

МОНОПРОЦЕСС ТЕРМОДИССОЦИИИ ЗОЛОТО-СУЛЬФИДНОГО СЫРЬЯ АРМЕНИИ, АРЦАХА

Г.Г. Григорян, А.Н. Абрамян, В.С. Мирзоян

Освоение энергии нетрадиционных источников, в том числе термоядерной, обеспечит дальнейшее развитие электроэнергетики, следовательно и производство дешевой электроэнергии, что предопределяет создание перспективных электроплазменных монопроцессов комплексной переработки рудного сырья, эффективная переработка которого не обеспечивается ныне применяемыми многостадийными сложными процессами, базирующимися на истощаемой топливной энергетике. Изучена прямая диссоциация сырья: Личквиза, Кацава (Армения), Дрмбона (Арцах).

В температурах плазмы (2723°K) и вне плазмы (1723°K) сырье максимум диссоциирует на металл, конденсат серы, возгоны, оксидный расплав. Процесс осуществляется в одном компактном плазменном реакторе, универсален, обеспечивает эффективность и комплексность переработки сырья, что особенно важно для условий Армении и Арцаха.

Ключевые слова: руда, концентраты, золото, медь, плазма, технология.

Добыча и переработка крупнотоннажного химико-металлургического сырья сложного вещественного состава являются энергоемкими процессами и крупномасштабными источниками загрязнения окружающей среды. Как правило, чем больше стадий в технологии и меньше степень использования сырья, тем больше происходит выбросов и ниже экономическая и экологическая эффективность производства. Существующие традиционные многостадийные химико-металлургические процессы с использованием тепловой энергии органического топлива и различных окислителей, восстановителей, сульфидизаторов и других реагентов извне не обеспечивают желаемых результатов. Практика промышленной переработки сырья показывает, что из применяемых процессов наиболее удачными являются электропроцессы, которые экологически приемлемые, легко управляемые с относительно высокими технологическими показателями [1,2]. Внедрению этих процессов препятствуют высокие цены на электроэнергию и ее дефицитность. Дальнейшее развитие электроэнергетики устраним указанные ограничители и позволит использовать выгодные электропроцессы, поэтому вновь разрабатываемые перспективные химико-металлургические технологии должны базироваться на электроэнергетике в перспективе постепенного полного отказа от истощаемой и невыгодной органической топливоэнергетики, применение которой, кроме всего прочего, отрицательно влияет как на технологию, так и на окружающую среду. Выгодно углеводородное топливо использовать не в качестве источника энергии, а в качестве исходного сырья для производства нужных и дефицитных органических продуктов и изделий. В этом случае устраняются сероуглеродистые выбросы в окружающую среду.

Пересмотр энергетических основ вновь разрабатываемых химико-металлургических процессов обосновывается еще и тем, что производство дешевой электроэнергии в ближайшем будущем осуществится нетрадиционными источниками энергии, в том числе и термоядерным синтезом неисчерпаемых, нерадиоактивных и безопасных ядерных изотопов водорода. Теплотворность термоядерной реакции изотопов водорода в 10^7 раз больше теплотворности реакции горения органического топлива и в 100 раз больше теплотворности опасной реакции радиоактивного ядерного распада урана. Поэтому освоение экологически неопасного термоядерного процесса выгодно решит проблему производства дешевой экологически чистой электроэнергии, на базе которой должны развиваться перспективные, выгодные и малоотходные электропроцессы переработки сырья. Разработку и практическую

реализацию таких процессов особенно нужно осуществлять в Армении и Аршахе с ограниченными территориями и экзотической природой. Ряд золото-медных рудников двух республик промышленно освоены, однако степень использования добываемого сырья остается недопустимо низкой, что снижает эффективность, прибыльность и сокращает сроки эксплуатации рудников с отрицательными экономическими, экологическими и социальными последствиями [3].

Из существующих электропроцессов переработки сырья наиболее перспективным и эффективным является плазменный процесс [4-9], исследование которого осуществлено на золото-сульфидном сырье: руда Личквиза – РЛ, концентраты Капана – КК (Армения), Дрмбона – КД (Арцах) нижесприведенных вещественных составов (табл.1,2).

Таблица 1.

Элементарный состав

Сырье	%								г·г ⁻¹				
	Cu	Fe	S	CaO	MgO	CO ₂	O ₂	ост	Au	Ag	Se	Te	Bi
РЛ	2,0	8,0	9,0	4,0	3,0	6,45	0,19	67,36	5,0	40	20	30	100
КД	17	30	32	2	1,0	2,66	1,45	13,89	50	60	200	2	1
КК	18	31	34	1,0	1,0	1,9	1,0	12,1	10	80	100	120	150

Таблица 2.

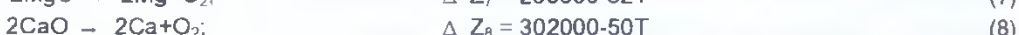
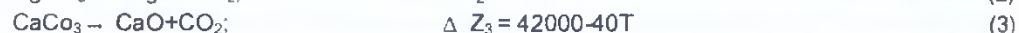
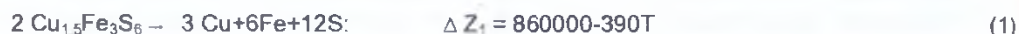
Минералогический состав, %

Сырье	CuFeS ₂	Cu ₂ S	FeS ₂	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	MgCO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ост
РЛ	4,0	0,75	13,8	0,64	7,15	6,3	6,0	53	8,36
КД	34	6,4	35	4,8	3,56	2,1	1,0	7,0	6,14
КК	36,5	6,7	37	3,3	1,8	2,1	3,0	6,0	3,6

Согласно правилу аддитивности сульфидные минералы сырья: халькопирит (CuFeS₂), халькозин (Cu₂S), пирит (FeS₂), представлены усредненным сульфидным монокомплексом типа Cu_{1,5}Fe₃S₆ с минус 168 кДж/моль энтальпией и 63 Дж/моль град. энтропией [10].

Механизм плазменного процесса заключается в прямой высокотемпературной термохимической диссоциации сульфидных минералов концентрата в одном реакторе с получением богатой золотом, серебром, медью, элементарной серы, высокожелезооксидного расплава и возгоны селена, телура. Процесс протекает в двух температурных полях: температура плазмы -2723° К, выбрана в зависимости от потребной температуры максимальной диссоциации сульфидного комплекса (реак.1, рис.1, лин.1) и температура внешплазмы -1723° К, выбрана в зависимости от потребной температуры разделения продуктов реакции и конденсации паров металлов, выходящих из плазмы. Данные рисунков 1,2 и табл. 3-5 выявлены в пределах указанных температур.

Основные реакции термохимической диссоциации минералов сырья и уравнения изобарных потенциалов этих реакций:



Поведение диссоциированных металлов (реак.1 и 9-11) в процессе определяли уравнениями упругости их испарения и конденсации. (рис.2):

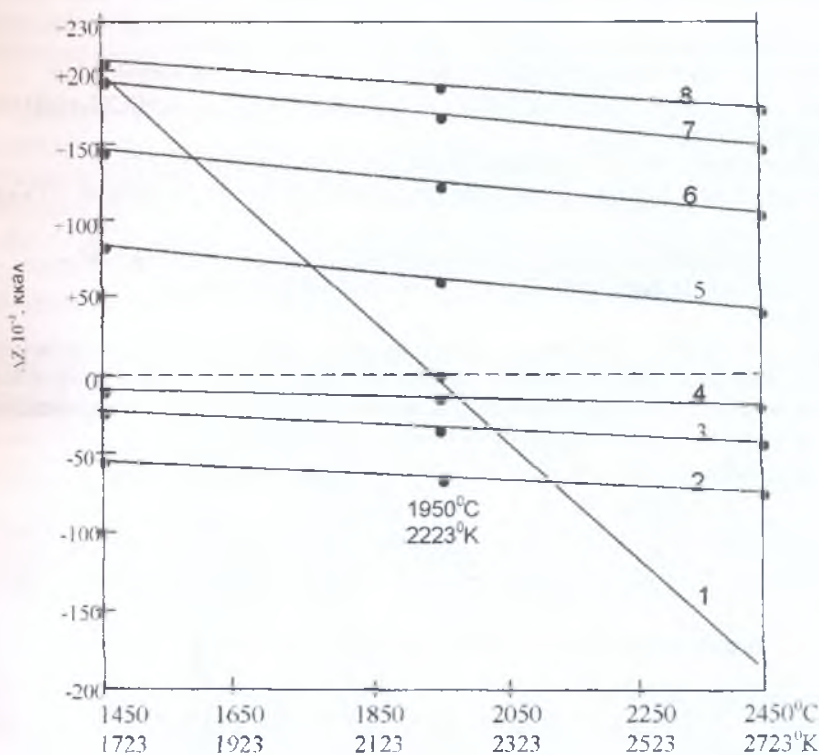


Рис. 1. Зависимость стандартного потенциала (ΔZ) реакций 1-8 от температуры

$$\lg P_{Ag} = -\frac{14584}{T} - 1,274 \lg T + 13,188; \lg P_{Cu} = -\frac{24438,4}{T} + 12,344;$$

$$\lg P_{Au} = -\frac{18016}{T} + 8,8833; \lg P_{Fe} = -\frac{18000}{T} + 9,110.$$

Диссоциация сульфидного комплекса (реак. 1) начинается с 2223°K и максимально протекает при температуре плазмы 2723°K (рис. 1, лин. 1). В пределах температур 1723-2723°K реакции 2-4 полностью смещены вправо (рис. 1, лин. 2-4), оксиды железа, кремния, магния, кальция не диссоциируют (реак. 5-8, рис. 1, лин. 5-8) и образуют оксидный комплекс типа: $FeO_x(SiO_2)_yCaO_mMgO_n$.

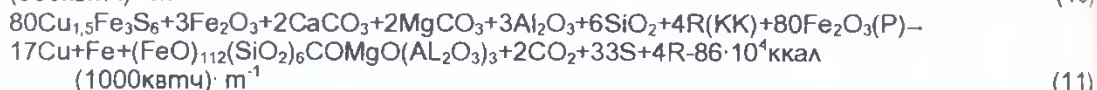
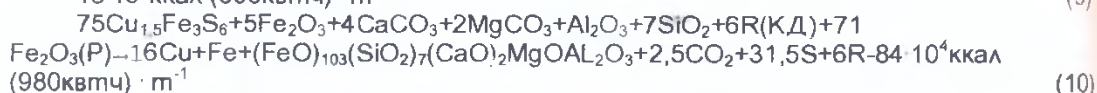
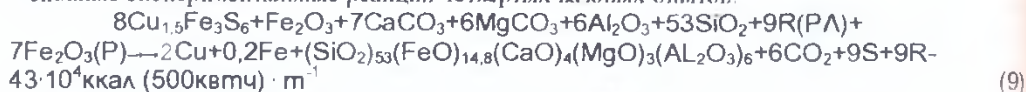
Непрерывность процесса обеспечивается непрерывной подачей исходных материалов непосредственно в плазму и удалением газовой фазы и оксидного комплекса. Парообразная металлическая фаза в плазме имеет состав, %: 43Ag, 37Cu, 12Au, 8Fe. Откуда видно, что степени испарения металлов разные, и согласно рис. 2, составляют, %: 100 Ag, 86Cu, 29Au, 17Fe. При температуре 1723°K, внеплазмы, пары указанных металлов конденсируются (рис. 2) и накапливаются на дне реактора, этим исключается их унос с газами. В вышеуказанных температурных условиях проведены лабораторные эксперименты в самодельной лабораторной тигельной печи с дуговым разрядом между графитовыми электродами.

Состав исходных навесок и полученных продуктов определены методами химического и пробирного анализов.

Для каждого сырья проведены четыре варианта базовых опытов. Каждый базовый опыт состоял из трех параллельных опытов. Из каждого сырья проводились 12 качественных опытов или всего проведены 36 опытов. Базовые опыты отличались содержанием Fe_2O_3 в навесках, в которых оно увеличилось от первого к четвертому опыту. Массы навесок составили: 107 для РЛ, 170 для КД и 180 грамм для КК, в том числе, 100 гр сырья, остальное реактив (Р) - Fe_2O_3 .

Хорошие данные получились в четвертых базовых опытах, которые и приводятся в данной работе.

(Основные экспериментальные реакции четвертых базовых опытов:



В реакциях 9-11: R – прочие в сырье; балансы масс выражены стехиометрическими коэффициентами, в которых масса данного элемента определяется его процентной долей в соединении, стехиометрические коэффициенты с незначительными отклонениями совпадают с

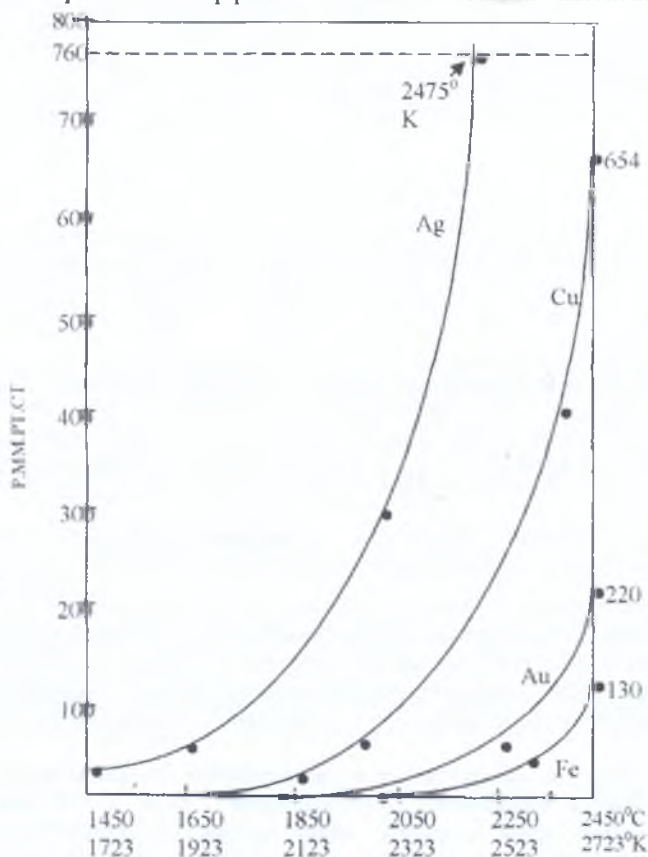


Рис.2 Зависимость упругости испарения (Р) металлов от температуры

минералогическим составом данного сырья (табл.2), от снижения содержания сульфидного комплекса в сырье снижается расход полезной энергии (Эп) на его диссоциации, стехиометрические коэффициенты приняты граммами в расчетах балансов масс и килограммами в расчетах балансов тепловых эффектов. (Эп) складывается из энергии диссоциации сульфидов, карбонатов -50%, нагрева навески -40% и расплава -4%, скрытой энергии испарения серы- 3%, плавления навески -3%. Железо, полученное от диссоциации сульфидного комплекса (реак.1,рис.1,лин.1) окисляется Fe_2O_3 сырья и реактива (Р) (реак.9-11). FeO , полученной по

реакции 4 (рис.1,лин. 4), концентрируется в шлаке (реак.9-11), чем и объясняется обогащение металла медью, золотом, серебром, а шлак железом (таб.4).

Согласно реакции 4 и 12



окисление одного кг железа выделяет 1150 ккал тепла и соответственно компенсирует энергию извне. Без этой компенсации расходы полезной (реак.9-11) и общей энергии (Эоб,табл.3) были бы больше: для концентратов на 185 и руды на 30 Квтч/т¹ пихты.

По данным реакции 9-11 и табл. 3 коэффициент использования энергии (K_э) колеблется в пределах K_э = Эп/Эоб ·100 77-79% и практически совпадает с данными практики плазменных процессов - 70-90% [4-9]. Степень диссоциации сульфидов сырья составляет 93-96% и совпадает со степенью перехода серы в газы (табл.5).

Таблица 3.

Суммарный материальный баланс опытов, общий расход энергии (Эоб) и коэффициент ее использования (K_э).

Сырье	приход,грам.			выход,грам.				Эоб квтч · т ¹	Kэ %
	Сырье	Fe ₂ O ₃	всего	металл	шлак	газы	возгоны+ потери		
РА	1200	84	1284	26,4	920	186	151,6	630	79
КД	1200	852	2052	184	1304	396	168	1285	77
КК	1200	960	2160	196	1360	404	200	1285	78

Таблица 4

Элементарный состав полученных продуктов

Сырье	продукт	%							грам · т ¹		газы, %		
		Cu	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	проч.	Au	Ag	S	CO ₂	пр.
РА	металл	91	3					6	80	600	58	39	3
	шлак		13	60	4	3	7	13					
КД	металл	94	4					2	310	348	93	5	2
	шлак		69	5	2	0,5	0,5	23					
КК	металл	94	4					2,0	58,5	440	93	5	2
	шлак		69	4	0,5	0,5	2	24					

Таблица 5.

Извлечение элементов в процессе, %

Сырье	продукты							
	металл				возгоны		шлак	газы
	Cu	Au	Ag	Bi	Se	Te	Bi	S
РА	93	96	93	65	90	88	35	96
КД	84	95	89	65	93	85	25	93
КК	86	95	89	65	87	87	35	94

Полученные данные (табл.3-5) оптимально приемлемы и приняты за основу для расчета годовой переработки золото-сульфидного сырья (табл.6)

Таблица 6.

Годовая переработка сырья, т.

Назва- ние сырья	приход		В ы х о д										сера	желе- зо	ОКСИД- ный ком- плекс
	сырье	шихта	металл					возгоны							
			Cu	Au	Ag	Bi	все- го- пр.	Se	Te	все- го- пр.					
Р.Т	356000	400000	6900	1,7	13,5	23	7100	7,0	10	5000	31000	31000	296000		
К.Т	40000	70000	6700	2,0	2,4	0,028	7000	8,0	0,07	5600	12000	30500	13000		
КК	40000	70000	7300	0,4	3,2	4,15	7500	4,0	4,5	6000	13000	31000	14000		

Сульфидные комплексы исследованного сырья в равных температурных условиях максимально диссоциируют на основные одинаковые продукты (табл.6), что экспериментально подтверждает сходность [11] и возможность их переработки совместно или раздельно единой плазменной технологией. Степень использования сырья составляет: для РП - 90 и для руд Капана, Дрмбона -8%. Для сопоставления полноты переработки сырья исследование последних руд осуществляли двухстадийными процессами флюотационного их обогащения и диссоциации полученных концентратов, выход которых от руд, составил 10%, а выход продуктов в процессе их диссоциации составил 80%.

Двухстадийная переработка руд Капана, Дрмбона по сравнению с РП снижает степень использования сырья в 11 раз и имеет отрицательные экономические и экологические последствия, что недопустимо для Армении и Арцаха с ограниченными территориями и специфическими условиями.

Оксидный комплекс "РПГ" (табл.6) состава, %: $31\text{CaO} + \text{MgO}, 53\text{SiO}_2, 4\text{Al}_2\text{O}_3, 8\text{FeO}, 4\text{пр.}$ образует химическое соединение типа $(\text{FeO})_{0,8}(\text{CaOMgO})_3(\text{SiO}_2)_{5,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,4}$. Основные характеристики комплекса: энтальпия-7500000Дж, энтропия 410 Дж/г.град, температура плавления - 1250⁰С; удельный вес - 3, кислотность-2, теплосодержание- 1550КДж·кг, вязкость- 5 пуаз, кислотостойкость в среде $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}, \text{HNO}_3$ - 99,5%, щелочостойкость - 90%, пределы прочности при сжатии-2800, изгибе-850, растяжении-180кг·см⁻² износостойкость -0,07г·см⁻². Приведенные характеристики ближе к характеристикам базальта. Расплав оксидного комплекса, не охлаждая,

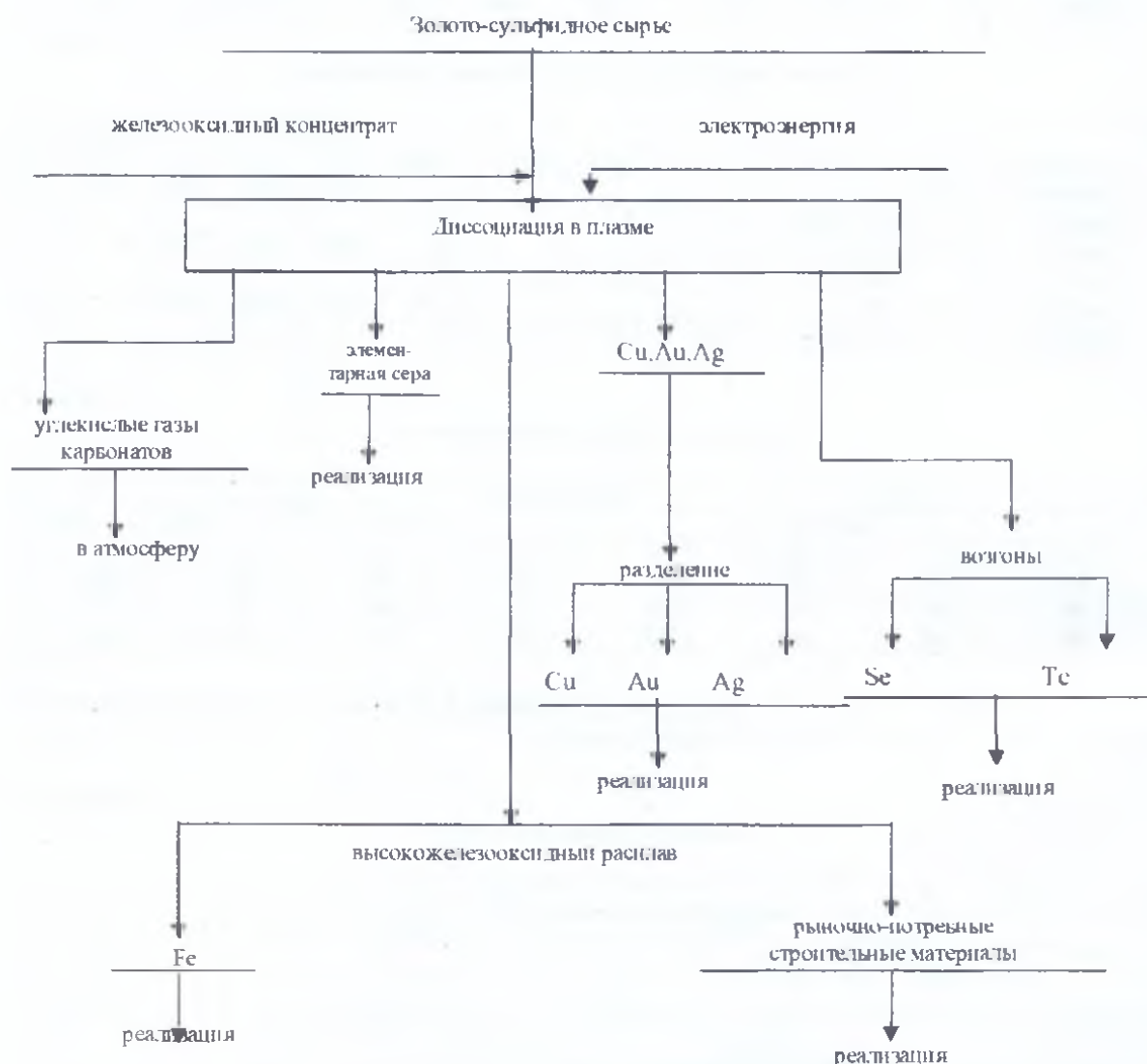


Рис. 3 Принципиальная технологическая схема термодиссоциации сырья

пригоден для попутного производства рыночно-потребных строительных материалов [3,12-14], в том числе долговечные, гигиеничные литые трубы для транспортировки жидких и абразивных сред, особенно, пресной воды, что позволит решить проблемы водоснабжения.

Диссоциацию 70000 т.год^{-1} (табл.6) или 10 т.час^{-1} шихты из концентратов (КД,КК) можно осуществить раздельно в двух плазменных реакторах, мощностью каждого по 15 мегаватт или совместно в одном плазменном реакторе 30 мегаватт.

Диссоциацию $400000 \text{ т.год}^{-1}$ или 60 т.час^{-1} шихты из руды (РЛ,табл.6) можно осуществить в одном плазменном реакторе мощностью в 40 мегаватт.

Полученные данные показывают возможность создания и практической реализации перспективной крупномасштабной плазменной технологии прямой диссоциации золото-медно-сульфидного сырья с вовлечением в совместную переработку железистоокисных концентратов (рис.3).

Լակնություն

Ուտարագիցին աղբյուրների, նույն թվում թերմոմիչունկային էներգիայի յուրացումը կգաղափարի էլեկտրոէներգետիկան, հետևաբար կարտադրվի Լժան էլեկտրոէներգիա և հանքահումքը կվերամշակվի համալիր նորաստեղծ էլեկտրապլավային մոնոպրոցեսներով, որոնք կփոխարինեն սպառվող վառելանյութային էներգետիկայով գործող և հանքահումքի արդյունավետ վերամշակումը չապահովող բազմափուլային բարդ պրոցեսները: Ուսումնասիրվել է Հիշվագի, Կապանի (Հայաստան), Դրմբոն (Արցախ) հանքահումքերի ուղղակի տրոհման պլավային պրոցեսը: 2723°K (պլավայում) և 1723°K պլավայից դուրս չեմոնատիճաններում հանքահումքը մաքսիմում տրոհվում է մետաղի, ծծմբի կոնցենսատի, ցնդանյութի, օքսիդային հալույթի: Պրոցեսն ընթանում է մեկ կոմպակտ պլավային ժնակտորում, ունիվերսալ է, ապահովում է հանքահումքի արդյունավետ, համալիր վերամշակումը, որը մեծ նշանակություն ունի Հայաստանի և Արցախի պայմանների համար:

Լիտերադրա

1. Георг Егер, Электрошлак в цветной металлургии, Металлургияиздат, М., с. 350, 1958.
2. А.К.Шахназаров, Эффективность электроплавки медных концентратов, М., Металлургия, 1971, 130 с.
3. Г.Григорян, А.Абрамян, В.Мирзоян, Монопроцесс полуавтоматической плавки золото-медной руды Дрмбон, Ученые записки Ар.Гу, 2005, N 1 (10), с.76-79.
4. Ю.В.Цетков, С.А.Памфилов, Низкотемпературная плазма в процессах восстановления, М., Наука, 1980, 360с.
5. В.Дембовский, Плазменная технология, М., Метиздат, 1981, 280 с.
6. Св. Циницметет, Современное состояние плазменной технологии в экономическая целесообразность ее реализации, Вып.3, М., 1991, 36 с.
7. Г.Григорян, А.Абрамян, В.Мирзоян, Термохимическое разложение золото-медного сульфидного сырья в плазме, Св.материалов ГНК ГНУА.т. 2.2005, с.669-671.
8. Н.Н.Рыкалин, Термическая плазма в металлургии и технологии, Св. БЭЛК.М.1977, доклад. 06. 16с.
9. Э.А. Королев, Плазмохимические процессы в цветной металлургии за рубежом, Св.МРП. М., Наука, 1977, с. 301-313.
10. Г.Б.Григорян, Г.Г.Григорян, О возможности прямого получения меди из сульфидного концентрата, Изв.НАНА и ГНУА. сер.ТН. N 2, 1999, с.259-262
11. Г.Б.Григорян, А.Н.Абрамян, В.С.Мирзоян, Основные характеристики медь-золотосодержащих руд Армении (Личкван) и Арцаха (Дрмбон), Ученые записки Ар.Гу, 2004, 1(8), с.30-31.
12. Б.С. Бобров, Плавильные клинкеры, полученные в электродуговых печах и цемент на их основе, М., 1968, 250с.
13. Г.А.Хачатрян, Г.Б.Григорян, Новая технология производства цемента и защита окружающей среды, Изв.НАНА и ГНУА, Сер.тн.3, 1997, с.187-190.
14. Н.Н. Китайгородский, Термо-химические основы синтеза металлов из шлаков, Ж.ВХО им.Менделеева, 1963, 2, с.70-80.