

Химия

УДК 669.2.63 + 669.2.311

М. В. МАРТИРОСЯН, Г. С. ГРИГОРЯН, С. К. ГРИГОРЯН

ПРИМЕНЕНИЕ СУЛЬФАТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА В ПРОЦЕССАХ КОМПЛЕКСНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРАТА

Цель настоящей работы – применение сульфатизирующего обжига при гидрометаллургическом переделе полиметаллического концентрата, полученного флотационным обогащением сульфидных руд Шаумянского месторождения. Показано, что посредством сульфатизирующего низкотемпературного обжига концентрата с последующим кислотным выщелачиванием обожженного огарка возможно извлечь такие ценные цветные металлы, как медь, цинк и свинец.

Введение. Создание рентабельной технологии переработки трудно поддающихся селективному обогащению сульфидных руд, а также руд с низким содержанием полезных металлических компонентов имеет неоспоримое актуальное значение как с экономической, так и с экологической точки зрения.

Для производства чистых металлов в настоящее время широко применяются гидрометаллургические методы переработки полиметаллических руд и концентратов, которые по сравнению с традиционными пирометаллургическими способами позволяют наиболее полно произвести извлечение металлических компонентов из выщелачиваемых растворов [1–3]. В этих методах одной из важных операций в технологической схеме является обжиг исходного материала, лимитирующий эффективность последующих циклов переработки, чем и гарантируются высокие технико-экономические показатели извлечения металлов из выщелачиваемых растворов. При совместном обжиге компонентов полиметаллического концентрата взаимодействие между ними носит сложный характер и зависит от многих факторов: от минерального, химического и гранулометрического состава концентрата, физико-химических свойств минералов, температуры и времени выдержки термической обработки, газового состава окисляющей среды и др.

Из различных термических обработок, применяемых в металлургической переработке сульфидных полиметаллических концентратов, определенное преимущество имеет сульфатизирующий (низкотемпературный) обжиг, при котором металлы в сульфидных формах превращаются в основном в сульфатные соединения, часть которых хорошо растворяется в воде и водных

растворах, а остальные выделяются в виде твердой фазы в осадок. Это является хорошей предпосылкой для разделения различных металлических компонентов в растворе, при этом значительно уменьшаются потери на возгоны и пыли, особенно низкоплавких металлов. Кроме того, сульфатизирующий обжиг позволяет отделить железо от цветных металлов.

В настоящей работе приведены результаты исследований влияния режимов низкотемпературного обжига сульфидного полиметаллического концентрата, полученного флотационным обогащением руд Шаумянского месторождения (Республика Армения), и условий кислотного выщелачивания огарка на степень извлечения основных цветных металлов (медь, цинк, свинец) и железа.

Методика исследований. По стандартной методике определили состав черного полиметаллического концентрата: Fe – 17,75%; Pb – 10,05%; Cu – 11,27%; Zn – 8,94%; S_{общ.} – 38,06%; Ag – 320–370 г/т; Au – 20г/т; остальное (Se, Te, SiO₂, MgO, CaO) – в небольших количествах. Его обжиг осуществляли в муфельной печи марки СНОЛ-1,6. 2,5. 1/11-М1 при температуре 300–700⁰С в атмосфере воздуха, продолжительность (τ) 4–7 ч с интенсивным перемешиванием 25–30 мин. Толщина слоя обжигаемого концентрата весом 650 г составляла 1,5–2,0 см. Определение содержания серы до и после обжига проводили химическим методом. Обожженный огарок подвергали выщелачиванию сернокислым раствором (8–12%) при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж=1:8 и непрерывном перемешивании в течение 1–4 ч при температуре 60–80⁰С. Определение концентраций меди, железа, цинка и свинца осуществляли атомно-адсорбционным методом на установке ААС30.

Результаты исследований и их обсуждение. Образование сульфатных соединений основных компонентов концентрата в определенной степени зависит от окисления сульфидов соответствующих металлов и газовой фазы над обжигаемой шихтой. При сульфатизирующем обжиге полиметаллического концентрата поведение серы хорошо прослеживается по данным, приведенным в табл. 1.

Таблица 1

Поведение серы при обжиге полиметаллического концентрата при различных температурах (исходное содержание серы в концентрате 38,06%)

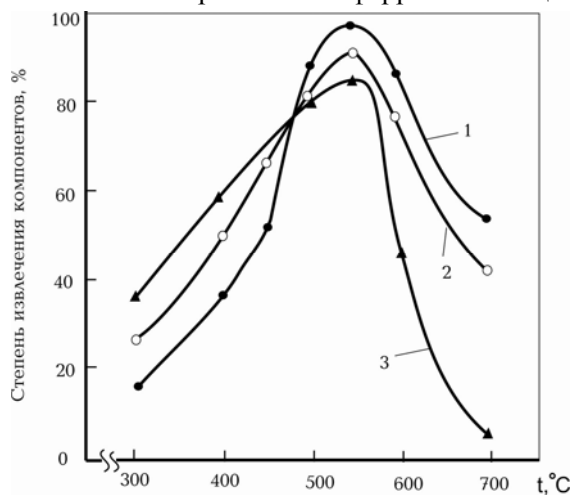
Показатели, %	Температура обжига, ⁰ С						
	300	400	450	500	550	600	700
S _{общ.} (опред. анализом)	<u>25,91</u> 68,07*	<u>20,43</u> 53,68*	<u>15,27</u> 40,12*	<u>13,02</u> 34,21*	<u>10,25</u> 26,93*	<u>6,07</u> 15,95*	<u>2,13</u> 5,60*
S _{сульфат} (опред. анализом)	<u>6,87</u> 26,51**	<u>10,74</u> 52,57**	<u>11,96</u> 78,06**	<u>10,87</u> 83,49**	<u>9,45</u> 92,19**	<u>4,93</u> 81,22**	<u>1,49</u> 69,95**
S _{сульфид} = S _{общ.} – S _{сульфат}	<u>19,04</u> 50,03*	<u>9,69</u> 25,46*	<u>3,31</u> 8,80*	<u>2,15</u> 5,65*	<u>0,80</u> 2,10*	<u>1,14</u> 2,99*	<u>0,64</u> 1,68*

* – доля (%) данного вида серы в общем содержании серы в концентрате; ** – доля (%) сульфата в общем содержании серы в обожженном концентрате.

Как и следовало ожидать, с повышением температуры, особенно при 450⁰С и выше, содержание серы в концентрате снижается, что связано с

переходом серы в диоксид серы (SO_2). Часть оставшейся в концентрате серы превращается в сульфаты, и даже при 300°C в сульфаты переходит до 27% серы. Максимум сульфатации (~92%) имеет место при 550°C , после чего начинается диссоциация сульфатов. Из полученных данных следует, что наибольшее содержание сульфатной серы фиксируется в огарках, обожженных в интервале температур $500\text{--}600^\circ\text{C}$.

В полиметаллическом концентрате медь и железо представлены соответственно в виде халькопирита (CuFeS_2) и пирита (FeS_2) в достаточно большом количестве, что играет важную роль в процессе сульфатации во время обжига. Это объясняется тем, что FeS_2 и CuFeS_2 , являясь легковоспламеняемыми сульфидами (температура воспламенения составляет соответственно 360 и 380°C), окисляются с большей скоростью при более низких температурах ($<500^\circ\text{C}$), чем галенит (PbS) и сфалерит (ZnS) [4]. При нагревании они быстро растрескиваются (декриптируются) и, следовательно, значительно быстрее и легче обжигаются. А галенит и сфалерит не декриптируются, являются плотными сульфидами, что затрудняет их обжиг. Взаимное прорастванение PbS и ZnS с легковоспламеняющимися компонентами (CuFeS_2 , FeS_2) после их воспламенения при обжиге способствует разрушению кристаллов сульфидов свинца и цинка. В результате окисления PbS и ZnS в прилегающем слое повышается температура, которая способствует сульфатообразованию основных металлов. При сравнительно высоких температурах ($>650^\circ\text{C}$) присутствие пирита оказывает обратное влияние, что выражается в уменьшении степени десульфуризации смеси сульфидов свинца и цинка. Это объясняется образованием ферритов свинца и цинка, ухудшающих диффузию



Влияние температуры обжига полиметаллического концентрата на степень извлечения цинка (1), меди (2) и железа (3) при кислотном выщелачивании ($t=70^\circ\text{C}$, $\tau=3$ ч, интенсивное перемешивание).

кислорода к поверхности сульфидных частиц. Возможно и образование оксидов металлов.

Для извлечения железа, меди, цинка и свинца полиметаллический концентрат подвергли сульфатизирующему обжигу при температуре 550 ± 10 ($^\circ\text{C}$) на воздухе в течение 5 ч. Выщелачивание обожженного продукта проводили в слабом сернокислом растворе. Полученная пульпа была разделена на твердую и жидкую фазы.

На рисунке приведены результаты кислотного выщелачивания огарков. При выбранных оптимальных условиях ($8\% \text{H}_2\text{SO}_4$, Т:Ж=1:8, $t=70^\circ\text{C}$, $\tau=3$ ч) в раствор переходит 92% меди, около 85% железа и более 96% цинка. Соответственно в твердой фазе (кек) остаются почти полностью свинец, благородные металлы и пустые породы. Высокая степень растворимости Cu , Zn и Fe объясняется тем, что в резуль-

тате низкотемпературного обжига их сульфиды превращаются в соответствующие сульфаты, которые хорошо подвергаются кислотному выщелачиванию. Эти данные находятся в хорошем соответствии с данными табл. 1 и показывают, сульфат какого металла и при какой температуре образуется или начинает разлагаться.

Высокая степень растворения железа при низкой температуре обжига концентрата, возможно, объясняется тем, что пирит при окислении в процессе обжига превращается в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ по схеме $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ или через оксидные фазы по схеме $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Раздельное выделение меди, цинка и железа из жидкой фазы можно реализовать без особых затруднений с применением хорошо известных технологических схем, действующих на практике [5].

Наиболее сложным является извлечение свинца из твердой фазы. С этой целью кек подвергли выщелачиванию насыщенным раствором хлористого натрия (250 г/л), исходя из взаиморастворимости компонентов системы $\text{PbSO}_4\text{--NaCl}$ в водной среде [6]. На этот процесс наибольшее влияние оказывают соотношение Т:Ж, температура и продолжительность выщелачивания. Результаты исследований показали, что извлечение свинца практически не увеличивается при повышении Т:Ж выше 1:8, t более 60°C и τ более чем 4 ч. Основной причиной этого является накопление в растворе ионов SO_4^{2-} , которые затрудняют переход свинца в раствор. Нейтрализация сульфат-ионов и их вывод из реакционной зоны в виде осадка будет способствовать увеличению растворимости свинца. Для этой цели использовали хлорид кальция (CaCl_2), который, соединяясь с SO_4^{2-} в жидкой фазе, образует гипс.

Дальнейшие исследования по повышению перевода свинца в раствор в процессе выщелачивания твердой фазы проводили в смешанных растворах хлоридов, состоящих из насыщенного раствора NaCl с добавлением хлорида кальция (табл. 2).

Таблица 2

Извлечение свинца (η_{Pb}) в зависимости от добавки хлорида кальция (% к весу кека)

CaCl_2	10	20	30	40
$\eta_{\text{Pb}}, \%$	93,4	95,3	96,2	96,8

Из данных табл. 2 видно, что добавление CaCl_2 в насыщенный раствор хлорида натрия увеличивает содержание свинца в жидкой фазе, доводя его извлечение до 96–97%. При этом в твердой фазе остаются золото и теллур. Серебро, взаимодействуя с ионами хлора в растворе, выпадает на дно ванны в виде хлорида серебра. После отстаивания и фильтрации жидкой фазы из хлоридного раствора можно реализовать осаждение свинца в металлическом виде посредством цементации или электролиза [7].

Таким образом, подобраны условия сульфатизирующего обжига и выщелачивания обожженного полиметаллического концентрата сульфидного характера, позволяющие извлечь в раствор около 96% Zn, 92% Cu и 85% Fe в виде соответствующих сульфатов. Рекомендуемые оптимальные параметры выщелачивания свинца (96–97%), находящегося в кеке в виде сульфата

свинца, следующие: среда – насыщенный раствор NaCl (20%) с добавкой CaCl₂ (20–30% к весу кека), Т:Ж=1:8, температура раствора 60⁰С, продолжительность выщелачивания 4ч.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 29.09.2009

ЛИТЕРАТУРА

1. Досмухамедов Н.К., Жаканов К.Ш., Меркулова В.П. и др. Цветные металлы, 2004, №3, с. 48–51.
2. Абишева З.С., Загородная А.И., Шарипова А.С. и др. Цветные металлы, 2004, №1, с. 30–35.
3. Гаприндашвили В.Н. Комплексная переработка медных и цинковых колчеданных руд. Тбилиси: Мецниерба, 1973, 210 с.
4. Зайцев В.Я., Маргулис Е.В. Metallurgy свинца и цинка. М.: Metallurgy, 1973, 304 с.
5. Прикладная электрохимия. Под ред. А.П. Томилова. М.: Химия, 1984, 520 с.
6. Лоскутов Ф.Н. Metallurgy свинца. М.: Metallurgy, 1965, 528 с.
7. Смирнов М.П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Metallurgy, 1977, 280 с.

Մ. Վ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

ՍՈՒԼՖԱՏԱՑՆՈՂ ԲՈՎՄԱՆ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ԲԱԶՄԱՄԵՏԱՂԱՅԻՆ
ԽՏԱՆՅՈՒԹԻՅ ԱՐԺԵՔԱՎՈՐ ԲԱՂԱԴՐԻՉՆԵՐԻ ՀԱՍՆԼԻՐ
ԿՈՐԶՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐՈՒՄ

Ամփոփում

Կատարված հետազոտության նպատակն է սուլֆատացնող բովման կիրառումը Շահումյանի սուլֆիդային հանքաքարից ստացված բազմամետաղային խտանյութի հիդրոմետալուրգիական վերամշակման պրոցեսներում: Յույց է տրված, որ խտանյութի սուլֆատացնող ցածրջերմաստիճանային բովման և հետագա թթվային տարրալուծման արդյունքում հնարավոր է նրանից կորզել այնպիսի արժեքավոր գունավոր մետաղներ, ինչպիսիք են պղինձը, ցինկը և կապարը:

M. V. MARTIROSYAN, G. S. GRIGORYAN, S. K. GRIGORYAN

APPLICATION OF SULPHATE ROASTING IN PROCESSES OF COMPLEX
EXTRACTION OF VALUABLE REDUCTANTS FROM POLYMETALLICAL
CONCENTRATE

Summary

The purpose of this investigation is to apply sulphate roasting in hydrometallurgical processing of a polymetallic concentrate obtained by flotation from sulphide ores in Shaumyan deposit. It is shown that by means of sulphate low temperature roasting of a concentrate with subsequent acid leaching of roasting burnt, it is possible to extract such valuable non-ferrous metals, as copper, zinc and lead.