

# ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ И ОТХОДОВ

УДК 669.3

Катренов Б.Б., Селиванов Е.Н., Жумашев К.Ж.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕДНОГО КУПОРОСА НА СТЕПЕНЬ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ ОКАТЫШЕЙ ИЗ МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА В ХОДЕ ПАРОВОЗДУШНОГО ОБЖИГА

В статье представлены результаты экспериментов по определению степени десульфуризации окатышей из медного концентрата в ходе паровоздушного обжига. Окатыши были приготовлены с использованием в качестве связующего водного раствора лигносульфоната и водного раствора медного купороса и лигносульфоната. Результаты экспериментов показали, что степень десульфуризации окатышей, приготовленных с использованием водного раствора медного купороса и лигносульфоната, выше в 1,4 раза по сравнению с окатышами, приготовленными с использованием водного раствора лигносульфоната. Этот факт показывает перспективность применения медного купороса при окусковании медного концентрата.

**Ключевые слова:** окатыши из медного концентрата, медный купорос, паровоздушный обжиг, степень десульфуризации окатышей.

The result of the experiments on the steam-air roasting of copper granules and determination of the degree of desulphurization of granules are given in the article. The granules prepared both with the addition and without the addition copper vitriol were subjected to roasting. The result of the experiments showed that the mean value of the degree of desulphurization of the granules with the addition of copper vitriol is 1,4 higher that for the granules prepared without copper vitriol. This fact predetermines the prospect of using copper vitriol during copper concentrate granulation.

**Keywords:** pellets of copper concentrate, copper vitriol, steam-air roasting, desulphurization degree of pellets.

В результате истощения запасов качественного по составу медьсодержащего сырья в переработку начали вовлекать сложные по минералогическому и химическому составу полиметаллические руды. Получаемые из таких руд медные концентраты характеризуются низким содержанием меди и высоким, по сравнению с богатыми концентратами, содержанием серы. Получение черновой меди из такого сырья по классической технологии, предусматривающей плавку на штейн и его конвертирование, приводит к образованию большого количества сернистого газа, утилизация которого является проблемной. Традиционно сернистый газ утилизируют с получением серной кислоты. Однако в условиях низкого спроса на кислоту и ограниченной мощности сернокислотного производства, переработка всего объема образующегося сернистого газа требует весьма существенных капиталовложений. Такая ситуация характерна для Жезказганского медеплавильного завода в связи с вовлечением в производство высокосернистых медных руд, содержащих большое количество сульфидов железа. В связи с этим возникает необходимость снижения объемов сернистого газа, поступающего в сернокислотные цеха. Достичь этого можно путем применения технологических схем переработки медного концентрата на черновую медь, позволяющих переводить серу концентрата в элементное состояние и получать продукт, более пригодный (чем кислота или сжиженный диоксид серы) для транспортировки

и длительного хранения. Поэтому представляет интерес технологическая схема, предусматривающая проведение паровоздушного обжига исходного сырья (рис. 1).

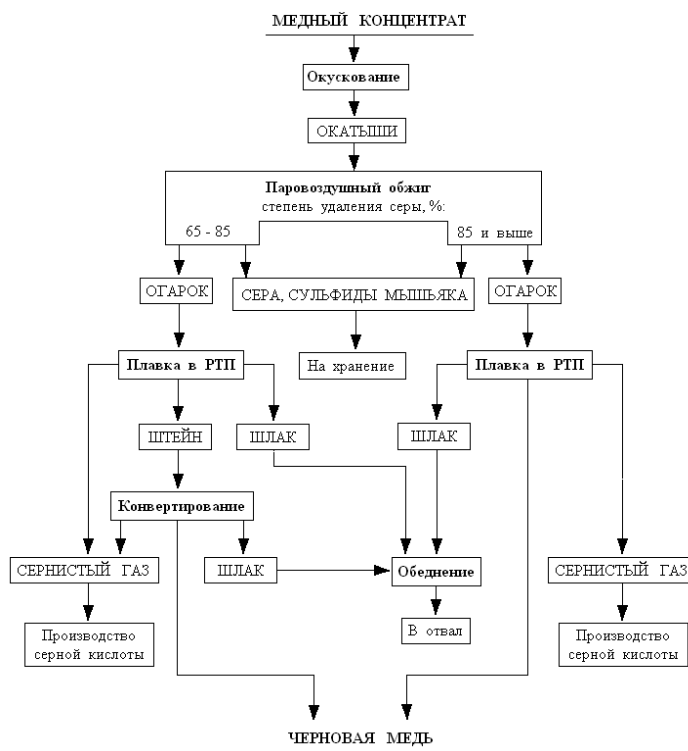
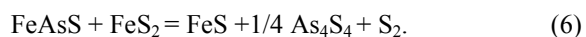
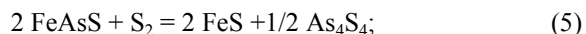
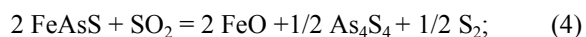
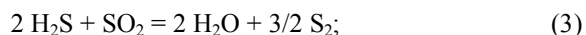
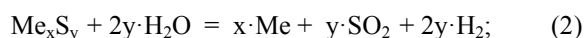
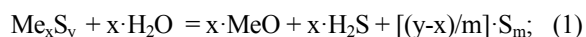


Рис. 1. Схема переработки медного концентрата на черновую медь

Паровоздушный обжиг позволяет перевести большую часть серы гранулированного концентрата в элементное состояние и часть мышьяка – в нетоксичные сульфиды [1] по реакциям:



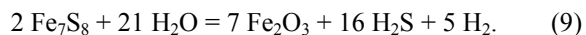
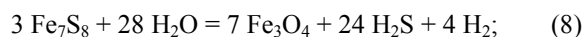
Частичное удаление серы в элементном виде позволит снизить объемы сернистого газа, направляемого в сернокислотные цеха.

Однако пробный паровоздушный обжиг окатышей из медного концентрата, содержащего большое количество пирита  $FeS_2$  и халькопирита  $CuFeS_2$ , в лабораторной трубчатой печи показал, что степень десульфуризации остается низкой. При температуре обжига  $800^\circ C$  и продолжительности 60 мин она составила всего лишь 40%. Причиной этого, скорее всего, является образование продуктов разложения и окисления сульфидов железа и меди, тормозящих внутридиффузионные процессы. Анализ огарка в разрезе показал наличие на поверхности окатышей оксидов железа  $Fe_3O_4$  и  $Fe_2O_3$ , а в центре – наличие пирротинов  $Fe_7S_8$ ,  $FeS$ , борнита  $Cu_5FeS_4$ , а также неразложившихся пирита и халькопирита.

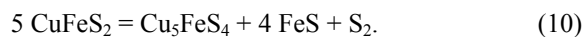
Как показано в работе [2], пирит окисляется паровоздушной смесью только через стадию термической диссоциации на элементарную серу и пирротин:



Пирротин, в свою очередь, окисляется до оксидов железа по следующим реакциям:

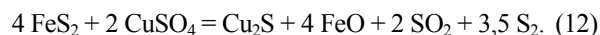
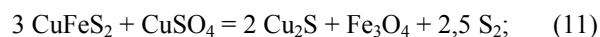


Халькопирит разлагается по реакции



Анализ работы [3] показывает, что образование пирротина  $Fe_7S_8$  и борнита  $Cu_5FeS_4$  приводит к усилению внутридиффузионного сопротивления процессу обжига и, следовательно, снижает степень удаления серы из концентрата.

С целью повышения степени десульфуризации окатышей в ходе обжига и снижения расхода лигносульфоната в качестве добавки при окусковании концентрата предложено использовать медный купорос ( $CuSO_4 \times 5H_2O$ ), получаемый из отработанного электролита [4]. Предполагается, что медный купорос будет способствовать повышению пористости окатышей за счет выделения гидратной влаги в начальный период обжига. Увеличение пористости, в свою очередь, приведет к интенсификации диффузионных процессов и удалению серы в газ. С другой стороны, часть исходных минералов будет взаимодействовать с сульфатом меди по реакциям:



С целью проверки этой гипотезы были проведены эксперименты по оценке степени десульфуризации в ходе паровоздушного обжига окатышей, полученных с применением в качестве связующего как водного раствора лигносульфоната, так и водного раствора лигносульфоната с медным купоросом. В качестве объекта исследования были взяты окатыши, приготовленные из медного концентрата, содержащего, %: 13,8 Cu; 3,28 Pb; 4,12 Zn; 29,95 Fe; 36,85 S; 8,07  $SiO_2$ ; 1,98  $Al_2O_3$ ; 1,01 CaO; 0,94 As. В работе [5] показано, что на степень десульфуризации при обжиге могут оказывать влияние следующие факторы: температура обжига  $t$ ,  $^\circ C$ ; продолжительность обжига  $\tau$ , мин; диаметр окатышей  $d$ , мм. Эксперименты проводились по матрице трехфакторного эксперимента на четырех уровнях по методу вероятностно-детерминированного планирования [6] с варьированием вышеперечисленных факторов (табл. 1).

Таблица 1

Уровни факторов

Фактор	Уровень			
	1	2	3	4
$t$ , $^\circ C$	500	600	700	800
$\tau$ , мин	30	45	60	75
$d$ , мм	7	9	11	13

Результаты опытов по определению степени десульфуризации гранул, полученных с применением в качестве связующего водного раствора лигносульфоната, представлены в табл. 3.

Таблица 2

Результаты опытов по определению степени десульфуризации окатышей, полученных с применением в качестве связующего водного раствора лигносульфоната, в ходе паровоздушного обжига

Номер опыта	$t$ , $^\circ C$	$\tau$ , мин	$d$ , мм	$\alpha_S^Э$ , %	$\alpha_S^P$ , %
1	500	30	7	21,1	25,5
2	600	45	9	33,7	31,9
3	700	60	11	34,6	36,0
4	800	75	13	38,8	39,9
5	500	45	11	32,5	27,9
6	600	60	13	36,8	32,4
7	700	75	7	51,4	43,3
8	800	30	9	36,3	29,2
9	500	60	7	35,0	34,6
10	600	75	9	34,9	39,1
11	700	30	11	24,2	26,6
12	800	45	13	29,4	30,9
13	500	75	11	34,6	33,9
14	600	30	13	25,3	23,9
15	700	45	7	36,1	34,6
16	800	60	9	42,3	39,6

Выборкой и усреднением экспериментальных данных, относящихся к одинаковым условиям обжига (табл. 2), получены точечные зависимости (рис. 2), которые описали следующими частными уравнениями:

$$\alpha_S^P = 2,89t^{0,38}, R = 0,91, t_R = 7,1 > 2; \quad (13)$$

$$\alpha_S^P = 6,04\tau^{0,437}, R = 0,98, t_R = 46,2 > 2; \quad (14)$$

$$\alpha_S^P = 41,8 - 0,76d, R = 0,62, t_R = 2,2 > 2. \quad (15)$$

Полученные частные уравнения были объединены в единую многофакторную зависимость:

$$\alpha_S^P = 0,015t^{0,38} \cdot \tau^{0,437} \cdot (41,8 - 0,76d), R = 0,8, t_R = 7,7 > 2. \quad (16)$$

Доверительный интервал этого уравнения составляет  $\pm 3,94\%$ , или по относительной величине 11,5%.

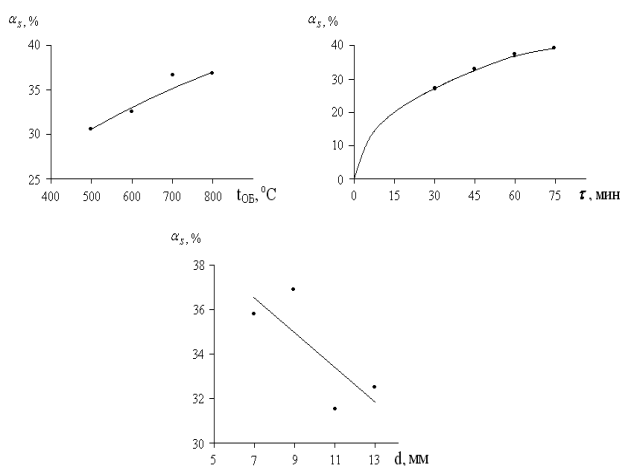


Рис. 2. Частные зависимости степени десульфуризации окатышей, полученных с применением в качестве связующего водного раствора лигносульфоната

По результатам опытов установлено, что все три варьируемых фактора ( $t, \tau, d$ ) оказывают влияние на степень удаления серы в ходе обжига. Повышение температуры интенсифицирует процессы окисления сульфидных минералов, поэтому степень удаления серы с повышением температуры возрастает. С увеличением продолжительности обжига степень удаления серы также возрастает, так как чем больше продолжительность обжига, тем полнее протекают процессы окисления сульфидных минералов. С увеличением диаметра окатышей степень удаления серы уменьшается, так как чем больше размер окатышей, тем больше неокислившись сульфидных минералов остается в центре окатыша. Среднее экспериментальное значение степени удаления серы составило 34,2%.

Выборкой и усреднением экспериментальных данных, относящихся к одинаковым условиям обжига (табл. 3), получили точечные зависимости (рис. 3), которые описали следующими частными зависимостями:

$$\alpha_S^P = 10,76t^{0,23}, R = 0,85, t_R = 4,3 > 2; \quad (17)$$

$$\alpha_S^P = 11,75\tau^{0,35}, R = 0,93, t_R = 9,04 > 2; \quad (18)$$

$$\alpha_S^P = 52 - 0,56(d - 9)^2, R = 0,74, t_R = 2,3 > 2. \quad (19)$$

Эти частные уравнения были объединены в единую многофакторную зависимость:

$$\alpha_S^P = 0,056t^{0,23} \cdot \tau^{0,35} \cdot [52 - 0,56(d - 9)^2], R = 0,73, t_R = 5,38 > 2. \quad (20)$$

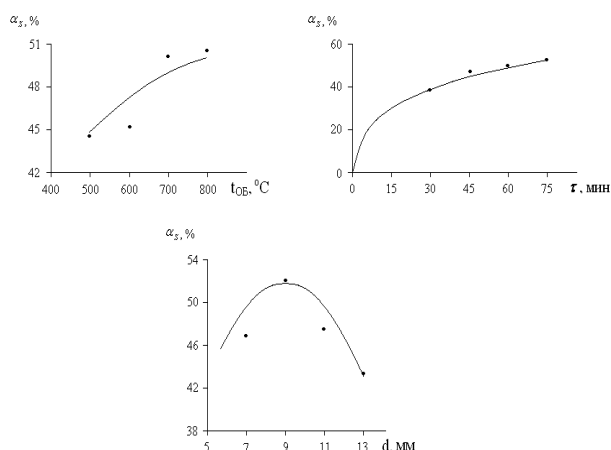
Доверительный интервал этого уравнения составил  $\pm 5,8\%$ , или по относительной величине 12,2%.

Таблица 3

Результаты опытов по определению степени десульфуризации окатышей, полученных с применением в качестве связующего водного раствора медного купороса лигносульфоната, в ходе паровоздушного обжига

Номер опыта	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$d, \text{мм}$	$\alpha_S^Э, \%$	$\alpha_S^P, \%$
1	500	30	7	38,1	38,1
2	600	45	9	47,8	48,0
3	700	60	11	50,8	52,6
4	800	75	13	52,3	50,6
5	500	45	11	49,0	43,9
6	600	60	13	42,4	43,9
7	700	75	7	57,5	56,9
8	800	30	9	40,9	44,4
9	500	60	7	38,2	48,6
10	600	75	9	51,5	57,3
11	700	30	11	37,9	41,3
12	800	45	13	39,5	42,3
13	500	75	11	52,5	52,5
14	600	30	13	39,1	34,4
15	700	45	7	54,2	47,6
16	800	60	9	69,3	56,5

Анализ результатов показал, что все три варьируемых фактора ( $t, \tau, d$ ) оказывают влияние на степень удаления серы в ходе обжига. Аналогично ранее полученным данным степень удаления серы с повышением температуры и продолжительности обжига возрастает. Зависимость степени удаления серы от диаметра окатышей носит экстремальный характер с точкой максимума при величине, равной 9 мм. Затем, с ростом диаметра окатышей, степень десульфуризации понижается. Среднее экспериментальное значение степени удаления серы составило 47,6%.



**Рис. 3. Частные зависимости степени десульфуризации окатышей, полученных с применением в качестве связующего водного раствора медного купороса и лигносульфоната, от изучаемых факторов**

Полученные в ходе обработки экспериментальных данных зависимости степени десульфуризации от температуры, продолжительности обжига и диаметра окатышей адекватно описывают процесс и обеспечивают сходимость экспериментальных ( $\alpha$ ) и расчетных ( $\rho$ ) значений. Проведенные эксперименты показали, что степень десульфуризации окатышей, полученных с применением в качестве связующего раствора лигносульфоната с медным купоросом, выше, чем у гранул, полученных с применением в качестве связующего водного раствора лигносульфоната без медного купороса в 1,4 раза. Это показывает перспективность применения водного раствора медного купороса и лигносульфоната в качестве связующего при окисковании медного концентрата.

**Список литературы**

1. Турумбетов У.А., Жумашев К.Ж., Шаяхметова Ж.Н., Буканов Ж.У. Безотходная переработка сульфидного металлургического сырья. // Научно-технический прогресс в металлургии: сб. науч. тр. Междунар. науч.-практ. конф.(Темиртау, 29-30 сентября 2005). Алматы: РИК по учебной и методической литературе, 2005. С. 238-242.
2. Востриков В.А., Смирнов И.И., Шиврин Г.Н., Ковган В.Г. Окисление пирита в паровоздушной атмосфере // Цветная металлургия. 1990. №6. С. 38-41.
3. Шиврин Г.Н., Востриков В.А., Смирнов И.И. Влияние температуры и фазовых превращений на скорость взаимодействия сульфидов металлов с водяным паром // Цветная металлургия. 1989. № 1. С. 54-58.
4. Инновационный патент РК № 20990. Способ подготовки сульфидных концентратов меди и свинца к обжигу / Жумашев К.Ж., Турумбетов У.А., Нарембекова А.К., Катренов Б.Б. Опубл. 16.03.2009. Бюл. № 3.
5. Букетов Е.А., Малышев В.П., Шкодин В.Г. и др. О возможности переработки медно-свинцовых концентратов с применением обжига в шахтных печах // Теория и практика обжига неорганических материалов: сб. науч. тр. Алма-Ата: Наука, КазССР, 1974. С. 8-15.
6. Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. Алма-Ата: Наука, КазССР, 1977. 37 с.

**Bibliography**

1. Turumbetov U.A., Zhumashev K.ZH., Shayachmetova ZH.N., Bukanov ZH.U. Non-waste processing of sulphide metallurgical raw // Scientific and technical progress in metallurgy: collections of scientific papers of International scientific and practical conference. (Temirtau, September 29-30, 2005). Almaty: Republic publishing cabinet for study and methodical literature, 2005. P. 238-242.
2. Vostrikov V.A., Smimov I.I., Shyvryn G.N., Kovgan V.G. The oxidation of pyrite in steam-air atmosphere // Non-ferrous metallurgy. 1990. № 6. 38-41 p.
3. Shyvryn G.N., Vostrikov V.A., Smimov I.I. Influence of temperature and phase change on interaction rate between sulphide of metal and steam // Non-ferrous metallurgy. 1989. №1. 54-58 p.
4. Innovation patent № 20990 of Republic of Kazakhstan. The method of preparation of sulphide copper and lead concentrate to roasting process. Zhumashev K. ZH., Turumbetov U.A., Narembekova A.K., Katrenov B.B. Published by bulletin № 3 16.03.2009.
5. Buketov E.A., Malyshev V.P., Shkodin V.G. and others. About possibility of processing of copper-lead concentrates by roasting in shaft furnace // Theory and practice of roasting of inorganic substance: collections of scientific papers. Alma-Ata: Nauka, KazSSR, 1974. P. 8-15.
6. Malyshev V.P. Mathematical design of metallurgical and chemical experiments. Alma-Ata: Nauka, KazSSR, 1977. 37 p.