

На правах рукописи

Косицкая Татьяна Юрьевна

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ И РАЗРАБОТКА
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
СУЛЬФИДНОГО МЕДНОГО ПРОМПРОДУКТА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО
ПРОИЗВОДСТВА

Специальность 05.16.02 – "Металлургия черных, цветных и редких металлов"

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург - 2005

Работа выполнена в ОАО "Институт Гипроникель"

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Шнеерсон Яков Михайлович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор, чл.-корр. РАН

Набойченко Станислав Степанович

кандидат технических наук, доцент

Андреев Юрий Владимирович

Ведущая организация: ОАО «Кольская горно-металлургическая компания»,
г.Мончегорск

Защита состоится " " 200 года в " " часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.14 в ГОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет" по адресу: 195251, г.Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, химический корпус, ауд.51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет"

Автореферат разослан " " 2005 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.229.14

доктор технических наук, профессор

Кондратьев С. Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.*

Актуальность темы. Диссертационная работа посвящена решению вопросов, связанных с гидрометаллургической переработкой медно-никелевых фанштейнов, после выщелачивания из которых никеля и кобальта получают богатые медные остатки, содержащие до 74 % меди. Гидрометаллургическая переработка фанштейна является в настоящее время основным направлением совершенствования никель-рафинировочного производства в Норильске. Существующие способы последующей переработки медных остатков имеют ряд недостатков.

1. Для пирометаллургических способов основным недостатком является загрязнение окружающей среды в результате выбросов газообразных реагентов в атмосферу. Кроме того, такие технологии характеризуются потерями металлов (никеля, кобальта и благородных).
2. Известные гидрометаллургические методы переработки богатых медных сульфидных материалов основаны на окислении сульфидной серы до сульфатной при температурах 140-200°C, что обуславливает: высокий расход реагентов (сода, известь, известняка) для нейтрализации образующейся кислоты; повышенный расход кислорода, требуемый для окисления серы до 6-ти валентного состояния; потери благородных металлов (БМ) с растворами, вызванные относительно высокими температурами выщелачивания.

Наиболее экономически и экологически эффективным способом переработки медного остатка является гидрометаллургический метод, основанный на переводе сульфидной серы в элементарную форму с последующим выделением ее в товарный продукт.

Внедрение новой технологии позволит:

1. исключить выбросы сернистого ангидрида в атмосферу;
2. снизить затраты на реагенты и энергетику;
3. снизить потери металлов платиновой группы, что особенно актуально для богатых этими металлами фанштейнов, перерабатываемых в Норильске.

Целью диссертационной работы является разработка гидрометаллургической технологии переработки медного остатка от выщелачивания медно-никелевого фанштейна с выводом элементарной серы в экологически чистый товарный продукт путем решения следующих задач:

* Автор выражает глубокую благодарность к.т.н. А.Ю.Лапину за творческое участие, постоянное внимание и содействие в выполнении работы

- изучение кинетики и химизма процесса автоклавного выщелачивания на реальном медном остатке от гидрометаллургической переработки медно-никелевого фэйнштейна – материале ранее не изучавшемся;
- изучение возможности атмосферного (безавтоклавного) выщелачивания данного материала, а так же его кинетики и химизма;
- определение влияния различных параметров (температуры, парциального давления кислорода, состава исходных растворов) на показатели процесса окислительного выщелачивания медных сульфидов в автоклавных и атмосферных условиях;
- разработка технологической схемы переработки богатых медных промпродуктов, полученных при выщелачивании медно-никелевого фэйнштейна, определение оптимальных условий операций разрабатываемой технологии.

Методы исследования

- экспериментальные: исследования на лабораторных установках в атмосферных и в автоклавных условиях; методы анализа – химический, рентгенофазовый (РФА), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), растровая электронная микроскопия (РЭМ);
- теоретические: анализ процессов, протекающих при выщелачивании медных сульфидов на основе термодинамических и кинетических расчетов;
- методы математической обработки результатов.

На защиту выносятся

- результаты исследований кинетики, химизма и особенностей механизма процесса выщелачивания сульфидного медного материала в атмосферных и автоклавных условиях;
- параметры и условия проведения операций разработанной технологии.

Научная новизна

- Изучена кинетика и уточнен химизм окислительного сернокислотного выщелачивания медных сульфидных фаз (дигенита и ковеллина), являющихся главными составляющими промпродукта выщелачивания медно-никелевого фэйнштейна.
- Показано, что при температурах до 90°C практически вся сера ковеллина переходит в элементарную форму независимо от параметров процесса выщелачивания. В условиях автоклавного выщелачивания при температуре 110°C вновь образованная элементарная сера переходит в раствор в форме сульфат-иона по известным реакциям гидролиза с последующим окислением продуктов реакции.
- Установлен и теоретически обоснован характер зависимости перехода меди в раствор от температуры в интервале 50-110°C (то есть при температурах ниже точки плавления

серы) при выщелачивании медьсодержащих фаз. В интервале 50 - 90°C скорость перехода меди в раствор имеет прямую зависимость от температуры, при дальнейшем повышении температуры эта зависимость приобретает обратный характер, что объясняется уменьшением пористости пленки элементарной серы, образующейся при различных температурах. Процесс выщелачивания меди переходит из кинетической области при 50-70°C во внутридиффузионную с ростом температуры до 90°C и выше.

- Установлены особенности механизма процесса автоклавного выщелачивания медных сульфидов в области низких его скоростей ($P_{O_2}=0,05\text{МПа}$, $V:T^1=11$, температура 110°C): перешедшая в раствор медь вновь осаждается в форме ковеллина (CuS) на поверхности частиц элементарной серы вследствие химического взаимодействия с последней. При повышении давления кислорода (до 0,4МПа) пленка ковеллина растворяется, так как скорость реакции его осаждения меньше, чем скорость реакции его окисления.

Практическая ценность

- Предложена и отработана в лабораторном и полупромышленном масштабах гидрометаллургическая схема переработки медного остатка от выщелачивания медно-никелевого файнштейна с переводом сульфидной серы в элементарную форму и последующим выделением ее в товарный экологически чистый продукт.
- Разработан режим 2-стадийного автоклавного окислительного выщелачивания (АОВ) медного остатка, позволяющий снизить затраты промышленного процесса на автоклавное оборудование. Разработка защищена патентом РФ.
- Отработан процесс выделения серы из остатка АОВ, основанный на автоклавной выплавке серы с последующей флотацией. В результате предложенной технологии получается товарная S^0 с содержанием золы менее 0,015 % и сульфидный концентрат, содержащий не более 5-7 % S^0 и ~ 1 % благородных металлов, направляемый в аффинажное производство.
- Результаты работы были использованы при выполнении Технологического регламента для сравнительных технико-экономических расчетов эффективности предложенной технологии.

Личный вклад автора выразился в непосредственном проведении исследований, выполнении математических и термодинамических расчетов, а также в обработке полученных результатов и предложении решений на их основе.

¹ отношение жидкой (объем раствора V, мл) и твердой (масса исходной навески T, г) фаз

Апробация работы. Основные положения работы докладывались автором на конференции молодых специалистов АО «Институт Гипроникель» 06.03.2002 и представлены на конференциях в Словакии (Стара Лесна) «Metallurgy, refractories and environment» 13-16. 05. 2002; в США (Сан-Диего) «The Minerals, Metals & Materials Society» 2 – 6. 03. 2003 и в Чили (Сантьяго) на конференции «International Conference Copper 2003/Cobre 2003» 30. 11- 3. 12. 2003.

Публикации. Основное содержание работы изложено в 5 научных публикациях, в том числе 1 патенте на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, приложения А и приложения Б. Работа изложена на 186 страницах машинописного текста, содержит 41 рисунок, 33 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, поставлены цели и задачи исследований.

Первая глава. Проведен анализ литературных данных о кинетике и химизме процессов, протекающих при окислительном выщелачивании медных сульфидов. Рассмотрены различные технологии гидрометаллургической переработки медно-никелевых фанштейнов, а также медных остатков, полученных после удаления никеля из фанштейнов. На основе литературного обзора определены направления проводимых исследований.

Во второй главе показан химический и минералогический состав исследуемого медного остатка после гидрометаллургической переработки фанштейна. Материал получен в институте «Гипроникель» по технологии Норильских исследователей. Крупность медного остатка соответствует содержанию класса +44 мкм ~ 6 %. По данным химического анализа он содержит: Cu – 71,9%, Ni – 1,12%, Fe – 0,14%, Co – 0,13%, S – 25,2%.

По данным рентгенофазового анализа, а также по результатам растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, материал представлен двумя основными фазами – анилит-дигенитом – $(\text{Cu}_{1,765}\text{S} - \text{Cu}_{1,8}\text{S}) \sim 60-70\%$ и ковеллином. Халькозин – основная составляющая фанштейнов - в его составе отсутствует. Никель находится в виде полидимита Ni_3S_4 . Все основные минералы имеют дефектную структуру и представлены не чистыми минералами меди или никеля, а их смесью. Это говорит о том, что в процессе гидрометаллургического удаления никеля из фанштейна происходит полная перекристаллизация медьсодержащих сульфидов. Кроме того, они находятся в тесном взаимопрорастании. Такой материал изучается впервые.

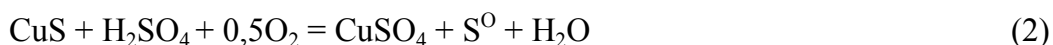
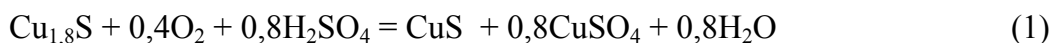
Третья глава посвящена изучению кинетики и химизма процесса выщелачивания медных сульфидов в атмосферных и автоклавных условиях. Эксперименты проводили в разбавленных пульпах ($V:T=100$) с целью исключения внешнедиффузионных ограничений.

Для атмосферных исследований за базовые были выбраны следующие параметры процесса: скорость вращения мешалки 600 об/мин; концентрация серной кислоты в исходном растворе 100 г/л (для обеспечения постоянства ее концентрации в течение опыта), меди 0 г/л; расход кислорода 0,7 – 0,8 л/мин; температура 90°C; концентрация Fe (II) в исходном растворе 2 г/л (для каталитического действия), как максимально допустимая по условиям электролиза меди.

В результате проведенных исследований получены кинетические кривые по переходу меди в раствор, а серы в элементарную. Изучено влияние на показатели процесса (извлечение меди в раствор, переход серы в элементарную) различных параметров: температуры, парциального давления кислорода, состава исходного раствора.

Результаты экспериментов показали, что выщелачивание медных сульфидов протекает достаточно быстро и полно в атмосферных условиях при отсутствии внешнедиффузионных ограничений, то есть в разбавленных пульпах: при $V:T=100$ за 2 часа возможно достижение извлечения меди в раствор до 96%, а перехода серы в элементарную до 89%.

На основании литературных данных и сведений о фазовом составе исследуемого материала предполагаемый химизм процесса может описываться следующими реакциями:



Химизм процесса (последовательно или параллельно протекают реакции окисления дигенита и ковеллина) уточнен по результатам атмосферных опытов в режимах, при которых скорость процесса была минимальна. Это режимы с низкими параметрами по температуре, давлению кислорода, концентрации в исходном растворе кислоты, высокой концентрации меди в исходном растворе, а также при относительно низком $V:T$.

Ковеллин вступает в реакцию только после полного исчезновения дигенита. Расчет по стехиометрии реакции (1) показывает, что полное разложение дигенита соответствует 32%-му извлечению меди в раствор: в пробах с таким извлечением или ниже - элементарная сера отсутствует. Ее появление начинается только при извлечениях меди в раствор выше 32 % (рисунок 1). Последовательное протекание реакций окисления дигенита и ковеллина объясняется на основе термодинамических расчетов. Разность электродных

потенциалов реакций окисления двух выщелачиваемых сульфидов составляет 0,12 В, поэтому, один из них окисляется в первую очередь, а другой – во вторую.

Для дальнейшего уточнения химизма процесса выщелачивания исследуемого материала произведен расчет степени протекания наиболее вероятных реакций разложения ковеллина (реакции 2 и 3).

Смысл вычислений заключается в определении количества S^0 теоретически образующейся при разложении CuS по реакции 2, исходя из предположения, что весь ковеллин разлагается именно по этой реакции. Полученные рассчитанные значения сравнивали с экспериментально полученными данными по выходу элементарной серы (рисунок 2). Высокая степень совпадения расчетных и фактических данных свидетельствует о том, что практически вся сера ковеллина переходит в элементарную форму. Реакция прямого окисления ковеллина (3) в атмосферных условиях не получает своего развития и не оказывает влияния на химизм процесса.

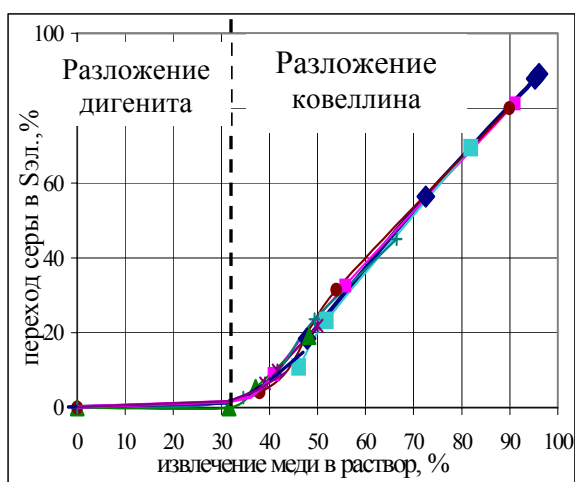


Рисунок 1 - Зависимость перехода серы в элементарную от извлечения меди в раствор в атмосферных условиях

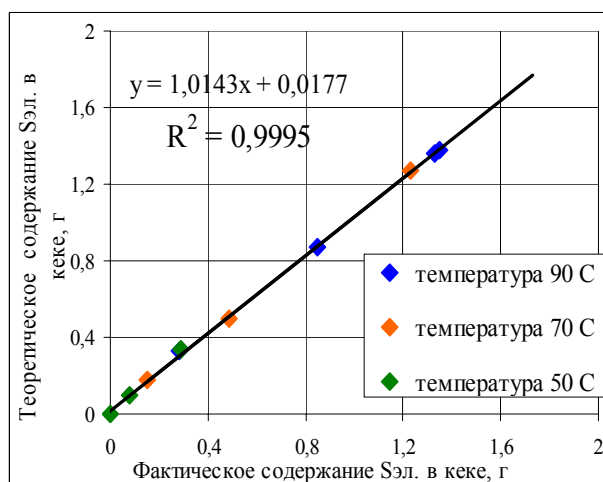


Рисунок 2 - Сравнение фактического количества элементарной серы в кеке с теоретическим

Таким образом, экспериментально установлен химизм выщелачивания медного остатка, представленного смесью двух фаз: $Cu_{1,8}S$ и CuS . Он описывается двумя последовательно протекающими реакциями (1) и (2).

Повышение температуры в интервале 50-90°C и концентрации H_2SO_4 в исходном растворе (от 12,5 до 100 г/см³) положительно влияют на кинетику выщелачивания меди и перехода серы в элементарную, а повышение концентрации меди в исходном растворе (от 0 до 40 г/см³) – отрицательно (при V:T=100). При замене окислителя с кислорода на

воздух скорость процесса выщелачивания снижается ~ в 5 раз. Указанные параметры на химизм процесса выщелачивания не влияют.

Рассчитанные значения энергий активации и порядки реакций по кислороду свидетельствуют о лимитировании процессов окисления дигенита и ковеллина внутренней диффузией реагентов. Для реакции окисления дигенита это диффузия реагентов через ковеллин, который на этой стадии процесса является инертным слоем, а для реакции окисления ковеллина – это диффузия реагентов через слой образующейся элементарной серы.

При уплотнении пульпы (до V:T=11) процесс выщелачивания переходит во внешнедиффузионную область и скорость его снижается: за 3 часа извлечение меди в раствор достигает 30 %, то есть идет только реакция разложения дигенита. Добавка меди в исходный раствор в этом режиме влияния на скорость процесса не оказывает, порядок реакции разложения дигенита по меди близок к 0.

Для автоклавных исследований за базовые были выбраны следующие параметры процесса: концентрация в исходном растворе серной кислоты 100 г/л; меди 0 г/л; Fe (II) 2 г/л (как и в атмосферных опытах); скорость вращения мешалки 2000 об/мин; температура 110°C; парциальное давление кислорода 0,4 МПа.

Кинетические кривые извлечения меди в раствор и перехода серы в элементарную, полученные при 90, 110 и 130°C, представлены на рисунках 3, 4.

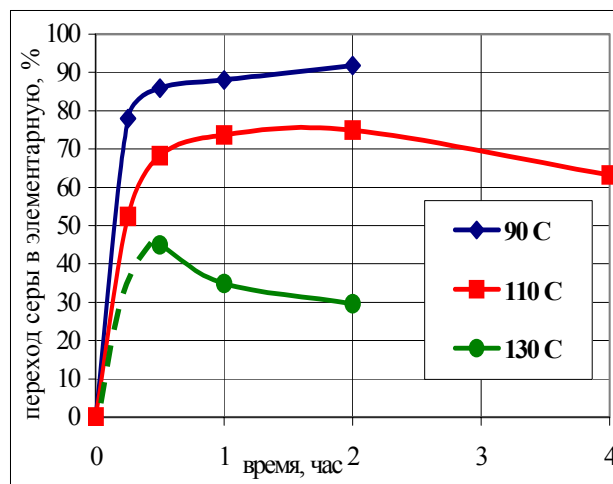
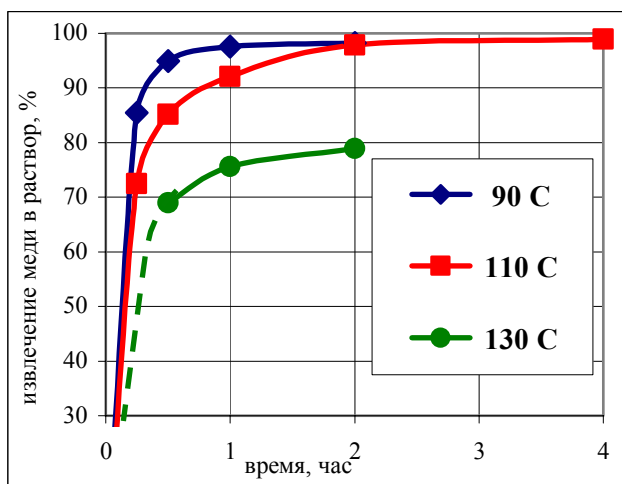


Рисунок 3 - Кинетика извлечения меди в раствор при различной температуре

Рисунок 4 - Кинетика перехода серы в элементарную форму при различных температурах

Зависимость скорости окисления сульфидов от температуры в диапазоне 90-130°C при концентрации серной кислоты в исходном растворе 100 г/л и V:T=100 носит обратный характер (рисунок 3). Сопоставление величин кажущейся энергии активации в ин-

тервале 50-110°C, то есть ниже температуры плавления серы, показывает, что $E_{a, \text{каж}}$ постепенно уменьшается с ростом температуры: 54 КДж/моль (50-70°C); 25 КДж/моль (70-90°C); -52 КДж/моль (90-110°C).

Для выяснения причины обратной зависимости перехода меди в раствор от температуры в интервале 90-110°C пробы, полученные при разных температурах за одно и то же время (30 минут), были исследованы методом РЭМ и РСМА (рисунки 5 и 6).

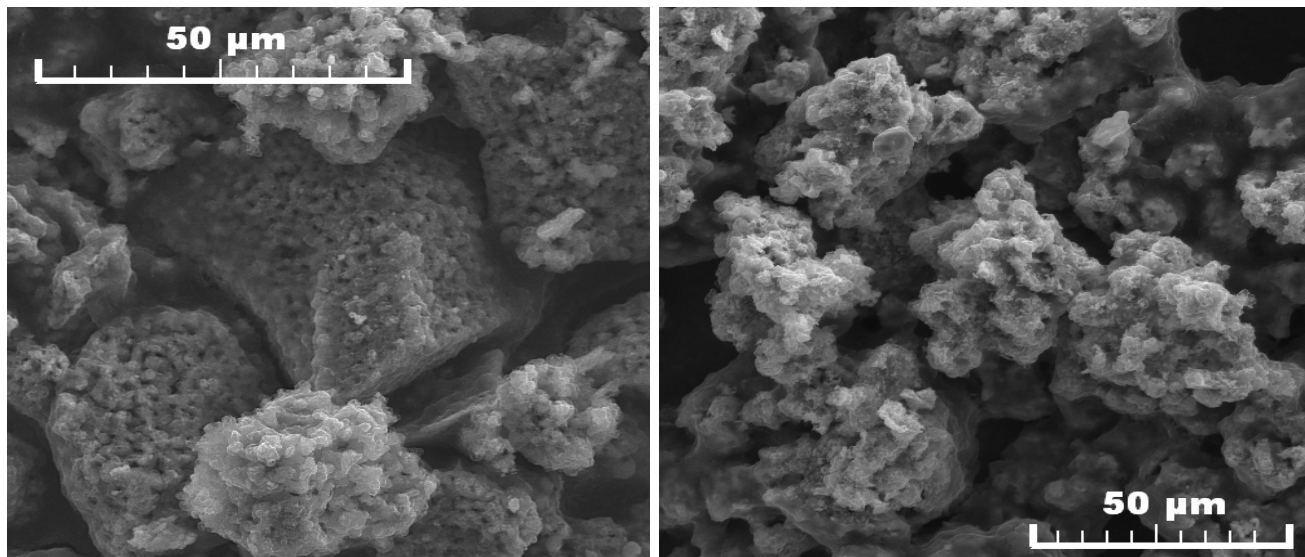


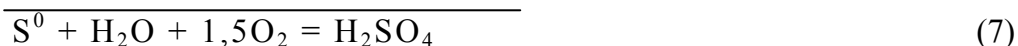
Рисунок 5 - Морфология (поверхность) кека выщелачивания при 90°C Рисунок 6 - Морфология (поверхность) кека выщелачивания при 110°C

На основании представленных результатов обратная зависимость скорости процесса от температуры объяснена различием свойств элементарной серы, образующейся при разных температурах: при повышении температуры (с 90 до 110°C) слой элементарной серы становится менее пористым и, следовательно, менее проницаемым для реагентов. При 130°C отмеченные тенденции усиливаются вследствие того, что сера в расплавленном состоянии смачивает сульфиды меди.

Характер перехода серы в элементарную форму также меняется в зависимости от температуры выщелачивания.

При 90°C поведение серы подтверждает установленный ранее (для безавтоклавных экспериментов) химизм процесса. При разложении ковеллина практически вся сульфидная сера переходит в элементарную форму.

При 110°C кинетическая кривая перехода серы в элементарную проходит через максимум (рисунок 4), что свидетельствует о растворении S^0 . Наблюдаемое растворение S^0 объяснено протеканием известных реакций на основе так называемого «гидролиза» серы с последующим окислением образовавшихся продуктов:



Растворение элементарной серы происходит на протяжении всего процесса выщелачивания параллельно с ее образованием (рисунок 7). Верхняя кривая получена в результате расчета количества образовавшейся элементарной серы по реакции (2).

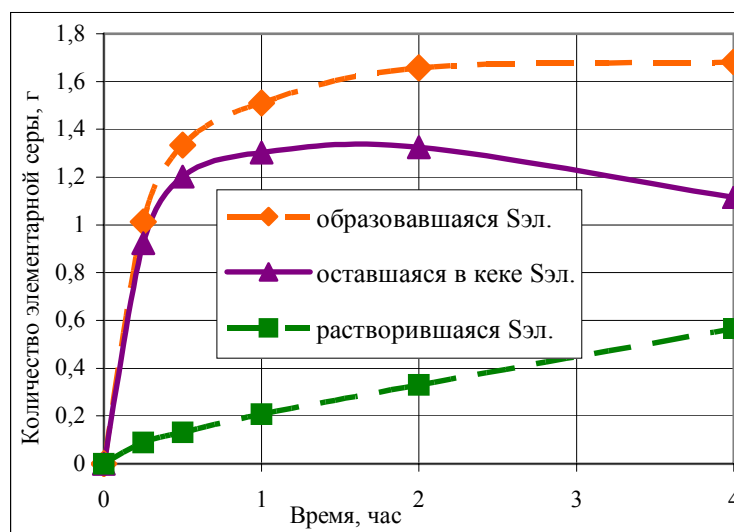


Рисунок 7 - Поведение элементарной серы в ходе процесса выщелачивания меди при 110°C

При 130°C снижение перехода серы в элементарную по сравнению со 110°C происходит по двум причинам: 1. при этой температуре имеет место реакция прямого окисления ковеллина (3) без образования элементарной серы; 2. в этих условиях возрастает скорость растворения элементарной серы (реакции 4-7).

При 110°C в разбавленных пульпах парциальное давление кислорода и концентрация меди в исходном растворе на кинетику процесса выщелачивания не влияют.

Различие химизма процесса выщелачивания при 90 и 110°C обуславливает влияние концентрации серной кислоты в исходном растворе на кинетику выщелачивания. Снижение этого параметра (до значений, соответствующих стехиометрически необходимому количеству) при 90°C приводит к снижению показателей процесса. При 110°C снижение концентрации кислоты в исходном растворе не влияет на показатели процесса вследствие репродуцирования ее по реакциям «гидролиза» серы (4-7).

В четвертой главе исследованы кинетика и механизм автоклавного выщелачивания медного остатка в плотных пульпах (V:T=11). Установлено, что в области низких скоростей процесса автоклавного выщелачивания (при $P_{O_2} = 0,05$ МПа) при температуре

110°C происходит взаимодействие элементарной серы с растворенной медью по суммарной реакции:



через механизм, описанный реакциями (4-6).

С помощью методов анализа РЭМ и РСМА показано, что в этих условиях начинающаяся образовываться элементарная сера покрывается слоем вторичного ковеллина (рисунок 8).

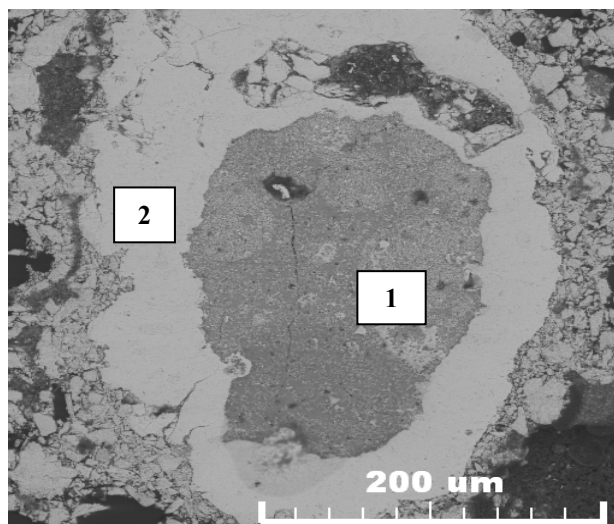


Рисунок 8 – Образование вторичного CuS после 2-х часового выщелачивания при V:T=11, температуре 110°C, P_{O₂}=0,05 МПа, и N= 2000 об/мин: 1 – S⁰, 2 – CuS

При повышении давления кислорода до 0,4 МПа пленка осажденного ковеллина на сере не успевает сформироваться вследствие высокой скорости реакции его окисления (2).

В пятой главе предложена и описана технологическая схема, направленная на извлечение ценных компонентов из остатка от выщелачивания медно-никелевого фэйштейна. Схема разработана по результатам проведенных исследований и позволяет получать следующие конечные продукты (рисунок 9): медь катодная, сера товарная, концентрат благородных металлов.

Лабораторными и полупромышленными испытаниями на плотных пульпах определены условия головной операции автоклавно-окислительного выщелачивания (АОВ), обеспечивающие достижение высоких показателей по переходу меди в раствор ($\geq 98\%$) и серы в элементарную форму ($\geq 70\%$). Таковыми являются (для температуры 110°C): парциальное давление кислорода 0,4-0,6 МПа; концентрация серной кислоты, соответствующая стехиометрически необходимому количеству при данном V:T; расход лигносульфоната в исходной пульпе 2 кг на т. твёрдого; продолжительность 3 - 4 часа.



Рисунок 9 - Автоклавно - гидрOMETаллургическая технология переработки медного остатка от выщелачивания медно-никелевого файнштейна

На основании анализа полученных результатов при одностадийном выщелачивании медного остатка предложена и отработана 2-х стадийная схема его переработки. (рисунок 10), заключающаяся в том, что пульпа после достижения 60-80%-го извлечения меди в раствор (1-я стадия) сгущается, и сгущенный продукт направляется на 2-ю стадию выщелачивания.

Преимущество 2-х стадийной схемы основано на следующем положении: сокращение твёрдого после 1 стадии при одинаковом отношении V:T должно привести к адекватному уменьшению объёма автоклавного оборудования для второй наиболее продолжительной стадии выщелачивания. Указанное преимущество представляется более значимыми по сравнению с недостатками 2-х стадийной схемы, обусловленными необходимостью некоторого охлаждения пульпы 1-ой стадии, её сгущения и повторного нагрева.

Выбран и отработан вариант выделения серы из нерастворимого остатка выщелачивания (серного концентрата) с автоклавной выплавкой в «голове» процесса. Он основан на следующих операциях: 1. автоклавная выплавка серы в присутствии реагента – гидрофилизатора сульфидов; 2. флотация хвостов плавки; 3. отстой выплавленной серы.

На основании проведённых исследований к дальнейшей проработке предложена схема, изображённая на рисунке 11.

Остаток выщелачивания медного материала
(серный концентрат)

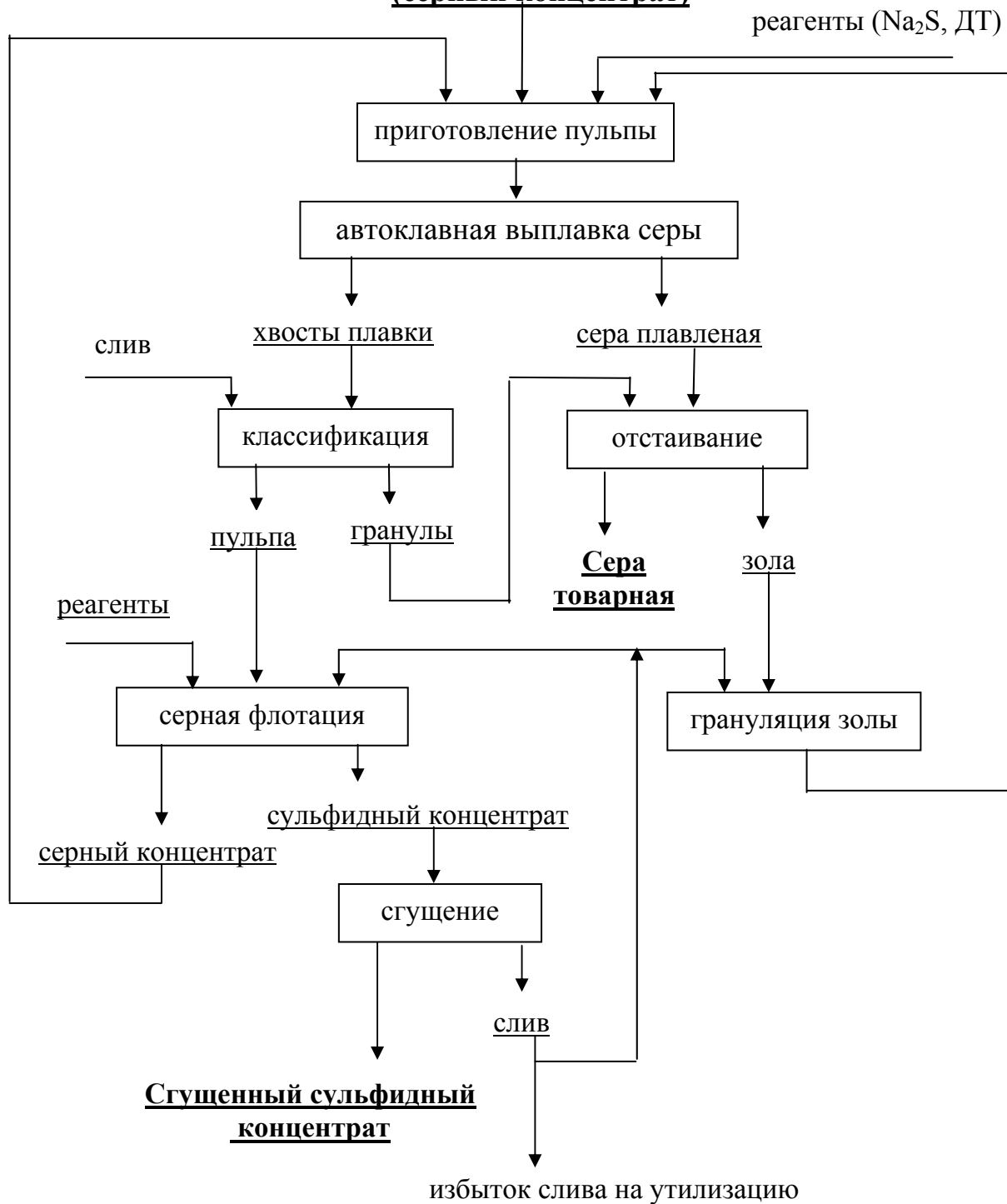


Рисунок 11 - Технологическая схема передела удаления серы из остатка выщелачивания (серного концентрата)

В Приложении А дана выписка из Технологического регламента гидрометаллургической технологии переработки медного остатка от выщелачивания коллективного фанштейна.

В Приложении Б дана выписка из ТЭР, выполненных в ОАО «Институт Гипроникель», по сравнению вариантов размещения схем гидрометаллургической переработки медного остатка.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

В рамках диссертационной работы изучены кинетика, химизм и особенности механизма автоклавного и атмосферного выщелачивания сложного металлургического промпродукта – медного остатка от гидрометаллургической переработки медно-никелевого фанштейна. Медный остаток представлен ковеллином (CuS) и нестехиометрическим сульфидом дигенитом ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$) с дефектной структурой. На основе результатов исследований предложена технологическая схема переработки этого материала.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. При отсутствии внешнедиффузионных ограничений в атмосферных условиях происходит быстрое и полное выщелачивание медных сульфидов. При $V:T=100$ извлечение меди в раствор достигает 96 % за 2 часа, а переход серы в элементарную 89 %. Установлены следующие основные закономерности процесса:

1.1. Экспериментально показано, что при атмосферном выщелачивании окисление ковеллина начинается только после полного завершения реакций окисления дигенита. Этот факт объяснен с помощью термодинамических расчетов: разность электродных потенциалов реакций окисления двух выщелачиваемых сульфидов составляет 0,12 В, поэтому, один из них преимущественно окисляется в первую очередь, а другой – во вторую. На основе аналогичных расчетов объяснено и влияние концентрации меди в исходном растворе на скорость процесса выщелачивания, заключающееся в том, что с увеличением концентрации меди в исходном растворе электродный потенциал реакций окисления сульфидов смещается в положительную сторону, вследствие чего снижается и скорость химических реакций. При окислении ковеллина сульфидная сера переходит в элементарную форму независимо от кислотности исходного раствора.

1.2. Экспериментально показано, что при атмосферном выщелачивании окисление ковеллина начинается только после полного завершения реакций окисления диге-

нита. Этот факт объяснен с помощью термодинамических расчетов: разность электродных потенциалов реакций окисления двух выщелачиваемых сульфидов составляет 0,12 В, поэтому, один из них преимущественно окисляется в первую очередь, а другой – во вторую. На основе аналогичных расчетов объяснено и влияние концентрации меди в исходном растворе на скорость процесса выщелачивания, заключающееся в том, что с увеличением концентрации меди в исходном растворе электродный потенциал реакций окисления сульфидов смещается в положительную сторону, вследствие чего снижается и скорость химических реакций. При окислении ковеллина сульфидная сера переходит в элементарную форму независимо от кислотности исходного раствора.

1.3. На основе анализа экспериментальных данных с помощью известных математических моделей рассчитаны кинетические характеристики реакций окисления дигенита и ковеллина:

	для $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ и для CuS		интервал:
E_a , КДж/моль	12,4	54,0	50-70°C
	12,4	25,0	70-90°C
α_1 (порядок реакции по кислоте)	0,1	0,7	12,5-100 г/см ³
α_2 (порядок реакции по кислороду)	1,0	0,8	0,0063-0,029 МПа
α_{Cu} (порядок реакции по меди)	-0,1	-0,3	0- 40 г/см ³

2. При внешнедиффузионных ограничениях (уплотнение пульпы до $V:T=11$) скорость атмосферного процесса выщелачивания существенно снижается: за 3 часа извлечение меди в раствор достигает 30 %, что соответствует только реакции разложения дигенита. Добавка меди в исходный раствор влияния на скорость процесса не оказывает, порядок реакции окисления дигенита по меди близок к 0.

3. Определен химизм процесса автоклавного выщелачивания медного остатка. При разных температурах он имеет свои особенности, которые оказывают существенное влияние на показатели процесса:

- при 90°C процесс описывается реакциями окисления дигенита и ковеллина с образованием S^0 , при этой температуре извлечение серы в элементарную максимально;
- при 110°C добавляются реакции растворения серы через механизм ее гидролиза с образованием дополнительной кислоты, и при глубоком извлечении меди в раствор (92-97%) переход серы в элементарную снижается;

Полученные закономерности позволяют объяснить влияние концентрации серной кислоты на процесс выщелачивания меди при температурах 90 и 110°C.

4. Изучена кинетика автоклавного выщелачивания:

4.1. Установлена обратная зависимость скорости перехода меди в раствор, а серы в S^0 от температуры в интервале 90-130°C. С помощью методов анализа РЭМ и РСМА выявлены различия в свойствах образующихся при разных температурах слоев элементарной серы: при повышении температуры (с 90 до 130°C) слой элементарной серы становится менее пористым и, следовательно, менее проницаемым для реагентов.

4.2. Определены кинетические характеристики реакции окисления ковеллина в автоклавных условиях при 110°C при V:T=100: $\alpha_1 \approx 0$ (порядок реакции по кислоте в интервале 12,5-100 г/см³); $\alpha_2 \approx 0$ (порядок реакции по кислороду в интервале 0,05-0,8 МПа); $\alpha_{Cu} \approx 0$ (порядок реакции по меди в интервале 0- 40 г/см³).

Скорость реакции окисления дигенита в автоклавных условиях настолько велика, что экспериментально определить кинетические характеристики для этой реакции не представляется возможным.

4.3. В результате обработки экспериментальных данных с помощью математических моделей сделан вывод о лимитировании процесса автоклавного выщелачивания стадией внутренней диффузии.

4.4. При выщелачивании в плотных пульпах (V:T=11) при низком парциальном давлении кислорода (0,05 МПа) и температуре 110°C перешедшая в раствор медь вновь осаждается в форме ковеллина (CuS) на поверхности частиц элементарной серы вследствие химического взаимодействия с последней. При повышении давления кислорода (до 0,4 МПа) пленка вторичного ковеллина на сере не успевает сформироваться вследствие высокой скорости реакции его окисления.

5. Предложена и отработана в лабораторном и полупромышленных вариантах технологическая схема, направленная на извлечение ценных компонентов из медного остатка, полученного в результате выщелачивания медно-никелевого фاینштейна, в том числе:

5.1. Разработан режим 2-стадийного автоклавного окислительного выщелачивания (АОВ) медного остатка, позволяющий снизить затраты промышленного процесса на автоклавное оборудование. Разработка защищена патентом РФ.

- 5.2. Отработан процесс выделения серы из остатка АОВ, основанный на автоклавной выплавке серы с последующей флотацией. В результате предложенной технологии возможно получение товарной S^0 с содержанием золы менее 0,015 % и конечного сульфидного концентрата, содержащего не более 5-7 % S^0 и ~ 1 % БМ суммарно.
6. Выполненные ОАО «Институт Гипроникель» ТЭР показали высокую эффективность технологии переработки медного остатка с выделением серы в виде товарного продукта (вариант 1) по сравнению с технологией, предложенной компанией Оутокумпу (Финляндия) и основанной на переводе серы в сульфат-ион и нейтрализации образующейся кислоты (вариант 2). Вариант 1 требует на 26,5 млн. USD меньше эксплуатационных расходов, чистая прибыль для варианта 1 составляет 39,9 млн. USD, для варианта 2 – 19,8 млн. USD.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. J.M. Shneerson, A.Yu. Lapin, T.Yu. Kositskaia, K.A. Muravin, L.V. Chugaev. Autoclave processing of sulfide copper concentrates. Stara Lesna, High Tatras, Slovakia, May 13-16, 2002. Metallurgy, refractories and environment, p. 339-343.
2. J.M. Shneerson, A.Yu. Lapin, T.Yu. Kositskaia, K.A. Muravin, L.V. Chugaev. Technological Flowsheet of Treatment of Sulphide Copper Concentrates as By-Products of Non-Ferrous Metals Production. The Minerals, Metals & Materials Society. March 2-6, 2003. San Diego, California USA. Volume 3, p.163.
3. J.M. Shneerson, A.Yu. Lapin, T.Yu. Kositskaia, N.F. Ivanova. Recovery of non-ferrous metals and PGM out of metallurgical semi-products. International Conference Copper 2003/Cobre 2003, Santiago, Chile. November 30-December 3, 2003. Volume VI – Hydrometallurgy of Copper (Book 2: Modeling, Impurity Control and Solvent Extraction), p. 677-688.
4. Шнеерсон Я.М., Лапин А.Ю., Косицкая Т.Ю., Березкина Н.А., Чугаев Л.В. Автоклавная технология переработки медного остатка от выщелачивания коллективного фанштейна. Цветные металлы. 2003, № 5, с. 27-31.
5. Шнеерсон Я.М., Лапин А.Ю., Косицкая Т.Ю. Патент на изобретение «Способ переработки сульфидных медьсодержащих материалов». № 2244031, заявл. 25. 02. 2003, заявка № 2003105351, зарегистр. 10. 01. 2005.