

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2201649

(22) 11.03.2022

(46) Бюл. 189, 2022

(71)(73) Эшов Б.Б. (TJ); Кодиров А.А. (TJ); Рахимов Х.Ш. (TJ); Бадалов А. (TJ); Примзода М.М. (TJ)

(72) Эшов Б.Б. (TJ); Кодиров А.А. (TJ); Рахимов Х.Ш. (TJ); Бадалов А. (TJ); Примзода М.М. (TJ)

(54) **СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНЫХ МЫШЬЯКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

(56) 1. Малый патент №TJ 1206. Способ переработки механоактивированных сульфидных концентратов.- Рахимов Х.Ш., Кодиров А.А., Бадалов А., 2021, 4с.

2. Патент РФ № 2493280, 2013г., C22B 3/12, А.С. Медведев., П.В. Александров., А.А. Кадиров.

3. Патент РФ № 2533294, 2013г., C22B 3/04, А.С. Медведев., П.В. Александров., И.В. Александрович., Т. В. Петрович.

4. Медведев А.С, Со Ту, Хамхаш А., Гостева Н.В., Птицын А.М. "Вариант переработки сульфидного медного концентрата комбинированным методом", Цветные металлы, №1, 2010 г.

(57) Изобретение относится к металлургии цветных металлов в частности цветных тяжелых металлов и химической технологии и будет использовано для производства меди как оптимальная техно-

2

логия производства из ее сульфидных-мышьяковых концентратов.

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

Сущность процесса заключается в том, что сульфидно-мышьяковистые медные концентраты перемалываются с хлоридом натрия при соотношении 1:4. Полученную смесь подвергают обжигу при температуре 430⁰С в течение t-120 минут, в результате сульфидно-мышьяковистых соединений металлов под воздействием активного хлора превращаются в хлориды и оксохлориды медь. Часть серы (серы) улетучивается в виде SO₂. Мышьяковистые газы улетучиваются только при T=900 °С, а при хлорирующим обжиге хлориды арсена при 430 °С. Температура испарения оксидов меди от низших оксидов к высшим оксидам увеличивается (только у не имеющих примесей оксидов). Обусловлено это тем, что по мере повышения количество замещенных хлор-аниона в соединениях величина температуры испарения хлорсодержащих соединений уменьшается и становится всё ниже, чем у сернистых и мышьяковистых соединения.

Изобретение относится к металлургии цветных металлов в частности цветных тяжелых металлов и химической технологии и будет использовано для производства меди как оптимальная технология производства из ее сульфидных-мышьяковых концентратов.

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

Известен способ переработки сурьмяных концентратов [1], хлорирующий обжиг переработки механоактивированных сульфидных концентратов. Образованную смесь из сурьмяных концентратов и хлорида натрия в соотношении 1:4 обжигали при температуре 450°C в течении 2 часа и достигли полного удаления серы и перевели 49 % сурма в хлоридную форму.

Известен способ переработки молибденитовые концентратов [2], хлорирующий обжиг молибденитовые концентратов. Образованную смесь из молибденитового концентрата и хлорида натрия в соотношении 1:2 обжигали при температуре 450°C в течении 1,5 часа и достигли полного удаления серы и перевели 99,8 % молибдена в раствор.

Известен способ переработки сульфидного никелевого сырья [3], способ включает шихтовку исходного сырья с хлоридами щелочных металлов (NaCl, KCl) и низкотемпературный обжиг при температуре 350-400°C в течение 1,5-2 ч. После обжига ведут выщелачивание огарка водой с переводом в раствор водорастворимых соединений меди и кобальта. В результате обжига не только медь и кобальт, но и никель переходят в водорастворимые сульфаты и хлориды.

Известен способ переработки сульфидных медных концентратов [4], включающий обжиг концентрата с NaCl при температурах 450-500°C, двухстадийное выщелачивание огарка серной кислотой и экстракцию-реэкстракцию меди с последующей электроэкстракцией, что позволяет достигать извлечения меди 95%.

Прототипом данного изобретения является способ окислительного обжига сульфидного концентрата [4]. Задача обжига - выделение оксида меди из обжигаемого сульфидного - сырья в виде огарка, а после процесс выглядит следующим образом огарок плавят для производство штейна, после штейн направляют на конвертирование получают черновую медь, черновую медь направляют на огневое рафинирование получают анодную медь, анодную медь направляют на электролитическое рафинирование получают катодную медь составом 99,99%. Получаемые полупродукты и готовые продукты по себестоимости являются дорогим продуктом, в связи с этим при обжиге необходимо обеспечить возможно более полное образования оксида меди из сульфидного сырья хлорирующим обжигом и оптимизировать параметры процессов обжига, выщелачивания и электролиза.

В качестве недостатка прототипа (производства меди) можно указать:

- высокая температура окислительного обжига прототипа более 700 °C; иногда температуру процес-

са в зависимости от крупности исходного сырья поднимают до 900° С при таких температурах создаются условия для спекания шихты, что значительно осложняет проведение процесса, в печах кипящего слоя образуются спеки, так как в шахтных печах образуются настывы;

- оксид меди выделяется из обжигаемого сырья в виде огарки обожженного концентрата металла при восстановительной плавке. Из огарков не возможно извлечь оксиды меди, огарок является отвальным продуктом, поэтому при обжиге необходимо обеспечить возможно более полное извлечение меди из сырья. Затем плавят в восстановительной плавке с добавлением углерода при высоких температурах и выделением углекислого газа.

- процесс является многостадийным, энерго-емким, трудозатратным.

Целью изобретения является разработка более рационального, экологичного и более эффективного способа извлечение меди и удаления мышьяка.

Сущность изобретения заключается в том, что при низкотемпературном хлорировании в присутствии натрия хлор удаляется сера и мышьяк и достигаются следующие приемлемые результаты:

- мышьяк из 17 % в составе концентрате остается 1%. Это отличный способ удаления мышьяка.

- достижение низкой температуры процесса обжига до 400-450 °C;

- медь извлекается от сульфурного и мышьяковых соединений полностью выходит из формы CuFeS_2 и FeAsS переходит в хлоридную (водорастворимую) и оксидную форму;

- достигается высокое извлечение основного продукта в виде нужного соединения, которые легко перерабатывается при дальнейшим производственном процессе электролизе;

- минимизации экологического ущерба;

- применение дешевых местных минералов (NaCl) в процессе переработки сернисто-мышьяковистых медных концентратов.

Сущность процесса заключается в том, что сульфидно-мышьяковистые медные концентраты перемешиваются с хлоридом натрия при соотношении 1:4. Полученную смесь подвергают обжигу при температуре 430°C в течение t-120 минут, в результате сульфидно-мышьяковистых соединений металлов под воздействием активного хлора превращаются в хлориды и оксохлориды меди. Часть серы (серы) улетучивается в виде SO_2 . Мышьяковистые газы улетучиваются и собираются в уловителях. Температура испарения оксидов меди от низших оксидов к высшим оксидам увеличивается (только у не имеющих примесей оксидов). Обусловлено это тем, что по мере повышения количество замещенных хлор-аниона в соединениях величина температуры испарения хлорсодержащих соединений уменьшается и становится всё ниже, чем у сернистого и мышьяковистого соединения.

Методика экспериментов хлорирующего обжига сульфидных мышьяковистых медных концентратов.

Для установления закономерностей хлорирующего обжига сульфидных мышьяковистых медных

концентратов процесс проводили в муфельной лабораторной печи (СНОЛ) ПЛ 5/12,5, позволяющая достичь температуру до 1400 °С.

Методика эксперимента. Сульфидный мышьяковистый концентрат перемешали с хлоридом натрия. Полученная смесь, равномерно распределённая в керамическую тарелку, помещается в муфельную печь. Процесс обжига полученной смеси проведена при следующих условиях:

- при разных температурах обжига образца (в интервале $T=325\div 550^{\circ}\text{C}$ с варьированием температу-

ры $\Delta T=25^{\circ}\text{C}$) и постоянстве соотношения массы концентрата (m_1 , г) и хлорида натрия (m_2 , г), равное $m_1/m_2=4/1$ и одинаковой времени ($\tau=120$ мин.) выдержки (таблица 1);

- при одинаковой температуре ($T=430^{\circ}\text{C}$) и постоянстве соотношении компонентов смеси ($m_1/m_2=4/1$), но с разной времени (τ , минут, с шагом $\Delta\tau=25$ мин) выдержки обжига образца (таблица 2);

- при разных соотношениях компонентов смеси (m_1/m_2) и постоянстве температуры ($T=430^{\circ}\text{C}$) и времени выдержки ($\tau=90$ мин.) образцов (таблица 3).

Условия опытов обжига смеси при разных температурах

Таблица №1.

Опыт №1.	Смесь	t, мин	T, °C
1.1	10 гр. Конц.+2,5гр. NaCl	120	300
1.2	10 гр. Конц.+2,5гр. NaCl	120	325
1.3	10 гр. Конц.+2,5гр. NaCl	120	350
1.4	10 гр. Конц.+2,5гр. NaCl	120	375
1.5	10 гр. Конц.+2,5гр. NaCl	120	400
1.6	10 гр. Конц.+2,5гр. NaCl	120	425
1.7	10 гр. Конц.+2,5гр. NaCl	120	450
1.8	10 гр. Конц.+2,5гр. NaCl	120	475
1.9	10 гр. Конц.+2,5гр. NaCl	120	500
2.0	10 гр. Конц.+2,5гр. NaCl	120	525
2.1	10 гр. Конц.+2,5гр. NaCl	120	550

Условия обжига смеси с разными временными интервалами

Таблица № 2.

Опыт № 2	Смесь	T, °C	t, мин
2.1	10 гр. Конц.+2,5гр. NaCl	430	30
2.2	10 гр. Конц.+2,5гр. NaCl	430	60
2.3	10 гр. Конц.+2,5гр. NaCl	430	90
2.4	10 гр. Конц.+2,5гр. NaCl	430	120
2.5	10 гр. Конц.+2,5гр. NaCl	430	150
2.6	10 гр. Конц.+2,5гр. NaCl	430	180
2.7	10 гр. Конц.+2,5гр. NaCl	430	210

Обжиг смеси при разных соотношениях хлорида натрия и сульфидного- мышьяковистого-медного концентрата.

Таблица №3.

Опыт № 3	T, °C	t, мин	Смесь
3.1	430	120	10гр. Конц.+0.625 гр. NaCl
3.2	430	120	10гр. Конц.+1,25 гр. NaCl
3.3	430	120	10 гр. Конц.+2,5 гр. NaCl
3.4	430	120	10 гр. Конц.+5 гр. NaCl
3.5	430	120	10 гр. Конц.+10 гр. NaCl
3.6	430	120	10гр. Конц.+15 гр. NaCl

С целью установления оптимальных условий проведения экспериментального процесса хлорирующего обжига на собранной установке эмпирическим методом выявлены следующие режимы хлорирующего обжига $T = 430^{\circ}\text{C}$, $t=120$ мин. 25% NaCl.

Химический состав концентрата был следующим: Химический состав перед анализом Ag г/т-125,14; Cu %- 5,04; As% -16,95; S%-33,59; Fe%-33; Bi% - 0,11;

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

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 путём хлорирования переходит в хлоридную форму, из которой легко можно извлечь медь, а другая - в оксидную форму, которая тоже технологически извлекаемая.

Для окислительно-хлорирующего обжига сульфидных-мышьяковистых медных концентратов было разработана установка для окислительно-хлорирующего обжига (см. Фиг.1), с помощью, которой возможно улавливать газообразные соединения меди, образующиеся в процессе обжига. Экспериментальная технология состоит из трубчатой печи, реактора, помещенного в него, в которой помещена лодочка, конденсатора и абсорберов. Кварцевую лодочку с исследуемой смесью помещали в кварцевую трубку, обогреваемую трубчатой печью. Через трубку с определенной скоростью 1л/час пропусклся воздух.

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

Наблюдается выделение меди в виде возгона, состоящего из хлоридов, оксидов, оксохлоридов, которые осаждаются на холодную часть трубки конденсатора. Конденсат, образующийся в виде золотистых кристаллов, при остывании приобретает темно-зеленый цвет. Исследование показали, что возгон представляет собой темно-зеленоватый цвет.

В сравнение с прототипом 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 для восстановления с углеродом при $1200-1300^{\circ}\text{C}$ высоких температурах.

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

Пример. В качестве исходного материала был использован сульфидно-мышьяковистый медный концентрат, имеющий помол 200 мм, имеющий фазовый состав: Химический состав перед анализом Ag г/т-125,14; Cu %- 5,04; As % -16,95; S-33,59%; Bi% - 0,11;

Смесь сульфидно-мышьяковистых медных концентрата с хлоридом натрия равномерно размещенная в керамическую тарелку помещена в муфельную печь.

Процесс обжига полученной смеси был проведен при следующих условиях:

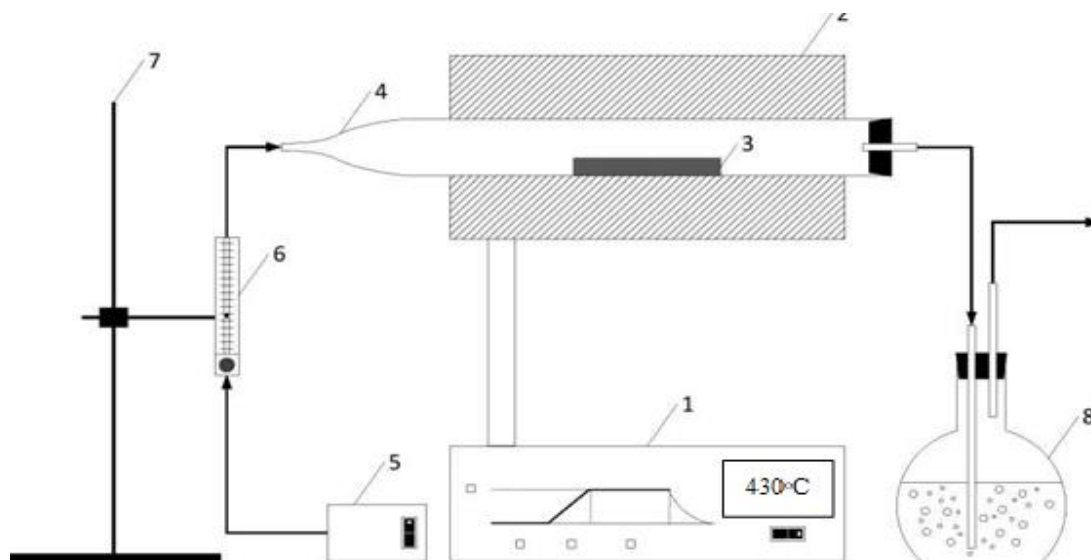
-при разных температурах обжига образца в интервале $T=300-550^{\circ}\text{C}$ (с шагом варьирования $\Delta T=25^{\circ}\text{C}$) и постоянстве соотношения массы концентрата (m_1 , г) и хлорида натрия (m_2 , г), равное $m_1/m_2=4/1$ и одинаковой времени ($t=120$ мин.) выдержки;

-при одинаковой температуре ($T=430^{\circ}\text{C}$) и постоянстве соотношении компонентов смеси ($m_1/m_2=4/1$), но с разным времени выдержки обжига образца (t , в минутах) от 30 до 210 мин., с шагом $\Delta t=30$ мин.;

-при разных соотношениях компонентов смеси (m_1/m_2) и постоянстве температуры ($T=430^{\circ}\text{C}$) и времени выдержки ($t=120$ мин.).

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

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНЫХ МЫШЬЯКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ



Фиг. 1

Формула изобретения

1. Способ переработки сульфидно-мышьяковистых-медных концентратов, включающий термическую обработку исходного сырья, **отличающаяся тем, что** сульфидно-мышьяковистый медный концентрат перемешивают с хлорида натрия, полученная смесь подвергается обжигу при температуре 430°C в течение 120 минут, причем в результате сульфидные и арсенидные соединения металлов под

воздействием активного хлора превращаются в хлоридов и оксохлоридов меди и железа.

2. Способ по пункту 1, **отличающийся тем, что** процесс хлорирующего обжига проводят при температуре ($T=430^{\circ}\text{C}$) и постоянстве соотношении компонентов смеси ($m_1/m_2=4/1$), и с разной времени (τ , минут, с шагом $\Delta\tau=30$ мин) выдержки обжига образца.

Компьютерный набор: Нигораи А.