

В. С. Чекушин, Н. В. Олейникова

## КОНЦЕПЦИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ<sup>1</sup>

*Предложена классификация металлургических процессов производства тяжелых цветных металлов, представляемых как совокупность подготовительно-обогащительных, восстановительных и рафинировочных переделов. Особое внимание уделено сущности восстановления металлов из кислородных соединений. Рассмотрена возможность восстановления металлов непосредственно из их сульфидных соединений с использованием электронодонорных способностей сульфидной серы.*

Технологические процессы переработки металлосодержащего минерального сырья вне зависимости от его вещественного состава характеризуются наличием определяющей операции восстановления извлекаемого металла и сопутствующих металлов [1]. В целом формирование данных технологий определяется вещественным составом минерального сырья и содержанием целевого элемента (см. рисунок).



Рис. 1 Блок-схема технологий переработки минерального металлосодержащего сырья

Минеральное сырье может быть разделено на два типа:

- представленное кислородными соединениями извлекаемых металлов (оксидами, гидроксидами, силикатами, ферритами и пр.);
- представленное серосодержащими соединениями металлов, преимущественно сульфидами.

Первый тип относится к окисленным рудам, а второй – к сульфидным.

Важнейшим показателем качества сырья является содержание целевого компонента (компонентов), его моно- или полиметаллическая природа. Содержание извлекаемых тяжелых цветных металлов в рудах изменяется от единиц, десятков и сотен граммов на тонну (золото и серебро) до нескольких процентов. Что касается полиметаллической природы сырья, то она в большинстве случаев присуща разнообразным видам минерального сырья.

В основе подготовительных процессов переработки минерального сырья лежит комплекс механических воздействий на крупнокусковой рудный материал, приводящих к уменьшению гео-

метрических размеров его частиц примерно в 4 000 раз на переделах дробления, измельчения и классификации [2]. Требуемая конечная крупность материала необходима для эффективного решения последующих задач гравитационного и флотационного обогащения, обжига, плавки и выщелачивания в водных средах.

С учетом исходного содержания целевых компонентов в сырье, необходимая степень его обогащения изменяется в широких пределах (от 200 000 до 200 раз), и, следовательно, роль и масштабность обогащительных переделов при производстве тяжелых цветных металлов также меняется. При обогащении минерального сырья используется значительное число приемов и методов, базирующихся на разнообразных физико-химических воздействиях на исходный материал и отличающихся по условиям реализации.

Для обогащения сульфидных, смешанных и некоторых окисленных моно- и полиметаллических руд широко применяются гравитационные [3] и флотационные [4] методы. В частности, к ним можно отнести следующие методы:

- основанные на природных физических свойствах веществ, содержащих извлекаемый элемент (гравитационные, электромагнитные);
- использующие природные физико-химические свойства веществ, выраженные в их гидрофобности (отсутствии «средства к воде») – (флотационное обогащение).

Гравитация при переработке золотых, оловосодержащих руд и др. обеспечивает степень обогащения по извлекаемому элементу в 10..50 раз, флотация – в 10...70 раз.

Гравитационные процессы не связаны с каким-либо химическим воздействием на вещества, содержащие целевой компонент. Эти процессы осуществляются в твердо-жидкой системе с выделением в конечном счете тяжелой фракции – концентрата целевого компонента и, как правило, неотвальных хвостов.

Что касается флотационного обогащения, то оно реализуется в водных пульпах, содержащих растворимые и нерастворимые вещества, взаимодействующие с обнаженной поверхностью зерен минералов с целью ее химической активации для

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

эффективного аэролифтного выделения гидрофобных составляющих, которое приводит к разделению фаз и получению концентратов и отвальных хвостов. Физико-химические процессы, сопровождающие флотацию, характеризуются малой реагентоемкостью и незначительными энергозатратами и сопровождаются незначительными превращениями на гидрофобной поверхности минерала в ее мономолекулярном слое.

Использование металлургических приемов обогащения минерального сырья продиктовано необходимостью создания условий для обеспечения глубокого извлечения целевых компонентов по мере повышения содержания последних в продуктах обогащения. Эти процессы можно разделить на высокотемпературные (пирометаллургические) и низкотемпературные (гидрометаллургические).

Металлургические процессы с участием сульфидных концентратов металлов отличаются от обогатительных процессов глубиной и степенью превращений целевых и сопутствующих им компонентов и реализуются с участием твердых и газообразных (прежде всего кислорода) реагентов, а также водных растворов реагентов. Как правило, они характеризуются значительным расходом реагентов, что приводит к глубоким изменениям состава веществ, содержащих целевой компонент и веществ, сопутствующих ему, в том числе порообразующих. Эти процессы характеризуются формированием соответствующих фаз, одна из которых содержит целевой металл (металлы) в виде соответствующих соединений (сплавов сульфидов, водных растворов соединений металлов), а другая – выводимые из процесса обогащения промышленные продукты (сплавы силикатов, нерастворимые остатки выщелачивания) [1].

Задачей, реализуемой металлургическими процессами, является формирование фазы, содержащей целевой компонент (сплавы сульфидов), и сокращение массы фазы отвальных продуктов вследствие их химических превращений – окисления части сульфидов, например, при конвертировании штейнов. Различие физико-химических свойств двух сопряженных фаз (сульфидов и оксидов) позволяет их эффективно разделять [5].

Другим направлением металлургического обогащения является создание условий для формирования фазы, концентрирующей целевой компонент, например, при сульфидировании окисленных никелевых руд, с концентрированием никеля, кобальта и части железа в сульфидной фазе с соответствующим обогащением вновь созданной фазы, чтобы увеличить в ней содержание целевого металла [6].

Завершающим этапом рассмотренных выше процессов металлургического обогащения является формирование химических соединений, содержащих целевой металл и пригодных для уча-

стия в восстановительных процессах, – кислородных соединений металлов, например, при окислительном обжиге никелевого фанштейна намертво, окислительном обжиге сульфидных свинцовых концентратов намертво, частичном окислении сульфидов меди при конвертировании белого матта, частичном окислении сульфидов свинца при реакционной плавке [7; 8].

Химическое воздействие на вещества, входящие в состав сырья, содержащего целевые компоненты, как правило, связано с фазовыми переходами, в результате которых образуются и сосуществуют расплавленные сопряженные фазы и газовая фаза (шлако-штейновая система и серосодержащая газовая фаза), водные твердо-жидкие пульпы выщелачивания и парогазовая фаза. В результате осуществления этих процессов формируется целевой продукт, содержащий извлекаемый компонент, а также отвальные продукты (расплавленные фазы, нерастворимые остатки выщелачивания и газообразные продукты). Химические превращения для подготовки материала к восстановительным процессам также связаны с образованием твердых и расплавленных фаз или водного раствора соединений металла.

Классификация химических воздействий на материалы непосредственно связана с состоянием исходных соединений, содержащих извлекаемый компонент. Например, металлургическое обогащение сульфидных флотационных концентратов включает окислительное воздействие кислорода с накоплением кислородных соединений металлов (прежде всего железа) и газообразных веществ ( $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ ). Кислородные соединения железа в совокупности с вводимыми  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$  образуют плавкие и вязкие шлаки. Однотипность продуктов металлургического обогащения характерна для сульфидных медь-, никель-, свинец- и сурьмусодержащих материалов.

Химическое воздействие на окисленные никелевые руды, связанное с металлургическим обогащением, включает восстановительную обработку материала продуктами неполного сгорания углерода кокса, углеводородами и пр. с параллельным сульфидированием кислородных соединений никеля, железа и меди. Процесс сопровождается формированием сульфидной фазы (сплава сульфидов этих металлов), которая может быть отделена от расплава оксидных соединений, образующих шлаковую фазу. Дальнейшее металлургическое обогащение связано с уменьшением содержания железа и серы в штейновой фазе за счет окисления и образования их соответствующих кислородных соединений.

Гидрометаллургическое обогащение в основном ориентировано на избирательный перевод целевых компонентов в водные растворы, т. е. получение жидких концентратов интересующих

металлов. При этом нерастворимый остаток является отвальным продуктом.

Обогатительные металлургические процессы завершаются получением твердых или водорастворимых соединений металлов. Содержание металлов в твердых продуктах достигает 60...85 % [6; 8; 9], а содержание металлов в растворах – от нескольких до сотен граммов на литр. Вещественные составы химических соединений металлов в продуктах разнообразны. Однако для большинства тяжелых цветных металлов твердые продукты представлены оксидами или оксидно-сульфидными композициями, а для водных сред – сульфатами, хлоридами и пр.

Исторически сложилось так, что в практике восстановления металлов из минерального сырья и промышленных продуктов базовыми соединениями являлись кислородные (оксиды, силикаты, карбонаты, ферриты и др.), а в качестве восстановителей использовались прежде всего углеродсодержащие реагенты (металлургический кокс, углеводороды), в меньшей степени – водород, реагенты металлической природы (железо, алюминий и пр.), сульфидная сера. Следует отметить, что процесс восстановления тяжелых цветных металлов с участием углеродных, углеводородных восстановителей, а также водорода может осуществляться в системах «твердое тело – газ» или «расплав химических соединений металлов – газ», с соответствующим получением газообразных продуктов окисления реагента-восстановителя [1].

Особенностью процессов металлизации тяжелых цветных металлов является то, что по причинам термодинамического и кинетического характера они реализуются в условиях высоких температур (более 1 000 °С). В результате формируются расплавленные металлические, шлаковые фазы и газообразные продукты. Что касается шлаков, то они в основном представлены кислородными соединениями железа с оксидами кремния и кальция. Газовая фаза преимущественно содержит кислородные соединения углерода (при использовании углеродных и углеводородных восстановителей), пары воды.

Развиваемое в последнее время направление, связанное с использованием в качестве восстановителя сульфидной серы неразложившихся сульфидных соединений металлов, представляется чрезвычайно важным по следующим причинам [8]:

- процесс осуществляется в конденсированных системах с участием твердого или расплавленного кислородного соединения восстанавливаемого металла и расплава сульфида металла (кислородное соединение погружено в расплав восстановителя – сульфида металла);

- используется восстановительная способность сульфидной серы, поэтому нет необходимости введения восстановителя извне;

- процесс восстановления совмещен с окислением части сульфидов, и, соответственно, с теп-

ловыделением, обеспечивающим разогрев системы, расплавление ее компонентов и протекание восстановительных реакций.

Таким образом, обогатительные и восстановительные металлургические процессы характеризуются тем, что удаление железа и порообразующих веществ осуществляется в виде шлаков, представленных кислородными соединениями. В свою очередь присутствующая сульфидная сера окисляется до  $S^{4+}$  и  $S^{6+}$  и удаляется в виде газообразных соединений. Пирометаллургические процессы переработки сырья характеризуются использованием высоких температур, приводящих к энергонапряженности работы металлургических агрегатов. Извлечение металлической фазы при этом составляет 97...99 % [1].

Большинство методов рафинирования металлов основано на сохранении полученной металлической фазы. Очистка от примесей связана с использованием ликвационных приемов, обеспечивающих образование дроссов на поверхности или в объеме расплава после его обработки реагентами (вмешивание, барботирование газов), в том числе окислителями. В основном это гетерогенные процессы, результатом которых является образование новой фазы [1].

Кроме методов огневого рафинирования, используется и электролитическое рафинирование [10], связанное с анодным растворением извлекаемого металла в водных средах с попутным накоплением электроположительных примесей и формированием шламового анодного продукта. Этот продукт представлен металлами, интерметаллидами и химическими соединениями, содержащими в своем составе электроотрицательные компоненты, которые присутствуют в рафинируемом металле. Получаемый металл катодно восстанавливается с образованием продукта, соответствующего требованиям стандарта и рынка.

Исследования авторов связаны с дальнейшим совершенствованием восстановительных процессов в металлургии тяжелых цветных металлов в следующих направлениях:

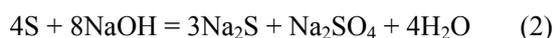
- снижения экологической напряженности, связанной с исключением традиционных газообразных выбросов, а также с уменьшением выходов шлаковых продуктов;

- снижения энергетической напряженности из-за уменьшения температуры восстановительных процессов;

- снижения совокупных капитальных и эксплуатационных затрат на осуществление процессов.

Совершенствование восстановительных процессов в металлургии тяжелых цветных металлов может быть реализовано при отказе от идеологии использования для получения металлических фаз кислородных соединений металлов в качестве базовых веществ. Использование же сульфидных соединений металлов ориентировано на металлизацию, когда в качестве восстановителя выступает собственная сульфидная сера. Ее электронодо-

норные свойства известны, однако завершенность процесса не должна быть связана с получением элементарной серы. Решающую роль в развитии окислительно-восстановительных реакций, сопровождающих получение металлических фаз, играет среда, способная связать продукты окисления сульфидной серы. В качестве такой среды авторами предложена щелочь NaOH, в расплаве которой легко протекают реакции диспропорционирования элементарной серы с образованием нелетучих соединений  $S^{2-}$  и  $S^{6+}$ . Химизм этих процессов может быть описан следующими уравнениями реакций:



Термодинамический анализ вероятности восстановления некоторых металлов непосредственно из сульфидных соединений свидетельствует о том, что в щелочной среде эти процессы осуществимы в условиях сравнительно низких температур (350...700 °С) [11; 12]. Термодинамические данные получили экспериментальное подтверждение при восстановлении свинца [13; 14], меди, никеля и кобальта [15] из синтетических и природных сульфидов.

Таким образом, в данной статье проведена дифференциация процессов, сопровождающих производство тяжелых цветных металлов из минерального сырья с выделением трех основных переделов: подготовительных операций, восстановления металлов и их рафинирования; проанализирована сущность каждого из них; рассмотрена возможность восстановления металлов непосредственно из сульфидных соединений с использованием в качестве восстановителя собственной сульфидной серы.

#### Библиографический список

1. Гудима, Н. В. Краткий справочник по металлургии цветных металлов / Н. В. Гудима, Я. П. Шейн. М. : Металлургия, 1975. 536 с.
2. Справочник по обогащению руд. Подготовительные процессы / под ред. О. С. Богданова, В. А. Олевского. М. : Недра, 1982. 366 с.

3. Шохин, В. Н. Гравитационные методы обогащения / В. Н. Шохин, А. Г. Лопатин. М. : Недра, 1980. 400 с.

4. Фишман, М. А. Практика обогащения руд цветных и редких металлов / М. А. Фишман, Д. С. Соболев. М. : Металлургиздат, 1957. 595 с.

5. Ванюков, А. В. Теория пирометаллургических процессов / А. В. Ванюков, В. Я. Зайцев. М. : Металлургия, 1993. 384 с.

6. Резник, И. Д. Никель : в 3 т. Т. 1 / И. Д. Резник, Г. П. Ермаков, Я. М. Шнейерсон. М. : Наука и технологии, 2004. 384 с.

7. Ванюков, А. В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья / А. В. Ванюков, Н. И. Уткин. М. : Металлургия, 1988. 432 с.

8. Лоскутов, Ф. М. Металлургия свинца / Ф. М. Лоскутов. М. : Металлургия, 1965. 528 с.

9. Мечев, В. В. Автогенные процессы в металлургии / В. В. Мечев, В. П. Быстров, А. В. Тарасов и др. М. : Металлургия, 1991. 413 с.

10. Баймаков, Ю. В. Электролиз в гидрометаллургии / Ю. В. Баймаков, А. И. Жулин. М. : Металлургия, 1982. 376 с.

11. Чекушин, В. С. Термодинамика и кинетика восстановления свинца / В. С. Чекушин, С. П. Бакшеев, Н. В. Олейникова // Современные наукоемкие технологии. М., 2005. № 3. С. 42

12. Олейникова, Н. В. К вопросу восстановления металлов из сульфидных соединений / Н. В. Олейникова, В. С. Чекушин, С. П. Бакшеев // Стратегические приоритеты и инновации в производстве цветных металлов и золота. Красноярск, 2006. С. 161.

13. Олейникова, Н. В. Восстановление свинца из сульфидных концентратов / Н. В. Олейникова, В. С. Чекушин, С. П. Бакшеев // Современные технологии освоения минеральных ресурсов. Красноярск, 2006. С. 418.

14. Пат. 2283884 Российская Федерация Способ получения черного свинца / В. С. Чекушин, С. П. Бакшеев, Н. В. Олейникова. № 2005108469 ; заявл. 25.03.05 ; опубл. 20.09.06, Бюл. № 26.

15. Пат. 2254385 Российская Федерация Способ восстановления меди из сульфидных соединений / В. С. Чекушин, С. П. Бакшеев, Н. В. Олейникова. № 2004103641 ; заявл. 09.02.04 ; опубл. 20.06.05, Бюл. №17.

V. S. Chekushin, N. V. Oleynikova

#### THE CONCEPT OF MODERN TECHNOLOGIES FORMATION FOR HEAVY NONFERROUS RAW MATERIAL PROCESSING

*Classification of heavy nonferrous metals metallurgical process during manufacturing is represented as a combination of preparation-concentrating, recovering and refining repartitions. The special attention is paid to the essence of metals recovering from oxygen compounds. The opportunity of metals recovering directly from their sulphide compounds with the use of electric-donor abilities of sulfur is examined.*