

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЕКАНИЯ СО ЩЕЛОЧЬЮ КОНЦЕНТРАТА ИЗ ОТВАЛЬНЫХ МЕДНЫХ ХВОСТОВ

Л.М. Каримова, Е.Т. Кайралапов, Г.К. Макашева, Е.М. Харченко

Люция Монировна Каримова (ORCID 0000-0001-6205-6585)\*, Ерлан Токпаевич Кайралапов (ORCID 0000-0003-4616-5436), Гулдана Какимовна Макашева (ORCID 0000-0003-2875-9433)

ТОО «Инновация», ул. Таттимбета, д. 5/2, кв. 91, Караганда, Республика Казахстан, 100028

E-mail: lutsia.08@mail.ru\*

Елена Михайловна Харченко (ORCID 0000-0002-5206-2620)

Кафедра металлургии и материаловедения, Карагандинский государственный индустриальный университет, пр. Республики, 30, Темиртау, Республика Казахстан, 101400

ТОО «Инновация», ул. Таттимбета, д. 5/2, кв. 91, Караганда, Республика Казахстан, 100028

*Длительный период разработки месторождений приводит к сокращению объема балансовых запасов руд, при этом растет объем накопления отходов (хвостов) горно-обогатительного производства, в связи с этим актуальной проблемой является переработка отвальных хвостов обогащения, которая может служить дополнительным источником товарной продукции цветных металлов. Поставленные задачи могут быть решены при реализации комплексного извлечения ценных компонентов и при снижении топливных и энергетических затрат на этапе низкотемпературного спекания с получением белой сажи (марки БС-100). С целью определения количества тепла химических реакций при спекании черного медного концентрата с гидроксидом натрия проводили термохимические расчеты. Для проведения исследований использовали черновой медный концентрат с содержанием меди 4,40%, серебра 77,03 г/т. Получено уравнение для расчета теплового эффекта химических реакций спекания черного концентрата. Согласно этому уравнению, наибольший вклад в выделение тепла обеспечивает содержание железа (60%), втрое меньший и поровну (19%) - медь и кремний, и около 0,2% поглощается за счет алюминия. Тепловой эффект спекания составит -920,45 кВт·ч/т концентрата. Из теплового баланса спекания следует, что при расходе щелочи до 200% от массы концентрата тепла химических реакций будет достаточно для автогенности процесса. Проведены исследования по спеканию концентрата со щелочью в интервале температур 250-500 °С и получению белой сажи из продуктивного раствора выщелачивания с извлечением 60% кремния. Белую сажу ( $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) выделили путем двухступенчатой карбонизации силикатного раствора углекислым газом в рециркуляционной системе с дальнейшим промыванием осадка раствором серной кислоты.*

**Ключевые слова:** медные хвосты, спекание, термохимия, тепловой эффект, раствор, извлечение

## STUDYING THE THERMOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SINTERING WITH ALKALI CONCENTRATE FROM WASTE COPPER TAILINGS

L.M. Karimova, Ye.T. Kairalapov, G.K. Makasheva, Ye.M. Kharchenko

Lyutsiya M. Karimova (ORCID 0000-0001-6205-6585)\*, Yerlan T. Kairalapov (ORCID 0000-0003-4616-5436), Guldana K. Makasheva (ORCID 0000-0003-2875-9433)

LLP «Innovation», Tattimbeta st., 5/2, apt. 91, Karaganda, 100028, Republic of Kazakhstan

e-mail: lutsia.08@mail.ru

Yelena M. Kharchenko (ORCID 0000-0002-5206-2620)

Department of Metallurgy and Materials Science, Karaganda State Industrial University, Respubliki ave, 30, Temirtau, 101400, Republic of Kazakhstan

LLP «Innovation», Tattimbeta st., 5/2, apt. 91, Karaganda, 100028, Republic of Kazakhstan

*A long period of deposit development leads to a reduction in the volume of balance reserves of ores, while the volume of accumulation of waste (tailings) from mining and processing production increases. In connection with this, an urgent problem is the processing of waste tailings, which can serve as an additional source of commercial products of non-ferrous metals. The set objectives can be achieved by implementing comprehensive extraction of valuable components, reducing fuel, and energy costs at the stage of low-temperature sintering to produce white soot (grade BS-100). In order to determine the amount of heat of chemical reactions during sintering of rough copper concentrate with sodium hydroxide, thermochemical calculations were carried out. For the research, we used rough copper concentrate with a copper content of 4.40% and silver of 77.03 g/t. An equation has been obtained for calculating the heat of chemical reactions of rough concentrate sintering. According to this equation, the greatest contribution to the heat release is provided by the iron content (60%), three times less and equally (19%) - copper and silicon and about 0.2% is absorbed by aluminum. The thermal effect of sintering will be -920.45 kW·h/t of concentrate. From the heat balance of sintering it follows that with an alkali consumption of up to 200% of the mass of the concentrate. The heat of chemical reactions will be sufficient for the autogeneity of the process. Research has been carried out on sintering the concentrate with alkali in the temperature range of 250-500 °C and obtaining white soot from a productive leaching solution with the extraction of 60% silicon. White soot ( $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) was isolated by two-stage carbonization of a silicate solution with carbon dioxide in a recirculation system with further washing of the precipitate with a solution of sulfuric acid.*

**Key words:** copper tailings, sintering, thermochemistry, thermal effect, solution, extraction

**Для цитирования:**

Каримова Л.М., Кайралапов Е.Т., Макашева Г.К., Харченко Е.М. Изучение термохимических характеристик спекания со щелочью концентрата из отвальных медных хвостов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 7. С. 72–79. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7004.

**For citation:**

Karimova L.M., Kairalapov Ye.T., Makasheva G.K., Kharchenko Ye.M. Studying the thermochemical characteristics of sintering with alkali concentrate from waste copper tailings. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 7. P. 72–79. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7004.

## ВВЕДЕНИЕ

Длительный период разработки месторождений приводит к сокращению объема балансовых запасов и сопровождается постоянным снижением качества вовлекаемых в разработку руд. При этом неуклонно растет объем накопления отходов (хвостов) горно-обогатительного производства [1-3]. В накопленных хвостах наряду с медью содержатся сопутствующие цветные, благородные и редкие металлы. В настоящее время ведутся исследования по разработке эффективных технологий переработки полиметаллических руд и техногенных отходов горнометаллургического производства. Основными минералами в составе бедных медных руд обычно являются алюмосиликаты и кварц, которые можно вскрыть щелочными методами [4-15]. Метод щелочного спекания ранее был использован для обработки других медьсодержащих материалов [8, 9], что указывает на возможность значительного обогащения сырья. Поэтому целью дан-

ной работы является изучение возможности обогащения и вскрытия низкосортного концентрата с тонкой вкрапленностью сульфидных минералов методом щелочного спекания и определения термохимических особенностей процесса.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследований использовали черновой медный концентрат, полученный из отвальных хвостов обогащения. Химический и фазовый составы пробы представлены в табл. 1, 2.

*Таблица 1*

### Содержание основных компонентов в черновом концентрате

**Table 1. Content of main components in rough concentrate**

Содержание компонентов, %		Содержание компонентов, %	
Cu	4,40	Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,394/10,195
Fe	15,56	Ag, г/т	77,03
Zn	0,151	Si/SiO <sub>2</sub>	17,3/37,02
Pb	0,135		

Содержание основных ценных компонентов составило: меди – 4,40%, серебра – 77,03 г/т.

Таблица 2

## Фазовый состав меди в концентрате

Table 2. Phase composition of copper in concentrate

Форма нахождения	Содержание Cu, % (абс.)	Распределение Cu, % (отн.)
Cu сульфидных минералов	3,50	79,545
Cu окисленных минералов	0,9	20,455
Итого	4,40	100

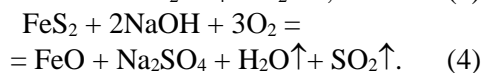
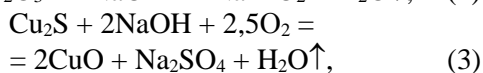
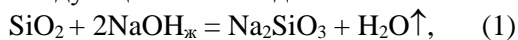
Медь в концентрате представлена сульфидными минералами – на 79,545%, окисленными – на 20,455%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью определения количества тепла химических реакций при спекании черного медного концентрата с гидроксидом натрия проводили термохимические расчеты.

Исходные данные по теплоте образования основных компонентов процесса определяли по справочнику [16].

Основные реакции спекания могут быть выражены следующими взаимодействиями:



По приведенным реакциям получают следующие значения теплоты процессов ( $\Delta_f H$ ) (при стандартной температуре):

$$\begin{aligned} \Delta_f H_1 = -1554,9 - 241,8 - (-2 \cdot 419,2 - 910,7) = \\ = -47,6 \text{ кДж/моль SiO}_2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_2 = -2 \cdot 1133 - 241,8 - (-2 \cdot 419,2 - 1675,7) = \\ = 6,3 \text{ кДж/моль Al}_2\text{O}_3, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_3 = -2 \cdot 157,3 - 1387,1 - 241,8 - \\ - (-79,5 - 2 \cdot 419,2) = -1025,6 \text{ кДж/моль Cu}_2\text{S}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_4 = -100,0 - 1387,1 - 241,8 - 296,8 - \\ - (-178,2 - 2 \cdot 419,2) = -1009,1 \text{ кДж/моль FeS}_2. \end{aligned}$$

Указанные величины отнесены к 1 моллю основных компонентов концентрата, но при расчетах необходимо учитывать содержание этих компонентов в концентрате, чтобы получить их суммарное тепловое воздействие.

По исходным данным приведены следующие содержания элементов в концентрате, %: SiO<sub>2</sub> – 37,02; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10,195; Cu – 4,40 (3,50 сульфидных

минералов); Fe – 15,56. При пересчете значений  $\Delta_f H$  с соединений на элементы с учетом формульных единиц элементов и стехиометрических коэффициентов получаем сводку  $\Delta_f H^\circ$ :

$$\Delta_f H^\circ_1 = -47,6/1 = -47,6 \text{ кДж/г-атом Si},$$

$$\Delta_f H^\circ_2 = 6,3/2 = 3,15 \text{ кДж/г-атом Al},$$

$$\Delta_f H^\circ_3 = -1025,6/2 = -512 \text{ кДж/г-атом Cu},$$

$$\Delta_f H^\circ_4 = -962,5/1 = -962,5 \text{ кДж/г-атом Fe}.$$

При расчете на 1 т концентрата получаем развернутое уравнение для тепла химических реакций спекания черного концентрата с едким натром:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{спек}} = 10^4 \cdot \left( \frac{\Delta H_1 \alpha_{\text{Si}}}{M_{\text{Si}}} + \frac{\Delta H_2 \alpha_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}}} + \right. \\ \left. + \frac{\Delta H_3 \alpha_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} + \frac{\Delta H_4 \alpha_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} \right) \text{ кДж/т}, \end{aligned}$$

где:  $\alpha$  – содержание элемента в концентрате, %;  $M$  – атомная масса элемента.

После подстановки всех численных значений  $\Delta_f H^\circ_1 - \Delta_f H^\circ_4$  и  $M$  общее уравнение для расчета тепла химических реакций при любом содержании Si, Al, Cu, Fe с использованием данных  $\Delta_f H^\circ$  только при стандартной температуре:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{\text{спек}} = -16946 \alpha_{\text{Si}} + 1168 \alpha_{\text{Al}} - \\ - 80566 \alpha_{\text{Cu}} - 172337 \alpha_{\text{Fe}}, \text{ кДж/т}. \end{aligned} \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что наибольшее влияние на выделение тепла имеет содержание железа, далее меди и кремния, а алюминий способствует поглощению тепла, но с относительно малым влиянием. При подстановке содержания этих элементов в изучаемом черновом концентрате в формулу находим:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{спек}} = -16946 \cdot 17,3 + 1168 \cdot 5,394 - \\ - 80566 \cdot 3,50 - 172337 \cdot 15,56 = -293166_{(\text{Si})} + \\ + 6300,19_{(\text{Al})} - 354490_{(\text{Cu})} - 2681563,7_{(\text{Fe})} = \\ = -3250410 \text{ кДж/т}. \end{aligned}$$

Приведенные данные показывают, что наибольший вклад в выделение тепла относится к железу (60%), втрое меньший и поровну (19%) дают медь и кремний и около 0,2% поглощается за счет алюминия. С переводом в кВт·ч тепловой эффект спекания составит -900,36 кВт·ч/т концентрата.

Важно отметить, решающий вклад в выделение тепла дают не обменные, а окислительные процессы с участием меди и железа (79%) при необходимом подводе кислорода.

Обычно влияние температуры, особенно в узком диапазоне, на тепловой эффект реакций незначительно, и полученные термохимические данные можно отнести ко всему температурному диапазону спекания. Гораздо важнее, с точки зрения скорости спекания, проводить его с участием рас-

плава щелочи, т.е. в виде суспензии – вязкой концентрированной массы твердого в жидком. Это имеет также очень важное значение для технологии и аппаратурного оформления процесса в температурном диапазоне 300-500 °С, т.е. в области точки плавления щелочи (323 °С) и выше.

Для теплофизических расчетов требуется также учитывать диапазон возможных температур спекания 250-500 °С и расхода щелочи: 100-200% к массе концентрата.

Общая формула для полезных затрат тепла на процесс спекания выразится следующим уравнением:

$$Q_{\text{расх}} = m_{\text{конц}} C_{p, \text{ конц}} (t - 20) + m_{\text{щел}} C_{p, \text{ щел}} \times (t - 20) + \Delta H_{\text{пл, щел}} + m_{\text{воды}} C_{p, \text{ воды}} (t - 20) + \Delta H_{\text{кип, воды}} + m_{\text{возд.}} C_{p, \text{ возд.}} (t - 20), \text{ кДж/т конц.} \quad (6)$$

где:  $m$  – масса, т;  $C_p$  – удельная теплоемкость, кДж/т·град;  $t$  – температура спекания, °С;  $\Delta H_{\text{пл, щел}}$  – теплота плавления щелочи, кДж/т;  $\Delta H_{\text{кип, воды}}$  – теплота кипения воды, кДж/т.

При расшифровке данных получаем величины:

- Масса концентрата принимается равной  $m_{\text{конц}} = 1 \text{ т}$ .

- Теплоемкость концентрата определяется по парциальным вкладам теплоемкости оксидов кремния и алюминия, сульфидов меди и железа (по данным [16]) с учетом их элементного содержания в концентрате и в пересчете на оксидные и сульфидные формы, а также в новую размерность теплоемкости.

$$C_{p, \text{ конц}} = 10^4 \left( \frac{\alpha_{\text{Si}} C_{p, \text{ SiO}_2}}{100 M_{\text{Si}}} + \frac{\alpha_{\text{Al}} C_{p, \text{ Al}_2\text{O}_3}}{100 M_{\text{Al}}} + \frac{\alpha_{\text{Cu}} C_{p, \text{ Cu}_2\text{S}}}{100 M_{\text{Cu}}} + \frac{\alpha_{\text{Fe}} C_{p, \text{ FeS}}}{100 M_{\text{Fe}}} \right), \text{ кДж/т·град.}$$

После подстановки всех справочных данных получаем

$$C_{p, \text{ конц}} = 0,356 \alpha_{\text{Si}} \cdot C_{p, \text{ SiO}_2} + 0,371 \alpha_{\text{Al}} \cdot C_{p, \text{ Al}_2\text{O}_3} + 0,157 \alpha_{\text{Cu}} \cdot C_{p, \text{ Cu}_2\text{S}} + 0,179 \alpha_{\text{Fe}} \cdot C_{p, \text{ FeS}}, \text{ кДж/т·град,}$$

где:  $\alpha$  – содержание элементов, %;  $C_p$  – теплоемкость физических компонентов спекания, Дж/моль·град.

Это выражение может быть использовано для оценки теплоемкости медносульфидного концентрата любого состава. При подстановке содержания элементов в изучаемом концентрате, находим его теплоемкость

$$C_{p, \text{ конц}} = 0,356 \cdot 17,3 \cdot 44,4 + 0,371 \cdot 5,394 \cdot 79,0 + 0,157 \cdot 3,50 \cdot 76,3 + 0,179 \cdot 15,56 \cdot 39,5 = 583,49 \text{ кДж/т·град.}$$

В пересчете на обычную размерность для удельной теплоемкости получаем 0,59427 Дж/г·град, в отличие от удельной теплоемкости кварца:  $C_{p, \text{ SiO}_2} / M_{\text{SiO}_2} = 44,4 / 60,084 = 0,738 \text{ Дж/г·град.}$

Некоторое понижение удельной теплоемкости концентрата связано с меньшими вкладами теплоемкостей сульфидов меди и железа, имеющих величину  $C_p$  порядка 0,5 Дж/г·град. В черновом концентрате по теплоемкости доминирует кварц.

Вклад нагревания концентрата в расходы тепла:

$$Q_{\text{конц}} = 583,49 m_{\text{конц}} (t - 20) \text{ кДж/т концентрата.}$$

Масса щелочи  $m_{\text{щел}}$  задается в тоннах на тонну концентрата как переменная величина для определения наилучшего баланса прихода и расхода тепла. Это соотношение в дальнейшем анализе процесса будет зависеть еще и от полноты взаимодействия с оксидами и сульфидами. Теплоемкость щелочи в пересчете с молярной на удельную:

$$C_{p, \text{ щел}} = \frac{C_p \cdot 1000}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{59,5 \cdot 1000}{39,997} = 1488 \text{ кДж/т·град.}$$

Расход тепла на плавление щелочи пересчитывается с мольной величины 6,6 кДж/моль на удельную

$$\Delta H_{\text{пл, щел}} = m_{\text{щел}} 10^6 \cdot 6,6 / 39,997 = 165012 m_{\text{щел}} \text{ кДж/т.}$$

В итоге вклад в расходы тепла за счет нагревания и плавления щелочи выразится как

$$Q_{\text{щел}} = m_{\text{щел}} (1488 (t - 20) + 165012), \text{ кДж/т концентрата.}$$

Масса воды связана с расходом щелочи через влажность шихты и пересчитывается на тонну концентрата. Так как спекание происходит выше точки кипения воды, то ее вклад в расходы тепла определяется только нагревом от 20 до 100 °С и полным испарением

$$Q_{\text{воды}} = m_{\text{воды}} (100 - 20) C_{p, \text{ воды}} + m_{\text{воды}} \Delta H_{\text{кип, воды}} = m_{\text{воды}} [80 \cdot 4,18 \cdot 10^7 + 40,65 \cdot 10^6 / 18] = m_{\text{воды}} (19138 + 2258333) = 2277471 m_{\text{воды}}, \text{ кДж/т концентрата.}$$

Расход воздуха определяли для реакций (3) и (4). Для реакции (3) на 2Cu расходуется 2,5O<sub>2</sub> или 1,25O<sub>2</sub>/Cu = 1,25 · 32/63,55 = 0,629 т O<sub>2</sub>/т Cu. С учетом содержания в концентрате 3,50% Cu расход кислорода составит 0,035 · 0,629 = 2,20 · 10<sup>-2</sup> т O<sub>2</sub> концентрата, или в пересчете на воздух с содержанием 21% O<sub>2</sub> стехиометрический расход воздуха по меди (3) равен 2,20 · 10<sup>-2</sup> / 0,21 = 0,105 т/т-конц.

Для реакции (4) на моль Fe приходится 2O<sub>2</sub>, или 2 · 32/55,85 = 1,146 т O<sub>2</sub>/т Fe. При содержании железа в концентрате 15,56% расход кислорода составит 0,1556 · 1,146 = 0,178 т O<sub>2</sub>/т конц., или расход воздуха по железу будет равным 0,178/0,21 = 0,849 т возд/т концентрата. Суммарный расход воздуха на окисление сульфидов:

$$m_{\text{возд}} = m_{\text{возд}}(\text{Cu}) + m_{\text{возд}}(\text{Fe}) = 0,105 + 0,849 = 0,954 \text{ т возд/т конц.}$$

Теплоемкость воздуха при нормальных условиях равна  $0,3107 \text{ ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{град}) = 1,300 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$  и с учетом плотности  $\gamma = 1,293 \text{ кг}/\text{м}^3$ , составит  $C_{p, \text{возд}} = 1,005 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{град}) = 1005 \text{ кДж}/(\text{т} \cdot \text{град})$ .

В результате получен расход тепла на нагревание воздуха:

$$Q_{\text{возд}} = m_{\text{возд}} \cdot C_{p, \text{возд}} \cdot (t - 20) = 0,954 \cdot 1005 \cdot (t - 20) = 958,8 (t - 20), \text{ кДж}/\text{т} \cdot \text{конц.}$$

Массу воздуха можно пересчитать на нормальный объем:

$$V_{\text{возд}} = m_{\text{возд}}/\gamma_{\text{возд}} = 0,954 \cdot 1000/1,293 = 737,82 \text{ нм}^3/\text{т} \cdot \text{конц.}$$

Таким образом, расход тепла на спекание концентрата со щелочью (т/т) рассчитывали по:

$$Q_{\text{расх}} = Q_{\text{конц}} + Q_{\text{щел}} + Q_{\text{воды}} + Q_{\text{возд}} = 583,49 (t - 20) + m_{\text{щел}} [1488(t - 20) + 165012] + 2271471 m_{\text{воды}} + 958,8 (t - 20), \text{ кДж}/\text{т} \cdot \text{конц.}$$

Баланс прихода и расхода тепла при спекании:

$$Q_{\text{спек}} = Q_{\text{расх}} + Q_{\text{хим}}$$

с подстановкой  $Q_{\text{хим}} = -2791278 \text{ кДж}/\text{т} \cdot \text{конц.}$  и уравнения (6) получим:

$$Q_{\text{спек}} = 583,49 (t - 20) + m_{\text{щел}} [1488(t - 20) + 165012] + 2271471 m_{\text{воды}} + 958,8 (t - 20) - 2791278, \text{ кДж}/\text{т} \cdot \text{конц.}$$

Содержание воды при сухом шихтовании концентрата со щелочью составило в зависимости от ее расхода (в пересчете влажности  $W, \%$ , на тонну концентрата):

$m_{\text{щел}}, \text{Т}$	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
$W, \%$	4,81	6,19	5,70	5,30	7,09	8,50
$M_{\text{воды}}, \text{Т}$	0,101	0,145	0,145	0,146	0,214	0,278

Результаты расчета  $Q_{\text{спек}}$  приведены в табл. 3.

Таблица 3

Тепловой баланс спекания черного концентрата со щелочью при сухом шихтовании,  $Q_{\text{спек}}, \text{кДж}/\text{т} \cdot \text{конц}$   
 Table 3. Heat balance of sintering rough concentrate with alkali during dry blending,  $Q_{\text{sinter}}, \text{kJ}/\text{t} \cdot \text{conc}$

$m_{\text{щел}}, \text{Т}/\text{Т}$	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
250	-1699881	-1498486	-1397035	-1293313	-1037403	-790578
275	-1624123	-1415288	-1306398	-1195236	-931886	-677621
300	-1548366	-1332091	-1215761	-1097159	-826368	-564664
325	-1472609	-1248894	-1125123	-999082	-720851	-451707
350	-1396852	-1165697	-1034486	-901004	-615334	-338749
375	-1321094	-1082499	-943849	-802927	-509817	-225792
400	-1245337	-999302	-853212	-704850	-404299	-112835
425	-1169580	-916105	-762574	-606773	-298782	+122,35
450	-1093823	-832908	-671937	-508695	-193265	+113079,6
475	-1018065	-749710	-581300	-410618	-87747,7	+226036,9
500	-942308	-666513	-490663	-312541	+17769,6	+338994,1

Примечание: (-) – избыток тепла, (+) - недостаток  
 Note: (-) – excess of heat, (+) – deficiency

Из данных таблицы следует, что при сухом шихтовании и расходе щелочи до 200% от массы концентрата тепла химических реакций будет достаточно для автогенности теплового процесса.

Ширина зоны автогенности сохраняется даже при 20% неучтенных теплотерь (со спеком, через теплоизоляцию, а также при неполноте прохождения реакций). Такие теплотери составят величину  $Q_{\text{потерь}} = 0,20Q_{\text{хим}} = 558256 \text{ кДж}/\text{т}$ , и учет их выделен в таблицах ограничительными линиями и желтым цветом. Соответственно, гарантированная зона автогенности выделена зеленым цветом.

При наименьшей (автогенной) температуре спекания концентрата со щелочью провели тестовый опыт при температуре  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , при избытке

расхода щелочи на 100% более стехиометрии - 1:2, продолжительностью (экзотермического реакционного спекания) 1,5 ч. Водное выщелачивание продукта спекания проводили при температуре  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Ж:Т = 3:1; продолжительности 60 мин. Полученные результаты теста с определением фазового состава соединений меди продукта водного выщелачивания представлены в табл. 4. Выход кека составил 32% от исходной массы.

Следует отметить, что несмотря на температуру опыта, которая на  $62 \text{ }^\circ\text{C}$  ниже точки плавления щелочи, полученный спек имеет явно выраженные результаты оплавления шихты при спекании. Это может реализоваться за счет образования легкоплавких эвтектик, которые могут относиться

практически ко всем компонентам шихты, тем более с избытком щелочи и в условиях протекания экзотермических реакций окисления сульфидов.

Этим оправдан выбор условий спекания шихты в согласии с практическими данными для подобных процессов [17].

Таблица 4

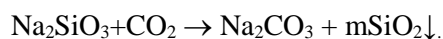
Результаты водного выщелачивания продуктов от температуры спекания  
Table 4. Results of aqueous leaching of products depending on sintering temperature

Условия	Химический состав, %					Фазовый состав меди, %		Извлечение Si в раствор, %
	Cu	Fe	Al	Si	Ag	Окисл. абс.	Сульфид., абс.	
t = 300 °C, τ = 1,5 часа	5,37	19,17	5,06	7,90	107,6	5,06	0,31	85,5

Как видно из табл. 4, основная часть меди в кеке водного выщелачивания, после спекания черного концентрата с гидроксидом натрия, находится в окисленной форме – 94,25%, в сульфидной 5,75%, что далее позволит ее извлечь серноокислотным выщелачиванием.

На этапе предварительного обескремнивания черного медного концентрата в раствор, согласно исследованиям, извлекается до 85,5% кремния. При оптимальных условиях получен силикатный раствор следующего состава: Na<sub>2</sub>O = 126,5 г/л, SiO<sub>2</sub> = 107,7 г/л, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3,1 г/л. Для выделения из силикатного раствора белой сажи использовали в качестве нейтрализующего агента углекислый газ [18-22]. Белую сажу (mSiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O) получали путем двухступенчатой карбонизации силикатного раствора (жидкого стекла) углекислым газом в рециркуляционной системе, с доведением pH до 9-10 в течение 30 мин, а затем, в течение 60 мин, до содержания остаточной щелочи в растворе 90 г/л.

Основная реакция получения белой сажи углекислым газом:



В серии опытов углекислый газ барботировали через объем раствора в течение определенного времени. Скорость процесса подбиралась таким образом, чтобы необходимое конечное значение pH (9,7-9,8 ед.) пульпы было достигнуто за 45-60 мин.

Осажденная из силикатного раствора белая сажа содержит большое количество оксида алюминия (табл. 5), поэтому после карбонизации осадок промывали раствором серной кислоты 200 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Таблица 5

Химический состав продукта  
Table 5. Chemical composition of the product

Компонент	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сумма
Содержание	1,96	0,04	3,16	94,57	0,06	0,21	99,70

В табл. 6 показаны результаты химического анализа белой сажи после кислотной обработки,

проведенной при температуре 80 °C в течение 1 ч.

После кислотной обработки белая сажа (табл. 6) по требованиям ГОСТ 18307-78 соответствует марке БС-100.

Таблица 6

Результаты химического состава белой сажи  
Table 6. Results of the chemical composition of white soot

Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сумма
0,61	0,01	0,05	98,84	0,2	0,06	99,8

#### ВЫВОДЫ

Из термодинамических расчетов следует, что спекание черного медного концентрата со щелочью возможно в автогенном режиме. Избыточное тепло выходящего спека может быть использовано на нагревание воздуха, подаваемого на спекание.

Все расчеты проведены при допущении полного прохождения всех реакций. Поэтому необходимо ограничить условия опытов по спеканию режимами, в которых гарантируется практически полное использование тепла химических реакций.

Низкотемпературное спекание применительно к черновому медному концентрату позволяет извлекать ценные компоненты без применения пирометаллургических процессов и получать товарные продукты.

При спекании черного концентрата с гидроксидом натрия медь окисляется на 94% и при последующем водном выщелачивании извлечение кремнезема в раствор составило 85,5%, а медь из кека в серноокислый раствор переходит более чем на 90%.

Работа выполнена по грантовому финансированию АР 19675340.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out under grant funding АР 19675340.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Маслобоев В.А., Селезнев С.Г., Макаров Д.В., Светлов А.В.** Оценка экологической опасности хранения отходов добычи и переработки медно-никелевых руд. *Физ.-техн. пробл. разраб. полезн. ископ.* 2014. № 3. С. 138-153.
2. **Каримова Л.М., Терентьева И.В., Олейникова Т.О., Магаз А.А.** Гидрометаллургическая переработка отвальных серебросодержащих хвостов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 12. С. 101-110. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6858.
3. **Лановецкий С.В., Нисина О.Е., Косвинцев О.К.** Разработка технологии получения рассолов хлорида натрия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 1. С. 74-82. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6909.
4. **Ma X., Yang J., Ma H., Liu C.** Hydrothermal extraction of potassium from potassic quartz syenite and preparation of aluminum hydroxide. *Int. J. Miner. Process.* 2016. 147. P. 10-17. DOI: 10.1016/j.minpro.2015.12.007.
5. **Li D., Guo X., Xu Z., Tian Q., Feng Q.** Leaching behavior of metals from copper anode slime using an alkali fusion-leaching process. *Hydrometallurgy.* 2015. 157. P. 9-12. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.07.008.
6. **Guo X., Liu J., Qin H., Liu Y., Tian Q., Li D.** Recovery of metal values from waste printed circuit boards using an alkali fusion-leaching-separation process. *Hydrometallurgy.* 2015. 156. P. 199-205. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.06.011.
7. **Loginova I.V., Shoppert A.A., Chaikin L.I.** Extraction of Rare-Earth Metals During the Systematic Processing of Diaspore Boehmite Bauxites. *Metallurgist.* 2016. 60. P. 198-203. DOI: 10.1007/s11015-016-0273-z.
8. **Shoppert A.A., Loginova I.V., Chaikin L.I., Rogozhnikov D.A.** Alkali fusion-leaching method for comprehensive processing of fly ash. *Technogen Conf. Proc., KnE Mater. Sci.* 2017. 1. P. 89-96. DOI: 10.18502/kms.v2i2.952.
9. **Shoppert A.A., Karimova L.M., Zakharyan D.V.** Novel Method for Comprehensive Processing of Low-Grade Copper Concentrate. *Mater. Eng. and Technol. for Product. and Proc. IV, Solid State Phenomena.* 2018. V. 284. P. 856-862. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.284.856.
10. **Занавескин К.Л., Масленников А.Н., Занавескина С.М., Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н., Политова Е.Д., Власенко В.И.** Выщелачивание примесей SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> раствором гидроксида натрия из лейкоксена Ярегского месторождения. *Хим. технология.* 2018. Том 19. № 4. С. 161-172.
11. **Zablotskaya Yu.V., Sadykhov G.B., Gocharenko T.V.** Autoclave leaching kinetics of a leucoxene concentrate with alkaline solutions. *Russian Metallurgy (Metally).* 2015. N 1. P. 1-5. DOI: 10.1134 / S0036029515010140.
12. **Xu B., Wingate C., Smith P.** The effect of surface area on the modelling of quartz dissolution under conditions relevant to the Bayer process. *Hydrometallurgy.* 2009. V. 98. P. 108-115. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.04.006.
13. **Занавескин К.Л., Масленников А.Н., Махин М.Н., Занавескин Л.Н.** Автоклавная переработка кварц-лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения. *Цвет. металлы.* 2016. № 3. С. 48-56. DOI: 10.17580/tsm.2016.03.08.
14. **Сизяков В.М., Бажин В.Ю., Сизякова Е.В.** Поведение щелочей при сухом спекании нефелино-известняковой шихты. *Металлург.* 2015. № 11. С. 28-35.
15. **Сизяков В.М.** Химико-технологические закономерности процессов спекания щелочных алюмосиликатов и гидрохимической переработки спеков. *Запис. Горн. ин-та.* 2016. Т. 217. С. 102-112.

## REFERENCES

1. **Masloboev V.A., Seleznev S.G., Makarov D.V., Svetlov A.V.** Assessment of the environmental hazards of storing waste from mining and processing copper-nickel ores. *Fiz.-Tekhn. Probl. Razrab. Polezn. Iskop.* 2014. N 3. P. 138-153 (in Russian).
2. **Karimova L.M., Terentyeva I.V., Oleynikova T.O., Magaz A.A.** Hydrometallurgical processing of waste silver-containing tailings. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2023. V. 66. N 12. P. 101-110 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6858.
3. **Lanovetskiy S.V., Nisina O.E., Kosvintsev O.K.** Development of technology for producing sodium chloride brines. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2024. V. 67. N 1. P. 74-82 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6909.
4. **Ma X., Yang J., Ma H., Liu C.** Hydrothermal extraction of potassium from potassic quartz syenite and preparation of aluminum hydroxide. *Int. J. Miner. Process.* 2016. 147. P. 10-17. DOI: 10.1016/j.minpro.2015.12.007.
5. **Li D., Guo X., Xu Z., Tian Q., Feng Q.** Leaching behavior of metals from copper anode slime using an alkali fusion-leaching process. *Hydrometallurgy.* 2015. 157. P. 9-12. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.07.008.
6. **Guo X., Liu J., Qin H., Liu Y., Tian Q., Li D.** Recovery of metal values from waste printed circuit boards using an alkali fusion-leaching-separation process. *Hydrometallurgy.* 2015. 156. P. 199-205. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.06.011.
7. **Loginova I.V., Shoppert A.A., Chaikin L.I.** Extraction of Rare-Earth Metals During the Systematic Processing of Diaspore Boehmite Bauxites. *Metallurgist.* 2016. 60. P. 198-203. DOI: 10.1007/s11015-016-0273-z.
8. **Shoppert A.A., Loginova I.V., Chaikin L.I., Rogozhnikov D.A.** Alkali fusion-leaching method for comprehensive processing of fly ash. *Technogen Conf. Proc., KnE Mater. Sci.* 2017. 1. P. 89-96. DOI: 10.18502/kms.v2i2.952.
9. **Shoppert A.A., Karimova L.M., Zakharyan D.V.** Novel Method for Comprehensive Processing of Low-Grade Copper Concentrate. *Mater. Eng. and Technol. for Product. and Proc. IV, Solid State Phenomena.* 2018. V. 284. P. 856-862. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.284.856.
10. **Zanaveskin K.L., Maslennikov A.N., Zanaveskina S.M., Dmitriev G.S., Zanaveskin L.N., Politova E.D., Vlasenko V.I.** Leaching of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impurities with a sodium hydroxide solution from leucoxene from the Yarega deposit. *Khim. Tekhnol.* 2018. V. 19. N 4. P. 161-172 (in Russian).
11. **Zablotskaya Yu.V., Sadykhov G.B., Gocharenko T.V.** Autoclave leaching kinetics of a leucoxene concentrate with alkaline solutions. *Russian Metallurgy (Metally).* 2015. N 1. P. 1-5. DOI: 10.1134 / S0036029515010140.
12. **Xu B., Wingate C., Smith P.** The effect of surface area on the modelling of quartz dissolution under conditions relevant to the Bayer process. *Hydrometallurgy.* 2009. V. 98. P. 108-115. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.04.006.
13. **Zanaveskin K.L., Maslennikov A.N., Makhin M.N., Zanaveskin L.N.** Autoclave processing of quartz-leucoxene concentrate from the Yaregskoye deposit. *Tsvet. Metally.* 2016. N 3. P. 48-56 (in Russian). DOI: 10.17580/tsm.2016.03.08.
14. **Sizyakov V.M., Bazhin V.Yu., Sizyakova E.V.** Behavior of alkalis during dry sintering of nepheline-limestone charge. *Metallurgist.* 2015. N 11. P. 28-35.
15. **Sizyakov V.M.** Chemical-technological principles of sintering processes of alkali aluminosilicates and hydrochemical processing of cakes. *Zapis. Gorn. In-ta.* 2016. V. 217. P. 102-112 (in Russian).

16. **Волков А.И., Жарский И.М.** Большой химический справочник. Минск: Совр. shk. 2005. 608 с.
17. **Шейн Я.П., Гудима Н.В.** Краткий справочник металлурга по цветным металлам. М.: Metallurgiya. 1964. 412 с.
18. **Бочевская Е.Г., Каршигина З., Саргелова Э.** Осаждение аморфного диоксида кремния из силикатных растворов, полученных после переработки минеральной высококремнистой руды. *Вестн. науки и образования*. 2017. № 12 (36). С. 18–23. DOI: 10.20861/2312-8089-2017-36-006.
19. **Kosmachev P.V., Vlasov V.A., Skripnikova N.K.** Silica nanoparticles produced by DC arc plasma from a solid raw materials. *IOP Conf. Ser.: J. of Phys.* 2017. V. 830. 1012122. DOI: 10.1088/1742-6596/830/1/012122.
20. **Кутищева Е.С., Усольцева И.О., Передерин Ю.В.** Способы получения высокодисперсного диоксида кремния. *Ползунов. вестн.* 2021. № 2. С. 188-193.
21. **Космачев П.В., Власов В.А., Скрипникова Н.К.** Исследование структуры и свойств нанопорошка SiO<sub>2</sub> полученного плазменным методом из природных высококремнеземистых сырьевых материалов. *Изв. вузов. Физика*. 2017. Т. 60. № 2. С. 46-50. DOI: 10.1007/s11182-017-1068-9.
22. **Vlasov V., Kosmachev P., Skripnikova N., Otmahov V., Bezukhov K.** Obtaining Heat-Resistant Materials with the use of Silica Nanoparticles. *Key Eng. Mater.* 2016. V. 683. P. 150-155. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.683.150.
16. **Volkov A.I., Zharsky I.M.** Large chemical reference book. Minsk: Sovr. shk. 2005. 608 p. (in Russian).
17. **Shein Y.P., Gudima N.V.** A metallurgist's brief guide to non-ferrous metals. M.: Metallurgiya. 1964. 412 p. (in Russian).
18. **Bochevskaya E.G., Karshigina Z., Sargelova E.** Precipitation of amorphous silicon dioxide from silicate solutions obtained after processing mineral high-silicon ore. *Vestn. Nauki Obrazovaniya*. 2017. N 12 (36). P. 18–23 (in Russian). DOI: 10.20861/2312-8089-2017-36-006.
19. **Kosmachev P.V., Vlasov V.A., Skripnikova N.K.** Silica nanoparticles produced by DC arc plasma from a solid raw materials. *IOP Conf. Ser.: J. Phys.* 2017. V. 830. 1012122. DOI: 10.1088/1742-6596/830/1/012122.
20. **Kutishcheva E.S., Usoltseva I.O., Perederin Yu.V.** Methods for producing highly dispersed silicon dioxide. *Polzunov. Vestn.* 2021. N 2. P. 188-193 (in Russian).
21. **Kosmachev P.V., Vlasov V.A., Skripnikova N.K.** Study of the structure and properties of SiO<sub>2</sub> nanopowder obtained by plasma method from natural high-silica raw materials. *Izv. Vuzov. Fizika*. 2017. V. 60. N 2. P. 46-50 (in Russian). DOI: 10.1007/s11182-017-1068-9.
22. **Vlasov V., Kosmachev P., Skripnikova N., Otmahov V., Bezukhov K.** Obtaining Heat-Resistant Materials with the use of Silica Nanoparticles. *Key Eng. Mater.* 2016. V. 683. P. 150-155. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.683.150.

*Поступила в редакцию 25.10.2023*

*Принята к опубликованию 15.12.2023*

*Received 25.10.2023*

*Accepted 15.12.2023*