

Саргсян Л. Е. /д. т. н./,
Оганесян А. М. /д. т. н./,
Франгулян А. А. /к. т. н./

Государственный инженерный
университет Армении

Обжиг железо-медь-сульфидных концентратов с целью извлечения металлов методами гидрометаллургии

Методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализа детально изучен процесс обжига железо-медь-сульфидных концентратов с целью получения преимущественно сульфатных огарков, наиболее пригодных для эффективного извлечения железа и меди методами гидрометаллургии. Показан поэтапный механизм окисления сульфидов и разложения образовавшихся сульфатов. Установлены оптимальные параметры сульфатизирующего обжига пиритовых и пирит-халькопиритовых концентратов. Ил. 1. Табл. 1. Библиогр.: 12 назв.

Ключевые слова: пиритовый концентрат, пирит-халькопиритовый концентрат, сульфатизирующий обжиг, гидрометаллургический метод извлечения металлов

The process of roasting of iron-copper-sulphide concentrates to obtain predominantly sulphate roasts that are the most suitable for the effective extraction of iron and copper by hydrometallurgical methods is studied in a detailed way by the method of thermogravimetric and differential thermal analysis. A gradual mechanism of sulphide oxidation and decomposition of the resulting sulfates is shown. The optimal parameters of the sulphatization roasting of pyrite and pyrite-chalcopyrite concentrates are established.

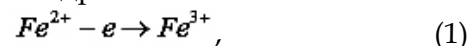
Keywords: pyrite concentrate, pyrite-chalcopyrite concentrate, sulphatization roasting, hydrometallurgical method for metals extracting

Наличие в сульфиднометаллических концентратах таких «весьма упорных» минералов как пирит (FeS_2) и халькопирит ($CuFeS_2$) требует особого отношения к технологическим процессам их переработки. Эти минералы весьма стабильны в кислых и щелочных растворах. В частности, высокий стандартный восстановительный потенциал пирита делает его совершенно неактивным при выщелачивании в умеренно окислительных условиях [1]. Поэтому, для комплексного извлечения железа, меди и других ценных компонентов из таких концентратов с применением гидрометаллургических методов [2], необходима их некоторая предобработка, например, низкотемпературный сульфатизирующий обжиг с образованием преимущественно водорастворимых соединений [3]. А для обеспечения возможности избирательного извлечения из растворов выщелачивания интересующих компонентов с высокой чистотой и без существенных потерь необходимо, чтобы продукты предобработки, наряду с легко растворимыми сульфатами (в данном случае $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$), не содержали бы такие труднорастворимые сложные оксиды, как феррит меди $CuFe_2O_4$ или сульфошинель $CuFe_2S_4$, образование которых с определенным фазовым состоянием зависит наследственно от кристаллических структур исходных минералов.

Пирит в природе обычно проявляется в сло-

исто-кубической кристаллической структуре, имеет латунно-желтый цвет и металлический блеск, обладает плотностью 4800-5000 кг/м³ и твердостью 6-6,5 по шкале Мооса и относится к группе полупроводников со свойствами *n*- или *p*-типа [4].

Тот факт, что железо в кристаллической решетке пирита находится в двухвалентном состоянии (то есть с ионным сочетанием $Fe^{2+}S_2^{2-}$ [4]) означает, что его можно легко окислять до трехвалентного состояния посредством обычного пиро- или гидроокисления:



в том числе электрохимическим методом (анодное окисление).

В случае пиро-окисления, это должно произойти в результате твердо-газофазного взаимодействия FeS_2 с кислородом воздуха (или из другого источника O_2) с образованием трехвалентного сульфата железа $Fe_2(SO_4)_3$ с ионной структурой $Fe_2^{3+}(SO_4)_3^{2-}$ или тригонального гематита Fe_2O_3 со структурой $(Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$. Оба эти продукта приемлемы с точки зрения возможности легкого извлечения железа из пирит-содержащего сырья, так как первый из них хорошо растворяется в воде (поэтому может быть без особого труда отделен от нерастворимых составляющих), а второй продукт (оксид железа) может быть извлечен из остальных минералов путем предварительного восстановления до

магнетита ((Fe_3O_4)) с последующей мокрой магнитной сепарацией (как это делается в порошковой металлургии).

Халькопирит в природе повсеместно объединен с зернами пирита. $CuFeS_2$ имеет тетрагональную кристаллическую структуру с необычным характером сочетания низковалентной меди с высоковалентным железом (то есть $Cu^+Fe^{3+}(S^{2-})_2$), обладает плотностью 4100-4300 кг/м³, микротвердостью 2410 МПа и зеленовато-серым цветом в порошкообразном состоянии, является полупроводником n-типа [4]. Он может быть окислен с образованием двух индивидуальных фаз: ковеллита CuS с гексагональной структурой $(Cu^+)_2S_2^{2-}$ и тригонального гематита, или быть восстановлен до халькозита (Cu_2S) вместе с $Fe(II)$ молекул в водном растворе с выделением газообразного сероводорода (H_2S) [5]. Для данного случая наиболее приемлемым будет, если халькопирит при нагревании на воздухе превратится в водорастворимую сульфатную смесь $CuSO_4$ с $Fe_2(SO_4)_3$.

Механизм совместных фазовых превращений пирита и халькопирита в процессе окислительного обжига железо-медь-сульфидных концентратов, а также закономерности происходящих при этом твердо-газофазных взаимодействий с целью определения оптимальных технологических параметров получения преимущественно сульфатных огарков для эффективного выщелачивания и избирательного извлечения из них железа и меди изучали методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализа на дериватографе марки Q-1500D (Венгрия). При этом образцы из пиритовых и халькопиритовых концентратов с различными содержаниями FeS_2 и $CuFeS_2$ подвергали непрерывному нагреву в корундовых тиглях в печи дериватографа от комнатной температуры до 1000 °C, со скоростью 10 °C/мин. В качестве эталона использовали оксид алюминия, обожженный при 1200 °C. Испытуемые концентраты обжигали также при характеристичных температурах, подобранных по термограммам дифференциально-термического анализа DTA (рисунок), с закалкой образцов на воздухе после выдержки в течение 30 мин.

Фазовый состав промежуточных и конечных продуктов определяли стандартным методом рентгенофазового анализа. Съемку рентгенограмм производили на дифрактометре ДРОН-2,0 в CuK_{α} -излучении. Факт превращения гематита в магнетит в течение обжига контролировали также магнитным анализом [6]. Идентификацию фаз по рентгеновским отражениям на дифрактограммах осуществляли с помощью таблиц [7]. Термодинамические расчеты проводили по данным [8-10].

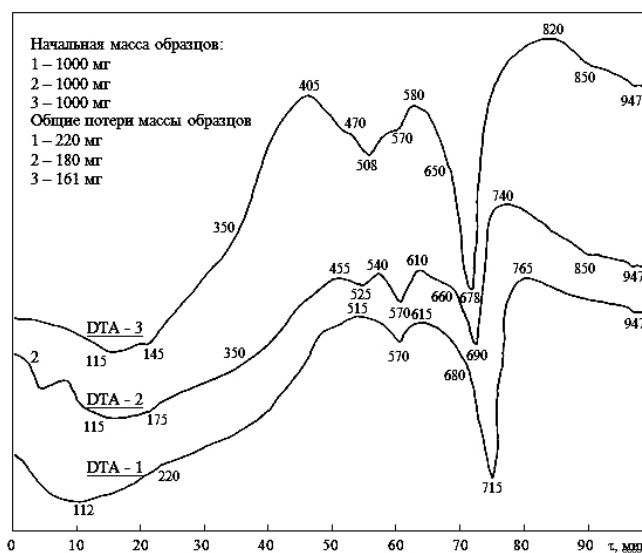


Рисунок. Сопоставление термограмм дифференциально-термического анализа DTA, снятых при непрерывном нагревании образцов: 1 – пиритовый концентрат с (%) 73,72 FeS_2 и 23,18 SiO_2 ; 2 – пиритовый концентрат с (%) 40,10 FeS_2 , 8,95 $CuFeS_2$ и 47,30 SiO_2 ; 3 – пирит-халькопиритовый концентрат с (%) 43,12 FeS_2

Из сопоставления комплекса экзо- и эндотермических эффектов на термограммах DTA-1, DTA-2 и DTA-3 с результатами анализа фазового состава образцов, обожженных в изотермических условиях (таблица) видно, что изучаемый обжиговый процесс протекает в трех основных этапах с определенными температурными интервалами, обусловленными различными фазовыми превращениями и твердо-газофазными взаимодействиями и соответствующими изменениями массы образцов из-за выделения газообразных продуктов.

Таблица. Результаты рентгенофазового и магнитного анализа образцов, обожженных в изотермических условиях при различных температурах с выдержкой 60 мин

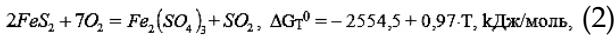
T, °C	Преобладающий фазовый состав* продуктов обжига			Состояние обожженных масс
	пиритового концентрата 1	пиритового концентрата 2	пирит-халькопиритового концентрата 3	
250	FeS_2, SiO_2	$FeS_2, SiO_2, CuFeS_2, Fe_2(SO_4)_3$	$FeS_2, CuFeS_2, SiO_2$	Рыхлая
350	FeS_2, SiO_2	$FeS_2, SiO_2, CuFeS_2, Fe_2(SO_4)_3$	$FeS_2, CuFeS_2, SiO_2$	Рыхлая
450	$FeS_2, SiO_2, Fe_2(SO_4)_3$	$FeS_2, SiO_2, Fe_2(SO_4)_3, CuFeS_2$	$FeS_2, Fe_2(SO_4)_3, CuFeS_2, SiO_2$	Рыхлая
550	$FeS_2, Fe_2(SO_4)_3, SiO_2$	$Fe_2(SO_4)_3, SiO_2, CuFeS_2, CuSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3, CuSO_4, CuFeS_2, SiO_2$	Рыхлая
650	$Fe_2(SO_4)_3, SiO_2$	$Fe_2(SO_4)_3, SiO_2, CuSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3, CuSO_4, SiO_2$	Полуспекш.
770	Fe_2O_3, SiO_2	Fe_2O_3, SiO_2, CuO	Fe_2O_3, CuO, SiO_2	Полуспекш.
870	Fe_2O_3, SiO_2, Fe_3O_4	$Fe_2O_3, SiO_2, CuO, CuFe_2O_4$	$Fe_2O_3, CuO, CuFe_2O_4, Fe_3O_4, SiO_2$	Спекшая
970	Fe_2O_3, SiO_2, Fe_3O_4	$Fe_2O_3, SiO_2, Fe_3O_4, CuFe_2O_4$	$Fe_2O_3, Fe_3O_4, CuO, CuFe_2O_4, SiO_2$	Спекшая

Примечание. * Фазовые составляющие представлены в порядке уменьшения их количественного соотношения слева направо

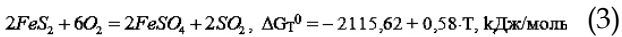
Начальные изменения эндотермического характера на всех трех термограммах объясняются полным испарением влаги из образцов в температурном интервале от 20 °С до ориентировочно 112-115 °С.

Первый обжиговый этап для всех трех концентратов характеризуется полным превращением сульфидов в соответствующие сульфаты, в интервале температур от 145-220 до 650-680 °С. При этом наблюдается определенное различие, как по форме термограмм, так и по температурным интервалам протекающих реакций с экзотермическими эффектами, что обусловлено, очевидно, начальным составом исходных веществ. Это относится особенно к халькопириту, наличие которого в концентратах сужает их температурный интервал сульфатации, сдвигая завершающую точку процесса к более низким температурам. И чем больше халькопирита, тем ниже завершающая температура сульфатации. Соответственно сдвигается и температурный интервал второго этапа (диссоциации сульфатов).

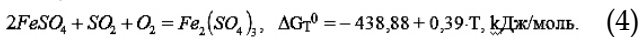
Первый большой экзотермический эффект на термограммах DTA-1 (с максимумом при 515 °С), DTA-2 (450 °С) и DTA-3 (405 °С), очевидно, вызван реакцией сульфатации пирита со значительно высоким абсолютным значением энтальпии:



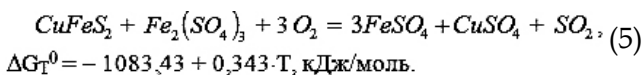
которую следует рассматривать как сумму экзотермической реакции оксидации пирита



и последующего взаимодействия $FeSO_4$ с газовой фазой, что приводит к образованию трехвалентного сульфата железа:

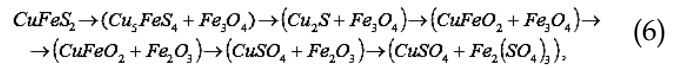


Последующие большие экзотермические эффекты на термограммах DTA-2 (в интервале 525-660 °С с максимумом при 610 °С) и DTA-3 (508-650 °С, 580 °С) которые с учетом появления $CuSO_4$ и $FeSO_4$ в соответствующих огарках (см. таблицу), очевидно, вызваны сульфатным превращением халькопирита при его взаимодействии с трехвалентным сульфатом железа (полученном реакцией (2)) и при участии кислорода воздуха по реакции



Естественно, что такой экзотермический эффект отсутствует на термограмме DTA-1, так как в концентрате 1 нет халькопирита, в нем содержатся пирит и кварц.

В этих температурных интервалах не исключается также возможность постепенного превращения халькопирита в соответствии с диаграммой парциальных давлений системы $Cu - Fe - S - O$ [9] по схеме

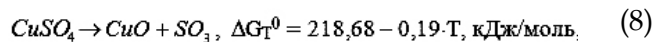
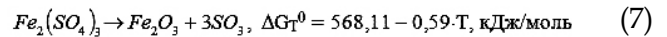


которое также приводит к образованию сульфатов.

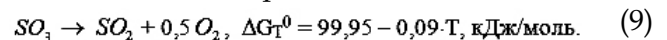
Появление ярко выраженных эндотермических эффектов на термограммах DTA-1 и DTA-2 с экстремумом при 570 °С, а также зазубренность термограммы DTA-3 на участке между 508 и 580 °С при той же температуре, объясняется полиморфным превращением кварца, содержащегося в испытуемых концентратах в большом количестве. И действительно, по данным [10] точная температура перехода $\alpha-SiO_2$ в $\beta-SiO_2$ составляет 573 °С (при этом поглощается 1,047 кДж/моль тепла [11]).

В конце первого этапа потери масс образцов 1, 2 и 3 составляли соответственно 68,4 %, 46,1 % и 68,3 % от общих потерь. По данным газового анализа, газообразные выбросы содержали в основном диоксид серы (SO_2).

Второй обжиговый этап для всех трех концентратов характеризуется глубокими эндотермическими эффектами на кривых дифференциально-термического анализа DTA, которые сопровождаются также значительными потерями массы образцов (1 - 21,4 %, 2 - 34,5 %, 3 - 27,5 % от общих потерь). При этом очевидно, что эндотермические эффекты на термограммах DTA-1, DTA-2 и DTA-3 в температурных интервалах 680-765, 660-740 и 650-820 °С, соответственно, вызваны реакциями термической диссоциации сульфатов железа (в образце 1) и железа и меди (в образцах 2 и 3)

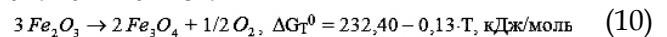


а также разложения образующегося SO_3 с выделением диоксида серы



В конце второго этапа основными составляющими обожженных продуктов являются фактически вторичные оксиды главных металлов (Fe_2O_3 , CuO) и кварц ($\beta-SiO_2$). Поэтому при более высоких температурах совершенно прекращается выделение сернистых газов из образцов. Примесные оксиды CaO , MgO и Al_2O_3 остаются практически без изменения.

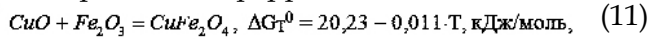
Третий этап обжигового процесса начинается от 765 °С для пиритового (образец 1) и 740 и 820 °С для пирит-халькопиритовых концентратов (образцы 2, 3). Все три термограммы DTA монотонно снижаются, что свойственно эндотермическим процессам. Вместе с тем, появление на кривых DTA-1, DTA-2 и DTA-3 ощутимых углублений при температуре около 947 °С свидетельствует о постепенном фазовом превращении (в соответствии с известной теорией полиморфных превращений в системе Fe-O гематита в магнетит



которое подтверждается результатами рентгенофазового и магнитного анализов (см. таблицу), а также последующим уменьшением массы образцов 1, 2 и 3 (21,5, 23,4

и 16,1 мг, соответственно) в этом интервале температур.

На термограммах концентратов, содержащих халькопирит (DTA-2, DTA-3) наблюдается появление еще одного неглубокого эндотермического эффекта при температуре около 850 °С (без заметного уменьшения массы образцов), которого следует отнести к твердофазной реакции образования феррита меди:



что также подтверждено рентгенофазовым анализом (см. таблицу). Очевидно, что образовавшийся по реакции (7) гематит в таких условиях не успевает полностью перейти в магнетит, а закись меди в образце 3 не полностью реагирует с гематитом, поэтому огарок чисто пиритового концентрата, кроме Fe_3O_4 , содержит также Fe_2O_3 , а в конечном продукте обжига концентрата с высоким содержанием халькопирита, кроме Fe_3O_4 и CuFe_2O_4 присутствуют также CuO и Fe_2O_3 .

Таким образом, образующиеся в умеренных температурах при обжиге железо-медь-сульфидных концентратов водорастворимые сульфаты железа и меди, при более высоких температурах диссоциируют на соответствующие оксиды, которые далее в результате твердофазной диффузии образуют труднорастворимый феррит меди, вызывая спекание продуктов. Как это соединение, так и закись меди, гематит и магнетит не совсем приемлемы с точки зрения дальнейшего использования полученных огарков для эффективного выщелачивания и извлечения содержащих металлов.

Во избежание ферритообразования в огарках пири-халькопиритовых концентратов и с целью сохранения в них образовавшихся при низких температурах легко растворимых сульфатов железа и меди, рекомендовано их обжиг вести при температурах не выше 650–660 °С. И действительно, контрольным обжигом железо-медь-сульфидного концентрата с содержанием 43,12 % FeS_2 и 46,14 % CuFeS_2 при температуре 600 ± 10 °С с выдержкой 60 мин было достигнуто получение продукта преимущественно сульфатного состава (в основном $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и CuSO_4). Отсутствие в нем оксидов железа и меди, а также сложных соединений типа феррита меди, является лучшей предпосылкой для эффективного выщелачивания с полным переводом железа и меди в раствор для их комплексного извлечения.

Такая же температура рекомендована и для обжига пири-халькопиритовых концентратов, полученных дополнительной флотацией хвостов халькопиритового обогащения медных руд (например, исследованные в данной работе концентраты 1 и 2), так как указанные хвосты всегда содержат определенное количество меди и других ценных металлов, особенно замкнутого в пирите золота, которых не целесообразно терять.

Для промышленных условий рекомендовано сульфатизирующий обжиг вести в печах «кипящего слоя» с использованием подачи мокрого концентрата [12], что позволит сократить продолжительность выдержки до 30 мин и избегать явлений, способствующих частичной термической диссоциации сульфатов из-за местного повышения температуры вследствие экзотермических реакций. Богатые двухоксидом серы обжиговые газы можно использовать для получения серной кислоты контактным методом.

Выводы

1. Методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализа детализирован процесс окислительного обжига железо-медь-сульфидных концентратов с целью определения оптимальных условий получения преимущественно сульфатных огарков, наиболее пригодных для эффективного извлечения из них железа и меди гидрометаллургическими методами. Показано активное воздействие совместного присутствия пирита и халькопирита на снижение температур сульфид-сульфатного превращения в концентратах, вследствие твердофазного взаимодействия халькопирита с трехвалентным сульфатом железа – продуктом низкотемпературного окисления пирита.

2. Во избежание образования ферритов и других труднорастворимых оксидных соединений в огарках железо-медь-сульфидных концентратов и с целью сохранения в них образовавшихся при низких температурах легко растворимых сульфатов железа и меди, рекомендован обжиг при температурах не выше 650–660 °С. В качестве оптимальной температуры сульфатизирующего обжига, как для пири-халькопиритовых концентратов принята температура 600 ± 10 °С (с выдержкой 30–60 мин, в зависимости от типа печи).

Библиографический список

1. Marsden J., House I. The Chemistry of Gold Extraction. – Chichester (England): Ellis Horwood Ltd. – 1992. – P. 597.
2. Вольдман Г. М., Зеликман А. Н. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 464 с.
3. Саргсян Л. Е., Оганесян А. М. Исследование обжига халькопиритового концентрата меди методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализа // *Металлург. и горноруд. пром-сть*. – 2010. – № 3. – С. 89–91.
4. Hiskey J. B., Wadsworth M. E. Electrochemical processes in the leaching of metal sulphides and oxides. In: Proc. and Fundamental Considerations of Selected Hydromet. Systems. / Ed. Kuhn M. C., SME-AIME, New York, 1981. – P. 304–325.
5. Hause C. I., Kelsal G. H. Hydrometallurgical reduction of SnO_2 , CuFeS_2 and PbS by electrogenerated Cr(II) and V(II) solutions. In: *Extraction Metallurgy '85*. – Inst. Min. Metall. – 1985. – P. 659–682.
6. Апаев Б. А. Фазовый магнитный анализ сплавов. – М.: *Металлургия*, 1976. – 280 с.
7. ASTM Card File. – ASTM, Philadelphia. – 1969.
8. Кубашевски О., Олклок С. *Металлургическая термодинамика*. – М.: *Металлургия*, 1982. – 390 с.
9. Пашилкин А. С., Спивак М. М., Малкова А. С. Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии. – М.: *Металлургия*, 1984. – 160 с.
10. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. – К.: *Наукова Думка*, 1970. – 83 с.
11. Справочник по электротермическим процессам / Б. И. Емлин, М. И. Гасик. – М.: *Металлургия*, 1978. – 288 с.
12. Gossman G. I. Pyrometallurgy of Gold. Roasting of Concentrates. In: *The Extractive Metallurgy of Gold in South Africa*. Ed. by G. G. Stanley. – Vol. 1. – Johannesburg, 1987. – P. 345–377.

Поступила 30.01.2013