

ПРОЦЕСС ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СУЛЬФИДНОГО КОНЦЕНТРАТА

К.Саркисян, Г.Григорян, А. Аветисян.

Кафедра химии

Промышленное освоение золото-медного рудника Дрмвона предопределяет разработки и создание эффективной технологии комплексной переработки добываемого сырья.

Руда Дрмвона комплексная, среднесульфидная. Основными минералами руды являются халькопирит (CuFeS_2), халькозин (Cu_2S), пирит (FeS_2), карбонаты (CaCO_3 ; MgCO_3), кварц (SiO_2) [1].

Гравитационно-флотационным обогащением из руды выделяется сульфидный концентрат. Сульфидные минералы без изменения максимально переходят в концентрат. Окисленные минералы также без изменения переходят в концентрат, но в незначительном количестве. Таким образом, основными минералами концентрата являются вышеуказанные минералы. Золото, серебро механически связанные с указанными минералами руды также максимально переходят в концентрат. Исследован концентрат следующего вещественного состава: элементарный состав (%) - 18Cu, 35Fe, 32S, 1.5CaO, 1.5MgO, 7SiO₂, 50 г/т Au и 70 г/т Ag. Минералогический состав (%) - 85Cu_{1.5}Fe₃S₆; 2.7 CaCO₃; 3MgCO₃; 7SiO₂. "Cu_{1.5}Fe₃S₆" – суммарная сульфидная масса концентрата с энтальпией минус 40.000 ккал/моль (168.000 кДж/моль) и энтропией 15 ккал/моль (63 кДж/моль град). Удельный вес концентрата колеблется в пределах 3.5-3.7 г/см³. Основная масса концентрата имеет размеры частиц 0-140 мк фракция 90%. Остальная масса концентрата имеет размеры частиц 140-250 мк. Тонкий помол концентрата обусловлен более глубоким вскрытием минералов, который улучшает технологические показатели обогащения, особенно по извлечению золота, серебра. Основная масса золота в концентрате свободная, тонкодисперсная и механически связана с минералами. Серебро, частично связанно с золотом в виде твердого сплава и представлено в виде сульфида (Ag_2S). Приведенная краткая характеристика концентрата и данные обзора технической литературы [3-5] по переработке подобных концентратов обуславливают возможность автогенного высокотемпературного его разложения с прямым выделением металлов. При температурах 1300-1700⁰С или в среднем 1500⁰С и окислительно – восстановительных условиях, термическое разложение концентрата сопровождается процессами: диссоциации, испарения, окисления, восстановления, образования газо-шлако-сульфида-металлических фаз, которые протекают одновременно. Термодинамический анализ указанных процессов проведен нами по известной методике [6,7,8].

Возможные реакции термического разложения:



Получены следующие термодинамические уравнения упругости диссоциации сульфидов и карбонатов:

$$\lg P_1 = -\frac{17997.3}{T} + 21.94 \text{ мм.рт.ст.};$$

$$\lg P_2 = -\frac{15733}{T} + 19.216;$$

$$\lg P_3 = -\frac{11020}{T} + 12.51;$$

$$\lg P_4 = -\frac{11310}{T} + 16.66;$$

$$\lg P_5 = -\frac{10098}{T} + 11.393;$$

$$\lg P_6 = -\frac{19912.78}{T} + 6.6;$$

$$\lg P_7 = - \frac{15156.4}{T} + 6.$$

где : P_{1-7} - упругость диссоциации минералов по реакции 1-7, мм .рт.ст.
 T -температура процесса, $^{\circ}\text{K}$

При 1500°C значение P_{1-5} значительно выше 760мм.рт.ст.,следовательно реакции 1-5 максимально протекают с выделением конденсированных и газообразных продуктов. При 3000°C значения P_6 и P_7 для реакции 6 и 7 составляют соответственно 90 и 25 мм.рт.ст, следовательно Cu_2S и FeS устойчивые сульфиды и при температурных условиях процесса не разлагаются.

Для выявления возможности испарения сульфидов меди (Cu_2S),железа(FeS), золота,серебра,меди выведены уравнения упругости испарения :

$$\lg P_{\text{Cu}_2\text{S}} = - \frac{7353}{T} + 11,18;$$

$$\lg P_{\text{FeS}} = - \frac{10850}{T} + 4,16;$$

$$\lg P_{\text{Cu}} = - \frac{24438,4}{T} + 12,35;$$

$$\lg P_{\text{Au}} = - \frac{18016}{T} + 8,9;$$

$$\lg P_{\text{Ag}} = - \frac{14584}{T} - 1,27 \lg T + 13,2 \quad [8]$$

По данным этих уравнений при температуре процесса 1500°C Cu_2S , FeS , Au , Cu практически не испаряются и образуют монолитный расплав . Упругость испарения Ag при 1500°C составляет 4мм.рт.ст. и имеет место частичного его испарения. Основная масса серебра переходит в расплав. При наличии определенного количества кислорода в зоне реакции происходит окисление разложенных компонентов по реакциям :



Протекание этих реакций определяется следующими уравнениями изобарных потенциалов:

$$\Delta Z_8 = - 71000 + 34 T;$$

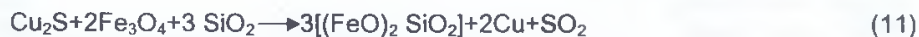
$$\Delta Z_9 = - 411500 + 80T;$$

$$\Delta Z_{10} = - 548200 + 121 T;$$

$$\text{При } 1500^{\circ}\text{C}: \Delta Z_8 = - 20000; \Delta Z_9 = - 29150; \Delta Z_{10} = - 365200;$$

Приведенные данные показывают, что эти реакции максимально смещены в сторону выделения сернистого газа ;

В сульфидно-шлаковом расплаве происходит взаимодействие сульфидов и окислов по реакциям:



Выведены изобарные потенциалы этих реакций имеют вид :

$$\Delta Z_{11} = 156875 - 105T; \Delta Z_{12} = 28600 - 35T$$

В температурных условиях процесса 1500°C :

$\Delta Z_{11} = - 23125$ и $\Delta Z_{12} = - 33400$, следовательно по реакциям 11 и 12 происходит выделение металлической меди ,где концентрируются золото,серебро. Таким образом в вышеуказанных температурных условиях происходит автогенное окислительно-термохимическое разложение канцентрата по следующей общей суммарной реакции:





Выведенное уравнение изобарного потенциала этой реакции имеет вид :

$\Delta Z_{13} = -2311000 - 160,4T$. При температуре 1500°C значение $\Delta Z_{13} = -2551000$, следовательно реакция 13 максимально смещена вправо. Шлакообразующие оксиды концентрата образуют комплексное соединение типа

$(\text{FeO})_2(\text{SiO}_2)_3 \text{ CaOMgO}$ с энтальпией минус $356000 \text{ ккал} (1490000 \text{ кДж})$ и энтропией $26,3 \frac{\text{ккал}}{\text{моль град}} (110 \text{ кДж/моль град})$.

Согласно реакции 13 теплотворность сульфидной массы концентрата составляет: $2311000:1824 \approx 1300 \text{ ккал/кг} (5430 \text{ кДж/кг})$, а теплотворность концентрата, соответственно $1300,85 \approx 1100 \text{ ккал/кг} (4600 \text{ кДж/кг})$, где 0,85 доля горючей сульфидной ($\text{Cu}_{1,5}\text{Fe}_3\text{S}_6$) массы в концентрате.

Вторичные процессы окисления разложенных: серы, сульфидов меди, железа (реакции 8-10), жидкофазного взаимодействия сульфидов и оксидов (реакции 11-13) с образованием газо-шлако-металлических фаз протекают при высоких температурах в кинетическом режиме с большими скоростями.

Медленной стадией, влияющей на общую скорость разложения концентрата, является начальная стадия диссоциации минералов (реакции 1-5), которая протекает в режиме начального нагрева твердых частиц концентрата в относительно низких температурах. В этих условиях процесс теплообмена теплопроводностью (теплодиффузией) в твердых частицах имеет решающее значение. В этой связи требовалось выявить зависимость диссоциации минералов (реакции 1-5) от температуры и продолжительности процесса (нагрева), а также от крупности частиц концентрата. Опыты проведены с глубокосушенными навесками концентрата, методом непрерывного взвешивания потери веса навески по ходу процесса и в условиях, исключающих окисление разложенных сульфидов. Разложенный углекислый газ карбонатов (реакции 3 и 4) учитывается также как потеря веса навески. Продолжительность опытов по выявлению степени разложения концентрата "Ск" и "Ст", соответственно от крупности его частиц "К" и от температуры процесса "t", составила 60 мин. В этих условиях с изменением значения "К" в пределах 0,1-10,1 мм, значения "Ск" изменяется в пределах 93-85%, при температуре процесса 1000°C и 96-90% при температуре 1300°C . Для средних размеров частиц (5,1 мм) значение "Ск" составляет 89% (1000°C) и 93% (1300°C). Полученные данные показывают, что влияние крупности частиц концентрата, в изученных пределах и при указанных температурах, на степень его разложения незначительное и для снижения механического пылеуноса, концентрат можно укрупнять не снижая скорость его разложения.

В пределах крупности частиц концентрата 0,1-10,1 мм зависимость "Ск" от "К" определяется эмпирическими уравнениями :

$$\text{Ск} = 87,64 K^{0,024} \text{ для } 1000^\circ\text{C} \quad (1)$$

$$\text{Ск} = 92,19 K^{0,0176} \text{ для } 1300^\circ\text{C} \quad (2)$$

Степень точности этих уравнений $\pm 4\%$. Степень разложения концентрата при температуре 500°C составила 39% для крупности 0,1 мм и 31% для крупности 10,1 мм, а при температуре 1300°C эти данные составляли 96 и 90% соответственно. Откуда следует, что диссоциация минералов максимально зависит от температуры и процесс термохимического разложения концентрата надо осуществлять при высоких температурах для средней крупности частиц (5,1 мм) зависимость "Ст" от "t" определяются эмпирическими уравнениями: для начальных температурных пределов —

$$200-900^\circ\text{C} - \text{Ст} = 43,65 \cdot 10^{-5} t^{1,76} \quad (3)$$

для конечных

$$900-1300^\circ\text{C} - \text{Ст} = 0,4 t^{0,76} \quad (4)$$

Степень точности этих уравнений $\pm 0,5-9\%$ (3) и $\pm 0,5-4\%$ (4). При температуре 1000°C , крупности частиц, 0,1-10,1 мм и продолжительности опытов 0-95 мин. выявлены степень "Ск" и

скорость "VC" разложения концентрата от продолжительности процесса. При этом $VC = CG/C, \%/мин.$ При $C = 6$ мин, значение "CG" составило 70% и $VC = 12\%/мин.$ При $C = 95$ мин. CG достигло 100%, а $VC = 1,3\% / мин.$ Откуда следует, что максимальное разложение концентрата осуществляется за 6 мин и дальше процесс протекает медленно. В конце процесса снижение значения "CG" и "VC" происходит затухающими кривыми.

Для средних размеров частиц (5.1мм) зависимость "CG" от "C" определяется эмпирическими уравнениями:

$$\text{В пределах продолжительности } 0-6 \text{ мин } CG = 17.43 C^{0.82} \quad (5)$$

$$\text{В пределах продолжительности } 6-95 \text{ мин } CG = 56.4 C^{0.112} \quad (6)$$

Степень точности этих уравнений $\pm 7\%$.

Эмпирические уравнения 1-6 выведены по известной методике [9 и 10].

Полученные данные термодинамического и кинетического анализа показывают теоретическую и технологическую возможность автогенного термохимического разложения золото-медного концентрата Дрмбона с прямым выделением металлов.

Ամփոփում

Զննված է Դրմբոնի պղինձ-սուլֆիդային խտանյութի կարճ բնութագիրը: Թերմոդինամիկական և կինետիկական անալիզով ասպացուցված է խտանյութի ավտոգեն թերմոքիմիական քայքայման հնարավորությունը պղնձի ուղղակի անջատումով և նրա մեջ սկսվող արժաթի կոնցենտրացիոնով:

Резюме

Приведена краткая характеристика золото-медного-сульфидного концентрата Дрмбона. Термодинамическим и кинетическим анализами показана возможность автогенного термохимического разложения концентрата с прямым выделением меди и концентрацией в ней золота, серебра.

Լիտերатура

1. К. Саркисян Cu-Au-Ag концентраты и целесообразность их переобработки на месте получения. Հավելված ԱրՊՀ-ի գիտական տեղեկագրի N1,2 (6,7) 2003թ էջ 46-48:
2. И.С. Гугетель и др. Переработка упорных золото содержащих руд и концентратов. Ж. Цветметинформация. 1972. с.15-20
3. Г.Б. Григорян, Г.Г. Григорян. О возможности прямого получения меди из сульфидных концентратов. Ж. "Известия" НАНА и ГИУА. 2.1999. с.259.269.
4. И.С. Гугетель и др. Технико-экономическая оценка способа переработки золотосодержащих концентратов. Тр. ЦНИГРИ. М. 1972. Вып. 102.
5. А.Н. Крестовников и др. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. 1963. 400с.
6. Р.А. Исакова. Давление пара и диссоциация сульфидов металлов. "Наука". Каз.ССР. 1968. 300с.
7. А.Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. Ан. СССР. 1961. 300с
8. П. Яковлев. Математическая обработка результатов измерений. М. 1953. 200 с.
9. Я.И. Лукомский. Теория корреляции и ее применение к анализу производства. 1961. 300с.