

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СУЛЬФИДИЗАЦИИ ОКИСЛЕННЫХ МЕДНЫХ МИНЕРАЛОВ ТЕХУТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.В. Авагян

Национальный политехнический университет Армении, Капанский филиал

Руды зоны окисления Техутского месторождения имеют сложный минералогический состав, в котором присутствуют также сульфидные минералы. Так как окисленные минералы не подвергаются флотации, извлечение меди из этих минералов флотацией становится невозможным: ее можно извлечь только гидрометаллургическим способом, что нежелательно из-за сложности извлечения сопутствующих металлов, в том числе золота и серебра. С этой точки зрения, поставленная задача, целью которой является разработка технологии сульфидизации окисленной медной руды, затем получение медного концентрата флотацией полученных сульфидов и извлечение меди по известной пирометаллургической технологии, весьма актуальна и перспективна.

Из многочисленных сульфидирующих веществ интерес представляют гидролизуемые в воде и сульфидирующие окисленные минералы меди вещества, которые при измельчении руды в мельнице, во время механоактивации, образуют стабильные сульфиды меди. Для обогащения окисленной руды был выбран вариант предварительной поверхностной сульфидизации серой, за которым следует процесс пенной флотации.

Впервые термодинамическими расчетами был обоснован технологический процесс глубокой сульфидизации поверхностного слоя окисленных медных минералов техутской меди, который осуществляется в процессах дробления и измельчения азурита, малахита, куприта и тенорита в присутствии серы. Было показано, что на процесс сульфидизации окисленных минералов влияют длительность сульфидизации, температура, расход сульфидирующего агента, а также дисперсность минералов, т.е. их гранулометрический состав. Установлено, что увеличение продолжительности процесса и расхода сульфидирующего вещества повышает степень сульфидизации окисленных минералов азурита, куприта, тенорита и малахита, причем степень сульфидизации прямо пропорциональна расходу сульфидирующего агента.

По результатам исследования и исходя из технологических соображений, определены оптимальные условия сульфидизации окисленных медных минералов, обеспечивающие степень сульфидизации - 63%, длительность процесса - 70 мин, температуру - 343 К, расход сульфидирующего агента - 100%, исходя из массы окисленной меди.

Ключевые слова: медь, окисленная руда, сульфидирующий агент, минерал, дробление, сера, сульфидирование.

Введение. Руды зоны окисления Техутского месторождения имеют сложный минералогический состав, в котором присутствуют также сульфидные минералы. Так как окисленные минералы не подвергаются флотации, то возникла задача их сульфидизации и извлечения меди по известным технологиям. Процесс сульфидизации окисленных минералов связан с многочисленными окислительно-восстановительными реакциями, для выяснения вероятности протекания которых были произведены предварительные термодинамические расчеты. Критерием протекания реакций является уменьшение энергии Гиббса при постоянном давлении и температуре. Анализ литературы [1, 2] показал, что реакции сульфидизации медных минералов зоны окисления имеют большую вероятность протекать с сульфидом кремния, чем с сульфидом натрия. Взаимодействие протекает с большим отрицательным значением энергии Гиббса, что необходимо для получения сульфидов меди.

В последние годы в металлургических процессах имеет место новое направление, согласно которому обработка концентратов ведется в сочетании с методами механохимического и металлотермического восстановления, что способствует интенсификации дальнейших окислительно-восстановительных процессов и получению принципиально новых модифицированных продуктов. С этой точки зрения, решение поставленной в работе задачи крайне актуально и перспективно.

Постановка задачи и обоснование методики. С целью изучения окисленных руд образцы были взяты из центральной выработки Техутского месторождения на глубинах 2,0 и 3,0 м соответственно, а также из трех разведывательных каналов общей длиной 150 м и объемом 200 м³. Указанные поверхностные горные выработки были подвергнуты геологическому документированию и маркированной выборке проб. Образцы для исследования готовились следующим образом. Из образцов керна разведывательных скважин и шурфов разной глубины (номер 68871, 68872, 68887, 68897, 68903, 68906, 68895, 68716, 68784, 68785, 78001, 78002, 78003 и 78077) была изготовлена экспериментальная руда. Содержание меди в образцах определялось с помощью атомно-абсорбционного спектрометра (VARIAN 55B AA, Agiland). Содержание меди в вышеуказанных образцах изменяется в пределах Cu-0,27...0,8%. Полученные экспериментальные руды дробились сначала щековой, затем конической дробилкой до размеров менее 3 мм. Дальнейшее измельчение и механохимический синтез сульфидов меди производились на шаровых мельницах. В работах [3-6] было предложено большое количество различных флотореагентов для повышения показателей обогащения окислен-

ных минералов флотацией, которые, однако, не очень эффективны в производственных условиях, так как требуют поддержания узкого диапазона pH и строгого контроля параметров.

Результаты исследования. Результаты спектрального анализа руды приведены в таблице. Технологический испытательный образец окисленной медной руды имеет следующий химический состав (*масс %*): Cu_{общ} - 0,7, Cu_{окс} - 0,4, SiO₂ - 55, Al₂O₃ - 16,1, Fe₂O₃ - 2,5, FeO - 1,0, CaO - 1,6, MgO - 3,0, MnO - 0,04, Na₂O+K₂ - 2,2 и т.д.

Таблица

Результаты спектрального анализа руды, %			
Si	>10	Cr	>0,01
Al	>10	Mo	0,01...0,03
Mg	>10	Cu	0,03...0,3
Ca	>3,0	Zn	0,03...0,1
Fe	>10	Pb	>0,001
Mn	0,01...0,03	Zr	0,003...0,01
Ni	0,001...0,003	Na	>3,0
Ti	0,03...0,1	Ba	0,03-0,1

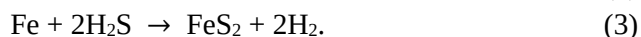
Так как руды зоны окисления Техутского месторождения имеют сложный минералогический состав, в котором присутствуют также сульфидные минералы, то для обогащения был выбран метод предварительной поверхностной сульфидизации с использованием серы в качестве сульфидирующего агента, после чего руда подвергалась пенофлотации.

В работе [7] показано, что для гидротермальной сульфидизации окисленных минералов тяжелых цветных металлов элементарной серой обязательным условием является прямой контакт взаимодействующих веществ, требующий равномерного распределения компонентов в смесях. Техническим средством смешивания веществ до такой степени могут быть мельницы. В пользу сочетания процессов сульфидизации и измельчения говорит также то, что максимальный эффект воздействия энергии механоактивации ожидается при выделении энергии в момент непосредственного контакта взаимодействующих веществ.

В [8] предлагается следующая последовательность взаимодействия: H_2S возникает при дроблении с элементарной серой:



далее H_2S взаимодействует с металлом:



В работе [9] представлен твердофазный механизм сульфидообразования:



где Me- Mg, Cd, Zn, Sn, Pb, Sb, Bi:

Таким образом, при тонком и сверхтонком измельчении в мельницах можно осуществлять подобные синтезы.

Известно, что температура является одним из определяющих факторов в процессе гидротермальной сульфидизации окисленных медных минералов элементарной серой. Информация о влиянии нагревания на измельчение гидропульпы неоднозначна. Исследования П.А. Ребиндера и сотрудников подтвердили влияние температуры на процесс измельчения за счет изменения свойств воды. В диапазоне температур 277...343 K вязкость воды уменьшается в 5 раз, а теплота электролитической диссоциации и смачивания увеличивается. Это повышает количество микротрещин, а скорость и глубина проникновения воды приводят к расклиниванию микротрещин и интенсификации влажного измельчения материалов.

Впервые термодинамическими расчетами был обоснован технологический процесс глубокой сульфидизации поверхностного слоя окисленных медных минералов техутской меди, который осуществляется в процессах дробления и измельчения азурита, малахита, куприта и тенорита в присутствии серы (S). Из всех известных машин для измельчения наиболее распространенными являются барабанные мельницы, в которых удар шаров определяется естественной гравитационной силой. Несмотря на то, что барабанные мельницы не предназначены для сверхтонкого помола, они достигают тонкого помола при использовании каскадного режима с преобладанием перетирающего воздействия и уменьшением поверхностей трущихся шаров. Для тонкого помола и механической активации широкое распространение получили вибрационные и струйные мельницы [10].

Исследования процесса сульфидизации окисленных минералов меди в процессе измельчения и в условиях нагревания проводились на лабораторной шаровой мельнице типа А091-02. Опыты проводились по дроблению

окисленной руды Техутского месторождения путем механохимической активации, где в качестве сульфидирующего агента выступала элементарная сера.

Эксперименты проводились следующим образом: навеска руды крупностью (-3...+0), шары и сульфидирующий агент (S) были загружены в шаровую мельницу. Соотношение жидкость - твердая руда - сферы составило 1/1/(9...12). Нагреватель был включен, и когда температура эксперимента была достигнута, были произведены измельчение и сульфидизация. По истечении времени эксперимента мельницу отключали и охлаждали до комнатной температуры. Гидропульпа выгружалась во флотационную машину, и сульфидированная руда подвергалась флотации на лабораторной флотационной машине марки ФМ-4. Объем флотационной камеры - 0,5 л.

На процесс сульфидизации окисленных минералов влияют длительность сульфидирования, температура, расход сульфидирующего агента, а также дисперсность минералов, т.е. их гранулометрический состав. Увеличение продолжительности процесса и расхода сульфидирующего вещества повышает степень сульфидизации окисленных минералов азурита, куприта, тенорита и малахита. Степень сульфидизации прямо пропорциональна расходу сульфидирующего агента. Исследования показали, что концентрации сульфидных ионов, необходимые для различных минералов в оптимальных условиях, различны, и разные минералы имеют разную скорость сульфидирования.

На рис. 1 представлена макроструктура окисленного минерала, содержащего 60% малахита: до сульфидизации (рис. 1а), после сульфидизации (рис. 1б). Как показывают эксперименты, тиокомплекс натрия, помимо образования глубокой сульфидной пленки, также способствует упрочнению частиц. Пленка образовавшихся сульфидов изменяет их поверхностные и флотационные свойства.

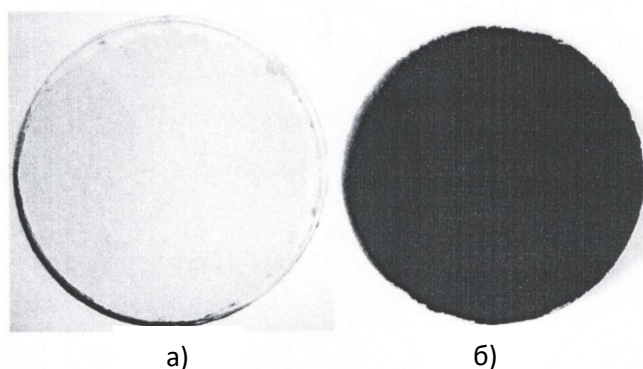


Рис. 1. Макроструктура окисленной руды, содержащей 60% малахита:
а - до сульфидизации; б - после сульфидизации

На рис. 2 представлена зависимость флотации сульфидированного малахита от концентрации сульфидных ионов $[S^{2-}]$, скорости флотации (K) и степени извлечения (γ).

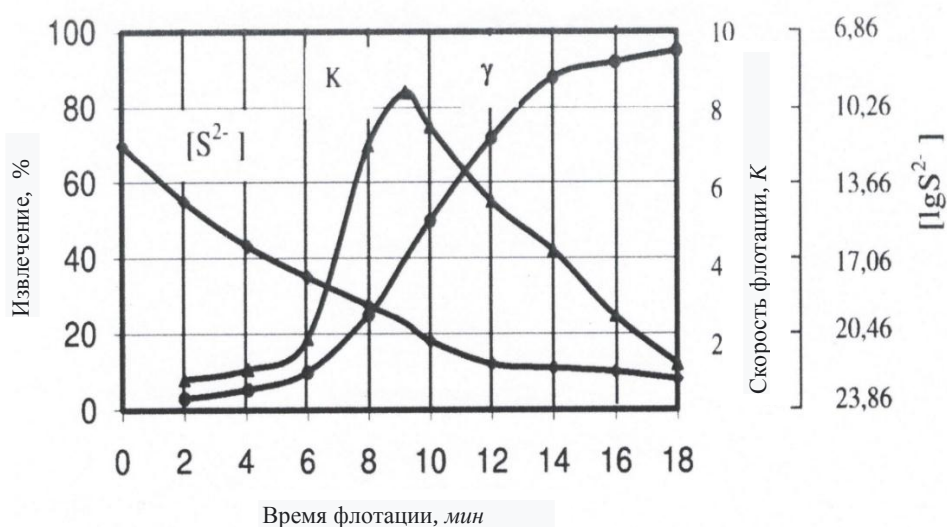


Рис. 2. Зависимость флотации сульфидированного малахита от концентрации сульфидных ионов $[S^{2-}]$, скорости флотации (K) и степени извлечения (γ)

Преимущество сульфида кремния (SiS_2), по сравнению с существующими распространенными сульфидами, заключается в том, что он не образует в воде щелочной среды, в то время как другие сульфиды (Na_2S , BaS , CaS , $(NH_4)_2S$ и т.д.) вызывают щелочную реакцию, и сульфидные мембраны образуются в щелочной среде, в которой сульфиды нестабильны и легко разрушаются в процессе флотации [11].

Стабильные сульфиды меди образуются в интервале $pH \leq 7$, т.е. в кислой среде.

На основании результатов исследования и исходя из технологических соображений, определены оптимальные условия сульфидизации окисленных минералов меди, обеспечивающие степень сульфидирования - 63%, длительность процесса - 70 мин, температуру – 343 K, расход сульфидирующего агента - 100%, исходя из массы окисленной меди.

Заключение. В результате исследований установлено, что сульфидирование элементарной серой окисленных минералов меди протекает более активно, чем сульфидом кремния. Определены оптимальные режимы сульфидизации медно-окисленных руд.

Литература

1. **Абрамов А.Л., Михайлов С.М.** Оптимальные условия сульфидизации и флотации окисленных медных минералов.- М.: Недра, 1978.- 150 с.
2. **Лаптев Ю.В., Сиркис А.Л., Колонии Г.Р.** Сера и сульфидообразование в гидрометаллургических процессах.- Новосибирск: Наука, 1987.- 53 с.
3. **Садыгина А.Л., Кукоев В.А., Горячкин В.И., Гавриленко А.Ф.** Особенности осаждения меди и никеля в гидратной пульпе // Цветные металлы.- 1979.- №3.- С. 11-14.
4. К вопросу о сульфидизации и флотации хризоколлы / **В.М. Угорец, Э.Б. Сагиндыкова, М.З. Угорец и др.** // Цветные металлы.- 1988.- № 12.- С. 83-86.
5. Применение модифицированных полусульфидных растворов в процессе обогащения окисленных медных руд / **М.З. Угорец, Э.Б. Сагиндыкова, В.М. Угорец и др.** // Тез. докл. Всесоюз. совещ.- В кн.: Применение химикометаллургических методов в схемах обогащения полезных ископаемых.- Караганда, 1987.- С. 33-34.
6. **Полькин С.И., Адамов Э.В.** Обогащение руд цветных металлов.-М.: Недра, 1983.- 400 с.
7. **Эйгельс М.А., Кузнецов В.П.** Некоторые данные об окислении продуктов износа при мокром измельчении.- Колыма, 1962.- N 5.- С. 30-33.
8. **Гусев Г.М.** О реакциях элементарной серы с металлами в процессе тонкого диспергирования их в водной среде.- В сб.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении.- Новосибирск: СО АН СССР, 1971.- С. 110-115.
9. **Кулибакин В.Г.** Применение механохимии в гидрометаллургических процессах.- Новосибирск: Наука, 1988.- 272 с.
10. **Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жернов Е.Н.** Активация минералов при измельчении.- М.: Недра, 1986.- 207 с.
11. **Позин М.Е.** Технология минеральных солей. Ч.1.- Л.: Химия, 1970.- 792 с.

Поступила в редакцию 14.12.2022.

Принята к опубликованию 08.02.2023.

ԹԵՂՈՒՏԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ՊՂՆՁԻ ՕՔՍԻԴԱՑԱԾ ՀԱՆՔԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍՈՒԼՖԻԴԱՑՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԵՎ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

Հ.Վ. Ավագյան

Թեղուտի հանքավայրի օքսիդացած գոտու հանքաքարերն ունեն բարդ միներալոգիական կազմ, որոնցում առկա են նաև սուլֆիդային միներալներ: Քանի որ օքսիդացած միներալները չեն ենթարկվում ֆլոտացիայի, հետևապես՝ այդ հանքանյութերից պղնձի

կորզումը ֆլոտացմամբ դառնում է անհնար. այն հնարավոր է կորզել միայն հիդրոմետալուրգիական եղանակով, որը ցանկալի չէ ուղեկից մետաղների, այդ թվում՝ ոսկու և արծաթի կորզման բարդության պատճառով:

Նշված տեսակետից առաջադրված խնդիրը, որի նպատակն է մշակել պղնձի օքսիդացած հանքանյութերի սուլֆիդացման տեխնոլոգիա, այնուհետև ստացված սուլֆիդների ֆլոտացմամբ ստանալ պղնձի խտանյութ և պիրոմետալուրգիական հայտնի տեխնոլոգիայով կորզել պղինձը, խիստ արդիական է և հեռանկարային: Բազմաթիվ սուլֆիդարարներից հետաքրքրություն են ներկայացնում ջրում հիդրոլիզվող և պղնձի օքսիդային միներալները սուլֆիդացնող նյութերը, որոնք աղացում հանքաքարի մեխանակոմիլացման ժամանակ առաջացնում են պղնձի կայուն սուլֆիդներ:

Օքսիդացած հանքաքարի հարստացման համար ընտրվել է ծծմբով նախնական մակերևութային սուլֆիդացման տարբերակը, որին պետք է հաջորդի փրփրաֆլոտացման գործընթացը:

Առաջին անգամ թերմոդինամիկական հաշվարկներով հիմնավորվել է Թեղուտի պղնձի օքսիդացած միներալների մակերևութային շերտի խոր սուլֆիդացման տեխնոլոգիական գործընթացը, որը կատարվում է ծծմբի առկայությամբ ազոտիտի, մալախիտի, կուպրիտի և տենորիտի աղացման ու մանրացման գործընթացներում: Ցույց է տրված, որ օքսիդացած միներալների սուլֆիդացման գործընթացի վրա ազդում են սուլֆիդացման տևողությունը, ջերմաստիճանը, սուլֆիդարարի ծախսը, ինչպես նաև հանքանյութերի դիսպերսայնությունը՝ հատիկաչափական կազմը: Բացահայտվել է, որ գործընթացի տևողության և սուլֆիդարարի ծախսի ավելացումը բարձրացնում է օքսիդացած միներալների՝ ազոտիտի, կուպրիտի, տենորիտի և մալախիտի սուլֆիդացման աստիճանը, ընդ որում՝ սուլֆիդացման աստիճանն ուղիղ համեմատական է սուլֆիդարարի ծախսին: Հետազոտության արդյունքներից և տեխնոլոգիական նկատառումներից ելնելով՝ որոշվել են պղնձի օքսիդացած միներալների սուլֆիդացման օպտիմալ պայմանները, որոնք ապահովում են 63% սուլֆիդացման աստիճան, գործընթացի տևողությունը՝ 70 րոպե, ջերմաստիճանը՝ 343 K, սուլֆիդարարի ծախսը՝ 100%, ելնելով օքսիդացած պղնձի զանգվածից:

Առանցքային բաներ. պղինձ, օքսիդացած հանքաքար, սուլֆիդարար, միներալ, մանրացում, ծծումբ, սուլֆիդացում:

INVESTIGATING THE PROCESS AND DEVELOPING A TECHNOLOGY OF SULFIDIZATION OF OXIDIZED COPPER MINERALS OF THE TEGHUT DEPOSIT

H.V. Avagyan

The ores of the oxidized zone of the Teghut deposit have a complex mineralogical composition, which also contains sulfide minerals. Since oxidized minerals are not subjected to flotation, the extraction of copper from these minerals by flotation becomes impossible: it

can only be extracted hydrometallurgically, which is undesirable due to the complexity of extracting accompanying metals, including gold and silver. From this point of view, the task set, the purpose of which is to develop a technology for sulfidization of oxidized copper minerals, and then flotation of the resulting sulfides to obtain copper concentrate and extract copper using a well-known pyrometallurgical technology, is very relevant and promising. Of the numerous sulfidization substances, those hydrolyzed in water and sulfidizing oxidized copper minerals are of interest, which, when grinding ore in a mill, during mechanical activation, form stable copper sulfides.

To enrich the oxidized ore, a method of preliminary surface sulfidization with sulfur was chosen, which should be followed by a foam flotation process.

For the first time, by means of thermodynamic calculations the technological process of deep sulfidization of the surface layer of oxidized copper minerals in Teghout was substantiated, which takes place in the presence of sulfur in the processes of crushing and grinding azurite, malachite, cuprite and tenorite.

It was shown that the process of sulfidization of oxidized minerals is affected by the time and temperature of sulfidization, the consumption, of the sulfidizer, as well as the dispersion of minerals - granulometric composition. It was revealed that an increase in the consumption of the sulfidizer and the duration of the process increase the degree of sulfidization of oxidized minerals - azurite, cuprite, tenorite and malachite. In addition, the degree of sulfidization is directly proportional to the consumption of the sulfidizer. Based on the results of the study and technological considerations, the optimal conditions for the sulfidization of oxidized copper minerals were adopted, which are: the duration of the process is 70 *minutes*, the temperature is 343 C, the consumption of the sulfidator is 100%, based on the mass of oxidized copper:

Keywords: copper, oxidized ores, sulfidizer, mineral, crushing, sulfur, sulfidization.