

ТЕХНОЛОГИЯ КИМИЁВИЙ - ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ - CHEMICAL TECHNOLOGY

УДК: 669.849.3

DOI: 10.65599/WLMF4181

ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИДНЫХ МЕДНЫХ МЫШЬЯКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ХЛОРИРУЮЩИМ ОБЖИГОМ

¹Х. Ш. Раҳимзода, ¹Б.Б. Эшов, ²А. Бадалов, ³О. Оқил, ³А.А. Кадиров

¹ Горно-металлургический институт Таджикистана

²Центр исследования инновационных технологий НАН Таджикистана

³ Таджикский технический университет имени М.С. Осими

Целью работы является разработка эффективного и экологически рационального способа извлечения меди и удаления мышьяка из медных мышьяковых концентратов путём хлорирующего обжига хлоридом натрия. Изучено влияние основных факторов – температуры, времени выдержки обжига и соотношения массы хлорирующего реагента хлорида натрия к массе концентрата на скорость процесса окислительно-хлорирующего обжига концентратов. Процесс обжига концентрата проведён в двух режимах - с подачей и без доступа воздуха. Исследование влияния отдельного фактора из вышеуказанных на процесс хлорирующего обжига проведено при постоянстве других. Определены оптимальные условия проведения процесса, обеспечивающие высокий выход целевого продукта

Ключевые слова: сульфидно-медно-мышьяковый концентрат, хлорирующий обжиг, хлорид натрия, перспективы производства медного концентрата.

КОРКАРДИ КОНСЕНТРАТҲОИ СУЛФИДИИ МИСУ АРСЕНДОР БО МАВОДИ ХЛОРДОР ДАР ҲАРОРАТИ ПАСТ

Х.Ш. Раҳимзода, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов, Осими Оқил, А.А. Кадиров

Ҳадафи кор аз таҳияи усули босамар ва аз ҷиҳати экологӣ муғиди ҷудокунии мис ва бартарафсозии арсеникум аз концентратҳои сулфидии мисдор-арсендор бо сӯзиши хлоркунонӣ бо воситаи хлориди натрий. Таъсири омилҳои асосӣ — ҳарорат, вакти нигоҳдории раванди сӯзонидан ва таносуби массаи реагенти хлоркунонанди хлориди натрий ба массаи концентрат — ба суръати раванди сӯзонидан концентратҳо бо оксидкунанди хлордор омӯҳта шудаанд. Сӯзонидани хлорронии концентрат бо ду тарз - додани ҳаво ба бидуни дастрасии ҳаво гузаронида шуд. Омӯзиши таъсири ҳар як омил аз зумраи омилҳои зикршуда, бо сабит нигоҳ доштани дигарон иҷро гардид. Шароити оптималии гузаронидани раванди мазкур, ки ҳосили баланди маҳсулоти мақсаднокро таъмин мекунад, муайян карда шудааст.

Калимаҳои қалидӣ: концентрати сулфидии мису-арсендор, сӯзонидани хлорронӣ, хлориди натрий, дурнамоҳои истеҳсоли концентрати мис.

PROCESSING OF SULFIDE COPPER ARSENIC CONCENTRATES BY LOW-TEMPERATURE CHLORINATION ROASTING

Kh. Sh. Rahimzoda, B. B. Eshov, A. B. Badalov, Osimi Okil, A.A. Kadyrov

The aim of the work is to develop an effective and environmentally sound method for extracting copper and removing arsenic from copper arsenic concentrates by chlorinating firing with sodium chloride. The influence of the main factors – temperature, roasting holding time and the ratio of the mass of the chlorinating reagent sodium chloride to the mass of the concentrate on the rate of the oxidizing-chlorinating roasting of concentrates has been studied. The concentrate firing process was carried out in two modes - with and without air supply. The study of the influence of a single factor from the above on the chlorination firing process was carried out with the consistency of others. Optimal process conditions have been determined to ensure a high yield of the target product.

Keywords: copper-arsenic sulfide concentrate, chlorination roasting, sodium chloride, copper concentrate production prospects.

Введение

Мировой рынок меди в последние годы продолжал ориентироваться на китайский спрос, рост которого замедлился, но все же продолжал оставаться значительно выше общемирового.

Согласно Отчету на мировом рынке меди за 2024 год, подготовленному The Business Research Company, потребность рынка на медь за последние годы сильно возросла. Согласно имеющимся сведениям потребность рынка на медь составила со 166,25 млрд долларов в 2023 году до 179,84 млрд долларов в 2024 году при совокупном годовом темпе роста (CAGR) 8,2%. Рост в исторический период обусловлен развитием электротехнической и электронной промышленности, строительного сектора, производства промышленного оборудования, автомобилестроения, развитием инфраструктуры [1].

В настоящее время основными сырьевыми источниками для производства меди являются руды, концентраты и штейны, огарки, металлическое вторичное сырье. В зависимости от формы нахождения меди в рудах их разделяют на сульфидные, окисленные и смешанные. По характеру пустой породы руды делят на основные, содержащие оксиды кальция, магния и других металлов, и кислые, включающие глинозем, кремнезем. При содержании меди менее 0,4-43,5% руды считаются забалансовыми [3]. Переработка и

производство меди в условиях Республики Таджикистан являются одним из основных и актуальных вопросов, поскольку на территории страны имеется большое количество месторождений меди.

Самый распространенный тип золотосодержащих руд - медистые руды. Этот вид минерала сейчас добывается на рудниках ООО «Зарафшан» (Таджикистан). Присутствие минералов меди сильно осложняет процесс цианирования, повышая расход цианида и снижая извлечение золота. Однако при выборе технологической схемы переработки медистой золотосодержащей руды следует учитывать также и то, что в определенных случаях попутное извлечение меди может представлять практический интерес [4].

При разработке технологии попутного извлечения благородных и цветных металлов из отходов медно-обогатительной фабрики рассмотрены два варианта: во-первых – это выщелачивание тяжелых и благородных металлов непосредственно из хвостов; второй – это выщелачивание золота, серебра и меди из кеков путем бактериального выщелачивания.

Отходы (хвосты) представляют собой побочные продукты, образующиеся при производстве основных видов продукции и характеризуются определенными физико-химическими свойствами [5-6].

В процессе флотационного обогащения руд вместе с извлечением металлов в их составе остается определенное количество ценных элементов. Извлечение продуктов из хвостов путем обжига и гидрометаллургическим способом решает экономические и экологические проблемы [7-9].

Один из недостатков окислительного обжига сульфидного сырья кислородом воздуха заключается в выделении диоксида серы в атмосферу. Авторами многих работ [10-15] показано, что низкотемпературный обжиг сульфидов меди с NaCl или KCl исключает выброс вредных газов в атмосферу. Полученный после обжига огарок подвергают гидрометаллургической переработке с получением медного купороса и сульфата натрия или калия [10, 11]. Известен способ вскрытия золотосодержащего сурьмяного концентрата, в основе которого лежит хлорирующий обжиг с хлоридом натрия [16-19].

В данной работе использовался концентрат из рудников «Зарафшон», полученный после флотационного процесса. Для снижения расхода цианида и получения медного концентрата на данном предприятии внедрен процесс флотации.

Медь из сложных сульфидных соединений переходит в хлоридную растворимую форму, из которой легко выделяется.

По результатам химического анализа концентрата имеет следующий химический состав: Ag г/т-125,14; Cu %- 5,04; As% -16,95; S%-33,59; Fe%-33; Bi% - 0,11.

Для установления закономерностей хлорирующего обжига сульфидных мышьяковистых медных концентратов процесс проводили в муфельной печи (СНОЛ) ПЛ 5/12,5, позволяющая достичь температуру до 1400 0С.

Методика эксперимента

Для окислительно-хлорирующего обжига сульфидных-мышьяковистых медных концентратов была разработана установка для окислительно-хлорирующего обжига (см. рис.1), с помощью которой возможно улавливать газообразные соединения меди, образующиеся в процессе обжига.

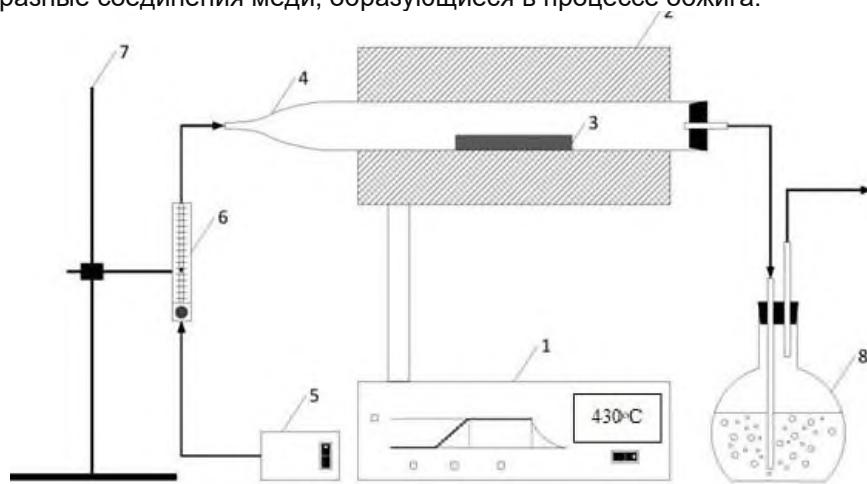


Рисунок 1-Установка для хлорирующего обжига медных руд:

1 - блок управления печи, 2 - трубчатая печь, 3 - лодочка с материалом, 4 - кварцевый реактор, 5 - компрессор, 6 - ротаметр, 7 - штатив, 8 - газопромывная колба

Экспериментальная технология состоит из трубчатой печи, реактора, помещенного в него, в которой помещена лодочка конденсатора и абсорбера. Кварцевую лодочку с исследуемой смесью помещали в кварцевую трубку, обогреваемую трубчатой печью. Через трубку с определенной скоростью 1л/час пропускался воздух.

Сульфидный мышьяковистый концентрат перемешали с хлоридом натрия при соответствующих соотношениях. Полученная смесь, равномерно распределенная на керамической тарелке, помещается в муфельную печь. Процесс обжига полученной смеси проведен при следующих условиях:

- при разных температурах обжига образца (в интервале $T=325\div550^{\circ}\text{C}$ с варьированием температуры $\Delta T=25^{\circ}\text{C}$) и постоянстве соотношения массы концентрата (m_1 , г) и хлорида натрия (m_2 , г), равное $m_1/m_2=3/1$ и одинакового времени ($t=120$ мин.) выдержки (таблица (а));

- при одинаковой температуре ($T=430^{\circ}\text{C}$) и постоянстве соотношений компонентов смеси ($m_1/m_2=3/1$), при разном времени (t , минут, с шагом $\Delta t=25$ мин) выдержки обжига образца (таблица (б));

- при разных соотношениях компонентов смеси (m_1/m_2) и постоянстве температуры ($T=430^{\circ}\text{C}$) и времени выдержки ($t=90$ мин.) образцов (таблица (в)).

Таблица -Условия опытов обжига смеси при разных факторах

Серия	Факторы																			
	постоянные		переменные																	
(а)	m ₁ / m ₂ =10гр/2,5гр																			
	τ=120 мин																			
(б)	m ₁ / m ₂ =10гр/2,5гр																			
	T=430 ⁰ C																			
(в)	τ=120 мин.,																			
	T=430 ⁰ C																			
		Состав смеси (m ₁ /m ₂), в граммах																		
		10/0,625	10/1,25	10/2,5	10/5,0	10/10,0	10/15,0													

Зависимость образования основного продукта обжига хлорида меди (α , %) от температуры процесса обжига концентрата (рисунок 2) при одинаковом времени (120 минут) выдержки и исходного состава шихты ($m_1/m_2 = 3/1$) показывает, что до температуры 425-430⁰C наблюдается заметный рост образования хлорида сурьмы ($\alpha=53,5\%$), который замедляется при более высоких температурах. Возможно, что при 425-430⁰C начинаются процессы спекания концентрата и окисления сернистых соединений.

После проведения хлорирующего обжига в зависимости от условий проведения процесса (температуры, времени, доступа кислорода, примеси, соотношения реагентов) взаимодействия сульфида меди мышьяковистого с хлоридом натрия (NaCl) были получены легко перерабатываемые соединения. Эти соединения являются технологически удобными.

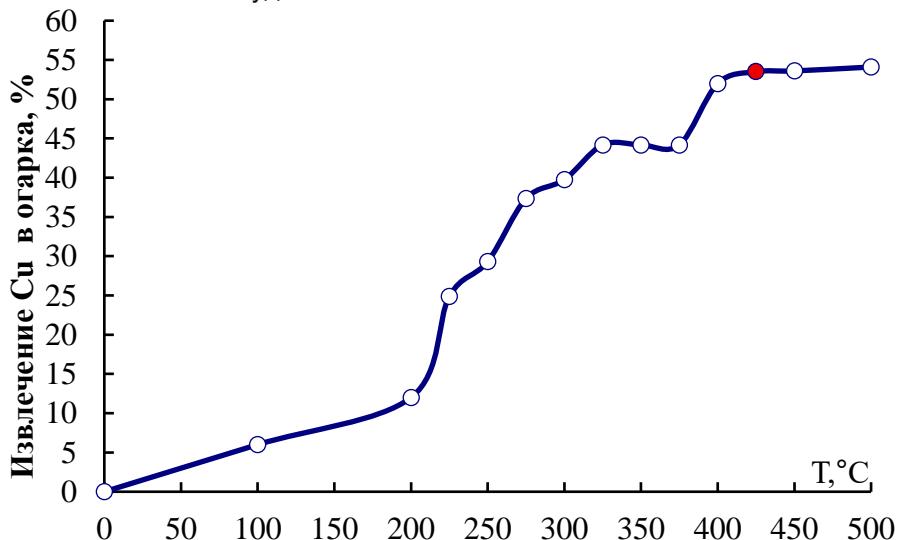


Рисунок 2- График зависимости образования CuCl_2 от температуры обжига концентрата при одинаковом времени выдержки и состава шихты.

При соблюдении отмеченных условий процесс окислительно-хлорирующего обжига происходит при значительно низких температурах с удалением серы и мышьяка практически полностью из системы (как и состава так и из технологии). Основная часть меди путем хлорирования переходит в хлоридную форму, из которой легко можно извлечь медь, а другая - в оксидную форму, которая тоже технологически извлекаемая.

В каждом опыте определяли количество прореагировавших веществ. Хлориды и газообразные оксихлориды осаждаются в конденсаторе и абсорберах. В результате образуются медьсодержащие продукты в виде огарок, испарившиеся оксихлориды и хлориды в конденсаторе, и растворы, через которые проводили испарившиеся газы для улавливания их (абсорбция).

Наблюдается выделение меди в виде возгона, состоящего из хлоридов, оксидов, оксохлоридов, которые осаждаются на холодный участок трубы конденсатора. Конденсат, образующийся в виде золотистых кристаллов, при остывании приобретает темно-зеленый цвет.

В сравнении с технологией, используемой в производстве, температура снижается существенно с 900°C до 430 °C. В прототипе при 900 °C образуется оксид меди, который, во-первых, спекается и требует дальнейшей дополнительной переработки путём восстановления углеродом при высоких температурах 1200-1300 °C.

При предлагаемой технологии хлорирования при 430°C образуется водорастворимый хлорид меди, который растворяется при 55°C, что существенно снижает себестоимость производства меди.

Результат опытов показывает химический состав элементов после проведения хлорирующего опыта Ag г/т-124; Cu %- 4,99; As %- 1; S-10%.

Разработанная принципиальная технологическая схема процесса хлорирующего обжига сульфидных медных мышьяковых концентратов приведена на рисунке 3.

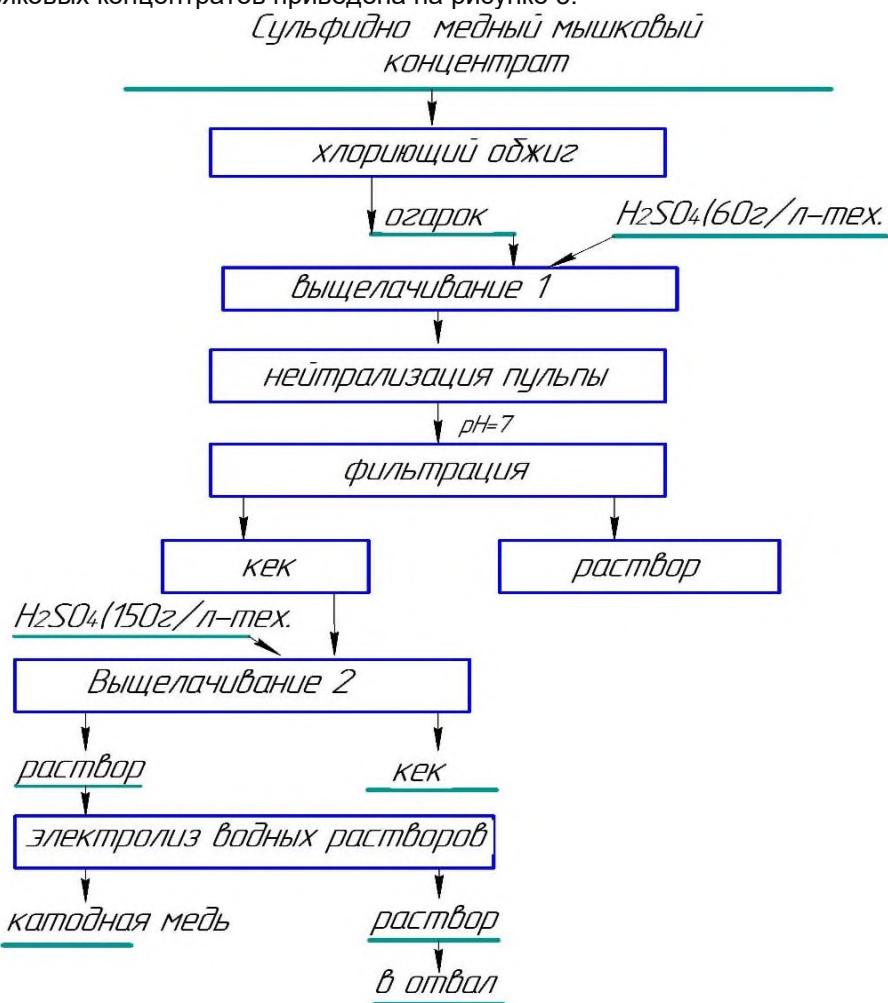


Рисунок 3- Разработанная принципиальная технологическая схема

Заключение

Сущность работы заключается в том, что в результате низкотемпературного хлорирования сульфидных медных мышьяковых концентратов в присутствии хлорида натрия удаляется сера и мышьяк при определённых оптимальных условиях и достигаются следующие приемлемые результаты:

- мышьяк из 17 % в составе концентрата остаётся 1% в продукте переработки, что является рациональным способом удаления мышьяка, их которого технологически можно получить мышьяк;
- достижение низкой температуры процесса обжига до 400-450С°;
- отпадает необходимость высокотемпературного процесса восстановления меди углём;
- медь избавляется от сульфурного и мышьякового соединений, полностью выходит из формы CuFeS₂ и FeAsS переходит в хлоридную (водорасторимую) и оксидную форму.

Настоящее исследование посвящено интенсификации выщелачивания сульфидного концентрата процесса путём повышения реакционной способности исходного сырья за счёт предварительного хлорирующего обжига.

Рецензент: Муминов Усмонджен Абдунабиеевич — к.х.н., доцент кафедры металлургии Горно-металлургического института Таджикистана.

Литература

1. Мировой рынок меди: добыча руды, производство, потребление, мировые цены на медь [Электронный ресурс] // EXPORT.RU мировая экономика [сайт]. - Режим доступа: <http://www.ereport.ru/articles/commod/copper.htm> / (дата обращения: 10.08.2025). – Текст. : электронные.
2. Ермолов, В. А. Месторождения полезных ископаемых: учеб. пособ. / В. А. Ермолов, Г. Б. Попова, В. В. Мосейкин и др. – М.: Горная книга, 2017. – 571 с
3. Бодуэн, А.Я. Попутное извлечение редких микроэлементов при комплексной переработке сульфидных медных руд / А.Я. Бодуэн, Г.В. Петров, А.Ю. Спину, И.И. Мардарь // Металлург. - 2014. - №1. - С. 83-85
4. Стрижко Л.С., Бобохонов Б.А., Бобоев И.Р. Исследование и разработка технологии извлечения золота из окисленных руд одного из крупнейших месторождений Таджикистана // Цветные металлы. – 2012 – № 7. – С. 41-44.
5. Koymatcik, C.; Ozkaymak, M.; Selimli, S. Recovery of iron particles from waste water treatment plant of an iron and steel factory. Eng. Sci. Technol. Int. J. 2018, 21, 284–288.
6. Yuan, S.; Zhang, Q.; Yin, H.; Li, Y.J. Efficient iron recovery from iron tailings using advanced suspension reduction technology: A study of reaction kinetics, phase transformation, and structure evolution. J. Hazard. Mater. 2021, 404, 124067.
7. Mao, K.X.; Li, L.; Xu, M. Iron and copper recovery from copper slags through smelting with waste cathode carbon from aluminium electrolysis. J. Cent. South Univ. 2021, 28, 2010–2021.
8. Khaki, J.V.; Shalchian, H.; Rafsanjani-Abbas, A.; Alavifard, N. Recovery of iron from a high-sulfur and low-grade iron ore. Thermochim. Acta 2018, 662, 47–54.
9. С. В. Азарова, Е. В. Перегудина, В. С. Бучельников. // Комплексное использование техногенных минеральных образований - Текст: непосредственный // Молодой ученый. – 2015. - № 11 (91). - С. 530 – 532. - URL: <https://moluch.ru/archive/91/19627/> (дата обращения: 24.06.2022).
10. Вариант переработки сульфидного медного концентрата комбинированным способом / Медведев А.С., Со Ту, Хамхаш А., Птицын А.М.// «Цветные металлы» - 2010.- № 1.- С. 33-36.
11. Комбинированный вариант переработки сульфидного медного концентрата Удоканского месторождения / Медведев А.С., Со Ту, Птицын А.М.// «Известия вузов. Цветная металлургия», - 2012.- № 2.- С. 17-20.
12. Kinetics of salt roasting of chalcopyrite using KCl / M. Chakravortty, S. Srikanth // Thermochimica Acta, 2000, Vol. 362, No. 1–2, P. 25–35.
13. Non-isothermal thermoanalytical studies on the salt roasting of chalcopyrite using KCl / S. Srikanth, M. Chakravortty // Thermochimica Acta, 2001, Vol. 370, No. 1–2, P. 141–148
14. Thermal analysis of chalcopyrite roasting reactions / Thermochimica Acta, 1992, Vol. 198, No. 2, P. 303–312.
15. Salt roasting of an off-grade copper concentrate / N.V. Ngoc, M. Shamsuddin, P.M. Prasad // Hydrometallurgy, 1989, Vol. 21, No. 3, P. 359–372.
16. Mechanical Activation of Antimony Sulfide Concentrates Combined with Pyrometallurgical Chlorination / H. Sh. Rakhimov, C.G. Anderson, A. B. Badalov [et al.] // J. Miner. Sci. Materials – 2023. - № 4. – P. 107135.
17. A Hydro-pyrometallurgical Process for Antimony Recovery From Stibnite Concentrate/ Rakhimov Kh.Sh; Hossein Shalchian; Soroush Rahmati; Svetlana B. Zueva; Badalov A. B.; Francesco Vegliò/ Received: 27 July 2024 / Accepted: 8 March 2025 © Society for Mining, Metallurgy & Exploration Inc. 202
18. Переработка золотосодержащего сурьмяно-сульфидного механоактивированного концентрата / Х. Ш. Рахимов, Б.Б. Эшов, А.А. Кодиров, А.Б. Бадалов / Горный журнал. Известия высших учебных заведений. –Екатеринбург. - 2023. - № 2. – С. 43-51.

19. Малый патент № ТJ 1109. Способ переработки сульфидных концентратов / X. Ш. Рахимов, А. А. Кодиров, А. Бадалов. - 2021. - 8 с.

МАҶЛУМОТ ДАР БОРАИ МУАЛЛИФОН-СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ - INFORMATION ABOUT AUTHORS

TJ	RU	EN
Рахимзода Ҳаёт Шифоқул	Рахимзода Ҳаёт Шифақул	Rahimzoda Hayot Shifoqul
Номзади илмҳои техникӣ	Кандидат технических наук	Candidate of Technical Sciences
Донишкадаи кӯҳию металлургии Тоҷикистон	Горно-металлургический институт Таджикистана	Mining and Metallurgical Institute of Tajikistan
E-mail: hayotrahimi95@mail.ru ;		
TJ	RU	EN
Эшов Баҳтиер Бадалович	Эшов Баҳтиер Бадалович	Eshov Bakhtier Badalovich
Доктори илмҳои техникӣ	Доктор технических наук	Doctor of Technical Sciences
Маркази тадқиқоти технологияҳои иноватсионии АМИТ	Центра исследование инновационных технологий при НАНТ	Center for Research of Innovative Technologies of the National Academy of Sciences of Tajikistan
E-mail: ishov1967@mail.ru ;		
TJ	RU	EN
Бадалов Абдулхайр Бадалович	Бадалов Абдулхайр Бадалович	Badalov Abdulkhair Badalovich
Узви вобастаи Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон, доктори илмҳои химия, профессор	Член-корреспондент Национальной академии наук Таджикистана, доктор химических наук, профессор	Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Doctor of Chemical Sciences, Professor
Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осими	Таджикский технический университет им. М. С. Осими	Tajik Technical University named after M. S. Osimi
E-mail: badalovab@mail.ru		
TJ	RU	EN
Осими Оқил	Осими Оқил	Osimi Okil
Номзади илмҳои техникӣ	Кандидат технических наук	Candidate of Technical Sciences
Донишкадаи кӯҳию металлургии Тоҷикистон	Горно-металлургический институт Таджикистана	Mining and Metallurgical Institute of Tajikistan
E-mail: osimiokil@mail.ru		
TJ	RU	EN
Кодиров Абдурашид	Кодиров Абдурашид	Kodirov Abdurashid
Номзади илмҳои техникӣ	Кандидат технических наук	Candidate of Technical Sciences
Донишкадаи кӯҳию металлургии Тоҷикистон	Горно-металлургический институт Таджикистана	Mining and Metallurgical Institute of Tajikistan
E-mail: abdushka2021@mail.ru		