

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕСТРУКТУРИЗАЦИЯ СУЛЬФИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Слабков А.А., Зарубин М.А.,  
научный руководитель канд. техн. наук. Олейникова Н.В.  
*Сибирский федеральный университет*

Современное производство меди и никеля из сульфидных концентратов представлено последовательностью операций металлургического обогащения с концентрированием меди и никеля в металлических фазах черновых металлов и утилизацией серы и железа, соответственно, в газовом и шлаковом продуктах. При этом степень утилизации серы с переводом ее в конденсированные продукты не превышает 50 %, а с отвальными шлаками и продуктами, относящимися к незавершенному производству, теряется от 3 до 7 % цветных и благородных металлов, поступающих на головные операции в составе исходных концентратов.

Структура сульфидных минеральных форм, содержащих медь и никель, представлена таким образом, что на этапах традиционного обогащения руд получают медные, никелевые и медно-никелевые концентраты, содержащие, соответственно, 18 – 32 % меди, 8–14 % никеля, а также 8–12 % никеля и 7–9 % меди. Основные медь- и никельсодержащие минералы – халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ), борнит ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), кубанит ( $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ ), пентландит ( $\text{Fe}_{4,2}\text{Ni}_{4,8}\text{S}_8$ ) – определяют низкое содержание целевых компонентов и не позволяют получать более богатые концентраты методами традиционного обогащения, что приводит к содержанию в получаемых концентратах серы на уровне от 28 до 45 % и железа от 30 до 45 % [1] (рис.1)

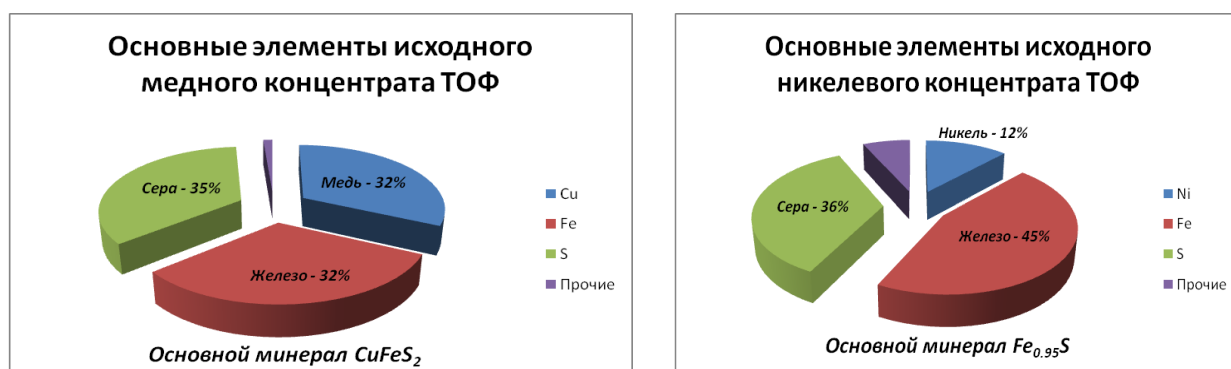


Рис. 1 – Распределение основных элементов в медном и никелевом концентратах  
Талнахской обогатительной фабрики (НГМК)

Металлургическое обогащение связано с использованием высоких температур (более 1300 °С) и сопровождается образованием газообразных кислородных соединений серы. При этом железо, присутствующее в концентратах окисляется и формирует шлаковую фазу, выход которой может составлять 40–120 % от массы концентратов. Образовавшиеся в настоящее время шлаковые отвалы представляют собой серьезную экологическую угрозу. Помимо указанного, не исключается попадание в окружающую среду меди и никеля с не утилизируемыми пылегазовыми продуктами. Так по официальным данным НГМК выбросы  $\text{SO}_2$  в атмосферу составляют около 2 000 000 тонн, меди – около 630 тонн.

Другим направлением металлургического обогащения является автоклавное окислительное разложение сульфидных соединений, которое применяют для переработки пирротинных концентратов (Россия) и развивают в направлении переработки различных

сульфидных медно-никелевых концентратов (Канада, Австралия). Данный способ позволяет эффективно выводить часть железа (кислородные соединения) и серы (элементарная), повышая содержание ценных компонентов в конечном продукте обогащения в 2,5–7 раз. Однако, технологическая реализация способа связана с использованием громоздких аппаратных схем автоклавного выщелачивания. Энергоемкость таких переделов достигает 2500–4000 кВт-час на тонну получаемого концентрата. С условно отвальным железосодержащим продуктом технологии теряется от 9 до 18 % цветных и, соответственно, благородных металлов, поступающих на головную операцию [2].

В соответствии со сказанным, проблема переобогащения концентратов, полученных традиционными методами, с целью снижения содержания в них серы и железа, и повышения содержания меди, никеля, кобальта и благородных металлов, является актуальной.

Как уже говорилось, главной причиной низкого содержания цветных металлов в получаемых концентратах является структура природных сульфидных форм. Поэтому очевидной является необходимость проведения реструктуризации сложных сульфидов с получением соединений содержащих минимальное количество серы и образованием железосодержащих форм не включающих в свой состав цветные и благородные металлы.

Исследования, связанные с решением подобных задач получили развитие в двух основных направлениях:

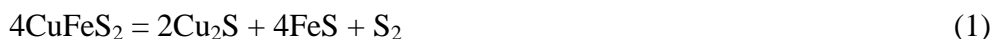
– твердофазные превращения сульфидов, реализуемые в инертной атмосфере или вакууме (в некоторых случаях с добавлением реагентов);

– восстановительная реструктуризация в расплавах – при введении восстановителя, в основном, металлического железа [3, 4].

Восстановительные превращения в сульфидных расплавах при введении металлического восстановителя могут быть реализованы в интервале температур 950–1100 °С, однако данные реакции являются обратимыми и в значительной степени зависят от состава исследуемых систем. С учетом того, что отвод продуктов взаимодействий не осуществляется, максимальная степень металлизации не превышает 65–70 %, что не позволяет далее производить качественного разделения продуктов. Кроме указанного, предлагается использовать металлическое железо (в дисперсном состоянии), что связано со значительными расходами.

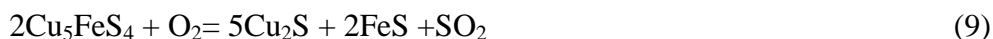
Возможность твердофазных превращений сульфидов связывают с положением о диссоциации высших сульфидных форм при нагревании до определенных температур. В различных литературных источниках приводятся данные о протекании диссоциации халькопирита начиная с температуры 450 °С, и пирита – от 650 °С. Исследования данного процесса не привели к получению ожидаемых результатов. Показано образование переходных форм нестехиометрического состава, содержащих серу и железо при неизменности содержания меди и никеля в интервале температур 450–950 °С.

Целью наших исследований было определение условий протекания реакций разложения сложных сульфидов:



Выполненный термодинамический анализ вероятности протекания данных процессов показал, что температуры возможного начала реакций составляют от 900 до 1200 °С (для медьсодержащих сульфидов), 900–1100 °С для сульфидов никеля и 800–900 °С для соединений пиритного типа. Иными словами твердофазные превращения сульфидов без введения дополнительных активаторов процессов возможными не представляются.

В металлургических процессах основным активатором, обеспечивающим эффективное протекание реакций (1)–(7) является кислород, который поступает в соответствующие агрегаты с дутьем. Протекание реакций с участием кислорода является вероятным даже в твердых фазах начиная с температур 350–450 °С, например,



В качестве активатора диссоциативных процессов предлагалось использовать элементную серу, способствующую эффективному разложению сульфидов в области умеренных температур [5].

Анализ приведенных данных позволил сформулировать основной принцип осуществления реструктуризации сульфидных соединений – процесс должен быть реализован при расплавлении материалов и нагревании их до температур 1100–1200 °С в инертной или слабо восстановительной атмосфере. Промышленная реализация таких процессов известна, например, расплавление в печах Ванюкова медного концентрата разделения фанштейна. Плавка реализуется при температуре 1200 °С с использованием в качестве топлива природного газа. При этом возможность гибкого регулирования отношения природный газ – кислород, позволяет эффективно управлять составом газовой фазы в печном и газоходном пространствах, а следовательно, исключить выбросы серосодержащих соединений.

Для проверки высказанного предположения проведены исследования по разложению сульфидов меди и никеля. В качестве объектов исследований выступали медный и никелевый концентраты Талнахской обогатительной фабрики, составы которых приведены выше. Температурный интервал исследований – 650–1200 °С, при продолжительности обработки от 15 мин до 2 часов. Опыты проводили в герметично закрытых емкостях. Масса навесок концентратов составляла 40 г.

В результате исследований установлено, что в интервале температур 650–1000 °С даже при двухчасовой выдержке не удалось достичь желаемых результатов. В данных условиях происходит частичное преобразование с получением фаз нестехиометрического состава, процентное содержание меди и никеля в которых практически не отличается от соединений, присутствующих в исходных концентратах.

Повышение температуры до 1200 °С приводит к появлению сульфидных соединений нестехиометрического состава, не содержащих железа (15 мин). Увеличение продолжительности процесса до 30 мин обеспечивает образование халькозиновых, хизлевудитовых и пирротинных форм. Кроме того отмечено образование незначительного количества металлизированных фаз ( $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ) при переработке никелевого концентрата.

Следует отметить, что на данном этапе исследований опыты проводили в статическом режиме. Проведение процесса в условиях перемешивания расплавов, (например, аналогичных плавке в печи Ванюкова), должно существенно сократить продолжительность протекания реструктуризации.

Исследуемый процесс может рассматриваться как головная операция металлургического обогащения с выходом на последующее флотационное разделение сульфидов с получением концентратов, содержащих 60–65 % меди и никеля (рис. 2), которые могут участвовать в восстановительных процессах.

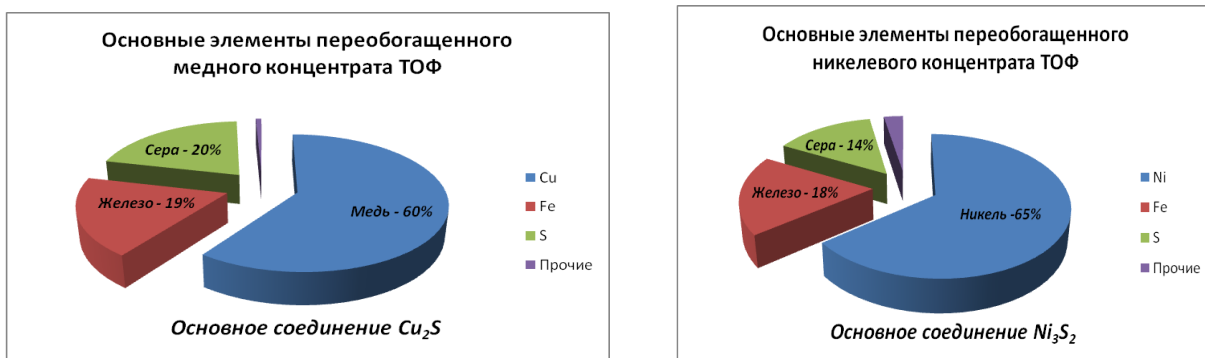


Рис. 2 – Распределение основных элементов в переобогащенных медном и никелевом концентратах

Проведены расчеты материальных потоков схемы «реструктуризация – механическая подготовка – флотационное разделение сульфидов – восстановление», показавшие возможность снижения газообразных серосодержащих выбросов примерно на 22 – 25 % и уменьшения выхода шлаковых продуктов на 70–90 %.

С учетом того, что в настоящее время предложены усовершенствованные процессы восстановления меди и никеля из сульфидных концентратов (взвешенное конвертирование, электрохимическое восстановление, восстановление в щелочной среде [6]), образование газообразных кислородных соединений серы и шлаковых продуктов может быть сведено к минимуму.

#### Литература

1. Блатов, И.А. Обогащение медно-никелевых руд [Текст] / И.А. Блатов. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 1998. – 224 с.
2. Производство металлов за полярным кругом [Текст]: технологическое пособие. Под редакцией Н.Г. Кайтмазова. – Норильск: «Антейлимитед» - 2007. – 296 с.
3. Ерцева, Л.Н. Изучение физико-химических закономерностей процесса термического обогащения халькопиритовой руды / Л.Н. Ерцева, С.В. Сухарев, В.Т. Дьяченко, Л.Ш. Цемехман // Цветные металлы. - 2001. - № 3. - с. 31 – 33.
4. Данилов, М.П. Разработка технологии термического обогащения малоникелистого пирротинового концентрата / М.П. Данилов, А.Л. Кожанов, А.В. Огарков, Н.С. Щетинин // Цветные металлы. - 2004. - № 11. - с. 25 – 28.
5. Дьяченко, В.Т. Закономерности взаимодействия пирротина, пентландита и халькопирита с элементной серой / Т.В. Дьяченко // Цветные металлы. – 2011. - № 8/9. – с. 135 – 139.
6. Чекушин, В.С. Щелочная плавка в процессах восстановления и экстракции тяжелых цветных металлов [Текст] / В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова. ISBN 978-5-903-293. – Красноярск: ООО «Поликом», 2011. – 332 с.