руды крупностью 20 мм в раствор перешло 51 % свинца и 8 % цинка. Заметного уменьшения скорости выщелачивания с течением времени не наблюдалось. В качестве хлопьящего агента предложена также гидрохлоридная пульпа, являющаяся отходом титано-магниевого производства.

В Бразилии, Франции, США исследована переработка окисленных

цинковых руд несколькими способами. Особый интерес представляет процесс "ЭЗ", разработанный австралийской фирмой "Электролайтк зинк компани оф Остерлазия", Технологическая схема процесса включает следующие основные операции: измельчение руды, выщелачивание цинка, нейтрализацию, фильтрование, очистку растворов от примесей, электролиз цинка. Измельченную руду выщелачивают отработанным электролитом, подкрепленным серной кислотой, для извлечения цинка в раствор. Содержащиеся в руде силикаты также частично растворяются с образованием коллоидного кремнезема и кремниевых кислот. В принятых условиях выщелачивания предотвращается полимеризация кремнезема — pH конечного раствора выдерживается в пределах 1,8-2.

Рудные минералы представлены смитсонитом и геммиморфитом, порода — в основном известняком и песчаником. Извлечение цинка в раствор при выщелачивании изменялось от 20 до 38 %. Его значение в значительной степени зависит от pH раствора, принимаемого на последней стадии выщелачивания. Типичный раствор от выщелачивания имеет состав (г/л): Zn 110; SiO<sub>2</sub> 15; Mn 7; Mg 3; Al 1; Fe 0,62; Cd 0,28; Ni 0,011; Cu 0,011; Co 0,002. По окончании выщелачивания пульпа быстро нейтрализуется для осаждения кремнезема с образованием легко фильтруемой пульпы.

При выщелачивании руды, содержащей 20 % цинка, расход кислоты составил 0,63 кг на 1 кг содержащегося в руде цинка, а при выщелачивании руды с 30 % цинка расход кислоты достигал 0,36 кг на 1 кг цинка. При разработке схемы изучены влияние степени измельчения руды на выщелачивание и фильтрование, условия нейтрализации раствора известняком, очистки растворов от кадмия, никеля, меди, кобальта, мышьяка, сурьмы, фтора и магния.

На основании результатов полупромышленных испытаний производится проектирование цинкового завода в г. Так (Таиланд) мощностью 60 тыс. т/год цинка. Капитальные затраты на строительство завода оказались на 15-20 % меньше затрат на традиционную гидрометаллургическую переработку сульфидных цинковых концентратов, эксплуатационные затраты и расход энергии — примерно одинаковы.

## VII. ЭКОНОМИКА ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КОМБИНИРОВАННЫХ СХЕМАХ ОБОГАЩЕНИЯ

Опубликованные материалы по исследованиям, испытаниям термохимических процессов переработки убедительно подтверждают перспективность большей части их в повышении извлечения полезных компонентов из руд, возможности существенного улучшения качества конечных продуктов. Однако следует учесть, что применение комбинированной схемы переработки труднообогатимых руд вносит в технологический

процесс принципиально новые стадии. Возникают дополнительные капитальные и эксплуатационные расходы, которые могут быть значительными. Например, затраты только на реагенты могут составлять до 30—40 % стоимости получаемой продукции. Удельный расход реагентов на 1 т исходного сырья изменяется в пределах от десятков до сотен килограммов.

Это создает большие трудности для крупнотоннажных производств в обеспечении реагентами при их расходе до десятков тысяч тонн в год, доставки, складировании их и охране природы от получаемых химических соединений. Поэтому только в отдельных случаях на основании исследований можно объективно оценить перспективность комбинированного процесса. К таким случаям следует отнести достигнутое очень высокое повышение извлечения дорогих металлов (благородные, редкие и редкоземельные металлы), предполагаемое малотоннажное производство.

Обычно уже после завершения стадии укрупненных лабораторных испытаний необходима технико-экономическая оценка комбинированного процесса. И лишь в случае положительной оценки целесообразна дальнейшая разработка и освоение нового процесса в полупромышленном и опытно-промышленном масштабах.

К сожалению, в литературе до сего времени этому вопросу уделялось недостаточно внимания. Целесообразно привести некоторые примеры из опубликованных материалов, чтобы дать представление о специфике экономики химической технологии переработки бедного минерального сырья.

Так, Б.И. Бердичевский (Средазнипроцветмет) на основании технологических испытаний термохимической переработки бедных сурьмяных концентратов провел детальные технико-экономические расчеты для определения наиболее целесообразного сочетания химической технологии и обогащения [41]. Им установлено, что при гидрometаллургической переработке минимальное содержание сурьмы в сульфидно-окисленных концентратах должно быть в пределах 25—30 %, при пирометаллургической — 30—35 %. Раздельное выделение сульфидного и окисленного концентратов позволяет повысить извлечение сурьмы в готовую продукцию на 8—16 % при гидрometаллургической переработке концентратов и на 3—10 % при пирометаллургической с экономическим эффектом до 95 тыс.руб/год при получении 1000 т металлической сурьмы.

В табл. 34 приведена структура себестоимости получения из бедного сырья оксидов скандия, германия, ниобия [50]. Несмотря на различные технологические процессы и производительность установок, наибольшие затраты во всех случаях приходятся на материалы (22,2—35,2 %) и заработную плату (23,6—30,4 %). Амортизационные отчисления составляют 8,6—12,9 %, а энергозатраты — 6—11,8 %. В данном случае высокой рентабельности химической переработки способствует низкая стоимость металлов в исходных бедных продуктах из-за невозможности использования их при общетрадиционной технологии получения оксидов этих металлов.

Таблица 34

Структура себестоимости химической переработки  
редкометаллических продуктов (%) [50]

Статьи затрат	Извлекаемые металлы		
	скандий	германий	ниобий
<i>Основные расходы</i>			
Сырье	1,2	5,3	2,2
Материалы	22,2	35,2	29,5
Энергозатраты:			
электроэнергия	2,2	0,3	0,5
вода	3,8	0,3	0,3
пар (0,35 МПа)	—	7,0	5,9
мазут	—	—	5,1
отопительный газ	—	0,7	—
Зарплата рабочих с начислениями	25,9	18,1	25,1
Амортизация оборудования, зданий и сооружений	—	12,9	8,6
Прочие	—	0,1	3,0
<b>Итого</b>	<b>—</b>	<b>79,9</b>	<b>80,2</b>
<i>Накладные расходы</i>			
Зарплата ИТР, служащих, МОП с начислениями	44,7	5,5	5,3
Текущий ремонт оборудования, зданий и сооружений	—	6,6	—
Содержание основных средств	—	4,0	14,5
Охрана труда	—	2,2	—
Прочие цеховые расходы	—	1,8	—
<b>Итого</b>	<b>—</b>	<b>20,1</b>	<b>19,8</b>
<b>Всего</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
Товарная продукция	Оксид скандия ОС-99	Диоксид германия	Пятиоксид ниобия

В табл. 35 сопоставлены показатели трех разработанных процессов переработки ферримолибдитовых концентратов [8]. Из рассмотрения их следует, что наиболее дешевым получается парамолибдат аммония при вскрытии концентрата спеканием его с известью, несмотря на более высокое извлечение молибдена в случае применения двух других процессов и получение второго товарного продукта — катодного железа.

При одинаковой производительности по исходному концентрату и практически одинаковых капитальных затратах на обогащение капитальные вложения на создание термохимических процессов по схеме с использованием хлорирования газообразным хлором в 3 раза выше,

## Технико-экономические показатели термохимических процессов переработки ферримолибдитового концентрата [8]

Показатели	Обжиг с известью	Обжиг с хлоридом натрия	Хлорирование газообразным хлором
Годовой выпуск, т:			
парамолибдата аммония	728,8	707,1	712,9
молибдена в нем	373,9	362,8	365,7
Капитальные затраты на металлургию, млн.руб.	1,15	1,15	3,47
Годовые эксплуатационные затраты, тыс.руб.	3557,49	3638,39	4686,08
Условная годовая прибыль, тыс. руб.	1544,81	1311,45	1573,48
Рентабельность, %	43,4	36,0	33,6
Окупаемость капитальных вложений, годы	2,2	2,8	3,8

чем по схеме обжига с известью, при которой меньше и эксплуатационные затраты.

Менее выгодным также оказался процесс хлорирования бедных танталовых концентратов. И в этом случае при производительности 1000 т/год концентратов капитальные затраты на хлорирующий обжиг оказались на 37 % выше по сравнению с пероксидным процессом. Расход электроэнергии также был повышенным.

Представляют большой интерес экономические расчеты, выполненные в Гинцветмете, по оценке эффективности процесса Мостовича [12]. Основные затраты на реагенты определяются стоимостью серной кислоты (ее расход 15—40 кг/т руды) и осадителя меди — губчатого железа или чугунной стружки. Этот комбинированный процесс обычно применяется для переработки "упорных" руд, при обогащении которых по общепринятой схеме извлечение меди не превышает 30—40 %. Получаемое по комбинированной схеме обогащения таких руд значительное повышение извлечения меди позволяет окупить дополнительные затраты на серную кислоту, железо и специальное оборудование. По данным табл. 36 можно сопоставить основные показатели флотации "упорной" руды с показателями обогащения по комбинированным схемам.

Из рассмотрения их следует, что при содержании меди в руде от 0,56 до 1 % себестоимость меди, дополнительно извлеченной комбинированным процессом, значительно ниже себестоимости меди при флотационном обогащении руды.

При решении вопроса о целесообразности переработки бедных руд следует принимать во внимание, что затраты на их добычу неизбежны, так как они должны быть удалены в отвал при вскрытии карьера. В случае обогащения этих руд необходимо учитывать не только стоимость их

Таблица 36

Показатели обогащения проб упорных окисленных медных руд по разным технологическим схемам [12]

Показатель	Содержание меди в руде, %			
	1	0,8	0,66	0,56
<i>Прямая флотация</i>				
Извлечение меди, %	41,8	38,2	31,6	26,3
Себестоимость, руб.:				
переработки 1 т руды	3,36	3,36	3,30	3,30
получения 1 т меди	820	1126	1630	2320
<i>Комбинированная схема</i>				
Извлечение меди, %	74,1	68,5	62,0	59,0
Себестоимость, руб.:				
переработки 1 т руды	4,39	4,33	4,20	4,15
получения 1 т меди	605	810	1040	1280
доизвлеченной 1 т меди	317	408	426	440
<i>Флотация "головки" и комбинированная переработка хвостов</i>				
Извлечение меди, %	74,6	69,0	61,4	59,5
Себестоимость, руб.:				
переработки 1 т руды	3,99	3,96	3,83	3,80
доизвлеченной 1 т меди	196	249	274	274,2

переработки, но и то, что по комбинированной схеме получают концентраты с содержанием меди почти в 2 раза выше, чем по схеме прямой флотации.

Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс Мостовича для окисленных медных руд при содержании в них меди менее 0,5 %, лишь тогда экономически целесообразен, когда с его помощью дополнительно извлекаются из руды не менее 20—40 % меди. Если же учесть при этом экономию металлургического передела в результате повышения качества концентратов, уже дополнительно абсолютное извлечение 0,1 % меди из руды может быть рентабельно.

В целях выявления наиболее эффективных схем переработки окисленных и смешанных медных руд в Гинцветмете опробованы три варианта флотационных гидрометаллургических схем. Они включали флотацию руды с последующим выщелачиванием хвостов флотации и сорбции меди; выщелачивание руды с сорбционным извлечением меди и

последующей флотацией нерастворимых остатков; флотацию руд с выделением концентратов для плавки и промпродуктов для выщелачивания и сорбционного извлечения меди.

В качестве растворителей испытаны растворы карбоната аммония и серной кислоты. Сорбционное извлечение меди производилось непосредственно из пульпы с использованием карбоксильных катионитов при аммиачно-карбонатном выщелачивании и карбоксильных амфолитов при сернокислотном. Испытано извлечение меди в товарную продукцию двумя способами: из сернокислотных растворов — электролизом с получением катодной меди; из аммиачно-карбонатных — автоклавный с получением порошка или электролитический с получением катодной.

При комбинированных схемах обогащения сквозное извлечение меди из руды превышало на 6—11 % извлечение меди по стандартной схеме (обогащение — пирометаллургия). Техничко-экономические расчеты показали, что наиболее рентабельной схемой переработки исследованной пробы смеси руд является флотация с выделением промпродукта с последующим выщелачиванием и извлечением меди сорбцией.

Примерами рентабельной переработки очень бедных продуктов могут служить:

разработанный фирмой "Холмс и Навер" (Австралия) процесс сернокислотного выщелачивания меди с последующей жидкостной экстракцией и электроэкстракцией ее из растворов. Согласно опубликованной информации, в условиях этой страны разработанный процесс обеспечивает рентабельную работу гидрометаллургических установок при содержании меди в исходном материале не менее 0,1 %;

получение парамолибдата аммония (СССР) из продукта, содержащего 0,1 % окисленного молибдена.

Значительное внимание уделено в литературе технико-экономической оценке химической технологии переработки бедных марганцевых продуктов [22]. В США некоторые гидрометаллургические процессы положительно оценены на основании проведенных опытно-промышленных испытаний в течение 2—3 лет. В частности, экономическая целесообразность применения аммонийных процессов была обоснована при выполнении проекта гидрометаллургического завода для переработки марганцевой руды производственной мощностью 100 тыс. т/год диоксида марганца. Задержка внедрения химической технологии вызвана наличием на мировом рынке в достаточном объеме более дешевых высококачественных марганцевых руд и концентратов.

В СССР Гипрорудой, Механобрчерметом, Днепропетровским политехническим и Днепропетровским металлургическим институтами неоднократно производились технико-экономические расчеты эффективности термохимической переработки бедного марганцевого сырья. Общее заключение — разработанные в СССР процессы доводки и переработки марганцевых продуктов должны быть рентабельными при производственной мощности предприятий по готовой продукции не менее 100—250 тыс. т/год, что связано с большими капитальными затратами [22]

Технико-экономическими расчетами установлено, что применени

гидрометаллургического способа извлечения висмута целесообразно при его содержании в исходном продукте не менее 0,3—0,5 %. В случае применения экстракционного выделения висмута из солянокислотных растворов могут быть получены высококачественный металл и чистые соединения висмута. Стоимость основных реагентов составляет не более 13 % стоимости висмутовой продукции. При содержании висмута ниже 0,3 % затраты на реагенты возрастают в 6 раз. В этом случае гидрометаллургическое извлечение висмута может оказаться рентабельным лишь при попутном извлечении других ценных компонентов или осуществлении полной регенерации избыточной соляной кислоты после выщелачивания висмута.

Технико-экономическая оценка переработки медно-цинковых промпродуктов (16,8 % Zn; 6,7 % Cu) уральских обогатительных фабрик по разработанным способам выполнена Унипромедью. Приведенные данные переработки цинково-медного промпродукта указывают на предпочтительность гидрометаллургических способов перед пирометаллургическим, так как первые обеспечивают меньшие капитальные затраты, большую рентабельность производства и удельную производительность труда. Из этих способов наиболее рациональным является автоклавный. При его применении медь, благородные металлы и 99 % серы концентрируются в автоклавном нерастворимом остатке, который пригоден для переработки на медеплавильном заводе. Цинк и кадмий переходят в раствор, из которого извлекаются в товарную продукцию по стандартной схеме. В то же время приведенные затраты на 1 руб. товарной продукции (минимальные — 0,95 руб.) свидетельствуют о низком уровне рентабельности разработанных способов для данных продуктов.

Технико-экономические показатели переработки цинково-медного промпродукта пирометаллургическим и гидрометаллургическим способами [41]

Метод переработки	Обжиг, вельцевание	Сульфатизирующий обжиг, сульфатизация	Автоклавное выщелачивание
Извлечение в товарные продукты, %:			
цинка	87,0	92,0	86,0
кадмия	80,5	82,0	81,0
меди	95,0	95,8	97,8
серы	89,9	89,9	98,9
Капитальные затраты, руб.:			
на 1 т промпродукта	202,6	175,6	78,4
на 1 т товарной продукции	1,37	1,02	0,67
Эксплуатационные затраты на 1 т промпродукта, руб.	106,0	118,0	87,2
Приведенные затраты на 1 руб. товарной продукции, руб.	1,09	0,97	0,95
Кoeffициент эффективности использования основных фондов	0,18	0,26	0,29
Выпуск товарной продукции на одного рабочего	75,5	120,6	175,0

На основании промышленных испытаний на Челябинском цинковом электролитном заводе им. С.М. Кирова переработки вельц-процессом медно-цинковых продуктов показано расчетами, выполненными Кавказгипроцветметом, что экономическая целесообразность внедрения этого процесса определяется в первую очередь необходимыми капитальными затратами.

В результате изучения Унипромедью, Гинцветметом, ЦНИГРИ экономики извлечения термохимическими способами цветных и благородных металлов из пиритных концентратов установлены, что рентабельность внедрения этих процессов обычно низкая. Она в значительной степени зависит от места расположения предприятия

За рубежом при внедрении термохимических процессов переработки низкосортных полиметаллических продуктов также часто сталкиваются с трудностями экономического порядка, которые вызывают переход на другое сырье, а иногда и закрытие предприятий. Примером этого являются работы фирмы "Анаконда" (США) по разработке и внедрению процесса Арбитра [47]. В то же время имеются примеры успешного преодоления этих трудностей путем организации более крупных предприятий с применением более эффективной технологии, высокопроизводительного обогатительного оборудования, вычислительной техники, средств автоматизации технологического процесса. В Японии, например, на энергоемких предприятиях максимально используется тепло отходящих газов, основной расход электроэнергии осуществляется в ночное время по льготным тарифам [21].

Технико-экономические показатели предприятий подземного выщелачивания урановой промышленности США

Метод переработки	Подземное выщелачивание	Традиционный
Содержания в руде $U_3O_8$ , %	0,065	0,15
Производительность предприятия по $U_3O_8$ , т/год	900	900
Число предприятий	4	3
Продолжительность периода от начала строительства до выдачи продукции, лет	2-3	7-10
Число технологических операций	8	17
Максимальные капитальные затраты, млн долл	1977 г.	1982 г.
Максимальные удельные капитальные затраты (на 1 кг в год), долл	16	70
Общие (эксплуатационные) расходы (на 1 кг $U_3O_8$ ), долл		25,3
3 рудника + 1 завод	-	
4 установки подземного выщелачивания	19,8	-
Расходы на рекультивацию (на 1 кг $U_3O_8$ ), долл	-	1,1
Стоимость производства первой продукции, долл/кг	26,2	68,0

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 *Автоклавные процессы в цветной металлургии*/И.Н. Масленицкий, В.В. Довидов, Добровольский, Г.Н. Доброхотов и др. М., Металлургия, 1969.
- 2 *Борбаг В.Ф., Воронов А.Б.* Автоклавная технология переработки никель-пирротиновых концентратов. М., Металлургия, 1980.
- 3 *Гидрометаллургия*/Под ред. Б.Н. Ласкорина, М., Наука, 1976.
- 4 *Доброцветов Б.Л.* Новые методы определения вещественного состава руд и продуктов их переработки. М., ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1977.
- 5 *Добыча урана методом подземного выщелачивания* Под ред. В.А. Мамипова. М., Атомиздат, 1980.
- 6 *Доклады на V Всесоюзном совещании по химии и технологии молибдена и вольфрама*/Под ред. М.В. Мохосоева. Улан-Удэ, Бурятский филиал СО АН СССР, 1983.
- 7 *Еремин Н.И., Наумчик А.Н., Казаков В.Г.* Процессы и аппараты глиноземного производства М., Металлургия, 1980.
- 8 *Зеликман А.Н.* Молибден. М., Металлургия, 1970.
- 9 *Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В.* Теория гидрометаллургических процессов М., Металлургия, 1975.
- 10 *Зеликман А.Н., Никитина Л.С.* Вольфрам. М., Металлургия, 1979.
- 11 *Комбинированные методы переработки медно-никелевых руд.* Под ред. Б.Н. Ласкорина. М., Наука, 1979.
- 12 *Комбинированные процессы переработки руд цветных металлов* С.Н. Митрофанов, В.И. Мещанинова, А.В. Курочкина и др. М., Недра, 1984.
- 13 *Комбинирование традиционных и геотехнологических способов при комплексном использовании рудноминерального сырья*/Д.П. Лубанов, В.Ж. Аренс, В.И. Ревнивец и др. — Изв. вузов. Геология и разведка. 1980, № 10, с.
- 14 *Комплексное использование рудного сырья на обогатительных фабриках* Под ред. В.И. Ревницева. Л., Механиобр, 1984.
- 15 *Комплексное использование сырья цветной металлургии.* Свердловск, УНЦ АН СССР, 1980.
- 16 *Курочкина М.И.* Экстрагирование и выщелачивание твердых материалов. Л., Химия, 1978.
- 17 *Ласкорин Б.Н., Барский А.Н., Персиц В.З.* Безотходная технология переработки минерального сырья. Системный анализ. М., Недра, 1984.
- 18 *Лебедев Б.Н., Авдюков В.И., Владимиров В.П.* Комбинированные и специальные методы обогащения и переработки полезных ископаемых. Алма-Ата, Казахский политехнический институт, 1974.
- 19 *Лодейщиков В.В.* Извлечение золота из упорных руд и концентратов, М., Недра 1968.
- 20 *Масленицкий Н.Н., Кулик Г.Т.* Усовершенствование автоклавно-содовой технологии переработки вольфрамовых продуктов. — Цветные металлы, 1984, № 9, с. 54–56.
- 21 *Масленицкий Н.Н., Ломагин Ф.Е., Телкунов Б.Л.* Термохимические процессы переработки труднообогатимых полиметаллических руд. М., ЦНИИЦветмет, экономики и информации, 1984.
- 22 *Масленицкий Н.Н., Мильнер Р.С.* Химическое обогащение труднообогатимых марганцевых руд. М., ЦНИИЧермет экономики и информации, 1975.
- 23 *Масленицкий Н.Н., Чугаев Л.В.* Металлургия благородных металлов. М., Металлургия, 1972.
- 24 *Меретуков М.А.* Процессы жидкостной экстракции и ионообменной сорбции в цветной металлургии. М., Металлургия, 1978.
- 25 *Металлургия висмута*/И.Р. Польшинный, А.Д. Абеланов, С.А. Батырбекова и др. Алма-Ата, Наука, 1973.
- 26 *Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия*/Под ред. В.А. Розниченко. М., Наука, 1967.

- 27 *Металлургия меди, никеля и кобальта* И Ф Худяков, А.И. Тихонов, В.И. Дев, А.С. Набойченко, т. 1, т. 2 М., Metallургия, 1977.
- 28 *Механообр — 50 лет со дня основания.* Л., Механообр, 1970.
- 29 *Митрофанов С.И., Барский Л.А., Самыгин В.Д.* Исследование полезных ископаемых на обогатимость. М., Недра, 1974.
- 30 *Навотанович М.А., Черняк А.С.* Органические растворители в процессах переработки руд М., Недра, 1969.
- 31 *Наркевич И.П., Печковский В.В.* Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. М., Химия, 1984.
- 32 *Никифоров К.А.* Физико-химические основы комплексной переработки бедных труднообогатимых руд. Новосибирск, Наука, 1984.
- 33 *Основы металлургии, т. I—IV* Под ред. Н.С. Грейвера, Д.Н. Клушина, И.С. Стригина, А.В. Троицкого. М., Metallургия, 1967.
- 34 *Перспективы внедрения автогенных процессов в металлургии тяжелых цветных металлов:* П.Н. Алентов, Л.М. Бочкоров, А.В. Ванюков и др. — Цветные металлы, 1981, № 12, с. 1—31.
- 35 *Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В.* Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. М., Недра, 1982.
- 36 *Природная сера* Под ред. М.А. Менковского. М., Химия, 1972.
- 37 *Процессы и оборудование цветной металлургии.* Ученые записки Ленинградского горного института, т. XXV, ЛГИ, 1979.
- 38 *Пунишко А.А.* Состояние и перспективы применения сорбционных процессов в гидрометаллургии золота М., Цветметинформация, 1974.
- 39 *Снурников А.П.* Гидрометаллургия цинка. М., Metallургия, 1981.
- 40 *Снурников А.П.* Комплексное использование сырья в цветной металлургии. М., Metallургия, 1977.
- 41 *Справочник по обогащению руд* Основные и вспомогательные процессы Под ред. О.С. Богданова, В.И. Ревнивцева, М., Недра, 1983.
- 42 *Сульфатизация в технологических процессах цветной металлургии* В.М. Косовер, Т.Н. Грейвер, Ю.М. Николаев, Н.В. Позняков. М., ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1984.
- 43 *Теслицкая М.В., Разгон Е.С.* Новые способы переработки цинксодержащего сырья М., ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1984.
- 44 *Физико-химические и математические методы в технологии* Под ред. В.В. Доливо-Добровольского и Г.В. Ипплиевой. Ученые записки Ленинградского Горного института, вып. 3, ЛГИ, 1970.
- 45 *Физико-химические исследования механически активированных минеральных веществ* Под ред. Т.С. Юсупова. Новосибирск, СО АН СССР, 1975.
- 46 *Физические и химические основы переработки минерального сырья* Под ред. Б.Н. Ласкорина М., Наука, 1982.
- 47 *Хабаша Ф.* Гидрометаллургия — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1983, № 3, с. 25—32.
- 48 *Хабаша Ф.* Основы прикладной металлургии, т. 1, 2. М., Metallургия, 1975.
- 49 *Химический фазовый анализ алюминиевого сырья и неметаллических полезных ископаемых.* Н.Н. Маспеницкий, М.Н. Федорова, Р.С. Мильнер, Н.В. Будникова. М., Недра, 1983
- 50 *Черняк А.С.* Химическое обогащение руд. М., Недра, 1976.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	3
<b>I. Современные методы исследования минерального сырья как объекта комбинированной переработки . . . . .</b>	<b>8</b>
1. Предварительная концентрация минералов и получение мономинеральных фракций . . . . .	8
2. Исследование вещественного состава руд и продуктов обогащения	12
3. Углубленное исследование вещественного состава руд и продуктов обогащения . . . . .	18
<b>II. Гидрометаллургические процессы доводки или переработки продуктов обогащения . . . . .</b>	<b>23</b>
4. Подготовка исходного материала к выщелачиванию . . . . .	24
5. Выщелачивание ценных компонентов из твердых материалов . . . . .	26
6. Отделение растворов от нерастворимых остатков и очистки их от вредных примесей . . . . .	35
7. Концентрирование, разделение и осаждение металлов или их соединений . . . . .	36
8. Регенерация реагентов . . . . .	43
9. Доизвлечение металлов из отработанных растворов . . . . .	44
<b>III. Пирометаллургические процессы доводки или переработки продуктов обогащения . . . . .</b>	<b>45</b>
10. Ликвационные процессы переработки продуктов обогащения . . . . .	46
11. Потери металлов со шлаками . . . . .	48
12. Переработка коллективных концентратов и промпродуктов . . . . .	50
<b>IV. Предварительная термохимическая обработка труднообогатимых руд</b>	<b>54</b>
13. Магнетизирующий обжиг . . . . .	54
14. Сегрегационно-хлорирующий обжиг . . . . .	57
15. Разложение карбонатов . . . . .	58
16. Термохимическая активация рудных минералов . . . . .	71
<b>V. Термохимическая доводка некондиционных концентратов . . . . .</b>	<b>72</b>
17. Вольфрамовые концентраты . . . . .	72
18. Молибденовые концентраты . . . . .	86
19. Серные флотационные концентраты . . . . .	89
20. Марганцевые концентраты . . . . .	91
21. Удаление карбонатов из концентратов . . . . .	92
22. Железные концентраты . . . . .	95
<b>VI. Термохимическая переработка коллективных, низкосортных концентратов и промпродуктов . . . . .</b>	<b>98</b>
23. Вольфрамовые продукты . . . . .	98
24. Промышленное осуществление автоклавно-содового процесса	125
25. Молибденовые продукты . . . . .	130
26. Ниобиевые продукты . . . . .	134
27. Марганцевые концентраты и руды . . . . .	137
28. Полиметаллические продукты . . . . .	145
29. Никельсодержащие пирротиновые концентраты . . . . .	164
30. Пиритные концентраты . . . . .	167
31. Висмутсодержащие продукты . . . . .	172
32. Золотосодержащие руды и продукты обогащения . . . . .	176
33. Окисленные и смешанные труднообогатимые руды . . . . .	180
34. Геотехнологические методы переработки бедных руд и отвалов	184
<b>VII. Экономика применения термохимических процессов в комбинированных схемах обогащения . . . . .</b>	<b>191</b>
Список литературы . . . . .	200

70 коп.

НЕДРА