



УДК 622.046.

©Толибов Б.И., Сайдахмедова Л.А., Уткирова Ш.И.

ОБЗОР ТЕХНОЛОГИЙ ПО ОКИСЛИТЕЛЬНОМУ ОБЖИГУ СУЛЬФИДНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КЕКОВ БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Толибов Б.И. - DSc, и.о. профессора кафедры «Металлургия» Навоийского государственного горного института, **Сайдахмедова Л.А.** - магистрант Навоийского государственного горного института, **Уткирова Ш.И.** - студентка 2-го курса Навоийского государственного горного института

Annotatsiya. Ushbu maqolada oltin tarkibli sulfidli keklarni oksidlovchi kuydirish bo'yicha adabiyot tadqiqotlari natijalari keltirilgan. Tarkibida uglerod komponenti yoki boshqa birikmalar bo'lgan uglerodli rudalar va konsentratlardan (oksidlovchi kuydirish jarayonlari, past haroratli kuydirish, intensiv kuydirish va boshqalar) oltinni ajratib olishni takomillashtirish bo'yicha olib borilgan keng qamrovli tadqiqotlar va ishlab chiqilgan usullar ko'rsatilgan. Shu bilan birga, tog'-metallurgiya ishlab chiqarishi fan va amaliyoti uchun muhim bo'lgan muammolar mavjud bo'lib, ular oksidlovchi kuydirish jarayonlarining sifati bilan bog'liq: sulfid zarralarining kam oksidlanishi, oltingugurt-sizlanishning past darajasi, jarayonlarda energiya yo'qotilishi va boshqalar. Ushbu maqola oksidlovchi pechlarda energiyadan oqilona foydalanish va oltingu-gurtdan tozalash darajasi ko'rsatkichlarini yaxshilash uchun ushbu muammolarni hal qilishga bag'ishlangan.

Kalit so'zlar: oksidlovchi kuydirish, suyultirilgan qattamlı pech, biologik oksidlash jarayoni keki, intensiv kuydirish.

Аннотация. В этой статье приведены результаты литературных исследований по окислительному обжигу сульфидных золотосодержащих кеков. Отображены проведенные комплексные исследования и разработанные способы для улучшения показателей извлечения золота из упорных углистых руд и концентратов (процессы окислительного обжига, низкотемпературный обжиг, интенсивный обжиг и т.д.), содержащих углеродистую составляющую или иные упорные соединения. Вместе с тем, существуют проблемы, имеющие важное значение для науки и практики горно-металлургического производства, которые связаны с качеством процессов окислительного обжига: недоокисления сульфидных частиц, невысокой степени десульфуризации, потери энергии в процессах и т.д. Решению этих проблем по рациональному использованию энергии в печах окислительного обжига и по улучшению показателей степени десульфуризации посвящена данная статья.

Ключевые слова: окислительный обжиг, печь кипящего слоя, кек биовыщелачивания, обжиг во взвешенном состоянии.

Annotation. This article presents the results of literature studies on the oxidative roasting of sulfide gold-bearing cakes. The conducted comprehensive studies and developed methods for improving the recovery of gold from refractory carbonaceous ores and concentrates (oxidative roasting processes, low-temperature roasting, intensive roasting, etc.) containing a carbon component or other refractory compounds are displayed. At the same time, there are problems that are important for the science and practice of mining and metallurgical production, which

are associated with the quality of oxidative roasting processes: under-oxidation of sulfide particles, a low degree of desulfurization, energy loss in processes, etc. This article is devoted to the solution of these problems for the rational use of energy in oxidizing kilns and to improve the indicators of the degree of desulfurization.

Keywords: oxidative roasting, fluidized bed furnace, bioleaching cake, flash roasting.

Введение. Технологические печи очень широко применяются во всех металлургических отраслях промышленности. В металлургических печах за счет сжигания топлива реализуется процесс нагрева перерабатываемого материала. Механизм теплопередачи очень сложно, поскольку в этих устройствах, в отличие, от теплообменников, значителен вклад в суммарный теплообмен лучистой (радиационной) составляющей. Иногда этот механизм теплопередачи является преобладающим. Организация движения образующихся дымовых газов и использования тепла отходящих газов в свою очередь существенно влияет на вклад в суммарный теплообмен конвективной составляющей. Поэтому проектирование металлургических печей предполагает учет характеристик подаваемого топлива, расчет процесса горения с учетом гидродинамики движения дымовых газов, выбор конструкции печи, учет характеристик топливно-сжигающих устройств и т.д. Эти задачи предполагают использование весьма разнообразных знаний по технике, химии и физике.

В своих работах М.Ф.Алмеида (Португалия) [1] рассматривает условия обжига сульфидных золотосодержащих руд. Критериями, выбранными для выбора условий обжига продукта, были последующее цианирование золота и серебра, а также потребление цианида натрия и извести. Таким образом, некоторые испытания по окислительному обжигу проводили при 450, 500, 550, 600, 650 и 700 °С, где продукт выдерживается в течение 1 часа. Дополнительный двухстадийный цикл обжига при 500 °С в течение 1/2 ч и 625 °С в течение 1/2 ч был проведен для получения максимальной пористости в минералогической структуре пирита и арсенопирита.

Рисунок 1.1 показывает, что содержание серы уменьшается с увеличением температуры и

времени обжига. А зависимость мышьяка не анализирована, но должен иметь смысл, поскольку иногда он был виден в виде белого As_2O_3 даже после завершения процесса обжига. Продукт изменился на красный кровавый цвет при температуре обжига выше $600\text{ }^{\circ}C$ из-за образования Fe_2O_3 . При температуре обжига $\geq 600\text{ }^{\circ}C$ полученные продукты были гораздо менее кислотными, чем исходные.

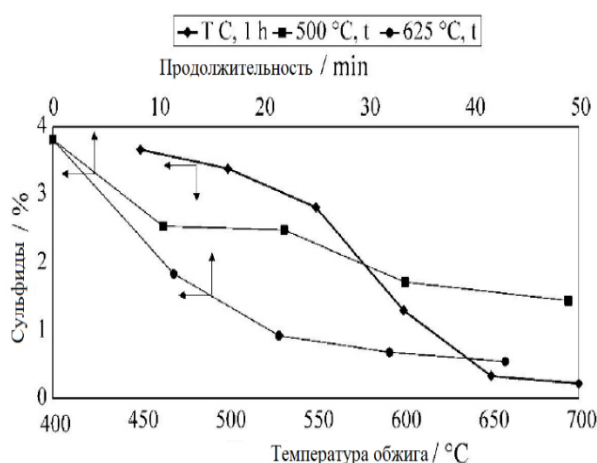


Рис. 1.1 Содержание сульфидов в продуктах в различных условиях обжига

Следовательно, для получения правильной щелочности для цианирования требуется гораздо меньше извести; и наоборот, если продукт обжигали при температуре $\leq 550\text{ }^{\circ}C$, известь, необходимая для достижения правильной щелочности, все еще остается высокой и приблизительно равна той, которая необходима в начальных условиях, когда процесс обжига проводился при $450\text{ }^{\circ}C$. Предварительная промывка может снизить потребление извести в основном при этих более низких температурах обжига. В испытанном концентрате сульфида золота три основных причины объясняют большую часть реакции

изменчивости, обнаруженной при испытаниях на выщелачивание: (1) золото существует в виде свободных и несвободных частиц с размерами от $<10\text{ }\mu\text{m}$ до $>100\text{ }\mu\text{m}$; (2) продукт имеет полностью обожженные частицы, а также частично и почти нетронутые частицы сульфидов; и (3) гранулометрический состав образцов весьма различен, и золото в более мелких фракциях выше, чем в крупных. Как следствие, образцы сульфидного концентрата, использованные в тестах, показали заметное рассеяние содержания золота. Влияние условий обжига на этот продукт, согласно оценкам проведенных экспериментов по цианированию, было следующим: (1) извлечение серебра выше при самых низких температурах обжига в диапазоне $450\text{-}700\text{ }^{\circ}C$; (2) потребление извести и $NaCN$ ниже для продуктов, обожженных при более высоких температурах в этом диапазоне; (3) предварительная промывка обожженных продуктов уменьшает известь, необходимую для корректировки pH пульпы, в основном для обожженных при $550\text{ }^{\circ}C$ или ниже; (4) после прокалывания продукта в течение 1 часа при любой температуре, в диапазоне $450\text{-}700\text{ }^{\circ}C$, можно сказать, что существует вероятность приблизительно 93%, что высококонцентрированные растворы цианида выщелачивают, по меньшей мере, 74% Au, в 24 ч; (5) нет никаких доказательств того, что предварительная промывка обожженных продуктов улучшает извлечение золота или серебра [2].

Для исследования переработки сульфидных золотосодержащих руд было месторождение Кокпатас, кеки биовыщелачивания гидрометаллургического производства. Отобраны пробы и проведены полный химический анализ проб в Центральной научно-исследовательской лаборатории ГП «НГМК». Результаты анализа приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Результаты полного химического анализа проб

Наименование	Содержание, %								
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
Проба №1, Кек BIOX	32,5	9,54	2,45	1,65	0,048	8,4	9,18	2,22	0,66
Проба №2, Кек BIOX	33,1	9,21	2,34	1,52	0,050	8,7	9,21	2,20	0,59

Продолжение таблицы 1.1

Наименование	Содержание, %									
	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ общ	П.п.п.	As	SO ₃	S _{сульф.}	H ₂ O	Au у.е.	Ag у.е.
Проба №1, Кек BIOX	1,9	0,25	31,2	16,5	2,0	13,93	25,63	6,2	29,0	28,0
Проба №2, Кек BIOX	1,88	0,28	31,0	16	1,95	14,17	24,45	6,6	28,7	28,1

Химический состав проб сульфидных золотосодержащих руд был изучен с применением стандартного силикатного метода и количественного рентгено-флуоресцентного анализа, выполняемого на приборе PW - 1404 голландской фирмы «Филлипс». Массовая доля общего органического углерода определялась с использованием классических методов органической геохимии.



Из таблицы 1.2. видно, что в перерабатываемых рудах ГМЗ-3 золото находится в основном в сульфидных соединениях, и в виде тонко вкрапленного золота, а также в виде углистых соединений, которые мешают на процесс сорбционного цианирования. Это означает, что поступающая руда на переработку ГМЗ-3 является упорным.

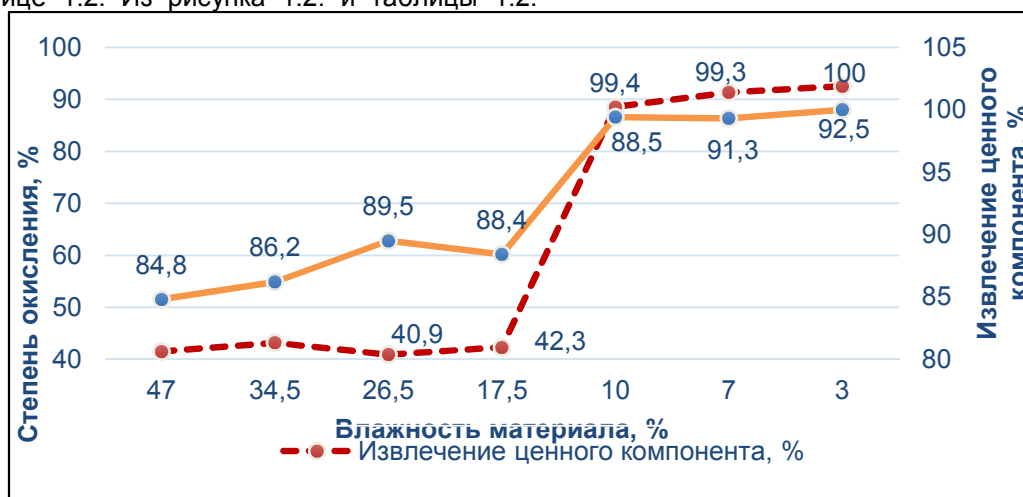
Таблица 1.2

Компоненты	Массовая доля, %	Компоненты	Массовая доля, %	Компоненты	Массовая доля, %	Компоненты	Массовая доля, %
SiO ₂	39,76	MnO	0,33	S _{общ.}	3,84	C _{орг.}	0,53
TiO ₂	1,74	P ₂ O ₅	0,77	As	2,14	C _{карб.}	2,32
Al ₂ O ₃	13,69	K ₂ O	3,10	Sb	0,0079	Au, г/т	3,90
Fe _{общ.}	7,46	Na ₂ O	2,27	Cu	0,024	Ag, г/т	5,9
CaO	8,37	MgO	5,67	C _{общ.}	2,85		

Химический состав проб руды по основным компонентам

В лабораторных условиях проведены несколько экспериментов сульфидных биокеков ГМЗ-3 НГМК, источником которых являются упорные золотосодержащие руды месторождений Кокпатас и Даугызтау. Опыты провели в разных условиях для определения оптимального режима окислительного обжига. Результаты опытов представляются в диаграмме. (смотрите на рисунок 1.2.) (T=60 мин. t=600°C). Основные параметры данного агрегата представлены ниже, в таблице 1.2. Из рисунка 1.2. и таблицы 1.2.

можно выводить оптимальные условия для интенсивного обжига сульфидов в печи кипящего слоя. Надо отметить, что при подавлении шихты (сульфидов) по возможности материал должен содержать минимальное количество влаги, не более 5 %. Продолжительность процесса составляет 1-1,5 часа. При температуре 600-650°C в зависимости от влажности материала степень десульфуризации составляет до 98-99% [3].



На рисунке 1.2. показано, что степень окисления и далее степень извлечения ценного компонента зависит от влажности подаваемого материала на процесс переработки с применением окислительного обжига. Надо отметить, что при влажности более 10%, сперва высушивается подаваемый материал и далее подается в обжиг. Поэтому в графике можно увидеть, что подаваемый в обжиг материал если содержит влагу от 17% до 47 %, то окислительный обжиг в таких условиях почти не наблюдается.

При проведении исследований процесса обжига принята следующая последовательность выполнения работы по переработке сера- и углеродсодержащих трудно перерабатываемых полупродуктов BIOX.

1. Пенный продукт с реакторов BIOX (S до 8 %, C до 3 %) – 50 %.
2. Кек BIOX (S до 6 %, C до 4 %) – 50 %.

Шихта (до 10 кг/ч) состоит из вышеперечисленных полупродуктов (в среднем до 7 % S, до 3 % C). После фильтрации шихта с влажностью W = 30-35 % поступает на сушку в трубчатую вращающуюся печь. Температура печи 250-300°C. Полученный кек (W=1%) подвергается низкотемпературному твердофазному окислительному обжигу в предлагаемой печи. Обжиг в лабораторных условиях проводится во взвешенном состоянии в потоке огня в стационарной печи длиной 600 мм, шириной 200 мм и высотой 400 мм (см. чертеж № 2-201502, этап №8), максимальная температура печи 600-650 °C. Первая зона, где протекает выделение внутренней и гигроскопической влаги материала, имеет длину 400 мм с T – 400-450 °C, во второй зоне начинается процесс сгорания угля и диссоциация пирита, пирротина, арсенопирита с частичным окислением. Данные процессы протекают в хвостовой части печи, где



температура составляет 550-600°C и завершается процесс окисления сернистых и углеродистых соединений. Огарок выводится через отверстие и промывается 2% раствором NaOH и передается к дальнейшему цианированию (можно не промывать).

Сульфидные сера- и углеродсодержащие трудно перерабатываемые полупродукты BIOX и концентраты перед гидрометаллургической переработкой во многих случаях передаются окислительному обжигу. Целью окислительного обжига является удаление серы и углерода из материала и перевод сульфидных соединений железа в окислы, а золото в легко цианируемые при последующей переработке.

В процессе обжига сульфидных материалов происходят различного рода физико-химические превращения, связанные с воздействием высокой температуры, газовой фазы и взаимным воздействием отдельных компонентов, и приводит к изменению состава подаваемого материала. Чтобы это изменение происходило в планируемом направлении, в обжиговой печи поддерживается соответствующая температура и содержание кислорода в газовой фазе.

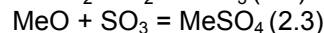
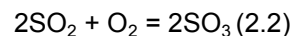
Поступая в обжиговую печь, материал нагревается, воспринимая тепло корпуса печи и горячих печных газов. Для протекания окисления, материал должен быть нагрет до температуры воспламенения основных сульфидов, и чтобы удалять серу и углерод необходимо подавать все время в зону пламени природный газ, смесь воздуха и подсушенный материал (W-1-5%).

Температурой воспламенения подразумевается такая температура, при достижении которой окисление сульфида идет настолько интенсивно, что выделяющееся при этом тепло становится достаточным для самопроизвольного распространения процесса во всей массе материала.

Температура воспламенения отдельных сульфидных соединений различна. Она не является неизменной физико-химической константой, а меняется в зависимости от свойств сульфида и изменения внешних условий (например, крупности зерен сульфида, скорости нагрева, влажность подаваемого воздуха и т.д.).

На показатели процесса окислительного обжига влияют следующие факторы: скорость подачи дутья, концентрация кислорода при подавлении воздуха, минералогический состав подаваемого материала, температура процесса, крупность частиц шихты и интенсивность перемешивания шихты во взвешенном состоянии, а также температуры подаваемого нагретого воздуха.

При окислительном обжиге образование окислов или сульфатов происходит по следующим реакциям:



Наименее стойкими из сульфатов металлов являются сульфаты железа, которые заметно диссоциируют уже при температурах 480-520°C в атмосфере воздуха; более устойчивые сульфаты и разлагаются при температурах 650-700°C. В присутствии других веществ (сульфидов, окислов железа, кремнезёма) давление диссоциации и стойкость сульфатов значительно увеличивается. В условиях повышенной концентрации окислов серы в печных газах температурный предел обжига может быть несколько повышен. Опыты окислительного обжига сера- и углеродсодержащих трудно перерабатываемых полупродуктов BIOX и концентрата (шихты) проводятся в лабораторной печи интенсивного обжига [4].

Заключение. Таким образом, с применением окислительного обжига извлечение золота из сульфидных, углистых и арсенидных соединений достигается примерно 85-90% сульфидных и 80% углистых соединений разрушается, остальная часть золота остается в хвостах. Применение процесса окислительного обжига в печах кипящего слоя является наиболее эффективным для переработки упорных золотосодержащих кеков, где сульфидные частицы окисляются и огарок превращается в пористую хорошо проницаемую для цианистых растворов массу окислов.

Литературы:

1. A.S.Hasanov, B.I.Tolibov, N.A.Akhatov. Gold in the world history // International conference. Technical sciences: modern issues and development prospects. -Sheffield, UK 2013, – P104-105.
2. Толибов Б.И., Асроров А.А., Фузайлов О.У. Обогащение упорных сульфидных пиритно-арсенидопиритных золотосодержащих руд // Сборник материалов. Конгресс обогатителей стран СНГ – Москва, 2013. – С. 583-585.
3. Хасанов А.С., Толибов Б.И., Фузайлов О.У., Муталибхонов С.С., Пирназаров Ф.Г. Изучение возможности скоростного обжига сульфидных молибденовых кеков в печи нового типа // Материалы республиканской научно-технической конференции «Современные проблемы и перспективы химии и химико-металлургического производства» – Навои, 2018. –С. 157-159.
4. Хасанов А.С., Толибов Б.И., Фузайлов О.У. Устройство для скоростного обжига молибденовых кеков // Материалы республиканской научно-технической конференции «Современные проблемы и перспективы химии и химико-металлургического производства» – Навои, 2018. – С. 211-213.