

На правах рукописи



КАРИМОВА Люция Монировна

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ГРАНУЛЯЦИИ, ОБЖИГА И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЗАБАЛАНСОВОГО
МЕДНОГО И МЕДНО-МОЛИБДЕНОВОГО СЫРЬЯ**

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Екатеринбург – 2018

Работа выполнена на кафедре «Металлургия цветных металлов» Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» и в научно-исследовательском центре инновационных технологий ТОО «КазГидроМедь», Республика Казахстан, г. Караганда

Научный консультант – доктор технических наук, профессор,
член-корреспондент РАН,
Набойченко Станислав Степанович

Официальные оппоненты:

Медведев Александр Сергеевич,
доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС», г. Москва, профессор кафедр
ры цветных металлов и золота;

Сабирзянов Наиль Аделевич,
доктор технических наук, старший научный сотрудник,
ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского
отделения Российской академии наук, г. Екате-
ринбург, заведующий лабораторией химии гетеро-
генных процессов;

Чумарев Владимир Михайлович,
доктор технических наук, профессор, ФГБУН Инсти-
тут металлургии Уральского отделения Российской
академии наук, г. Екатеринбург, главный научный
сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных
металлов

Ведущая организация - ОАО Научно-исследовательский и проектный ин-
ститут обогащения и механической обработки по-
лезных ископаемых «Уралмеханобр», г. Екате-
ринбург

Защита диссертации состоится «14» декабря 2018 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=280991>

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сулицин Андрей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Основной сырьевой базой ТОО «Корпорация Казахстан» является Жезказганское месторождение медистых песчаников, которое обрабатывается производственным объединением «Жезказганцветмет» на 6 действующих рудниках. За 80 лет эксплуатации из недр извлечено более 1 млрд. тонн руды, что составляет 75% от общего количества балансовых запасов с остатком около 333 млн. тонн.

Поэтому актуальной задачей является поиск новых технологий переработки бедного медьсодержащего сырья. К подобному сырью относятся забалансовые сульфидные руды, содержащие 0,20 – 0,35% меди и редкие металлы. Их переработка по известным гидрометаллургическим схемам не обеспечивает высокого извлечения ценных компонентов.

Разработка новой рентабельной технологии комплексной переработки забалансовых медных сульфидных руд, позволяющей повысить извлечение ценных компонентов в товарные продукты, представляет собой важнейшую социально-экономическую задачу, так как способствует продлению сроков эксплуатации рудников.

Работа выполнена в рамках исследований, включенных в следующие программы Республики Казахстан:

- Научно-техническая программа «Научно-техническое обеспечение развития горно-металлургической отрасли Республики Казахстан на 2010-2014 годы» по теме «Технология переработки забалансовых медносульфидных руд», номер госрегистрации 0112РК00172.

- Грантовое финансирование № 2059/ГФ4 на 2015-2017 г. «Исследование и разработка технологии вскрытия упорных серебросодержащих низкосортных медных сульфидных концентратов», номер госрегистрации 0115РК01560.

Степень разработанности темы исследования. Исследованиями по изучению прочностных характеристик гранулированных материалов занимались российские и казахстанские ученые, среди них необходимо выделить работы: Коротича В.И., Малышева В.П., Пузанова В.П., Кобелева В.А. Однако, недостаточно изученными остаются вопросы управления сохранностью гранул концентрата при статической нагрузке в бункерах и в обжиговом реакторе в зависимости от высоты слоя и от параметров последующей термической обработки. Процессы окислительно-сульфатизирующего и окислительно-хлорирующего обжига изложены в работах Смирнова В.И., Снурникова А.П., Серебренниковой Э.Я., Мартиросяна М.В., Григоряна Г.С. Медведева А.С. Закономерности обжига молибденовых концентратов изложены в работах А.Н. Зеликмана, Халезова Б.Д., Ватолина Н.А., Меклера Л.И., Малышева В.П. Научная проработка этих вопросов позволит оптимизировать промышленное применение новых технологий.

Цель работы. Разработка научных основ и испытание технологии грануляции, обжига и выщелачивания черновых концентратов, полученных из забалансовых медных сульфидных руд.

Объект исследования. Забалансовые сульфидные медные и медно-молибденовые руды Жезказганской группы месторождений.

Задачи исследований:

1. Изучить особенности состава забалансового медьсодержащего и медно-молибденового сырья;
2. Научно обосновать технологию упрочняющего гранулирования черного медного концентрата;
3. Установить параметры и выяснить физико-химические закономерности проведения сульфатизирующего и окислительно-хлорирующего обжига черновых медных концентратов с учетом их последующей эффективной гидрометаллургической переработки;
4. Установить научные закономерности и технологические параметры процесса выщелачивания обожженных концентратов.
5. Установить оптимальные параметры обжига и выщелачивания забалансовых медных концентратов, обеспечивающие извлечение меди и серебра не менее 96%.

Научная новизна

- Впервые получены многофакторные матрицы для отображения сушильных и обжиговых процессов по степени извлечения целевых продуктов с определением многофакторных зон оптимальной реализации процесса;
- Энерго-стохастическая теория прочности дополнена алгоритмами расчета оптимальной высоты заполнения расходных бункеров при вариации технологического режима сушки гранул;
- Впервые разработана многофакторная матрица управления сохранением целостности гранул концентрата при статической нагрузке в бункерах и обжиговом реакторе в зависимости от высоты слоя и от параметров последующей термической обработки.
- Впервые разработаны многофакторные модели процессов обжига и выщелачивания, полученные для различных материалов и учитывающие относительную убыль массы при сушке, с установлением степени их обезвоживания, а также прочности полученных гранул.
- Разработана методика изучения процесса обжига в политермических условиях с вариацией действующих факторов и построением математических моделей формирования максимума температуры, времени достижения этого максимума и общей продолжительности процесса.
- Получены математические модели для отображения экзотермического обжига при вариации расхода воздуха и содержания серы, рассчитаны термохимические и теплотехнические параметры хлорирующего и сульфатизирующего обжига медных сульфидных концентратов.
- Впервые энергия активации процессов обжига определена на основе политермических моделей по подобию с кривыми нагревания в ДТА;
- Определены кинетические характеристики процесса выщелачивания обожженных продуктов, указывающие на диффузионный режим процесса.

– Метод равновесно-кинетического анализа (РКА) химических процессов дополнен учетом содержания активного вещества в исходном материале;

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработана технология, обеспечивающая переработку забалансовых сульфидных медных и медно-молибденовых материалов, по схеме «обжиг-серноокислотное выщелачивание огарка» в вариантах сульфатизирующего и хлорирующего обжига; достигнуто извлечение меди и серебра в раствор на 98%, молибдена – на 96%.

2. Технология отработана в опытно-промышленном масштабе с обеспечением сохранности окатышей более 80% при транспортировке к обжиговому аппарату.

3. Предложено использовать раствор галита в качестве связующего при гранулировании, что снизило расход хлорида натрия вдвое в сравнении с использованием сухого шихтования реагента.

4. Оптимизирован экзотермический режим окисления, предотвращающий оплавление шихты при обжиге в печи шахтного типа.

Методология и методы исследования. Ввиду большего воздействия случайных факторов при протекании процессов с малым содержанием целевых элементов и более высоким содержанием примесей при научном обосновании подобных процессов использовали физико-химические, статистические и вероятностные методики получения и анализа экспериментальных результатов.

Экспериментальные исследования проведены в лабораторных и укрупненно-лабораторных масштабах. Используются математические методы планирования эксперимента и вероятностная модель прочности окисленных материалов. Для определения химического состава сырья и продуктов его переработки использовали: атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) Agilent 700-ES; атомно-абсорбционную спектрометрию Savant AA, спектрометрию с плазменным и электротермическим атомизатором и дейтериевой коррекцией фона для быстрых и точных измерений в режимах поглощения и эмиссии; спектрофотометрию на КФК-3-01; рентгено-флуоресцентную спектрометрию на NITON XL. Фазовый состав определяли с использованием рентгенофазового, термогравиметрического, дифрактометрии на «D2 Phaser» фирмы «Bruker» методов анализа. Дериватографические методы анализа (на Derivatograf Q-1000 фирмы «МОМ») использовали для определения термических и кинетических характеристик процесса термической обработки образцов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новые сведения о прочностных характеристиках сырых и высушенных окатышей из медного концентрата с использованием в качестве связующего технической воды и раствора галита.

2. Уточненная методика расчета термохимического и теплотехнического процесса обжига с учетом полноты его протекания и вариации избытка воздуха.

3. Результаты дифференциально-термического анализа черновых медных концентратов.

4. Результаты исследований по оптимизации теплового режима сульфатизирующего и окислительно-хлорирующего обжига медных концентратов, а

также теоретические и экспериментальные закономерности процессов их сульфатирующего и хлорирующего обжига;

5. Кинетические характеристики выщелачивания медного концентрата, подвергнутого сульфатирующему и окислительно-хлорирующему обжигу.

6. Технология переработки черновых медных и медно-молибденовых концентратов по схеме «обжиг - сернокислотное выщелачивание», обеспечивающая извлечение в товарные продукты не ниже 96-98% меди, серебра и молибдена.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием сертифицированных физико-химических методик исследования, представительностью исходных данных, оценкой полученных результатов методом нелинейной множественной корреляции, удовлетворительной воспроизводимостью результатов лабораторных исследований и испытаний на опытно-промышленном участке.

Апробация работы Материалы диссертации доложены и обсуждены на международных научно-практических конференциях: «Актуальные проблемы науки», (г. Кузнецк, 2011); «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности», (г. Санкт-Петербург, 2011); «Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан – 2030», Сагиновские чтения №3 (г. Караганда, 2011); «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». Абишевские чтения - 2011 (г. Караганда); «Наука и инновации: перспективные технологии и техники 2009», (г. Алматы); XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. - Kazan, 2009; «Спецпроект: анализ наукових досліджень», (г. Дніпропетровськ, 2011); «Актуальные проблемы естественных наук», (г. Тамбов, 2010); Chemical Thermodynamics in Russia: Samara State Technical University, 2011; «Актуальные вопросы технических наук», (г. Пермь, 2011); «Aplikovane vedeckeno vinky-2011», (Praha; «Nauka i inowacja-2011); «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» Крестовские чтения, 2012, (г. Иваново); «Альянс наук: вчений – вченому» - 2013 (г. Дніпропетровськ); «Будущее науки – 2013», (г. Курск); «Наука и современность: вызовы XXI века», (г. Киев, 2014); «Перспективы развития науки в XXI веке», 2013 (г. Донецк); «Современные металлические материалы и технологии», 2017 (г. Санкт-Петербург).

Личный вклад автора состоит в усовершенствовании существующих технологических процессов, постановке задач исследований, планировании и проведении экспериментальных исследований, интерпретации полученных результатов, научном обосновании, выборе и разработке методов исследования, подготовки материалов к публикации и их апробации. Автор принимала непосредственное участие в проведении укрупненно-лабораторных и опытно-промышленных испытаний предлагаемой технологии переработки забалансового сырья.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 53 работах. Из них 15 опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК, получено 7 патентов на изобретения РК, изданы 2 монографии.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 334 страницах, состоит из введения, 7 глав, заключения, списка литературы из 214 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность разрабатываемой проблемы, определены основные задачи и цели работы; излагаются защищаемые положения, новизна и практическая значимость результатов исследования.

Во **первой главе** проведен аналитический обзор опубликованных работ по профилю диссертационной работы. Доказана актуальность использования забалансового медного сырья. Обоснован выбор сульфатизирующего и окислительно-хлорирующего обжига черного медного сульфидного концентрата для последующей гидрометаллургической переработки получаемых огарков. Обоснована целесообразность обжига медного сырья в печах шахтного типа.

Во **второй главе** изложены теоретические основы и методики проведения исследований с использованием вероятностной теории окатышей. Описана материальная и приборная база проводимых расчетных и экспериментальных исследований. Рассчитаны допустимые высота слоя и высота падения при хранении и транспортировке гранул, температурные характеристики обжига медного концентрата и определены кинетические показатели его выщелачивания.

Во **третьей главе** приводятся результаты исследований по подготовке к обжигу забалансовой медной и медно-молибденовой сульфидной руды.

Исследованы прочностные характеристики гранулированных медных концентратов, полученных из забалансовых руд методом флотации, с использованием трех видов связующих: технической воды, водного раствора лигносульфоната и раствора галита (хлорида натрия). Минеральный состав сульфидного концентрата, %: CuFeS_2 (халькопирит) - 1,87; Cu_5FeS_4 (борнит) - 1,58; Cu_2S (халькозин) - 3,70.

Для оценки прочности гранул использовали модель энергостохастической прочности (проф. В.П. Малышева), которая основана на вероятностном характере разрушения под действием любых нагрузок (статических, ударных, термических). Вероятность разрушения связывается с долей разрушенных гранул, а вероятность сохранности - с их долей, оставшегося целыми. Предложены уточненные формулы для расчета статической и ударной прочности гранул:

$$P_c = 0,5 \left(\frac{2m_G g}{\pi d \rho_c} \right)^6 \quad \text{и ударной} \quad P_y = 0,5 \left(\frac{2d\gamma gh}{\pi \rho_y} \right)^6,$$

где P_c , P_y – выход целых гранул, д.е.; h – высота падения гранулы, м; ρ_c , ρ_y – эффективная энергия поверхности разрушения гранулы при статической и ударной нагрузках, Дж/м², m_G – масса приложенного груза, кг; g – ускорение силы тяжести, м/с²; d – диаметр гранулы, м.

Физическая сущность энергостохастической прочности непосредственно связана с энергией вновь образованной поверхности разрушенного материала в размерности Дж/м², либо в тождественно равной ей силе поверхностного натяжения, Н/м. Этой энергии противопоставляется соответствующая энергия нагрузки, и их соотношением определяется увеличение или уменьшение выхода разрушенных или целых кусков.

Наилучшие результаты получены при использовании в качестве связующего водного раствора хлорида натрия в сравнении с показателями грануляции на воде или с использованием лигносульфоната. Расход реагента *NaCl* снижается на 12 % абс, уменьшено растрескивание гранул при обжиге.

Размер гранул, выходящих из промышленных грануляторов, колеблется в пределах от 2-3 до 18-20 мм. Для равномерного обжига такого материала нами в соавторстве предложена шахтная печь с каскадом наклонных решеток, по которым материал пересыпается, меняя направление и тем самым перемешиваясь по всей поверхности решеток, а газы подводятся через беспровальные распределительные решетки специальной конструкции. Организовано направление нагретых газовых потоков из средних секций печи в верхнюю сушильную секцию. За счет подачи воздуха для охлаждения гранул в нижней секции достигнуто экономное использование тепла, так как отходящие газы и выходящий из печи огарок (в отличие от трубчатых печей и печей КС) имеют более низкую температуру.

Проведены исследования прочности гранулированного сульфидного медного чернового концентрата с использованием в качестве связующего водного раствора галита. В концентрате содержались, в %: 4,73 – Cu; 2,99 – S, 5,46 – Fe, 87,0 г/т – Ag, 4,9 г/т – Re, 60,68 – SiO₂, 8,64 – Al₂O₃, 2,98 – CaO, 1,16 – K₂O.

Максимальная относительная убыль массы гранул (*W*₁₀₅) диаметром +5-10 мм составляет 9,8 %. Насыпная масса влажных гранул - 1,135 г/см³, общий расход *NaCl* на шихтование и грануляцию равен 13%.

Определены энергетические показатели прочности гранул при статической и динамической нагрузках соответственно, $\rho_c = 2833,9$ и $\rho_y = 563,7$ Дж/м².

Выражение для сохранности гранул при статической нагрузке имеет вид

$$P_c = 0,5 \left(\frac{2d\gamma gh_c}{\pi\rho_c} \right)^6 = 0,5 \left(\frac{2d11359,807h_c}{\pi \cdot 2833,9} \right)^6 = 0,5^{(2,5018dh_c)^6} \quad (1)$$

Динамическую прочность гранул рассчитывали по выражению

$$P_y = 0,5 \left(\frac{2d\gamma gh}{\pi\rho_y} \right)^6 = 0,5 \left(\frac{2d11359,807h}{\pi \cdot 563,7} \right)^6 = 0,5^{(12,58dh)^6} \quad (2)$$

Показатели сохранности гранул, приведены в табл.1. Приведенные данные свидетельствуют о наилучших условиях гранулирования и шихтовки концентрата с использованием раствора галита; снижен расход реагента и расход тепла при обжиге, увеличены вместимость шихты в печи и ее производительность, а при этом качество гранул (размер, прочность и влажность) не ухудшается.

Наименьшая энергетическая прочность гранул характерна для ударной нагрузки.

Таблица 1 – Показатели сохранности влажных гранул с использованием в качестве связующего раствора галита от их диаметра и высоты падения по формуле (2) (области сохранности для каждой фракции гранул более чем на 90% отделены линией)

$d, \text{ м}$	$P_y (\%)$ при $h, \text{ м}$									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,001	100,0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
0,003	100,0	100	100	100	100	99,99	99,98	99,95	99,89	99,8
0,004	100,0	100	100	100	99,98	99,95	99,87	99,71	99,4	98,88
0,006	100,0	100	99,99	99,95	99,8	99,4	98,51	96,7	93,42	87,98
0,008	100,0	100	99,95	99,71	98,88	96,7	91,89	82,82	68,23	48,71
0,009	100,0	99,99	99,89	99,4	97,75	93,42	84,24	68,23	46,08	23,27
0,010	100,0	99,98	99,8	98,88	95,8	87,98	72,41	48,71	23,27	6,433
0,012	100,0	99,95	99,4	96,7	87,98	68,23	38,14	11,68	1,286	0,00
0,014	100,0	99,87	98,51	91,89	72,41	38,14	8,8	0,00	0,00	0,00
0,015	100,0	99,8	97,75	87,98	61,37	23,27	2,53	0,00	0,00	0,00
0,016	100,0	99,71	96,7	82,82	48,71	11,68	0,00	0,00	0,00	0,00
0,018	100,0	99,4	93,42	68,23	23,27	1,286	0,00	0,00	0,00	0,00
0,020	100,0	98,88	87,98	48,71	6,433	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,022	100,0	98,03	79,71	27,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,024	100,0	96,7	68,23	11,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,025	100,0	95,8	61,37	6,433	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Четвертая глава посвящена исследованию по оптимизации теплового режима обжига медного концентрата Жезказганского месторождения.

Для выявления вклада тепла химических реакций на специальной установке фиксировали изменение температуры слоя во времени. Температуру подаваемого в слой воздуха сохраняли постоянной вплоть до выравнивания этой температуры с температурой слоя на участке его охлаждения. Это позволило выявить не только максимум температур, но и распределение температуры во времени, а также выявить условия формирования ее максимального значения за счет тепла химических реакций. Критерием служило превышение температуры обжигаемого материала над температурой нагретого воздуха. Варьирование температуры воздуха и других факторов позволило определить такие условия, при которых тепло химических реакций обеспечит необходимый и достаточный вклад для осуществления процесса обжига при наименьшем подогреве воздуха.

Эксперименты по окислительно-сульфатизирующему обжигу проводили путем последовательного изучения действующих факторов по методике Зейделя-Гаусса-Малышева. Изучали влияние содержания серы в концентрате $\beta_s, \%$; температуры воздуха $t_{в.}, ^\circ\text{C}$; размера гранул $d, \text{ мм}$; расхода воздуха $V, \text{ м/с}$; на эффективность использования тепла химических реакций при сульфатизиру-

щем обжиге. Базовый эксперимент соответствовал условиям: $\beta_S = 2,97\%$, $t = 400$ °С, $V = 0,048$ м/с, $d = 8,5$ мм. Химический состав исследуемых концентратов представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание основных компонентов в концентрате, %

№	Cu	S	Fe
1	0,82	1,3	4,69
2	3,91	2,95	4,69
3	4,73	2,97	5,46
4	7,75	13,94	14,71
5	13,51	19,25	17,91

Исследования проводили в шахтной электропечи, имеющей реактор из кварцевой трубки диаметром 40 мм. Внутрь реактора помещали корзинку с влажными гранулами, в середине слоя гранул и снизу корзины находились термопары. Заданную температуру воздуха поддерживали на всем протяжении опыта.

Фиксировали по времени рост температуры в слое за счет нагретого воздуха и тепла химических реакций и максимально достигнутую температуру. В качестве первого действующего фактора приняли содержание серы β_S , % , поскольку этот элемент изменяет свою степень окисления с S^{-2} до S^{+4} и S^{+6} . Результаты экспериментов по изучению экзотермичности процесса сульфатизирующего обжига черновых медных сульфидных концентратов приведены на рисунке 1. Пунктиром выделена заданная температура воздуха.

Судя по виду кривых распределения температуры в слое по продолжительности обжига, наибольшее влияние на величину максимума оказывает содержание серы. При β_S больше 2,97% (при $t = 400$ °С, $V = 0,048$ м/с и $d = 8,5$ мм) температура максимума превышает 550 °С, что оценивается как недопустимо высокая для процесса сульфатизации, при которой начинается разложение сульфатов. К тому же и продолжительность обжига почти втрое больше, чем при меньшем содержании серы. Среди остальных факторов наибольшее различие в достижении температуры максимума и времени его достижения проявляется при изменении заданной температуры воздуха. Изменения расхода воздуха и размера гранул влияют на перегрев навески незначительно.

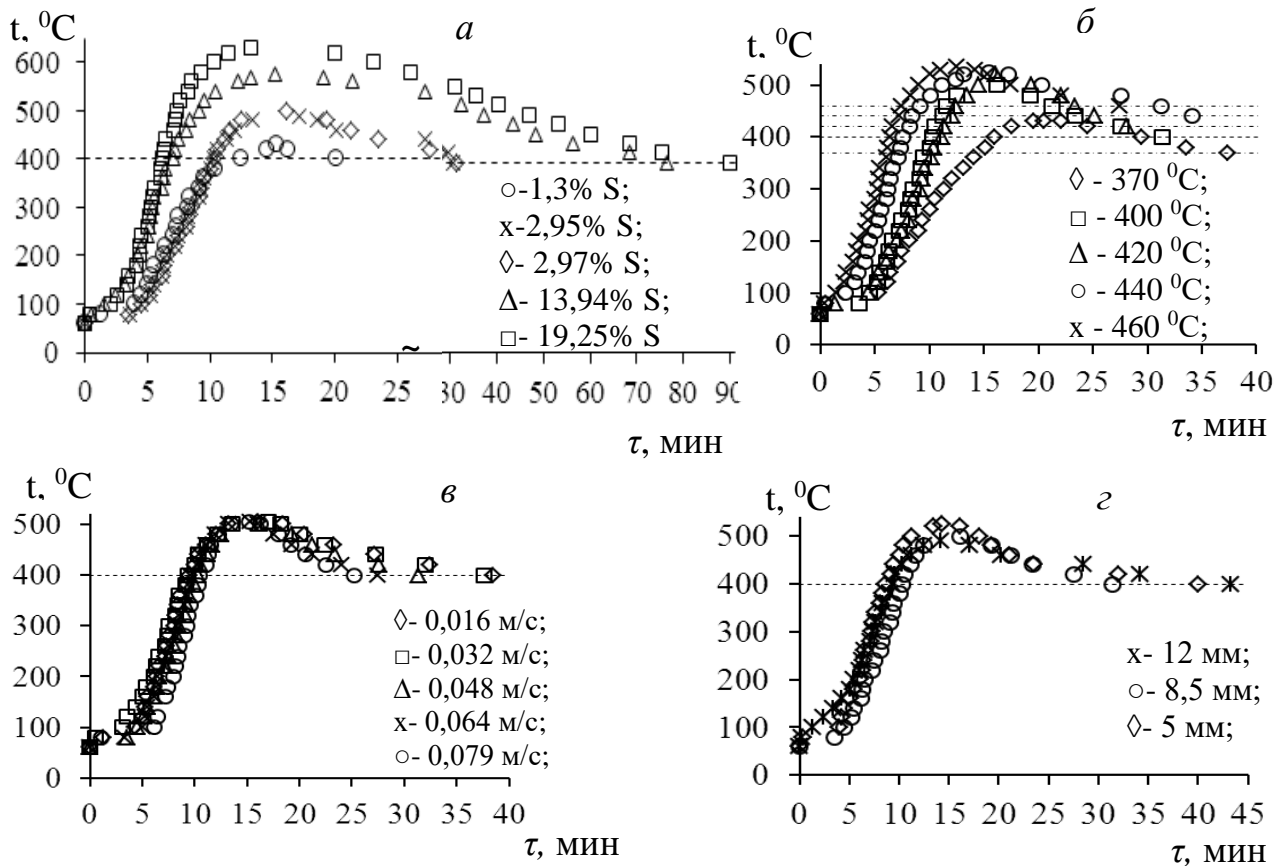
Максимальная температура окислительно - сульфатизирующего обжига в зависимости от совокупности действующих факторов описывается выражением

$$t_{\max} = 4,2 \cdot 10^{-6} (9,6\beta_S + 448,6)(1,1t_g + 37,7)(-5,0d + 547,5), \quad R = 0,92, \quad t_R = 20,51 > 2, \quad (3)$$

где: t_{\max} – максимальная температура; τ_{\max} – время достижения максимальной температуры; $\tau_{\text{общ}}$ – общая продолжительность обжига.

При содержании серы свыше 10% наблюдали превышение допустимой температуры обжига. Увеличение заданной температуры воздуха закономерно приводит к возрастанию максимальной температуры обжига, а увеличение крупности гранул – ее понижает из-за влияния внутридиффузионных затрудне-

ний. Скорость воздуха незначительно влияет, вероятно, в связи с определяющим значением внутридиффузионных процессов, связанных с затруднением движения кислорода воздуха по капиллярам и порам от поверхности гранул к их центру.



a – влияние содержания серы в концентрате ($t = 400$ °C, $V = 0,048$ м/с и $d = 8,5$ мм); *б* – влияние начальной температуры обжига ($V = 0,048$ м/с, $d = 8,5$ мм, $\beta_S = 2,97\%$); *в* – влияние расхода воздуха ($t = 400$ °C, $\beta_S = 2,97\%$, $d = 8,5$ мм); *з* – влияние размера гранул ($t = 400$ °C, $\beta_S = 2,97\%$, $V = 0,048$ м/с).

Рис. 1 – Влияние действующих факторов на температуру в слое по мере протекания процесса сульфатизирующего обжига гранул концентрата

Поддержание допустимой температуры обжига может быть обеспечено множеством комбинаций задаваемых уровней, в частности, за счет понижения температуры воздуха при обжиге более крупных гранул. Однако, при $t_b = 500$ °C оптимальная температура будет превышена при любых условиях.

Полученная многофакторная номограмма может быть использована для управления процессом обжига в реальных условиях, с коррекцией действующих факторов в зависимости от их изменения (табл.3). В таблице 3 выделены области превышения оптимальной температуры 550 °C (полужирный шрифт), а из-за опасности спекания гранул – области заметного превышения 650 °C (курсив).

Одновременно фиксировали и продолжительность достижения максимальной температуры обжига τ_{\max} . Полученные частные уравнения обобщены зависимостью:

$$\tau_{\max} = 3,65 \cdot 10^{-3} (-0,02\beta_s^2 + 0,31\beta_s + 15,54)(48,38 - 0,08t_g)(16,99 - 22,1V), \quad (4)$$

которая может быть использована для анализа продолжительности процесса с учетом факторов, ускоряющих и замедляющих достижение τ_{\max} .

Так, влияние содержания серы однозначно увеличивает общую продолжительность процесса, так как завершение химических процессов идет с меньшей скоростью, и это затягивает охлаждение, как и необходимую продолжительность понижения температуры от пиковой до заданной.

Таблица 3 – Многофакторная номограмма по влиянию содержания серы, температуры воздуха и крупности гранул на максимальную температуру обжига

t_b	d , мм	t_{\max} при β_s , %									
		2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
380	6	467,7	487,0	506,2	525,4	544,6	563,8	583	602,2	621,4	640,6
	8	458,7	477,5	496,4	515,2	534,1	552,9	571,7	590,6	609,4	628,3
	10	449,7	468,1	486,6	505,1	523,5	542,0	560,5	578,9	597,4	615,9
	12	440,6	458,7	476,8	494,9	513	531,1	549,2	567,3	585,4	603,5
400	6	490,3	510,5	530,6	550,8	570,9	591	611,2	631,3	651,4	671,6
	8	480,9	500,6	520,4	540,1	559,9	579,6	599,4	619,1	638,9	658,6
	10	471,4	490,8	510,1	529,5	548,8	568,2	587,6	606,9	626,3	645,6
	12	461,9	480,9	499,9	518,8	537,8	556,8	575,7	594,7	613,7	632,7
420	6	512,9	534,0	555,1	576,1	597,2	618,3	639,3	660,4	681,5	702,5
	8	503	523,7	544,3	565,0	585,7	606,3	627,0	647,6	668,3	689,0
	10	493,1	513,4	533,6	553,9	574,1	594,4	614,6	634,9	655,1	675,4
	12	483,2	503,0	522,9	542,7	562,6	582,4	602,3	622,1	642	661,8
460	6	558,1	581,1	604,0	626,9	649,8	672,7	695,7	718,6	741,5	764,4
	8	547,3	569,8	592,3	614,8	637,3	659,7	682,2	704,7	727,2	749,7
	10	536,6	558,6	580,6	602,7	624,7	646,7	668,8	690,8	712,9	734,9
	12	525,8	547,4	569	590,6	612,2	633,7	655,3	676,9	698,5	720,1
480	6	580,7	604,6	628,4	652,3	676,1	700,0	723,8	747,7	771,5	795,4
	8	569,5	592,9	616,3	639,7	663,1	686,5	709,8	733,2	756,6	780,0
	10	558,3	581,2	604,1	627,1	650,0	672,9	695,9	718,8	741,7	764,6
	12	547,1	569,5	592,0	614,5	636,9	659,4	681,9	704,3	726,8	749,3

Напротив, влияние температуры воздуха менее заметно, так как с повышением ее требуется охлаждение до той же самой повышенной температуры и происходит просто сдвиг кривых нагревания и охлаждения без существенного изменения общей продолжительности процесса.

Скорость воздуха заметно сокращает общую продолжительность обжига ввиду того, что охлаждение длится в 3-5 раз больше, чем продолжительность достижения пика температур.

Увеличение размера гранул, с одной стороны, приводит к удлинению продолжительности их охлаждения, но одновременно ведет к уменьшению пиковой температуры, поэтому необходимое время охлаждения по этой причине должно уменьшаться, и в целом роль этих факторов взаимно компенсируется.

На основании экспериментальных данных с учетом значимых функций для общей продолжительности получено обобщенное уравнение:

$$\tau_{\text{общ.}} = 9,59 \cdot 10^{-4} (18,20 + 3,96\beta_S)(0,017t_{\text{в.}} + 28,50)(43,12 - 231,36V),$$

$$R = 0,877, t_R = 76,45 > 2. \quad (5)$$

Это уравнение представлено в виде многофакторной номограммы, которая полезна при выборе оптимальных условий обжига (табл.4). Увеличение содержания серы на фоне возрастания температуры пика компенсируется влиянием скорости окисления и величины пика с дальнейшим преобладанием скорости окисления, а значит, уменьшением продолжительности достижения пиковой температуры.

Таблица 4 – Многофакторная номограмма по влиянию содержания серы, температуры и расхода воздуха на общую продолжительность обжига сырых гранул, мин. (Выделены зоны, соответствующие данным табл.3)

$t_{\text{в.}}$	$V, \text{ м/с}$	$\tau_{\text{общ.}} \text{ при } \beta_S, \%$									
		2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
380	0,02	33,63	43,84	54,05	64,26	74,46	84,67	94,88	105,1	115,3	125,5
	0,04	29,59	38,57	47,55	56,53	65,51	74,49	83,47	92,45	101,4	110,4
	0,08	21,5	28,03	34,56	41,08	47,61	54,13	60,66	67,19	73,71	80,24
	0,1	17,46	22,76	28,06	33,36	38,66	43,96	49,26	54,56	59,85	65,15
	0,12	13,42	17,49	21,56	25,63	29,71	33,78	37,85	41,92	45,99	50,07
400	0,02	33,95	44,25	54,56	64,87	75,17	85,47	95,77	106,1	116,4	126,7
	0,04	29,87	38,94	48,01	57,08	66,14	75,21	84,28	93,34	102,4	111,5
	0,08	21,71	28,3	34,89	41,48	48,07	54,66	61,25	67,83	74,42	81,01
	0,1	17,63	22,98	28,33	33,68	39,03	44,38	49,73	55,08	60,43	65,78
	0,12	13,55	17,66	21,77	25,88	29,99	34,1	38,21	42,33	46,44	50,55
440	0,02	34,6	45,11	55,61	66,11	76,61	87,12	97,62	108,1	118,6	129,1
	0,04	30,44	39,68	48,92	58,16	67,4	76,64	85,88	95,12	104,4	113,6
	0,08	22,12	28,84	35,55	42,27	48,98	55,7	62,41	69,13	75,84	82,56
	0,1	17,96	23,42	28,87	34,32	39,77	45,23	50,68	56,13	61,58	67,04
	0,12	13,8	17,99	22,18	26,37	30,56	34,75	38,94	43,13	47,32	51,51
480	0,02	35,25	45,95	56,65	67,35	78,05	88,75	99,45	110,1	120,8	131,5
	0,04	31,01	40,43	49,84	59,25	68,67	78,08	87,49	96,91	106,3	115,7
	0,08	22,54	29,38	36,22	43,06	49,9	56,74	63,58	70,42	77,26	84,11
	0,1	18,3	23,86	29,41	34,96	40,52	46,07	51,63	57,18	62,74	68,29
	0,12	14,06	18,33	22,6	26,87	31,14	35,4	39,67	43,94	48,21	52,48

Данные номограммы для t_{\max} выделены области протекания процесса с превышением $t_{\text{огт.}} = 550$ °С и $t_{\max} = 650$ °С (для $d = 8$ мм), соответственно, полужирным шрифтом и курсивом (табл.4).

При повышении температуры воздуха ускоряется окисление, при этом температуры пика меньше в сравнении с влиянием содержания серы, и в итоге время достижения максимальной температуры равномерно понижается.

Скорость подачи воздуха и диаметр гранул оказываются мало действующими факторами; время достижения пика находится в пределах 10-20 мин. (см. рис.1) и в среднем составляет около 15 мин.

Общая продолжительность процесса позволяет судить о необходимом времени сульфатизации черного концентрата, определяющем производительность обжигового аппарата. Эта характеристика по сравнению с τ_{\max} является еще более сложной, так как в ней учитывается еще и стадия охлаждения, которая зависит как от величины пиковой температуры, так и от скорости завершения экзотермических реакций. Продолжительность обжига не превышает 120 мин, а в наиболее интенсивном варианте составляет 13-14 мин.

В области приемлемых температур (до 550 °С) продолжительность процесса составляет не более 90 мин., а для средних значений параметров обжига в области оптимальных значений - не более 60 мин. Это свидетельствует о возможности реализации процесса при достаточно высокой производительности.

С учетом подобия профиля кривых перегрева навески и кривых ДТА определяли энергию активации процесса. Комбинируя частные зависимости от воздействия заданной температуры воздуха на t_{\max} и τ_{\max} , находится скорость нагрева v , которую обычно используют при обработке данных ДТА. В данном случае с учетом начальной температуры ячейки ($t_0 = 60$ °С) получено итоговое выражение:

$$v = \frac{t_{\max} - t_0}{\tau_{\max}} = \frac{(1,11t_{\epsilon} + 37,7) - 60}{48,38 - 0,08t_{\epsilon}}, \text{ } ^\circ\text{C} / \text{мин.} \quad (6)$$

а результаты расчета приведены в таблице 5.

Величина энергии активации определена равной 10,4 кДж/моль, что характерно для процесса, протекающего в диффузионной области.

Таблица 5 – Исходные данные для расчета энергии активации окислительно-сульфатизирующего обжига

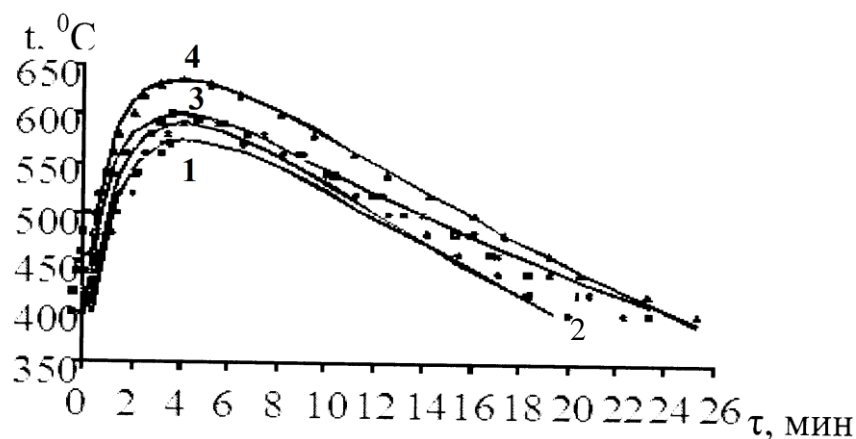
t_{ϵ} , °С	$t_{\max} - t_0$, °С	τ_{\max}	$1/(T_{\max} - T_0)$, К ⁻¹	v		$\ln v$
				°С/мин	К/с	
370	389	19,856	$2,571 \cdot 10^{-3}$	19,591	0,326	-1,119
400	422	17,543	$2,370 \cdot 10^{-3}$	24,055	0,401	-0,914
420	444	16,001	$2,252 \cdot 10^{-3}$	27,748	0,462	-0,771
440	466	14,459	$2,146 \cdot 10^{-3}$	32,229	0,537	-0,621
460	489	12,917	$2,045 \cdot 10^{-3}$	37,857	0,631	-0,460

Объединяя выражения (3)-(5) с зависимостью от влажности гранул W , %, получили зависимость (при $t = 400$ °С и $d = 8,5$ мм):

$$\tau_{\text{общ.}\Sigma} = 9,306 \cdot 10^{-4} (18,20 + 3,96\beta_s) (43,12 - 231,36V) (20,78 + 1,55W). \quad (7)$$

С помощью (7) определили продолжительность обжига при переменных величинах влажности гранул, расхода воздуха и содержания серы в концентрате. Чем больше содержание серы и чем выше скорость потока воздуха, тем шире область реализации оптимальной продолжительности процесса обжига (не более 60 минут). Выбор этих режимов на основе трехфакторной номограммы будет обеспечивать прогнозируемую производительность обжиговой печи при предельной влажности гранул (не более 1-2%).

Профили экзотермичности окислительно-сульфатизирующего обжига гранул, полученных из медно-молибденового черного концентрата (%: Cu – 4,99; S – 4,67; Mo – 0,15), приведены на рисунке 2.



V , м/с: 1 - 0,016, 2 - 0,032, 3 - 0,048, 4 - 0,0796

Рис. 2 – Зависимость распределения температуры в навеске гранул из черного сульфидного концентрата от продолжительности и расхода воздуха

Согласно рис. 2, с повышением скорости воздуха распределение температуры сдвигается к более высоким значениям, а обеспечение необходимого температурного интервала 500-650 °С для сульфатизирующего обжига при содержании серы в исходном концентрате (4,67%) достигается во всем изученном диапазоне скоростей воздуха. Оплавления гранул и их спекания не наблюдалось. Увеличение расхода воздуха приводит к повышению температуры и удлиняет процесс обжига.

Исследовали результаты перегрева шихты за счет химических реакций при хлорирующем обжиге медного сульфидного концентрата с целью достижения частичной автогенности процесса. Эти сведения необходимы с учетом ограниченного содержания сульфидной серы и необходимостью выбора обжигового

агрегата для обеспечения наиболее энергосберегающего температурного режима хлорирования концентрата.

Пробы концентрата (таблица 6) шихтовали с 10% галита, подавали насыщенный раствор NaCl в гранулятор и окатывали.

Таблица 6 – Состав проб концентрата, %

№	Cu	S	Fe
1	0,8	1,0	5,04
2	3,91	2,95	4,69
3	4,73	2,97	5,46
4	5,38	4,87	7,82

Изучали влияние содержания меди и серы в концентрате, заданной температуры воздуха, размера гранул, расхода воздуха на температуру в слое навески и время достижения ее максимума, а также на общую продолжительность процесса обжига вплоть до понижения пика температуры до заданной температуры воздуха. Фиксировали зависимость температуры в объеме навески по ходу обжига при воздействии той или иной комбинации учитываемых факторов. Такие зависимости соответствуют кривым нагревания, регистрируемым при дифференциально-термическом анализе, но в данном случае для более крупной навески и при более широкой вариации условий обжига. Результаты экспериментов приведены на рисунке 3.

Температура пика больше всего зависит от заданной температуры воздуха (рис.3, б), и возрастает с ее повышением. Эти данные были использованы для определения энергии активации процесса по подобию с обработкой данных также неизотермических процессов, фиксируемых ДТА.

Скорость нагрева определяли по псевдопрямолинейным восходящим участкам графических зависимостей слева от максимума (рис.3) с отнесением этой скорости к соответствующему максимуму температуры. Получено значение кажущейся энергии активации, равное 28,3 кДж/моль, что характерно для протекания процесса в диффузионной области, лимитируемой по-видимому доступом кислорода воздуха во внутрь гранулы.

При изучении влияния различных факторов на максимальную температуру обжига гранулированного концентрата с галитом наиболее действующим факторами оказываются содержание серы и температура воздуха. Увеличение размера гранул приводит к уменьшению температуры максимума, что характерно для процессов, протекающих во внутридиффузионной области.

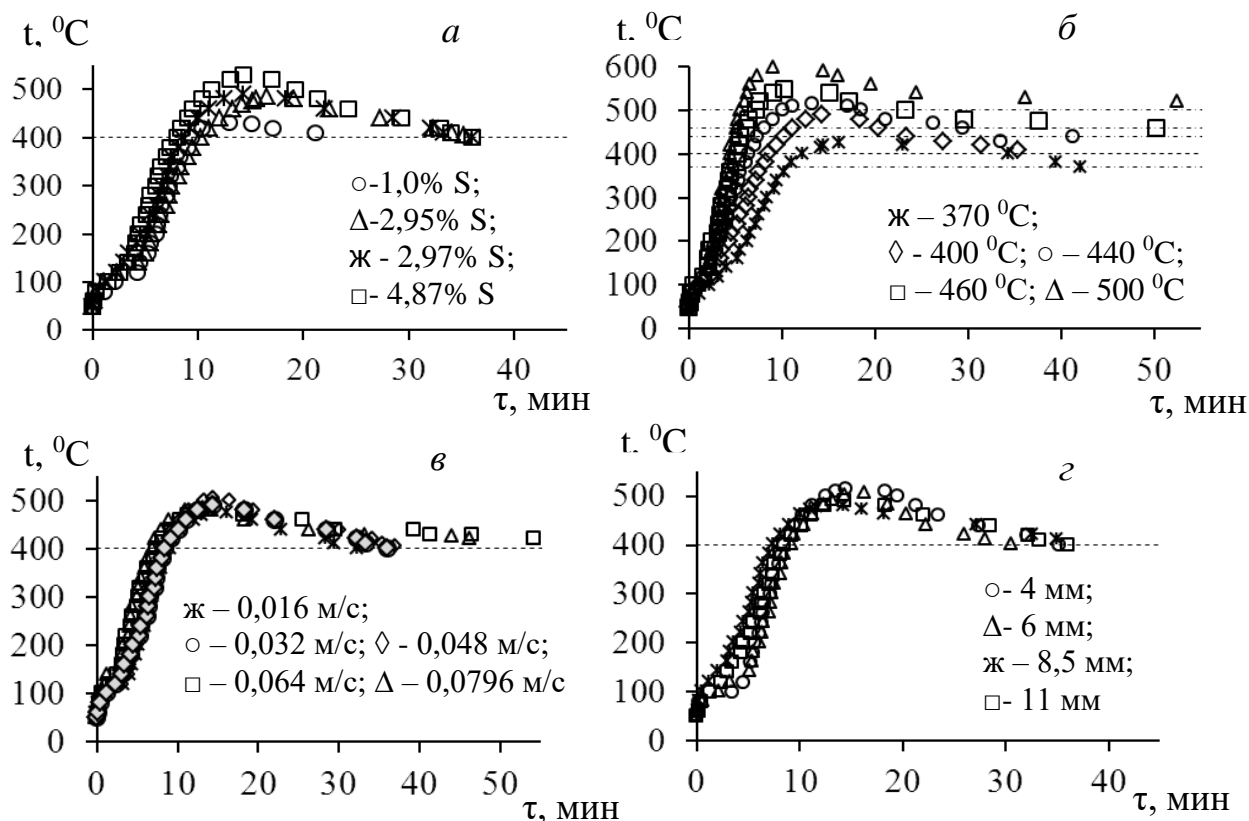
Обобщенное уравнение для расчета температуры максимума имеет вид

$$t_{\max} = 4,29 \cdot 10^{-6} (25,35\beta_s + 409,22)(1,27t_{\text{в}} - 36,17)(-5,36d + 536,56),$$

$$R = 0,9691, t_R = 52,76 > 2. \quad (8)$$

Полученное уравнение (8) позволяет выявить совместное влияние действующих факторов с помощью многофакторной номограммы. В отличие от

сульфатизирующего при хлорирующем обжиге максимальная температура процесса ограничивается только по условиям спекания гранул при температуре более $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, ввиду чего область допустимых режимов в сравнении с сульфатизирующим обжигом при $t < 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ оказалась более широкой. Абсолютные значения максимумов температуры при хлорирующем обжиге являются более высокими и при содержании серы более 8% могут достигать $900\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($t_b > 460\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Однако, при этом возможно не только спекание, но и оплавление гранул.



а – влияние содержания серы в концентрате; *б* – влияние заданной температуры воздуха; *в* – влияние расхода воздуха; *г* – влияние размера гранул; Штриховая линия – заданная температура воздуха.

Рис. 3 – Влияние различных факторов на температуру и продолжительность обжига гранулированного медного концентрата с галитом при вариации факторов в условиях базового эксперимента

Продолжительность достижения температуры максимума (τ_{max}) зависит от температуры воздуха и его расхода – с их увеличением τ_{max} сокращается. Обобщенное уравнение примет вид

$$\tau_{max} = 4,63 \cdot 10^{-3} (-0,47\beta_s^2 + 3,12\beta_s + 10,34)(-0,056t_{\text{з}} + 36,87)(-56,60V + 16,87),$$

$$R = 0,919, t_R = 20,50 > 2 \quad (9)$$

Влияние различных факторов на общую продолжительность хлорирующего обжига гранулированного концентрата с галитом обобщено в виде зависимости:

$$\begin{aligned} \tau_{\text{общ.}} &= 6,57 \cdot 10^{-4} (-1,84\beta_s^2 + 14,64\beta_s + 8,32)(0,17t_{\text{нач.}} - 27,45)(332,91V + 25,26), \\ R &= 0,898, t_R = 16,08 > 2 \end{aligned} \quad (10)$$

Продолжительность обжига в зависимости от температуры воздуха и его расхода изменяется противоположно тому, что наблюдали для τ_{max} , так как здесь учитывается время на охлаждение слоя после достижения τ_{max} ; последняя под влиянием $t_{\text{нач.}}$ увеличивается, приводя к удлинению процесса.

Полученные многофакторные зависимости использовали для расчета энергии активации процесса. Комбинируя частные зависимости от воздействия заданной температуры воздуха на t_{max} и τ_{max} , определили скорость нагрева v с учетом начальной температуры ячейки ($t_0 = 60$ °C):

$$v = \frac{t_{\text{max}} - t_0}{\tau_{\text{max}}} = \frac{1,27t_{\text{нач.}} - 36,17}{36,87 - 0,056t_{\text{нач.}}}, \text{ } ^\circ\text{C} / \text{мин.} \quad (11)$$

Величина расчетной кажущейся энергии активации определена равной 27,72 кДж/моль, что сопоставимо с определенной ранее величиной E_a при графической обработке участков разогрева проб до максимальной температуры (28,32 кДж/моль). Это свидетельствует о корректности обоих методов обработки экспериментальных данных и достоверности найденных величин энергии активации.

Термохимический и теплотехнический анализ сульфатизирующего обжига медных сульфидных концентратов выполнен для массы 1 кг (в %, 4,73 Cu, 4,3 Fe и 2,99 S). Медь связана с серой, в основном, в виде халькозина Cu_2S и халькопирита $CuFeS_2$.

Суммарное выделение тепла по реакциям сульфатизации сульфидов меди и железа, используя справочные данные по энтальпии [А.И. Волков, И.М. Жарский] и в пересчете на содержание меди и железа в концентрате, составило - 1239 кДж/кг концентрата.

Для оценки расхода тепла при нагреве материалов в диапазоне температур обжига теплоемкость пустой породы принята по теплоемкости кварца SiO_2 (табл.7)

Таблица 7 – Зависимость избытка тепла (-) на процесс сульфатизирующего обжига концентрата от максимальной температуры в слое

$t_{\text{конц.}}, ^\circ\text{C}$	350	400	450	500	550	600	650
$Q_{\text{конц.}}, \text{кДж/кг}$	-813	-776	-738	-701	-664	-627	-590
$Q_{\text{конц.}}, \text{кВт-ч/кг}$	-0,226	-0,215	-0,205	-0,195	-0,185	-0,74	-0,164

Полученные результаты свидетельствуют о достаточности тепла химических реакций для нагрева влажного концентрата до требуемых температур в рабочем

диапазоне сульфатизирующего обжига; заметно понижение избытка тепла при высоких температурах.

Это позволяет рассчитать необходимую температуру подогрева и избытка расхода воздуха, необходимого для осуществления реакций сульфатизации.

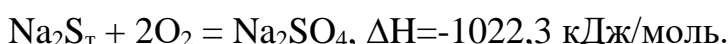
Для завершенности теплообмена между воздухом и обрабатываемым концентратом необходимо, чтобы температуры концентрата и воздуха были бы примерно равны. Эти области в таблице 8 выделены, и они свидетельствуют о том, что необходимый избыток воздуха для соблюдения завершенности теплообмена должен уменьшаться в диапазоне рабочих температур от 350 до 650 °С с 5-6 до 2-3, составляя для средней температуры концентрата - 500° 3-4 против теоретически необходимого для отвода избыточного тепла.

Таблица 8 – Зависимость необходимой температуры нагрева воздуха ($t_{\text{возд}}$) от температуры концентрата в зоне реакций ($t_{\text{конц}}$) и от заданного избытка воздуха (k); выделены сопоставимые значения $t_{\text{возд}}$ и $t_{\text{конц}}$

k	$t_{\text{возд}}, ^\circ\text{C}$, при $t_{\text{конц}}, ^\circ\text{C}$						
	350	400	450	500	550	600	650
1,00	1808	1727	1645	1563	1482	1400	1318
2,00	914	873	833	792	751	710	669
3,00	616	589	562	534	507	480	453
4,00	467	447	426	406	385	365	345
5,00	378	361	345	329	312	296	280
6,00	318	304	291	277	264	250	236
7,00	276	264	252	241	229	217	206
8,00	244	233	223	213	203	193	182
9,00	219	210	201	192	182	173	164
10,00	199	191	183	174	166	158	150

Термохимическое и теплотехническое обоснование хлорирующего обжига черновых медных концентратов с добавкой хлорида натрия (галита).

Реакции хлорирования сульфида меди и сульфида железа являются эндотермическими:



За счет окисления кислородом воздуха образующегося сульфида натрия до сульфата суммарные реакции хлорирования сульфидов меди и железа становятся экзотермическими. Результаты расчета с учетом затрат на нагрев материалов приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Зависимость расхода тепла на окислительное спекание концентрата с хлоридом натрия от температуры обжига

$t, ^\circ\text{C}$	300	350	400	450	500	550	600	650	700
$Q, \text{кДж/кг}$ конц	-419,6	-371,7	-323,8	-275,9	-228,0	-180,0	-132,2	-84,3	-36,4
$Q, \text{кВт}\cdot\text{ч/кг}$ конц	-0,117	-0,103	-0,090	-0,077	-0,063	-0,050	-0,037	-0,023	-0,010

Таким образом, при полном хлорировании сульфидов меди и железа и полном окислении образующегося сульфида натрия до сульфата процесс может идти автогенно. Но как первая, так и особенно, вторая реакции не проходят на 100 %, и окисление сульфида натрия может проходить только с поверхности гранул. В этом случае расчетная формула должна учитывать степень окисления сульфида натрия в виде коэффициента α (в долях единицы).

Таблица 10 – Зависимость расхода тепла, Q , на окислительно-хлорирующий обжиг концентрата с хлоридом натрия от температуры и степени окисления сульфида натрия, α ,

α , д.е.	$Q, \text{кДж/кг}$ при $t, ^\circ\text{C}$								
	300	350	400	450	500	550	600	650	700
0	475,7	523,6	571,5	619,4	667,3	715,2	763,1	811,0	858,9
0,1	386,2	434,1	482,0	529,9	577,8	625,7	673,6	721,5	769,4
0,2	296,7	344,6	392,5	440,4	488,3	536,2	584,1	632,0	679,9
0,3	207,1	255,0	302,9	350,8	398,7	446,6	494,5	542,4	590,3
0,4	117,6	165,5	213,4	261,3	309,2	357,1	405,0	452,9	500,8
0,5	28,1	76,0	123,9	171,8	219,7	267,6	315,5	363,4	411,3
0,6	-61,5	-13,6	34,3	82,2	130,1	178,0	225,9	273,8	321,7
0,7	-151,0	-103,1	-55,2	-7,3	40,6	88,5	136,4	184,3	232,2
0,8	-240,5	-192,6	-144,7	-96,8	-48,9	-1,0	46,9	94,8	142,7
0,9	-330,1	-282,2	-234,3	-186,4	-138,5	-90,6	-42,7	5,2	53,1
1,0	-419,6	-317,7	-323,8	-275,9	-228,0	-180,0	-132,2	-84,3	-36,4

Полученные термодимические и теплотехнические данные вариантов обжига черновых концентратов имеют непосредственное технологическое и экономическое значение, поскольку могут служить основанием для выбора типа энергосберегающего обжигового аппарата. Экономия расхода тепла в процессе обжига послужит компенсацией неизбежных затрат при дальнейшей гидрометаллургической переработке огарка на повышенный расход реагентов с вынужденным сохранением стандартных соотношений Ж:Т=4:1, особенно для концентрата с большим содержанием пустой породы.

Для термогравиметрического анализа проб медного концентрата использовали окатыши диаметром $-2+3$ мм с влажностью 8%, содержащие, %: 4,73 – Cu; 2,99 – S, 5,46 – Fe, 87,0 г/т – Ag, 60,68 – SiO₂, 8,64 – Al₂O₃, 2,98 – CaO, 1,16 – K₂O.

Навеску массой 1437 мг помещали в кварцевую ячейку с отверстиями для свободного поступления воздуха, скорость нагрева изменяли от 5 до 20

град/мин. Дериватограммы имели два ярко выраженных термических эффекта (рис. 4).

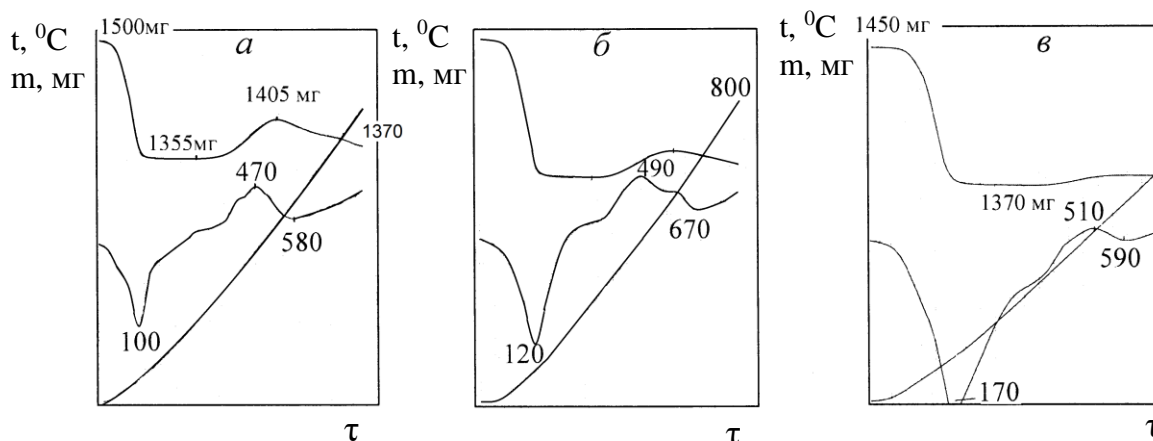


Рис. 4 – Дериватограммы гранул (+2-3 мм) концентрата, скорость нагрева, град/мин: 5 (а), 10 (б) и 20 (в)

Первый эндотермический эффект соответствует удалению физической влаги, что сопровождается уменьшением массы навески. При дальнейшем нагреве наблюдали второй пик, обусловленный окислением сульфидов концентрата. При скорости нагрева 5 град/мин температура пика экзотермического эффекта составили 470 °С, при 10 град/мин – 490 °С, при 20 град/мин – 510 °С.

Эффективную энергию активации оценивали по приближенной формуле

$$\frac{1}{T_m} = A - \frac{R}{E} \ln v,$$

где T_m – температура пика, К; v – скорость нагрева, град/с; E – эффективная энергия активации, Дж/моль; R – газовая постоянная, Дж/(моль К), A – постоянная величина.

Полученная величина кажущейся энергии активации в зоне экзоэффекта $E = 166,28$ кДж/моль характерна для процесса, протекающего в кинетической области, и отражает затраты энергии на разрыв химических связей в Cu_2S .

Величина энергии активации испарения влаги $E = 27,7$ кДж/моль характеризует внутридиффузионную область лимитирования процесса, что соответствует сопротивлению процесса удаления влаги из гранул и формированию внутренней пористой структуры и предшествует последующей стадии окислительной сульфатизации внутри гранул.

Для термического анализа окислительно-сульфатизирующего обжига медно-молибденовых концентратов термограмму образования молибдатов кальция, железа и меди снимали на дериватографе в диапазоне температур 25-1000 °С со скоростью нагрева 20 град/мин в атмосферных условиях. Кривые ДТА и ДТГ смеси оксида кальция и молибдена представлены на рисунке 5.

Согласно рисунку 5 а, взаимодействие достигает пика при 520 °С и заканчивается в интервале 620 - 730 °С. Вероятно, идет взаимодействие триоксида молибдена с CaO , поскольку реактив мог частично карбонизоваться. Об этом свидетельствует небольшая потеря массы реакционной смеси.

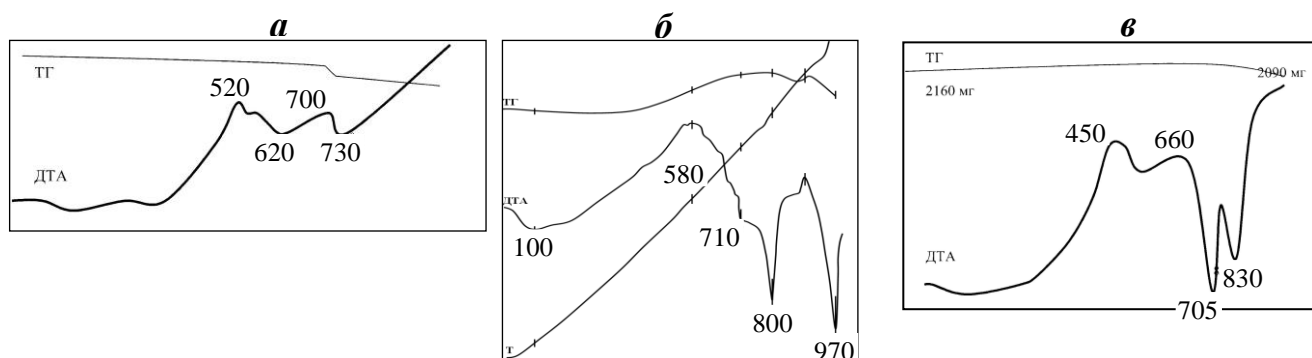


Рис. 5 – Кривые нагрева смесей: а – $\text{CaO} + \text{MoO}_3$; б – $\text{FeO} + \text{MoO}_3$; в – $\text{CuO} + \text{MoO}_3$ в атмосфере воздуха

Оксид меди реагирует с MoO_3 в интервале температур 300-700 °С с образованием CuMoO_4 (рис. 5 в). Пик экзоэффекта взаимодействия этой смеси соответствует 450 °С, а плавление сопровождается эндоэффектом в интервале 660 - 705 – 750 °С. Выше температуры 750 °С отмечен эндоэффект разложения молибдата меди, соответствующей потерей массы на кривой ТГ.

Эндоэффекты при 680, 760 и 860 °С соответствует плавлению молибдата железа(III), поскольку на кривой ТГ до 880 °С отображается рост реакционной массы, что связано с окислением Fe(II) до Fe(III) .

Для изучения термических процессов хлорирующего обжига медного концентрата, проведен дифференциальный термический анализ смеси концентрата с 10% галита. Смесь окатывали на чашевом грануляторе с подачей насыщенного водного раствора NaCl разбрызгиванием, пробу затем измельчали. Съемку проводили при скоростях нагрева 5 и 10 град/мин (рис. 6).

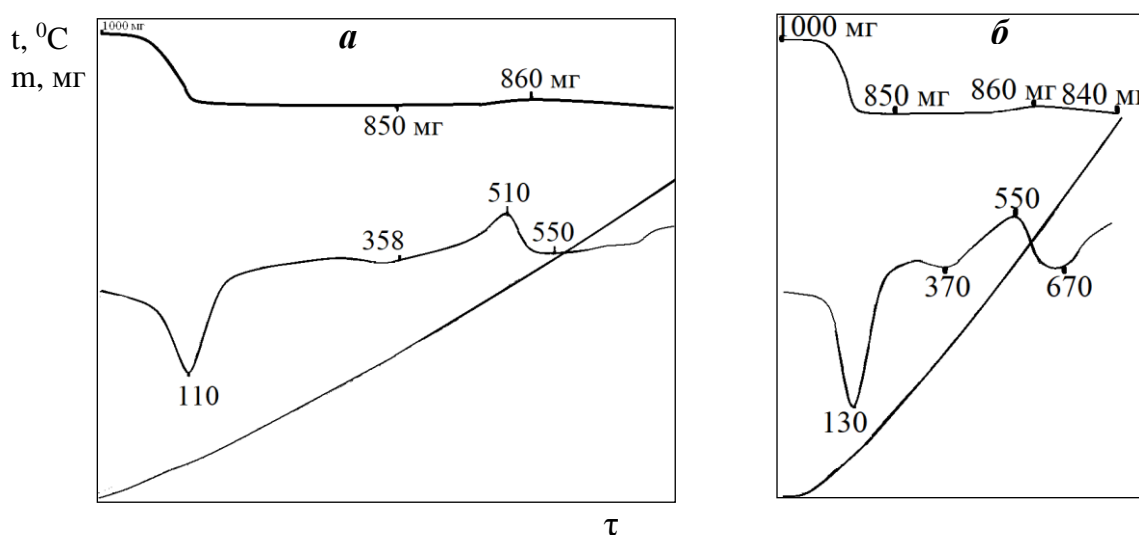
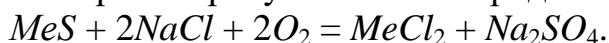


Рис. 6 – Дериватограммы при скорости нагрева 5 град/мин (а) и 10 град/мин (б)

На обеих дериватограммах четко выделен эндотермический эффект обезвоживания, сопровождаемый потерей массы до 850 мг. Температура пика при скорости нагрева 5 град/мин составляет 110 °С, при 10 град/мин – 130 °С.

Четко выделен экзотермический эффект окислительного хлорирования с пиком при температуре 510 °С для скорости нагрева 5 град/мин и при 550 °С - для скорости 10 град/мин. Начало пика относится к температуре 350 – 358 °С, что соответствует началу воспламенения дисперсных сульфидов. Эффект сопровождается незначительным (1%) увеличением массы навески от массы шихты. Вероятно, это связано с образованием сульфатов при окислительном хлорировании сульфидов. Завершение эффекта относится к температуре 590 – 670 °С.

Соответствующее значение энергии активации определено равным 92,93 кДж/моль. Эта величина характерна для протекания процесса во внутридиффузионной области и отражает взаимодействие твердых сульфидов с хлоридом натрия в присутствии кислорода:



Образование сульфата натрия подтвержден также с помощью дифрактометра «D2 Phaser» фирмы «Bruker».

Таким образом, помимо установления оптимальной области протекания процесса хлорирующего обжига в интервале 350 – 670 °С определена величина экспериментальной энергии активации и «размытая» форма экзотермического пика, что характерно для протекания процесса в диффузионной области. Это подтверждается и при скорости нагревания 5 град/мин (40 мин), и при скорости 10 град/мин (30 мин). По данным лабораторных исследований, в изотермических условиях, оптимальная продолжительность процесса составляет 60 мин. Следовательно, в неизотермических условиях процесс протекает более ускоренно. Именно такие условия и реализуются при обжиге в шахтной печи непрерывного действия.

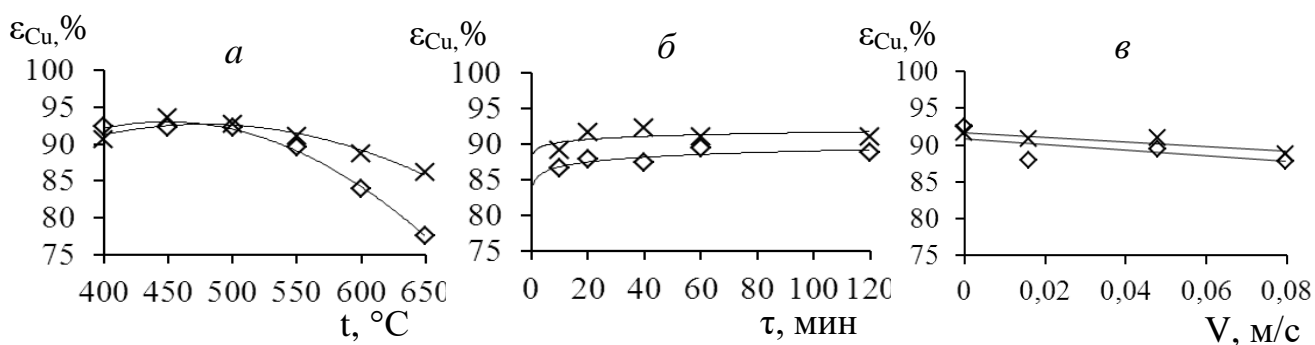
На дериватограмме в присутствии хлорида натрия при скорости нагрева 10 град/мин вплоть до температуры плавления 800 °С наблюдали только удаление адсорбированной влаги при 150 °С, и при этом во всем диапазоне взаимодействия с концентратом, 350-670 °С, хлорид натрия не плавится и не разлагается.

Расхождение данных термохимических экспериментов с ДТА по величинам энергии активации (92,93 кДж/моль) вызвано тем, что съемку кривых ДТА проводили на измельченной шихте в плотном слое, что затрудняло поступление кислорода воздуха к навеске, тем более без фильтрации воздуха через слой навески. В реальных условиях обжиг будет проводиться на гранулированном материале при активной фильтрации нагретого воздуха через слой шихты, поэтому полученные ранее на гранулах значения энергии активации процесса 25-30 кДж/моль следует считать более адекватными этим условиям.

В пятой главе изложены результаты исследований процессов обжига черновых медных и медно-молибденовых концентратов полученных из забалансовой руды.

Проведены исследования по *сульфатизирующему обжигу* окатышей, полученных из чернового медного сульфидного концентрата с использованием технической воды; химический состав гранул в %: 3,91- Cu; 3,05 – S; 4,67– Fe; 83,2 г/т – Ag; 41,05 - SiO₂; 2,28 – Al₂O₃; 3,55 – CaO; 1,48 – K₂O.

Исследовали влияние температуры обжига (t , от 400 до 650 °С), продолжительности (τ , от 20 до 120 мин), скорости подачи воздуха в зону реагирования (V , от 0 до 0,0796 м/с). Точечные графики с алгебраической аппроксимацией частных зависимостей извлечения меди при выщелачивании огарка представлены на рисунке 7. Выщелачивание огарка проводили при Ж:Т=4:1, температуре 80 °С и продолжительности 120 минут в термостатированном реакторе в растворе, содержащем 100 г/дм³ H₂SO₄.



\diamond – для содержания Cu = 4,73%; \times – для Cu = 3,91%;

Рис. 7 - Зависимость извлечения меди в раствор из огарка от заданных факторов обжига

Образование максимума в зависимости извлечения меди от температуры (рис.7) объясняется замедлением скорости сульфатообразования при $t > 450$ °С ввиду появления легкоплавких эвтектик, затрудняющих подвод кислорода к сульфидам, и образованием ферритов меди.

Предельное извлечение меди достигали уже через 20 минут. Убывающая зависимость извлечения меди от расхода воздуха (м³/с) объясняется большим его избытком против стехиометрически необходимого (0,008 м/с), вследствие чего гранулы быстрее охлаждаются подаваемым потоком воздуха.

Получены частные уравнения, которые пригодны для математического описания процесса обжига. По центральному для всех функций условию ($t = 550$ °С, $\tau = 60$ мин, $d = 3$ мм, $V=0,048$ м/с, $\epsilon_{Cu, \text{ц}} = 91,0\%$), обобщенное уравнение для извлечения меди в раствор имеет вид:

$$\epsilon_{Cu, \text{п}} = 1,21 \cdot 10^{-4} (93 - 2,56 \cdot 10^{-4} (t - 475)^2) (89,12 \tau^{0,0058}) (91,74 - 32,035V),$$

$$R=0,8453, t_R=10,68 > 2 \quad (12)$$

По аналогичной методике изучено поведение концентрата с бóльшим содержанием меди в %: Cu – 4,73, S – 2,99, Fe – 5,46, Ag – 87,0 г/т, SiO₂ – 60,68, Al₂O₃ – 8,64, CaO – 2,98. Точечные графики и аппроксимация частных зависимостей извлечения меди в раствор из огарка представлены на рис. 7 б.

Обобщенное уравнение для расчета извлечения меди в раствор имеет вид:

$$\varepsilon_{Cu,p} = 1,30 \cdot 10^{-4} (16,20 - 4 \cdot 10^{-4} t^2 + 0,34t) (84,66\tau^{0,0109}) (90,85 - 39,08V),$$

$$R=0,786, t_R=7,427 > 2 \quad (13)$$

Зависимости (12) и (13) извлечения меди в раствор объединили по центральному значению для использованных медных концентратов. Частная зависимость от содержания меди может быть в линейном приближении найдена для первого черного концентрата ($\varepsilon_{Cu, \text{п}} = 91,0\%$) и для второго ($\varepsilon_{Cu, \text{п}} = 87,0\%$) представлено в обобщенном уравнении (14):

$$\varepsilon_{Cu,1} = 91,00 + \frac{87,0 - 91,0}{4,73 - 3,91} (Cu - 3,91) = 109,79 - 4,80Cu, \quad (14)$$

где Cu – переменное значение содержания меди в концентрате. Убывающий характер этой зависимости связан с тем, что во втором концентрате, более богатом по меди, гораздо больше алюмосиликатов (69,33%), чем в первом (43,33%), и поэтому медные минералы прочнее связаны с глинистой частью концентрата, препятствующей сульфатизации меди.

Объединяя формулы (12) и (13) при расходе воздуха 0,048 м/с для извлечения меди в раствор получена следующая зависимость

$$\varepsilon_{\Sigma,1} = 1,18 \cdot 10^{-4} \tau^{0,0058} (93 - 2,56 \cdot 10^{-4} (t - 475)^2) (91,71 - 0,026V) (109,79 - 4,80Cu),$$

$$R=0,8466, t_R=10,78 > 2. \quad (15)$$

Аналогичную суммарную зависимость можно построить с помощью уравнения (13), путем ввода в него частной функции, (14), но с отнесением к второму центральному значению 87,06%. После упрощения получим

$$\varepsilon_{\Sigma,2} = 1,28 \cdot 10^{-4} \tau^{0,0109} (16,20 + 0,34t - 0,0004t^2) (90,84 - 0,031V) (109,78 - 4,80Cu),$$

$$R = 0,891, t_R = 15,58 > 2. \quad (16)$$

С учетом уравнения (15) извлечение меди в раствор после приведения к экспоненте приобретает вид:

$$\varepsilon_{\Sigma,2, \text{exp}} = 100 \exp(-9,71 \cdot 10^8 \cdot \varepsilon_{\Sigma,2}^{-5,104}). R=0,9041, t_R= 12,46 > 2. \quad (17)$$

Таким образом, в результате исследования влияния различных факторов на процесс обжига флотоконцентрата, гранулированного на технической воде, извлечение меди в условиях сульфатирующего обжига можно достичь выше 95% при $t - 450-500$ °С, $\tau - 40-60$ мин., что подтверждается данными фазового анализа огарка (табл. 9). Выход кека при этих условиях составляет 75%.

Таблица 9 – Химический и фазовый состав обожженного концентрата

Химический состав			Фазовый состав соединений меди								Итого	
			оксиды		сульфаты		перв.+вторич сульфиды		ферриты		растворимые	нерастворимые
Cu	Fe	S	абс.	%	абс.	%	абс.	%	абс.	%	%	%
3,77	3,43	6,53	0,98	26,1	2,55	68,00	0,10	2,70	0,12	3,2	94,1	5,9

Показатели *сульфатизирующего обжига гранул концентрата, полученного из забалансовой медно-молибденовой руды* в зависимости от температуры обжига (t , от 400 до 700 °С), продолжительности (τ , от 0 до 120 мин), содержания меди в концентрате ($\beta_{Cu,к}$, от 1,32 до 4,99%), скорости подачи воздуха, вдуваемого в зону реагирования (V , от 0,016 до 0,0796 м/с) (средний диаметр гранул составил 8 мм), на извлечение меди в раствор (ε ,%), представлены на рисунке 8.

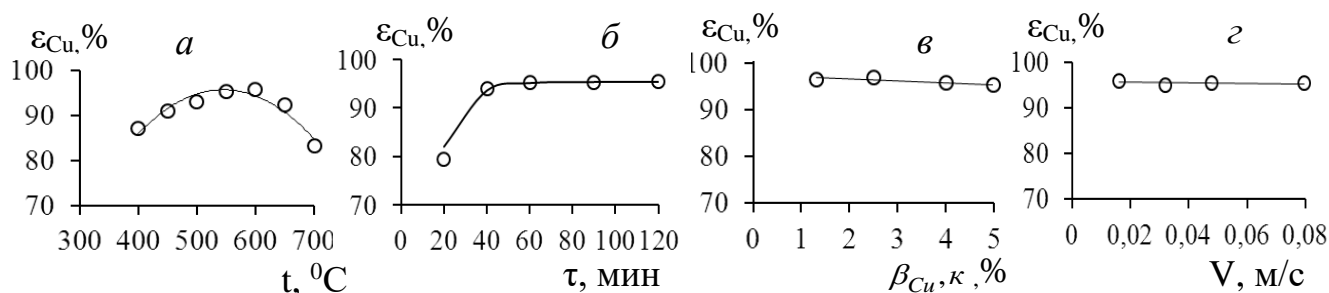


Рис. 8 – Частные зависимости извлечения меди в раствор от заданных факторов

Зависимость извлечения меди в раствор имеет экстремум при температуре 550 °С. Эта температура вполне согласуется с литературными данными [В.И. Смирнов, А.И. Тихонов]. Согласно этим данным, при сульфатизирующем обжиге происходит окисление сульфида железа кислородом через стадию образования $FeSO_4$ и далее - в сульфат $Fe(III)$. Диссоциация сульфатов начинается при 550 °С и выше 700 °С диссоциация сульфатов идет интенсивно, что приводит к повышению перехода серы в газ и образованию труднорастворимых соединений меди, типа ферритов.

Скорость воздуха в выбранных интервалах ее варьирования не влияет на показатели процесса. Зависимость извлечения меди в раствор с увеличением её содержания в исходной шихте является слабо убывающей. Видимо, это связано с тем, что при обжиге более богатых концентратов диффузионные затруднения при подводе кислорода и отводе диоксида серы увеличиваются в связи с образованием более плотных продуктов реакции.

Увеличение диаметра гранул приводит к ухудшению показателей процесса обжига, связанное с диффузионными затруднениями подвода кислорода и удаления соединений серы из объема более крупных гранул. Это положительный эффект с точки зрения сульфатизирующего обжига, однако чрезмерное увеличение диаметра гранул приводит к замедлению процесса обжига.

Получено уравнение с учетом значимых функций для описания совокупности действующих факторов обобщаются по центральному (ц) для всех функций условию ($t = 550$ °С, $\tau = 60$ мин, $d = 8$ мм, $V = 0,048$ м/с, $\beta_{Cu,к} = 4,99$ %):

$$\varepsilon_{Cu} = 1,1 \cdot 10^{-4} (95,5 - 3,5 \cdot 10^{-4} (t - 550)^2) \cdot 95,4 [1 - \exp(-9,35 \cdot 10^{-2} \cdot \tau^{1,017})] (97,44 - 0,39 \beta_{Cu})$$

$$R = 0,9559, t_R = 41,44 > 2 \quad (18)$$

Таким образом, рекомендуется проводить обжиг гранул флотоконцентрата медно-молибденовой руды в шахтной печи при условиях: $t - 500 - 600$ °С, $\tau - 40 -$

60 мин., $d - 8 - 10$ мм, $V -$ не менее 0,2 м/с. При последующем выщелачивании огарка извлекали до 96% Cu. Выход кека при этих условиях составил 75%.

Неполное растворение меди связано с наличием в огарке спекшихся комочков, на распад которых требуется определенное время, а также присутствие в огарке образовавшихся трудно растворимых форм меди, тем более заключенных в пустую породу.

Опыты по обжигу гранул медно-молибденового концентрата, полученного из забалансовой руды с различным содержанием молибдена, проведены с применением метода математического планирования. Варьируемые параметры: содержание молибдена в гранулах (Mo, %, от 6,2 до 15,6), температура обжига (t , °C, от 400 до 700 °C), продолжительность его проведения (τ , мин, от 15 до 120) и скорость вдуваемого в обжиговой реактор воздуха (V , м/с, от 0,3 до 0,8) (рис.9). Обжиг проводили в шахтной печи по методике, аналогичной описанной ранее (стр. 24).

Использовали промпродукты селективной флотации медно-молибденового концентрата (табл. 11).

Таблица 11 – Содержание основных компонентов в Cu-Mo промпродуктах, %

№	Mo	Fe	Cu
1	6,20	23,81	9,37
2	8,33	20,91	8,39
3	11,37	18,41	7,20
4	14,42	14,58	6,19
5	16,14	12,83	5,24

Опыты по выщелачиванию огарка проводили в реакторе емкостью 0,5 дм³ при следующих условиях: 100 г/дм³ H₂SO₄, температура 85 ± 5 °C, Ж:Т – 4:1.

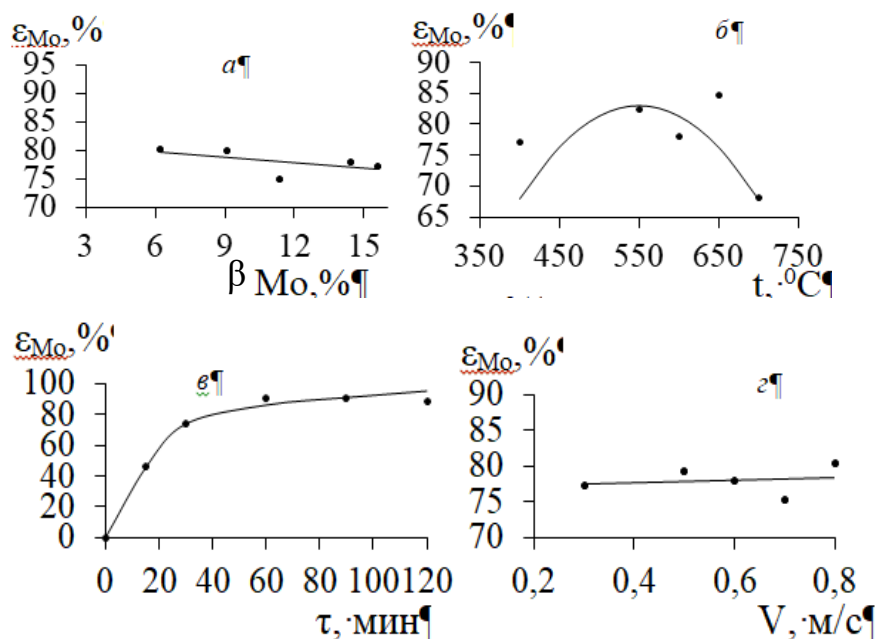


Рис. 9 – Показатели извлечения молибдена в раствор от заданных факторов

Частные функции для описания совокупности воздействия исследованных факторов на величину извлечения молибдена в раствор обобщены в форме уравнения:

$$\varepsilon_{Mo,II} = 1,64 \cdot 10^{-4} (-0,33Mo + 81,76) (83 - 6,7 \cdot 10^{-4} (t - 550)^2) (22,88 \cdot \tau^{0,307}),$$

$$R=0,82 \text{ и } t_R=10,99 > 2 \quad (19)$$

Для ограничения при максимальном значении 100%, это уравнение представили в экспоненциальной форме:

$$\varepsilon_{Mo} = 100 \exp\left(-\frac{997492,5}{\varepsilon_{Mo,II}^{3,63}}\right), \quad R=0,89 \text{ и } t_R=19,77 > 2 \quad (20)$$

Для проверки полученной зависимости провели специальный опыт с гранулами, содержащими 6,2 % Мо ($t = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 120$ мин). Достигнута степень окисления 96,2 %, в то время как расчетное значение по уравнению (20) составляет 96%. На рисунке 10 показаны гранулы после обжига.

Уравнение (20) использовано для кинетического анализа данного процесса до температуры $550 \text{ }^\circ\text{C}$.



Рис. 10 – Гранулы в конечной стадии обжига

Для расчета скорости обжига уравнение (20) приведено к виду:

$$\frac{d\alpha_{Mo}}{d\tau} = \alpha_{Mo} (-AK^{-B}) (-aB) \left(\frac{\ln \frac{\alpha_{Mo}}{100}}{-AK^{-B}} \right)^{1+\frac{1}{aB}}, \quad (21)$$

Полученные расчетные значения скорости для шести температур (400, 430, 460, 490, 520, $550 \text{ }^\circ\text{C}$) в Аррениусовых координатах позволили определить величину энергии активации, равной 19,98 кДж/моль, что характерно для процесса, протекающего в диффузионной области.

С целью вовлечения в сферу переработки серебросодержащих медных сульфидных материалов исследован хлорирующий обжиг гранул черного медного концентрата, полученного из забалансовой руды.

В процессе хлорирующего обжига ожидается хлорирование серебра (Ag_2S до AgCl); образующие хлориды при последующем выщелачивании в избытке хлор-ионов против стехиометрического образует комплексные хлор-анионы,

вследствие чего серебро вместе с медью переходит в раствор выщелачивания и может быть извлечено, например, сорбцией с последующим получением товарного продукта – металлического серебра.

Для обеспечения наиболее полного взаимодействия концентрата с хлорирующим агентом операцию окатывания шихты проводили с использованием раствора $NaCl$.

Использовали черновой концентрат, %: Cu – 4,73; S – 2,99, Fe – 5,46; Ag – 87,0 г/т; Re – 4,9 г/т. Эксперименты по окислительно-хлорирующему обжигу гранул проводили путем последовательного изучения действующих факторов по методике Зейделя-Гаусса-Малышева. Изучали влияние расхода галита (γ_{NaCl} , 3-18% от массы концентрата); продолжительности обжига (τ , 30 - 120 минут); температуры обжига (t , 300 - 700 °C) при постоянной скорости воздуха $V=0,048$ м/с на извлечение меди (ϵ_{Cu} , %) и серебра (ϵ_{Ag} , %) в раствор. Средний размер исходных гранул – 8,5 мм, влажность – 8 %.

Выщелачивание огарка проводили в термостатированном реакторе в 10% растворе серной кислоты с добавлением в раствор галита, при Ж:Т=4:1, температуре 80 °C. Полученные результаты экспериментов приведены на рис.11 и обобщены в форме:

$$\epsilon_{Cu} = 0,79(2,94\gamma_{NaCl} - 0,079\gamma_{NaCl}^2 + 71,03)\tau^{0,0568} [1 - \exp(-1,03 \cdot 10^{-5} \cdot t^{2,117})]$$

$$R = 0,9529, t_R = 34,37 > 2 \quad (22)$$

$$\epsilon_{Ag} = 1,02(85,50\gamma_{NaCl}^{0,044}) [1 - \exp(-2,62 \cdot 10^{-2} \cdot \tau^{1,338})] [1 - \exp(-7,65 \cdot 10^{-6} \cdot t^{2,163})]$$

$$R = 0,9325, t_R = 23,70 > 2 \quad (23)$$

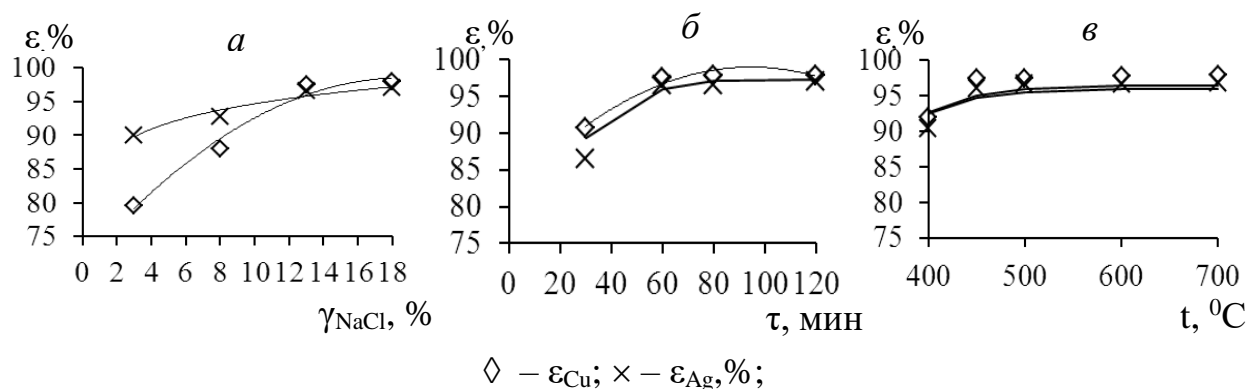


Рис. 11 - Зависимости извлечения меди и серебра в раствор из огарка от исследованных параметров

Результаты опытов показали, что при температуре 450 °C, расходе галита 13%, что обеспечивает извлечение меди и серебра в раствор достигало не менее 98%.

В шестой главе представлены результаты гидрометаллургической переработки огарка, полученного после сульфатизирующего и хлорирующего обжига концентратов.

Опыты по сернокислотному выщелачиванию огарка концентрата, из полученного сырья Жезказганского региона, проводили по методике математиче-

ского планирования эксперимента. Изучали влияние температуры (t , 20–80 °С), концентрации серной кислоты ($C_{H_2SO_4}$, 25-120 г/дм³) продолжительности опыта (τ , 20-180 мин), Ж:Т, 2:1 – 10:1. Результаты экспериментов приведены на рисунке 12.

С ростом температуры с 20 до 80 °С извлечение меди в раствор увеличивается, что обусловлено повышением растворимости компонентов и, как следствие, ослаблением фактора «высаливания». Извлечение меди в раствор возросло с 81,2 до 96,08%.

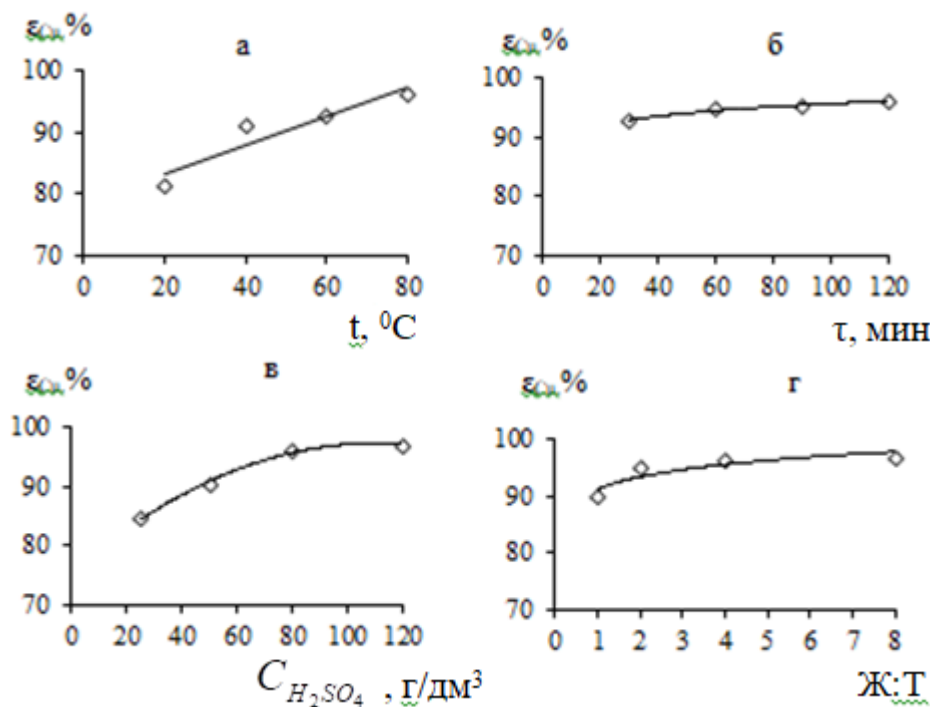


Рис. 12 – Зависимости извлечения меди в раствор при выщелачивании от исследуемых переменных параметров

Полученные уравнения для извлечения меди в раствор с учетом значимых функций для описания совокупности действующих факторов (центральные условия: $t = 80$ °С, $C_{H_2SO_4} = 120$ г/дм³, $\tau = 120$ мин, Ж:Т = 4:1, значение $\epsilon_{Cu,ц} = 96,92\%$) обобщены в форме зависимости:

$$\epsilon_{Cu} = 1,098 \cdot 10^{-6} (0,25t + 78,13)(82,75\tau^{0,033})(0,44C_{H_2SO_4} - 0,0021C_{H_2SO_4}^2 + 74,55)(91,27Ж : T^{0,036})$$

$$R = 0,9883, t_R = 158,70 > 2, \quad (24)$$

С использованием полученной зависимости построена номограмма для расчета извлечения меди в раствор и определены оптимальные области ведения процесса.

Извлечение до 96% меди в раствор достигаются при: $t = 80$ °С, $\tau = 120$ мин., $C_{H_2SO_4} = 100$ г/дм³, Ж:Т 4:1. Выход кека при этих условиях составляет 74,6%.

Кинетические характеристики выщелачивания обожженного черново-го медного концентрата.

Кинетические исследования процесса выщелачивания обожженного чернового медного концентрата (5,24%-Cu, 3,64% - Fe) проводили при следующих условиях: средняя крупность частиц огарка – 0,11 мм, Ж:Т = 5:1, температура 25–80 °С и продолжительность опыта 2,5 –120 мин. Исследования проводили в термостатированном реакторе в растворе с концентрацией 120 г/дм³ H₂SO₄.

Расчет теоретической зависимости $\alpha_{Cu} - \tau$, $\alpha_{Fe} - \tau$ первоначально проводили по уравнению Колмогорова-Ерофеева ($\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}$) при трех температурах (табл. 12), с целью подтверждения достоверности результатов кинетических характеристик процесса выщелачивания другими методами.

Таблица 12 – Результаты аппроксимации частных зависимостей

Уравнения $\alpha - \tau$ при различных температурах		
25 °С	60 °С	80 °С
$\alpha_{Cu} = 1 - e^{-0,2659\tau^{0,4659}}$	$\alpha_{Cu} = 1 - e^{-0,9864\tau^{0,2339}}$	$\alpha_{Cu} = 1 - e^{-1,7884\tau^{0,1133}}$
$\alpha_{Fe} = 1 - e^{-0,04041\tau^{0,5939}}$	$\alpha_{Fe} = 1 - e^{-0,2046\tau^{0,4257}}$	$\alpha_{Fe} = 1 - e^{-0,4589\tau^{0,2611}}$

Из полученных уравнений следует, что показатель степени n близок к 0,5 что характерно для диффузионной области.

Энергию активации рассчитывали по обобщенному выражению для скорости процесса при одинаковой степени реагирования α :

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = nk^{1/n}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-\frac{1}{n}}, \quad (24)$$

Экспериментальная энергия активации составила 54,6 кДж/моль, что характерно для протекания процесса во внутридиффузионной области, по-видимому, в связи с затруднением миграции растворителя в объем частиц.

Для растворения железа найдены константы скорости процесса выщелачивания (0,00490; 0,02513; 0,02852 мин⁻¹ при температурах 25, 60, 80°С, соответственно); кажущаяся энергия активации составила $E = 29,69$ кДж/моль.

Дополнительно использован метод равновесно-кинетического анализа (РКА) (В.П. Малышев, В.Г. Шкодин), учитывающий суммарное влияние скоростей прямой и обратной реакций. Это позволило из обычных температурно-временных зависимостей степени прохождения реакций извлекать не только кинетическую, но и равновесную информацию путем статистической вариации равновесного содержания контролируемого вещества. Внешнедиффузионная модель РКА:

$$Z = \frac{1}{A^2} \left[\frac{1}{6} \ln \frac{(A-1)^2 \cdot (A^2 + AX + X^2)}{(A^2 + A + 1)(A - X)^2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\arctg \frac{2X + A}{A\sqrt{3}} - \arctg \frac{2 + A}{A\sqrt{3}} \right) \right] = n_D \tau,$$

где $A = (1 - aC_P)^{1/3} > 0$, $X = (1 - aC)^{1/3} > 0$; C_P – равновесная концентрация вещества, моль/л; C – текущая экспериментальная концентрация вещества; τ – продолжительность, мин; Z – линеаризуемая функция; n_D – коэффициент диффузии.

Для учета только активной части поверхности частиц, связанной с выщелачиванием контролируемого вещества, необходимо в исходной навеске учесть содержание только этого вещества. При этом коэффициент a выразится как

$$a = MW / (m_0 \beta),$$

где M – молекулярная масса компонента, г; W – объем раствора; m_0 – исходная навеска; β – массовая доля компонента в огарке, (д.е.). Полученные результаты по выщелачиванию меди и железа представлены в таблице 13.

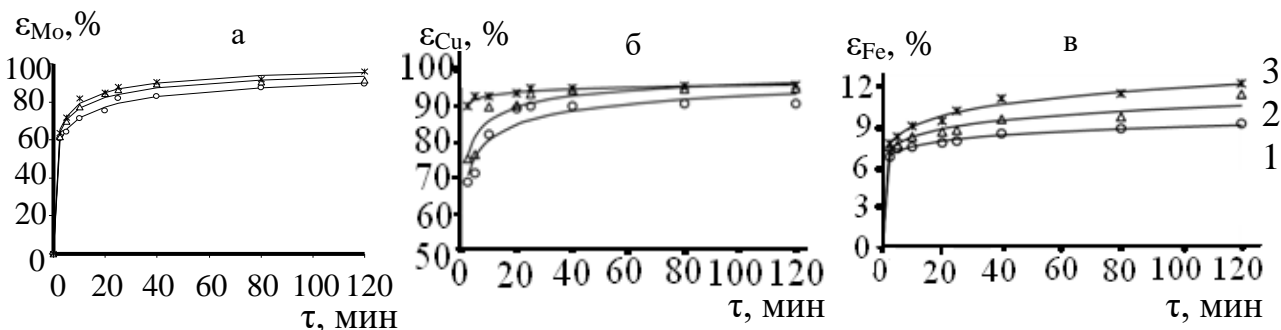
Таблица 13 - Результаты равновесно-кинетического анализа процесса растворения обожженного продукта в сернокислом растворе

КОМПОНЕНТ	Т,К	C_p , моль/дм ³	n_D	k_D , мин ⁻¹ ·м ²	E , кДж/моль	K_p	$\ln K_p$
Cu	298	0,1488	0,0076	0,4636	14,68	0,1419	-1,9519
	333	0,1544	0,0180	1,0986		0,1474	-1,9148
	353	0,1571	0,0179	1,0957		0,1499	-1,8978
Fe	298	0,0557	0,0118	0,7177	3,78	0,002959	-5,8228
	333	0,0920	0,0180	1,0982		0,008086	-4,8177
	353	0,1015	0,0139	0,8489		0,009827	-4,6227

Константа равновесия для извлекаемых металлов (Cu, Fe) с повышением температуры закономерно увеличивается, что свидетельствует о возможности увеличения перехода этих металлов в раствор. Полученные величины энергии активации характерны для внешнедиффузионной области растворения. При этом для расчета всех характеристик первоначально определяли поисковое значение равновесной концентрации, что является принципиальной особенностью и преимуществом метода РКА.

Кинетика сернокислотного выщелачивания молибдена и меди из медно-молибденового огарка.

Исследования проводили на обожженном концентрате (Mo – 6,20%, Cu – 9,37%) при следующих условиях: средняя крупность частиц огарка - 0,1 мм, Ж:Т=10:1, температура 20–80 °С и продолжительность опыта 2,5–120 мин, 15% раствор H₂SO₄ в термостатированном реакторе (рис.13).



Точки – экспериментальные данные; линии – согласно уравнениям табл.14.
(снизу вверх): 1 - 20, 2 - 45, 3 - 80 °С

Рис. 13 – Зависимости извлечения молибдена, меди и железа в раствор от времени при различных температурах

Согласно полученным данным, реакции растворения идут с максимальной скоростью в начальный период (до 25 мин), далее в течение 60–120 мин процесс замедляется, извлечение Cu, Mo достигает 95–97 %, переход железа в раствор не превышал 15%.

Расчет теоретической зависимости извлечения $\alpha_{Mo,Cu,Fe} - \tau$, мин проводили по уравнению Колмогорова-Ерофеева (табл.14).

Таблица 14 – Результаты аппроксимации частных зависимостей

Уравнения $\alpha - \tau$ при различных температурах		
20 °С	45 °С	80 °С
$\alpha_{Mo} = 1 - e^{-0,7264\tau^{0,2391}}$	$\alpha_{Mo} = 1 - e^{-0,8135\tau^{0,2525}}$	$\alpha_{Mo} = 1 - e^{-0,8221\tau^{0,2796}}$
$\alpha_{Cu} = 1 - e^{-1,0152\tau^{0,2073}}$	$\alpha_{Cu} = 1 - e^{-1,1895\tau^{0,2174}}$	$\alpha_{Cu} = 1 - e^{-2,2089\tau^{0,0795}}$
$\alpha_{Fe} = 1 - e^{-0,0655\tau^{0,0813}}$	$\alpha_{Fe} = 1 - e^{-0,068\tau^{0,1054}}$	$\alpha_{Fe} = 1 - e^{-0,0712\tau^{0,1283}}$

С учетом величин констант скорости (мин^{-1}) (0,73, 0,81, 0,82) в координатах $\ln k - 1/T$ определено значение E , равное 17,30 кДж/моль, что характерно для диффузионной области процесса выщелачивания молибдена из огарка. Для процесса растворения меди значение $E = 13,11$ кДж/моль, для растворения железа $E = 0,94$ кДж/моль, что также характерно для протекания процесса в диффузионной области.

Дополнительно результаты растворения молибдена, меди и железа обрабатывали по внешнедиффузионной модели метода РКА (табл.15).

Таблица 15 - Результаты равновесно-кинетического анализа процесса выщелачивания окисленного медно-молибденового продукта в сернокислом растворе

Компонент	T, К	$C_p, \text{моль/дм}^3$	n_D	$k_D \text{ мин}^{-1} \cdot \text{м}^2$	$E, \text{кДж/моль}$	K_p
Mo	293	0,0551	0,0104	0,9082	8,02	0,0416
	318	0,0560	0,0134	1,1758		0,0423
	353	0,0590	0,0069	0,6023		0,0445
Cu	293	0,1331	0,0065	0,5664	1,76	0,0056
	318	0,1355	0,0068	0,5997		0,0058
Fe	293	0,0359	0,0105	0,9209	18,75	$4,091 \cdot 10^{-5}$
	318	0,0443	0,0033	0,2900		$6,238 \cdot 10^{-5}$
	353	0,0444	0,0067	0,5866		$6,252 \cdot 10^{-5}$

Полученные величины энергии активации для всех элементов (менее 19 кДж/моль) характерны для диффузионной области выщелачивания, что подтверждают результаты расчетов этих величин и по уравнению Колмогорова-Ерофеева.

Показатели выщелачивания меди и серебра из огарка после хлорирующего обжига в водном растворе хлоридов натрия и серной кислоты.

Опыты проведены по методике математического планирования эксперимента. Исследовали влияние температуры (t , 20–80 °С), продолжительности опыта (τ , 20-180 мин.) при Ж:Т=4:1. Использовали огарок, содержащий, %:

4,45- Cu, 98 г/т - Ag, 2,03 - Fe, 0,53 - Zn, 2,17 - Al₂O₃, 41,52- SiO₂, 0,41 - Pb, 0,83 - Mg. Подбор аппроксимирующей функции проведен с учетом физического смысла изучаемых зависимостей (рис. 14).

В качестве центрального значения для расчета извлечения меди и серебра найдены $\varepsilon_{Cu,ц} = 96,42\%$, $\varepsilon_{Ag,ц} = 97,89\%$ при условиях: $\gamma_{NaCl} - 15\%$; $C_{H_2SO_4} - 100$ г/дм³, $t - 80$ °С, $\tau - 120$ мин, Ж:Т = 4:1. Обобщенные уравнения имеют вид:

$$\varepsilon_{Cu} = 1,13 \cdot 10^{-6} (0,021\gamma_{NaCl} + 95,79)(70,32\tau^{0,065}) \times \\ \times (0,22C_{H_2SO_4} - 0,0008C_{H_2SO_4}^2 + 81,57)(0,14t + 85,40), \quad R = 0,9379, \quad t_R = 32,12 > 2, \quad (25)$$

$$\varepsilon_{Ag} = 1,08 \cdot 10^{-6} (1,51\gamma_{NaCl} - 0,034\gamma_{NaCl}^2 + 81,68) \times \\ \times (0,0042C_{H_2SO_4} + 97,18)(74,77\tau^{0,055})(0,099t + 90,44), \quad R = 0,9389, \quad t_R = 32,68 > 2. \quad (26)$$

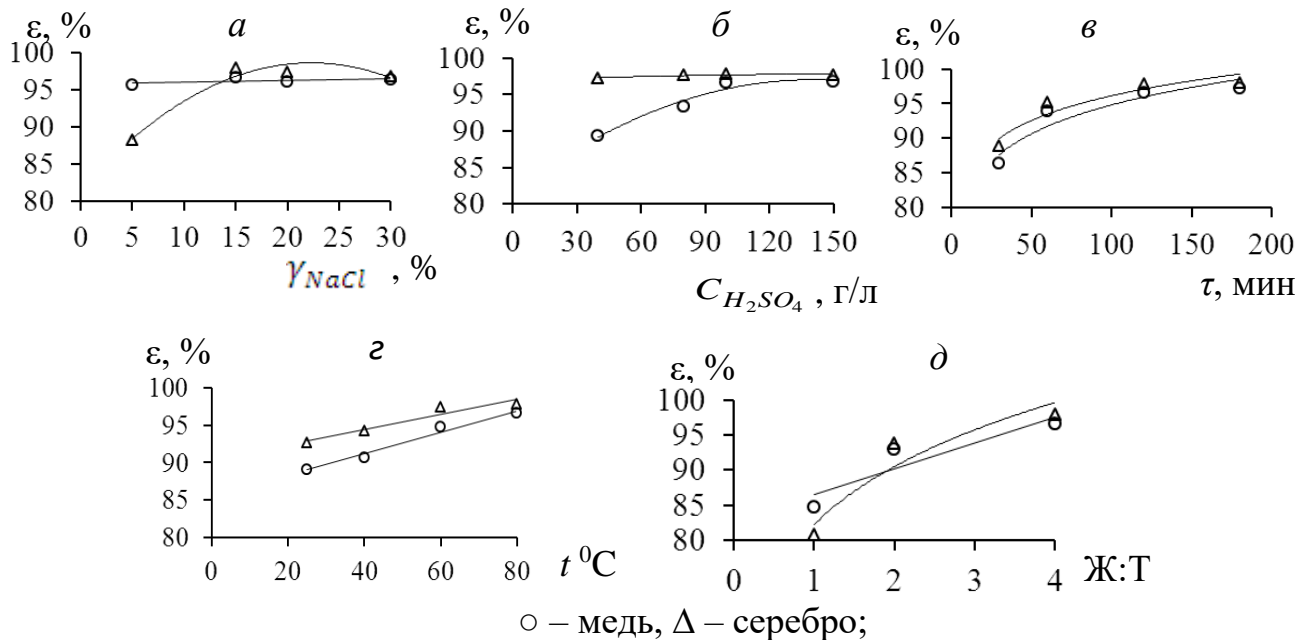


Рис. 14 – Зависимости извлечения меди и серебра в раствор при выщелачивании раствором хлоридов и серной кислоты от исследуемых факторов

На основе обобщенных уравнений (25), (26) рассчитана многофакторная матрица для извлечения меди и серебра в раствор серной кислоты и хлорида натрия (табл.16).

Выщелачивание огарка от хлорирующего обжига черногового медного концентрата с целью селективного разделения меди и серебра проводили двумя методами:

- 1) выщелачивание насыщенным раствором хлорида натрия для извлечения серебра, повторное выщелачивание кека раствором серной кислоты - для извлечения меди;
- 2) выщелачивание раствором серной кислоты и хлорида натрия.

При первом варианте солевого выщелачивания (80 °С, 2 часа) в раствор переходит только 97% Ag;

На втором этапе полученный кек выщелачивали 10% -ой серной кислотой (80 °С, 2 часа) извлечение Cu в раствор составило 97%.

При выщелачивании огарка раствором, содержащим H_2SO_4 , и $NaCl$, установлено, что наиболее эффективно одностадийное выщелачивание.

Таблица 16 – Многофакторная матрица по извлечению меди и серебра ($\frac{\varepsilon_{Cu}}{\varepsilon_{Ag}}$), %, в зависимости от условий выщелачивания. Выделены результаты, где оба показателя выше 95%

$C_{H_2SO_4}$	γ_{NaCl}	τ , мин												
		t , °C	60				120				180			
			25	40	60	80	25	40	60	80	25	40	60	80
40	15	ε_{Cu}	78,9	80,8	83,3	85,9	82,5	84,5	87,2	89,8	84,7	86,8	89,5	92,2
		ε_{Ag}	88,8	90,2	92,1	94	92,2	93,7	95,7	97,7	94,3	95,8	97,8	99,7
	20	ε_{Cu}	79,0	80,9	83,4	86	82,6	84,6	87,3	89,9	84,8	86,9	89,6	92,3
		ε_{Ag}	90,3	91,7	93,7	95,6	93,8	95,3	97,3	99,3	95,9	97,4	99,5	99,9
	30	ε_{Cu}	79,1	81,0	83,6	86,2	82,8	84,8	87,5	90,1	85,0	87,0	89,8	92,5
		ε_{Ag}	88,6	90,1	92	93,9	92	93,5	95,5	97,5	94,1	95,6	97,6	99,7
80	15	ε_{Cu}	83,3	85,3	88,0	90,7	87,1	89,2	92,1	94,9	89,4	91,6	94,5	97,4
		ε_{Ag}	88,9	90,4	92,3	94,2	92,4	93,9	95,8	97,8	94,4	96,0	98,0	99,0
	20	ε_{Cu}	83,4	85,4	88,1	90,8	87,2	89,3	92,2	95,0	89,5	91,7	94,6	97,5
		ε_{Ag}	90,4	91,9	93,8	95,8	93,9	95,4	97,5	99,5	96	97,6	99,7	99,9
	30	ε_{Cu}	83,6	85,6	88,3	91,0	87,4	89,5	92,4	95,2	89,7	91,9	94,8	97,7
		ε_{Ag}	88,8	90,2	92,1	94,0	92,2	93,7	95,7	97,7	94,3	95,8	97,8	99,8
100	15	ε_{Cu}	84,6	86,7	89,4	92,2	88,5	90,7	93,6	96,4	90,9	93,1	96,0	99,0
		ε_{Ag}	89,0	90,5	92,4	94,3	92,5	93,9	95,9	97,9	94,5	96	98,1	99,8
	20	ε_{Cu}	84,7	86,8	89,5	92,3	88,6	90,8	93,7	96,5	91,0	93,2	96,2	99,1
		ε_{Ag}	90,5	92,0	93,9	95,9	94	95,5	97,6	99,6	96,1	97,7	99,7	99,9
	30	ε_{Cu}	84,9	87,0	89,7	92,5	88,8	91	93,9	96,7	91,2	93,4	96,4	99,3
		ε_{Ag}	88,9	90,3	92,2	94,1	92,3	93,8	95,8	97,7	94,4	95,9	97,9	99,9
150	15	ε_{Cu}	85,6	87,6	90,4	93,2	89,5	91,7	94,6	97,5	91,9	94,1	97,1	99,9
		ε_{Ag}	89,2	90,6	92,6	94,5	92,7	94,1	96,1	98,1	94,7	96,3	98,3	99,9
	20	ε_{Cu}	85,7	87,7	90,5	93,3	89,6	91,8	94,7	97,6	92	94,2	97,2	99,9
		ε_{Ag}	90,7	92,2	94,1	96,1	94,2	95,7	97,8	99,8	96,3	97,9	99,9	99,9
	30	ε_{Cu}	85,8	87,9	90,7	93,5	89,8	92,0	94,9	97,8	92,2	94,4	97,4	99,9
		ε_{Ag}	89,1	90,5	92,4	94,3	92,5	94,0	96,0	98,0	94,6	96,1	98,1	99,9

На основе многофакторной матрицы установлено, что при наилучших условиях (γ_{NaCl} – 20%; $C_{H_2SO_4}$ - 100 г/дм³, t – 80 °С, τ – 120 мин, Ж:Т = 4:1) в раствор извлекается в среднем 97 % Cu, 98 % Ag

Раствор выщелачивания направляли на сорбцию меди и серебра с использованием Lewatit MonoPlus TP 220.

В процессе десорбции меди с ионита раствором аммиака происходит образование аммиакатов меди. Полнота десорбции составила 99,0-99,5 %. При термическом разложении аммиачного раствора с получением гидроксида меди, степень отгонки аммиака и извлечения меди превышает 98%, а степень абсорбции 80% при температуре 95 °С, продолжительностью 300 мин. Медь и серебро, содержащиеся в элюате, выпадают в осадок в виде гидроксида меди и оксида серебра. Состав осадка гидроксида меди представлен в таблице 17.

Таблица 17 – Рентгеноспектральный анализ осадка, % (*- г/т)

Cu	Ni	Pb	As	Sb	Fe	Ag*	Al	Ca	Mo*	Zn
64,5	<0,03	<0,05	<0,05	<0,05	0,2	885*	0,03	<0,05	425*	<0,05

Полученный осадок использовали для доукрепления медного электролита (табл.18).

Таблица 18 -Химический состав медного электролита, г/дм³

Cu	Ni	H ₂ SO ₄	SO ₄	Cl	Pb	As
49,24	<0,01	157,24	227,9	<0,13	<0,05	<0,05
Sb	Fe	Mg	Al	Bi	Ca	Zn
<0,05	0,21	<0,01	<0,05	<0,05	0,05	<0,01

Испытания по электролизу меди проводили в ванне емкостью 2,0 дм³. Загружали два свинцовых анода с добавкой 1 % серебра и титановый катод. Общая площадь катода - 0,027 м². Плотность тока 300 А/м², температура раствора 45-50 °С, продолжительность электролиза 7 суток. Достигнут выход меди по току 95%. Состав полученной катодной меди соответствовал марке М00к.

Введение хлор-иона в электролит позволяет вывести серебро из раствора и осадить его на дно электролизной ванны в виде шлама. Шлам, по мере накопления, удаляется со дна ванны, промывается, сушится и направляется на переработку до получения слитков серебра.

Схема цепи аппаратов опытно-промышленных испытаний обжига медных концентратов представлена на рисунке 15. В ходе опытно-промышленных испытаний переработано 12 700 кг забалансовой руды с получением черного медного концентрата 984 800 кг.

В седьмой главе полученные в лабораторных и опытно-промышленных условиях показатели переработки медного и медно-молибденового сырья были использованы для оценки технико-экономической эффективности технологии.

Экономическая оценка выполнена в ТОО «КазГидроМедь», в соответствие с которой при годовой производительности 12 млн.тонн, капитальные затраты в пусковой период составят – 108 212 тыс. долл, в период эксплуатации – 335 919 тыс. долл., полная себестоимость 1 т катодной меди – 4 228 долл., чистая приведенная стоимость - 511,2 тыс.долл., срок окупаемости затрат - 3,3 года.

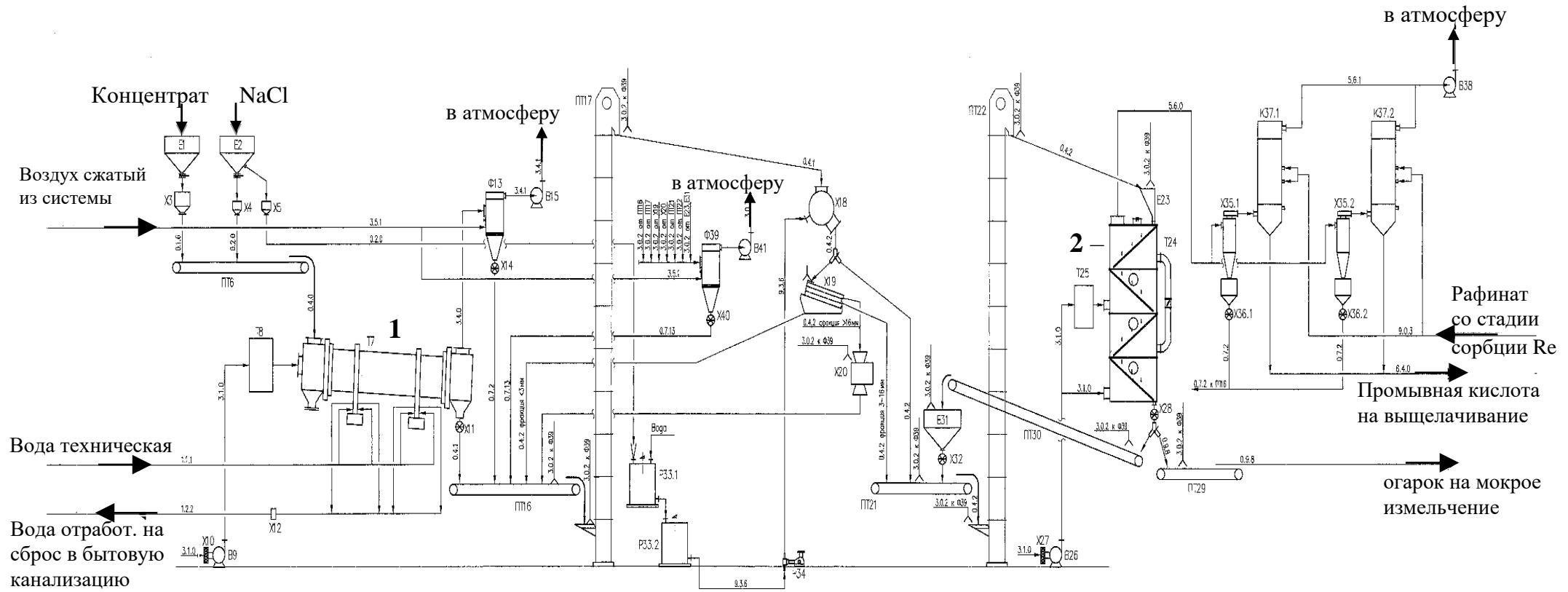


Рис. 15 – Проектная проработка схемы цепи аппаратов для процессов грануляции и обжига концентрата

Основные узлы:

1 – трубчатый гранулятор;

2 – шахтная печь с наклонными решетками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

Экспериментальными и расчётными теоретическими исследованиями процессов гранулирования, сушки, обжига и выщелачивания низкосортных концентратов из бедного медного и медно-молибденового сырья установлено, что реализация этих процессов по схеме окислительно-сульфатизирующего или окислительно-хлорирующего обжига с последующим сернокисло-солевым выщелачиванием эффективна в качестве основных операций в технологической схеме их комплексной переработки с получением товарных продуктов. Усовершенствованы методики исследования прочности гранул с использованием энерго-стохастической теории их сохранности и разрушаемости; определены кинетические характеристики обжиговых процессов в неизотермических условиях; выявлены оптимальные зоны реализации процессов при термической обработке гранул.

Основные научные и практические результаты работы:

1. Рекомендовано окатывание шихты черного медного сульфидного концентрата проводить с использованием насыщенного раствора галита, что позволило снизить расход реагента, тепла на его нагрев при обжиге, получить более прочные гранулы и тем самым обеспечить проницаемость слоя в обжиговой печи. Теоретически обоснована допустимая высота слоя гранул фракций 4-12 мм в обжиговой печи не более 6 м. Полученные показатели удовлетворяют промышленным условиям технологической транспортировки и хранения окатышей.

2. Определены оптимальные параметры обезвоживания гранул медно-молибденового концентрата (температура – от 50 до 210 °С; продолжительность от 5 до 60 мин; размер гранул 5 - 12 мм; скорость воздуха 0,016 - 0,0796 м/с), которые обеспечивают степень обезвоживания не менее 84 %, достаточную для их попадания в зону обжига без декрептации.

Достигнута сохранность гранул не менее 80% при допустимой высоте слоя высушенных гранул (8 мм) до 10 метров.

3. Впервые проведены многофакторные эксперименты по окислительно-сульфатизирующему и окислительно-хлорирующему обжигу черновых медных и медно-молибденовых концентратов в неизотермических условиях. Получены математические модели этих процессов и многофакторные номограммы в широком диапазоне температуры воздуха и его скорости фильтрации через слой, размера гранул, содержания серы с определением максимальной температуры в слое гранул, времени достижения этой температуры и общей продолжительности обжига. Эти результаты позволяют обеспечить оптимальные неизотермические условия непрерывного обжига в шахтной печи с противотоком газа и слоя гранул.

4. Сравнительным анализом показателей окислительно-сульфатизирующего (400 – 550 °С) и окислительно-хлорирующего обжига серебросодержащего медного концентрата выявлено преимущество последнего, обеспечивающий более широкий диапазон допустимых температур (400-700 °С), высокое извлечение Ag (98%)

По результатам многофакторных изотермических и неизотермических экспериментов, а также с использованием данных ДТА определена энергия активации процесса обжига (27,7 кДж/моль), характерная для протекания процесса во внутридиффузионной области, лимитируемая диффузией газообразных продуктов реакции через слой образующихся сульфатов.

5 Впервые установлено, что при 550-700°C в смеси триоксида молибдена с оксидами кальция, железа и меди образуются соответствующие молибдаты, сопровождаемые экзотермическими эффектами, а их дальнейшее разложение протекает при 800-900 °С, сопровождаемое эндотермическими эффектами.

6 Интервал взаимодействия сульфидов медного концентрата с галитом охватывает диапазон 350-670 °С и лимитируется стадией внутренней диффузии ($E=92,93$ кДж/моль), что предопределяет необходимость достаточно интенсивного подвода воздуха в зону реакций.

7 По результатам термохимического и теплотехнического обоснования окислительно-сульфатизирующего и окислительно-хлорирующего обжига медных концентратов, уже при содержании серы 3% выделяющегося тепла достаточно для проведения обжига при требуемой температуре в слое (650 °С) при условии подаче подогретого до 400 °С воздуха.

8 Установлено, что для достижения не менее 95% водорастворимых форм меди в условиях сульфатизирующего обжига концентрата необходимы температуры 450-500 °С и продолжительность обжига 40-60 мин.

При обжиге малосернистого флотоконцентрата, выделяемого из медно-молибденовой руды, подобные показатели получены при 500 -600 °С.

9 Разработанные многофакторные модели позволяют установить оптимальные интервалы изменений параметров окислительно-хлорирующего обжига концентратов, обеспечивающих извлечение меди и серебра свыше 95% при последующем выщелачивании огарка.

При сернокислотном растворении огарка концентрата, полученного из забалансовой руды Жезказганского месторождения, установлено, что через 120 минут при температурах 20 - 80 °С извлекается 95% Cu и 75% Fe.

10 Использование равновесно-кинетического анализа (РКА) в форме внешнедиффузионной модели для анализа выщелачивания огарка подтвердило корректность предложенного способа по учету активной поверхности растворяющегося компонента по его содержанию (доле) в огарке, что характеризуется высокими значениями коэффициентов корреляции при аппроксимации математической модели к экспериментальным данным для каждой температуры процесса.

Определены величины равновесных концентраций, констант равновесия и скоростей прямой и обратной реакции, энергии активации 14,683 и 10,026 кДж/моль для прямых реакций растворения Cu и Fe, соответственно. Получены кинетические характеристики для процессов протекающих во внешнедиффузионной области.

11 При анализе кинетики растворения окисленного медно-молибденового продукта расчетные величины энергии активации прямых реак-

ций составили 8,02, 1,76, 18,75 кДж/моль для Mo, Cu, Fe, соответственно, что характерны для внешнедиффузионного режима.

12 Разработана и испытана в опытно-промышленных условиях схема переработки черновых медных и медно-молибденовых концентратов из забалансовых руд по схеме «окислительно-сульфатизирующий или окислительно-хлорирующий обжиг – выщелачивание», обеспечивающим растворение до 98% меди, серебра и молибдена и дальнейшее извлечение их в товарные продукты.

13 Суммарный экономический эффект (NPV) от реализации разработанной технологии составляет 511,2 тыс.долл. при сроке окупаемости затрат 3,3 года.

14 Освоение забалансовой части Жезказганского месторождения по предложенной схеме одобрено и принято «Корпорацией Казахмыс» к внедрению.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

Дальнейшие исследования связаны с проведением опытно-промышленных испытаний в условиях ЖМЗ на строящемся участке для полной переработки некондиционного сырья по схеме до конечного продукта, с дальнейшим теоретическим обоснованием процессов грануляции, обжига и выщелачивания на основе:

- энергостохастической теории прочности гранулированных материалов;
- политермических методов изучения обжиговых процессов;
- равновесно-кинетических методов исследования процессов выщелачивания технологических продуктов;
- многофакторного анализа головных технологических операций с выделением зон оптимальных режимов процессов.

При этом полученные математические модели могут быть использованы в алгоритмах автоматического управления процессами переработки некондиционного сырья в конечные продукты.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК

1. Каримова Л.М. Многофакторное моделирование процесса выщелачивания окисленных молибденовых продуктов в сернокислых растворах / П.Н. Нагуман, Л.М. Каримова, З.М. Токаева, У.Б. Шинбаева // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2009. – №4. – С. 17-22 (0,63/0,16п.л.).

Karimova L.M. A Multifactor Simulation of the Process of leaching Oxidized Molybdenum Products in Sulfuric Acid Solutions. / P.N. Naguman, L.M. Karimova, Z.M. Tokaeva, U.B. Shinbaeva // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2009. – V.50. – N.4. – P.330-334 (0,21/0,052 п.л.).

2. Каримова Л.М. Оптимизация условий обеспечения автогенности обжига медного сульфидного концентрата / Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралапов, К.Ж. Жумашев // Вестник Магнитогорского государственного технического

университета им. Г.И. Носова. - 2012. - №1(37). – С.16-18 (0,38/0,125 п.л.).

3. Каримова Л.М., Исследования процесса сульфатизирующего обжига чернового медного концентрата забалансовой руды Анненского месторождения / К.Ж. Жумашев, Л.М. Каримова, А.Б. Юн, Т.Е. Токбулатов, Е.Т. Кайралапов., Д.М. Жиёмбаева // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2012. – №15. - Выпуск 18. – С.91-96 (0,75/0,125 п.л.)

4. Каримова Л.М. Получение вероятностной модели динамической прочности окатышей чернового медного концентрата из забалансовой руды / Л.М. Каримова // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. - 2012. - №4(40). – С. 19 - 22 (0,375/0,375 п.л.).

5. Каримова Л.М. «Определение прочности гранул чернового медно-молибденового концентрата месторождения «Гастау»» / Л.М. Каримова // Известия вузов. Цветная металлургия. - 2013. - №3. – С.13-18 (0,63 п.л.).

6. Каримова Л.М. Математическое описание результатов изучения сушки гранулированного чернового медно-молибденового концентрата месторождения «Гастау» / Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралапов, К.Ж. Жумашев, Т.Е. Токбулатов // Известия Томского политехнического университета». - 2013. - №2. – Т. 322. – С. 106-110 (0,5/0,125 п.л.)

7. Каримова Л.М. Сульфатизирующий обжиг чернового медносульфидного концентрата для сернокислотного выщелачивания / Л.М. Каримова // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2014. - №3(47). – С. 15-21 (0,75 п.л.).

8. Каримова Л.М. Изучение процесса выщелачивания обожженного чернового медного концентрата в водном растворе хлоридов натрия и серной кислоты / А.Б. Юн, С.В. Захарьян, В.А. Чен, Л.М. Каримова, И.В. Терентьева // Химическая технология. – 2014. - №12. - С. 3-9 (0,75/0,15 п.л.).

9. Каримова Л.М. Комбинированный метод переработки забалансовой медной сульфидной руды / Л.М. Каримова // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. - 2014. - №2(46). – С.11-15 (0,5/0,5 п.л.).

10. Каримова Л.М. Изучение зависимости самопроизвольного достижения максимальной температуры хлорирующего обжига чернового медносульфидного концентрата / Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралапов. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. - 2015. - №3. – С.22-27 (0,625/0,31 п.л.).

11. Каримова Л.М. Термохимическое и теплотехническое обоснование сульфатизирующего обжига медных сульфидных концентратов» / Л.М. Каримова // Научно-технический журнал «Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии». - 2015. - №5(313). – С.61-67 (0,75 п.л.).

12. Каримова Л.М. Исследование условий максимального использования тепла химических реакций при сульфатизирующем обжиге чернового медного сульфидного концентрата / Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралапов // Вестник Южно-

Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2016. – Т.16. – №1. – С.33-40 (0,875/0,44 п.л.).

13. Каримова Л.М. Дифференциальный термический анализ гранулированного чернового медного сульфидного концентрата забалансовой руды / Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралапов, В.О. Бухарицин // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2016. – Т.14. – №1. – С.12-17 (0,625/0,21 п.л.).

14. Каримова Л.М. Исследование гидрометаллургической переработки растворов выщелачивания обожженного медного концентрата / С.В. Захарьян, Д.А. Рогожников, Л.М. Каримова, С.С. Набойченко, О.А. Дизер // Вестник Иркутского государственного технического университета. - 2018. - №5. - Т.22. - С. 207-213 (0,75/0,15 п.л.).

15. Каримова Л.М. Сорбционное извлечение меди на ионите Lewatit Monoplus TP-220 из растворов азотнокислого выщелачивания медного концентрата / С.В. Захарьян, Л.М. Каримова, С.С. Набойченко, Д.А. Рогожников // Вестник Иркутского государственного технического университета. - 2018. - №6. - Т.23. - С. 204-212 (1,20/0,20 п.л.).

Патенты:

16. Инновационный патент Республики Казахстан № 25311. Способ комплексной переработки бедных забалансовых сульфидных руд и концентратов. / К.Ж. Жумашев, Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралапов, Т.Е. Токбулатов, А.Б. Юн. Оpubл. 20.12.2011. Бюл.№ 12.

17. Инновационный патент на изобретение РК №27033. Способ подготовки металлургического сырья / К.Ж. Жумашев, Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралапов, Б.Б. Катренов. Оpubл. 14.06.2013. Бюл.№6.

18. Инновационный патент на изобретение РК №29308. Обжиговая шахтная печь для непрерывной сушки, обжига и охлаждения гранулированных материалов / В.П. Малышев, А.Б. Юн, К.Ж. Жумашев, С.В. Захарьян, Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралапов, В.А. Чен, И.В. Терентьева, И.А. Назаренко, А.М. Макашева, Н.Ж. Айбеков. Оpubл. 15.12.2014. Бюл. № 12.

19. Инновационный патент на изобретение РК № 29515. Способ комплексной переработки черновых сульфидных концентратов / А.Б. Юн, С.В. Захарьян, Л.М. Каримова, В.А. Чен, И.В. Терентьева. Оpubл. 16.02.2015. Бюл. №2.

20. Инновационный патент на изобретение РК № 29606. Способ комплексной переработки серебросодержащих забалансовых сульфидных руд и концентратов / А.Б. Юн, С.В. Захарьян, Л.М. Каримова, В.А. Чен, И.В. Терентьева. Оpubл. 16.03.2015. Бюл.№3.

21. Инновационный патент РК № 29972. Способ хлорирующего обжига металлургического сырья / К.Ж. Жумашев, Л.М. Каримова, Б.Б. Катренов. Оpubл. 15.06.2015, Бюл. №6.

22. Инновационный патент РК № 32506. Гидрометаллургический способ переработки серебросодержащих забалансовых медных сульфидных руд и кон-

центратов / А.Б. Юн, С.В. Захарьян, Л.М. Каримова, И.В. Терентьева, А.У. Серикбай. Опубл. 30.11.2017. Бюл. №22.

Монографии:

23. Каримова Л.М. Переработка забалансовой медно-молибденовой руды (по методу обогащение-обжиг-выщелачивание). / Л.М. Каримова, К.Ж. Жумашев. – Deutschland: Lap Lambert Academic Publishing, 2012. – 119 с. (6,85 /3,42п.л.).

24. Каримова Л.М. Равновесно-кинетический анализ. Процедуры расчета и применение. / Л.М. Каримова, Р.М. Каримов. - Deutschland: Lap Lambert Academic Publishing, 2014. – 72 с. (4,14/2,07 п.л.).

В прочих изданиях:

25. Каримова Л.М. Термодинамический и кинетический анализ растворения окисленных молибденовых продуктов / Л.М. Каримова, А.А. Мажит // Комплексное использование минерального сырья. – 2009. – №4(265). – С. 45-54 (1,12/0,56 п.л.).

26. Каримова Л.М. Кинетическое обоснование процесса растворения окисленных молибденовых продуктов в сернокислых растворах / Л.М. Каримова // Вестник Карагандинского университета. Серия «Химия». – 2009. – №3(55). – С. 19-27 (1,0 п.л.).

27. Каримова Л.М. О характере изменения поверхности обожженных молибденовых концентратов в сернокислых растворах / Л.М. Каримова // Материалы Международной научно-практической интернет-конференции «Наука и инновации: перспективные технологии и техника 2009». – Алматы, 2009. – С.124-126 (0,173 п.л.).

28. Karimova L.M. Thermodynamic estimation of reactions of oxidized molybdenic products dissolution / L.M. Karimova // Abstracts of the XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Kazan: Kazan State Technological University, 2009. – V.1. – P.344 (0,057 п.л.).

29. Каримова Л.М. Применение метода равновесно-кинетического анализа (РКА) к растворению меди из окисленного молибденового продукта в сернокислом растворе / Л.М. Каримова // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия химии и технологии. – 2009. – №5 (377). – С.34-38 (0,5 п.л.).

30. Каримова Л.М. Применение равновесно-кинетического анализа к растворению смесей веществ на примере окисленного молибденового продукта. / Л.М. Каримова // Вестник Карагандинского университета. Серия «Химия». – 2009. – №4(56). – С.11-19 (1,0 п.л.).

31. Каримова Л.М. Применение обобщенного уравнения химической кинетики к процессу растворения обожженного молибденового концентрата в сернокислом растворе / Л.М. Каримова // Сборник научных трудов «Новости науки Казахстана». – Алматы, 2009. – №4(103). – С.154-162 (0,46п.л.).

32. Каримова Л.М. Внешнедиффузионная модель метода равновесно-кинетического анализа (РКА) для растворения молибдена из смеси веществ / Л.М. Каримова // Вестник Казахского национального университета им. аль-Фараби. Серия химическая. - 2010. - №2(58). - С.223-231 (1,0 п.л.).

33. Каримова Л.М. Оптимизация процесса обжига некондиционных медных сульфидных концентратов / Л.М. Каримова, К.Ж. Жумашев, В.П. Малышев, Е.Т. Кайралапов // Комплексное использование минерального сырья. – 2011. - №2(275). - С.56-67 (1,37/0,34 п.л.).

34. Karimova L.M. The definition of thermodynamic and kinetic parameters of oxidized molybdenum products dissolution in sulphate acid solutions / L.M. Karimova // Abstracts of the XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Samara: Samara State Technical University, 2011. -V. 1. - P.152-153 (0,25 п.л.).

35. Каримова Л.М. К вопросу о влиянии расхода воздуха, обогащенным кислородом на возможность автогенности обжига некондиционного чернового медного концентрата / К.Ж. Жумашев, Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралапов // Труды Международной научно-практической конференции «Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан – 2030» (Сагиновские чтения №3), посвященная – 20 – летию Независимости Казахстана», 2011. – Караганда: КарГТУ. - Ч.3. - С.141-143 (0,173/0,057 п.л.).

36. Каримова Л.М. Вероятностные модели динамической прочности сырых и высушенных гранул из чернового медного концентрата забалансовой руды / Л.М. Каримова, К.Ж. Жумашев, Е.Т. Кайралапов // Материалы Международной научно-практической конференции «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии» (Абишевские чтения-2011). – Караганда: ХМИ им. Ж. Абишева, 2011. – С. 154-157 (0,5/0,17 п.л.).

37. Каримова Л.М. Лабораторные исследования процесса обжига медного сульфидного концентрата и выщелачивания обожженного продукта / К.Ж. Жумашев, Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралапов // Материалы Международной заочной научной конференции «Актуальные вопросы технических наук», под общей ред. Г.Д. Ахметовой. – Пермь: Меркурий, 2011. – С. 59-62 (0,23/0,077 п.л.).

38. Каримова Л.М. Исследование процесса сернокислотного выщелачивания огарка после обжига чернового концентрата руды Анненского месторождения Жезказганского региона / Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралапов, К.Ж. Жумашев, А.Б. Юн, Т.Е. Токбулатов // Комплексное использование минерального сырья. - 2011. - №4(277). – С. 34-40 (0,875/0,175 п.л.).

39. Karimova L.M. Definition of Static strength of granules of the quick-and-dirty copper concentrate off-balance ore of Annensk deposit / L.M Karimova., K.Zh. Zhumashev, Ye.T. Kairalapov // Materialy VII Miedzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Nauka i innowacja-2011». - Praha: Publishing House “Education and Science”, 2011. – Del.7. - V.16. – P.3-6 (0,23/0,077 п.л.).

40. Karimova L. Study of the preparation of draft copper concentrate Annensky deposit for roasting / L. Karimova, Ye. Kayralapov, K. Zhumashev // Journal of Ma-

terials Science and Engineering A. – 2012. – V.2. – №9. – P.602-609 (0,87/0,29 п.л.).

41. Каримова Л.М. Статическая прочность гранул из чернового медного концентрата Анненского месторождения как критерий их сохранности в накопительных емкостях / Л.М. Каримова, К.Ж. Жумашев, А.Б. Юн, Т.Е. Токбулатов, Е.Т. Кайралапов // Энциклопедия инженера-химика. – 2012. – №7. – С. 22-27 (0,625/0,125 п.л.).

42. Karimova L. Dissolution study of product burned and determination of kinetic and thermodynamic characteristics of equilibrium by kinetic analysis / L. Karimova // Journal of Materials Science and Engineering A. – 2012. - V.2. - №9. - P.654-660 (0,75 п.л.).

43. Karimova L. Dissolution kinetics of calcined Crude concentrate off-balance ores / L. Karimova, B. Adilova // Journal of Materials Science and Engineering A. - 2013. – V.3. – №6. – P. 425-429 (0,5/ 0,25 п.л.).

44. Каримова Л.М. Изучение кинетики растворения обожженного чернового концентрата забалансовой руды / Л.М. Каримова, Б.С. Адилова // Материалы IX Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы науки». – М.: Спутник, 2013. – С.41-45 (0,23/ 0,115 п.л.).

45. Каримова Л.М. Вероятностные модели статической прочности сырых и высушенных гранул чернового концентрата из забалансовой руды / Л.М. Каримова, Б.С. Адилова // Доклады Международной конференции «Перспективы развития науки в XXI веке». – Донецк: Центр научных публикаций, 2013. – С.17-21 (0,288/0,144 п.л.).

46. Karimova L.M. Optimization Of The Process Roasting For Roughing Sulfide Concentrate Sulfuric Acid Leaching / L.M. Karimova // US Open Chemistry & Chemical Engineering Journal. – 2014. - V. 1. - № 1. – P. 1-4 (0,375/ 0,375 п.л.).

47. Каримова Л.М. Процесс сохранности гранул чернового медного концентрата при статической нагрузке в бункерах / Л.М. Каримова, В.М. Парецкий, Е.Т. Кайралапов, К.Ж. Жумашев // Материалы Международной научно-практической конференции «Наука и современность: вызовы XXI века». – Киев: Центр наукових публікацій, 2014. – Ч.2. – С.37-41 (0,288/ 0,072 п.л.).

48. Каримова Л.М. Определение кажущейся энергии активации процесса чернового медного сульфидного концентрата / Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралапов // Материалы VI Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки XXI века». - М.: Международная исследовательская организация «Cognitio», 2016. – Ч.3. - С. 43-47 (0,288/ 0,144 п.л.)

49. Каримова Л.М. Определение кажущейся энергии активации по неизотермическим многофакторным экспериментам при обжиге чернового медного сульфидного концентрата / Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралапов // Материалы V Международной научно-практической конференции «Достижения и проблемы современной науки». - Санкт-Петербург: Научный журнал «Слобус», 2016. – Ч.3 – С.51-56 (0,345/0,172 п.л.).

50. Каримова Л.М. Изучение сохранности гранул черновых медных кон-

концентратов, полученных из отвальных хвостов обогащения для хлорирующего обжига / А.Б. Юн, С.В. Захарьян, В.А. Чен, Л.М. Каримова, И.В. Терентьева // Сборник материалов X Международной научно-практической конференции «Новое слово в науке и практике: гипотезы и апробация результатов исследований». – Новосибирск: Центр развития научного сотрудничества, 2014. – С.83-88 (0,345/0,069 п.л.).

51. Каримова Л.М. Применение энергостохастической теории прочности материалов для расчета допустимой высоты слоя гранул в бункерах металлургического производства / Л.М. Каримова, С.С. Набойченко, Е.Т. Кайралапов, К.Ж. Жумашев, А.Е. Мусина // Сборник трудов XII Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии». – Санкт-Петербург: Политехнический университет Петра Великого, 2017. – С. 474 - 480 (0,75/ 0,15 п.л.).

52. Каримова Л.М. Применение методов неизотермической кинетики для изучения экзотермических процессов в металлургии / Л.М. Каримова, С.С. Набойченко, Е.Т. Кайралапов, К.Ж. Жумашев // там же. – С. 480-489 (1,125/0,28 п.л.).

53. Каримова Л.М. Термохимическое и теплотехническое обоснование хлорирующего обжига черновых медных сульфидных концентратов / А.Б. Юн, С.С. Набойченко, С.В. Захарьян, Л.М. Каримова // Международный научный журнал «Путь науки». - 2017. -№10(44). – С. 38-43 (0,625/0,156 п.л.).