

УДК 546.05

ПЕРЕРАБОТКА ОКСИДНО-СУЛЬФИДНЫХ МЕДНЫХ РУД С ПОМОЩЬЮ ХЛОРИДА АММОНИЯ

© 2010 г. А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко

Томский политехнический университет

Предложен и исследован метод переработки медного сырья до оксида меди. Он основан на разложении оксида и сульфида меди хлоридом аммония с последующими выщелачиванием хлоридных соединений меди и осаждением гидроксида меди из раствора. Рассчитана термодинамика и проведен термогравиметрический анализ процессов. Экспериментально изучена кинетика хлорирования сульфидов меди и железа, а также оксида кальция хлоридом аммония. Предложена технологическая схема замкнутого цикла переработки медьсодержащего сырья с помощью хлорида аммония.

Ключевые слова: сульфид меди, сульфид железа, хлорид аммония.

A method of copper raw material processing to copper oxide has been proposed and investigated. It is based on the decomposition of copper oxide and sulfide by ammonium chloride followed by leaching of copper chloride compounds and sedimentation of copper hydroxide from solution. The thermodynamics has been calculated and thermo-gravimetric analysis of the processes has been carried out. The kinetics of the copper and iron sulfide as well as calcium oxide chlorination by ammonium chloride is studied experimentally. A process flow diagram consisting of the closed cycle of copper-containing raw material processing by ammonium chloride is proposed.

Key words: copper sulfide, iron sulfide, ammonium chloride.

Производство меди является составной частью цветной металлургии, которая занимает ведущее место в экономике нашей страны. В настоящее время доля этой отрасли в ВВП России — около 2,8 %, а в промышленном производстве — более 10,2 % [1].

Удоканское малоосвоенное месторождение меди в Читинской обл. — крупнейшее в России и третье в мире по запасам меди [2], которые составляют 20 млн т, причем ~ 70 % руды может быть добыто открытым способом. Среднее содержание меди в балансовых запасах — 1,56 % [3]. Руды месторождения включают оксиды кремния, алюминия, меди, железа и кальция, сульфиды меди и железа.

Недостаток существующих методов обогащения руд — их малая эффективность применительно к смешанным рудам. При переработке сырья сложного состава с низким содержанием ценного компонента предлагается использование химических способов обогащения.

Весьма перспективна возможность выделения меди из оксидно-сульфидного сырья с помощью хлорида аммония, который не взаимодействует с

оксидами кремния, алюминия, титана, но реагирует с оксидами железа, марганца, цинка, меди. В отличие от хлора и хлороводорода он представляет собой твердое нетоксичное вещество, являющееся отходом ряда химических производств.

Ранее были исследованы процессы взаимодействия хлорида аммония с основными компонентами медно-никелевых концентратов — оксидами меди, никеля, железа. Предложена технологическая последовательность операций, позволяющая гидрометаллургическим путем выделить из окисленных руд индивидуальные оксиды [4—6].

В настоящей работе изучены механизмы взаимодействия компонентов смешанных (оксидно-сульфидных) медных руд с хлоридом аммония, что позволяет разработать последовательность химических операций переработки данных руд химическим способом.

Термодинамические расчеты (см. таблицу) показали (учитывалось, что хлорид аммония при $t = 338\text{ }^\circ\text{C}$ полностью разлагается на аммиак и хлороводород), что равновесие процессов хлорирования суль-

Дьяченко А.Н. — докт. техн. наук, профессор кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов Томского политехнического университета (634034, г. Томск, пр. Ленина, 30). Тел./факс: (3822) 41-91-07. E-mail: diachenko@phtd.tpu.ru.

Крайденко Р.И. — канд. техн. наук, ст. препод, той же кафедры. Тел./факс: (3822) 41-91-07. E-mail: kraidenko@phtd.tpu.ru.

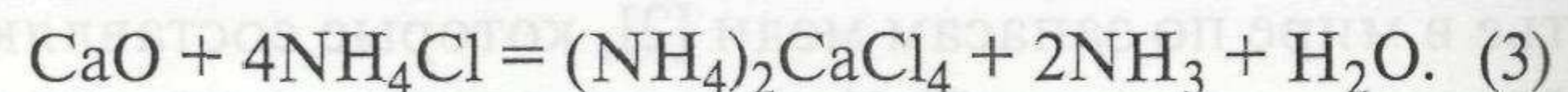
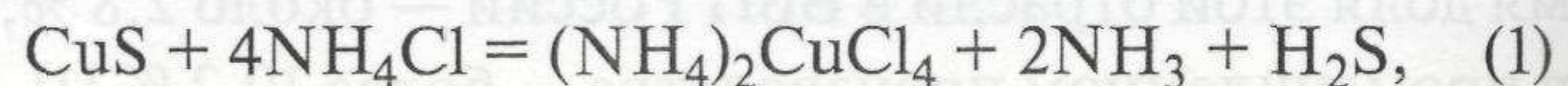
Значения энергий Гиббса реакций хлорирования сульфида меди, сульфида железа и оксида кальция хлоридом аммония

Реакция	ΔG_t^0 , кДж/моль, при t , °С					
	27	127	227	327	427	527
$\text{CuS} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{CuCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ (при $t \leq 327$ °С)	230	187	144	101		
$\text{CuS} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ($t > 327$ °С)					98	110
$\text{FeS} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{FeCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ ($t \leq 327$ °С)	121	71	22	-27		
$\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ($t > 327$ °С)					-37	-31
$\text{CaO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ($t \leq 327$ °С)	-7	-52	-96	-140		
$\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ($t > 327$ °С)					28	32

фида железа и оксида кальция хлоридом аммония смещено в сторону образования хлорида железа и хлорида кальция соответственно при $t = 272$ °С в первом случае

и при 13 °С во втором. Сульфид меди взаимодействует с хлороводородом при $t = -73$ °С.

Были проведены термогравиметрический (ТГА) и дифференциально-термический (ДТА) анализы взаимодействия сульфидов меди и железа и оксида кальция с хлоридом аммония (рис. 1). Эксперименты осуществляли на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА-анализаторе марки SDT Q600 в интервале $t = 20 \div \pm 600$ °С в токе атмосферного воздуха при скорости нагрева 5 град/мин в корундовых тиглях. Использовались смеси, состоящие из 0,50 г исследуемого вещества и двукратного избытка хлорида аммония от стехиометрически необходимого для реакций



Анализ полученных данных (см. рис. 1) показал, что процессы хлорирования начинаются при $t = 200$ °С с образованием хлорметаллатов аммония: NH_4CuCl_3 , $(\text{NH}_4)_3\text{FeCl}_5$, NH_4CaCl_3 , которые выше 300 °С разлагаются до хлоридов общей формулы MeCl_2 . При дальнейшем нагревании хлориды металлов подвергаются пиролизу парами воды воздуха. При этом в случае с хлоридом железа происходит окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} . Последовательность химических превращений представлена ниже:

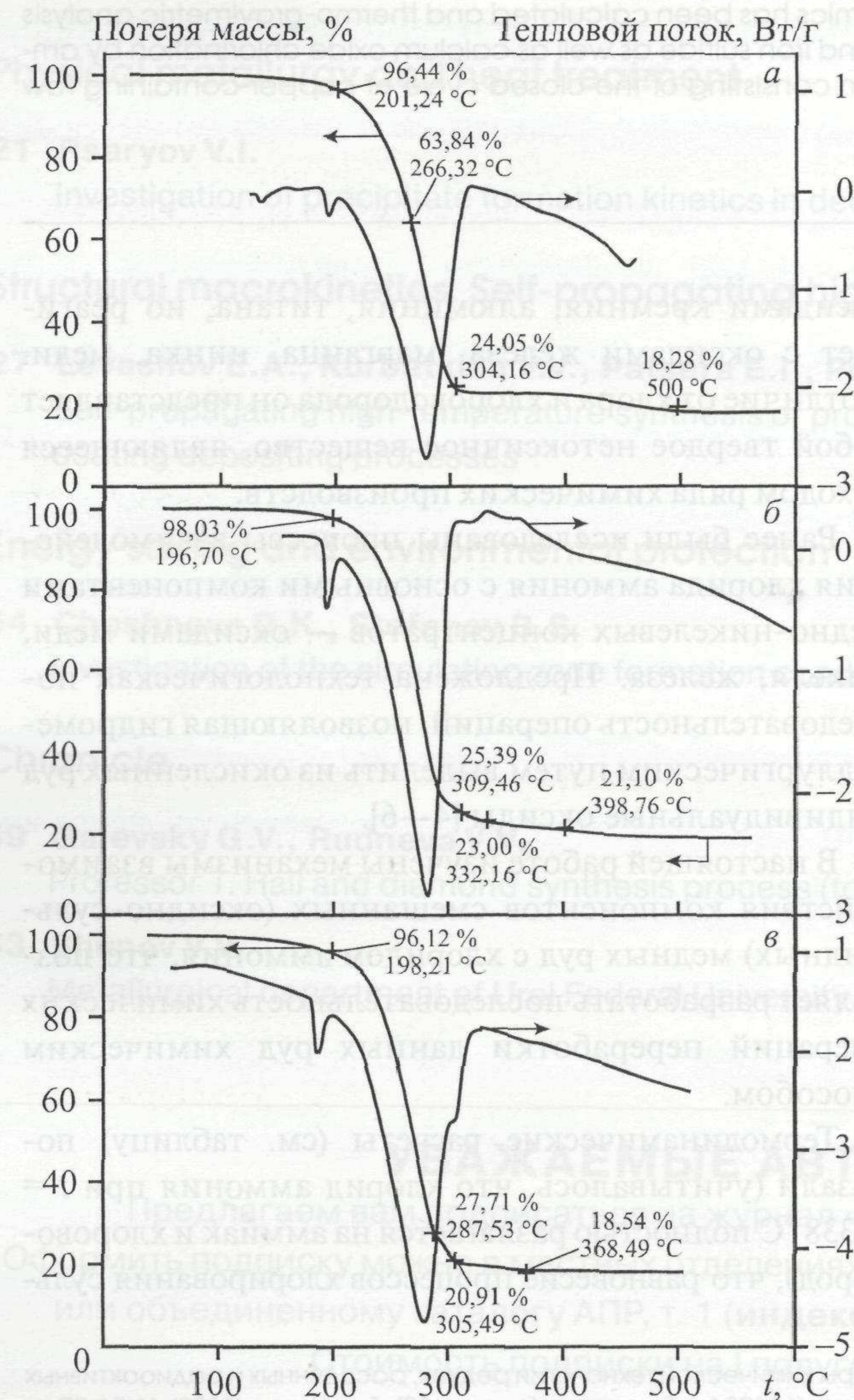
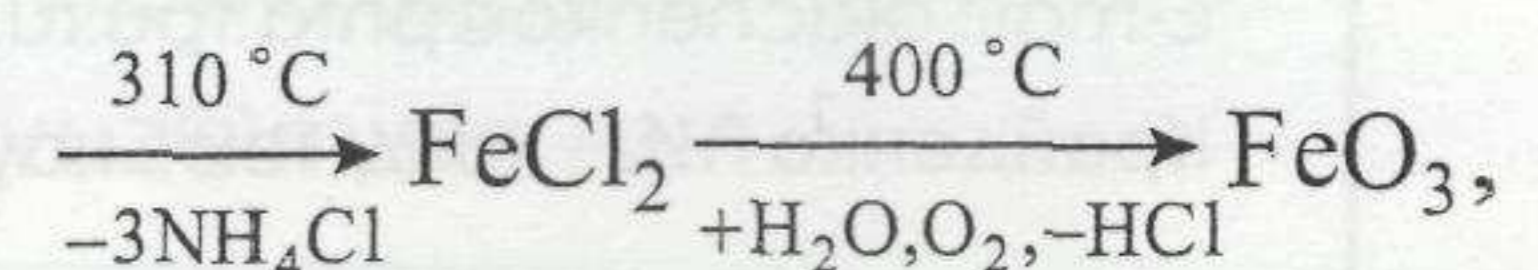
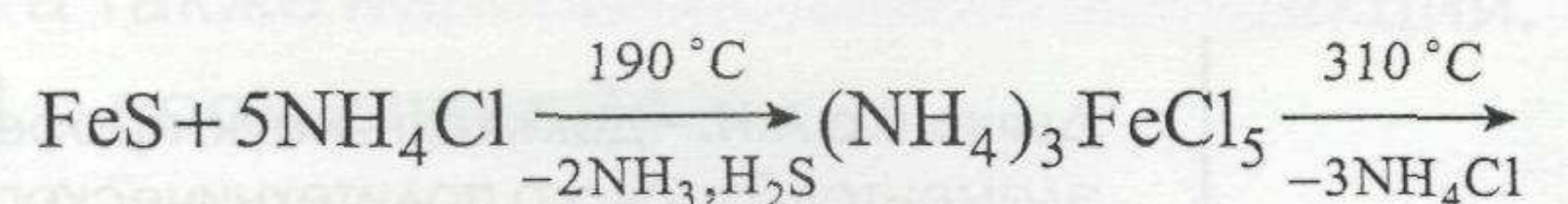
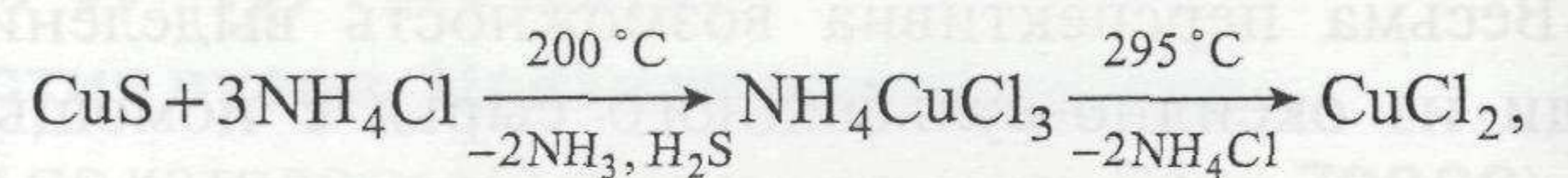


Рис. 1. Термогравиметрический анализ взаимодействия хлорида аммония с сульфидом меди (а), сульфидом железа (б) и оксидом кальция (в)

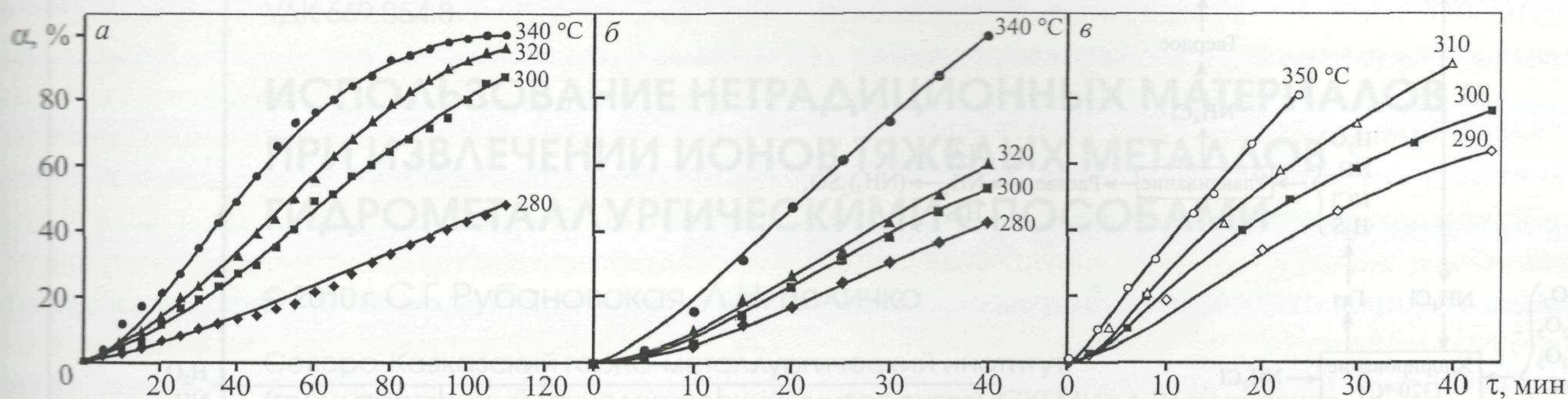
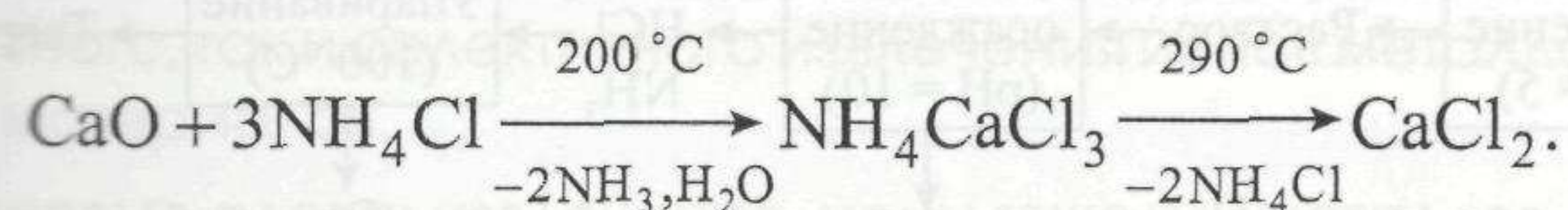


Рис. 2. Зависимости степени превращения от времени для процессов хлорирования сульфида меди (а), сульфида железа (б) и оксида кальция (в)



Для определения лимитирующих стадий рассматриваемых процессов хлорирования были проведены кинетические исследования методом непрерывного взвешивания реагирующей массы (рис. 2). Экспериментальные данные описывались уравнением сокращающейся сферы. Доверительный интервал по температуре составлял ± 2°, по времени — ± 4 мин.

Энергия активации процесса взаимодействия сульфида меди с хлоридом аммония равна 9,9 кДж/моль. Лимитирующей стадией процесса является диффузия, для увеличения скорости реакции хлорирования необходимо интенсивное перемешивание реакционной массы. Выведена зависимость степени превращения (α) от времени (τ) и температуры (T):

$$\alpha = 1 - \left(1 - 0,0004\tau \exp \left[-\frac{9900}{8,31T} \right] \right)^3.$$

Перевод сульфида меди хлоридом аммония в хлоридное соединение не менее чем на 95 % достигается при t = 310÷320 °C за τ = 110÷120 мин (см. рис. 2, а).

Энергия активации взаимодействия сульфида железа с хлоридом аммония составила 28,0 кДж/моль. Процесс лимитируется как диффузией, так и кинетикой химической реакции — это предполагает влияние не только температуры, но и интенсивности перемешивания реакционной массы на скорость химической реакции. Зависимость степени превращения от времени и температуры выглядит следующим образом:

$$\alpha = 1 - \left(1 - 0,026\tau \exp \left[-\frac{2800}{8,31T} \right] \right)^3.$$

Перевод сульфида железа в хлоридное соединение хлоридом аммония не менее чем на 95 % достигается при t = 330÷340 °C за τ = 40÷50 мин (см. рис. 2, б).

Энергия активации процесса взаимодействия оксида кальция с хлоридом аммония составила 56,1 кДж/моль. Лимитирующая стадия процесса — кинетика химической реакции, способ ускорения процесса — повышение температуры. Степень превращения описывается уравнением

$$\alpha = 1 - \left(1 - 20,37\tau \exp \left[-\frac{56100}{8,31T} \right] \right)^3.$$

Перевод оксида кальция в хлоридное соединение хлоридом аммония не менее чем на 95 % достигается при t = 310÷320 °C за τ = 40÷50 мин (см. рис. 2, в).

На основании результатов термодинамических расчетов, термогравиметрических анализов и кинетических исследований была предложена, экспериментально апробирована и подтверждена технологическая последовательность операций переработки смешанных медных руд (рис. 3), заключающаяся в термическом вскрытии медьсодержащей руды хлоридом аммония с последующим выщелачиванием в раствор хлоридов ценных компонентов. Апробация метода проводилась на представительных пробах медной руды Удоканского месторождения. Последовательное осаждение гидроксидов металлов из раствора позволило получить медь-, железо- и кальцийсодержащие концентраты: химически чистые гидроксиды или оксиды.

Экономическая эффективность данного метода связана с достаточно простой регенерацией хлорирующего агента — хлорида аммония, которая происходит при аммиачном осаждении гидроксидов. Получаемый сульфат аммония также может быть реализован на рынке.

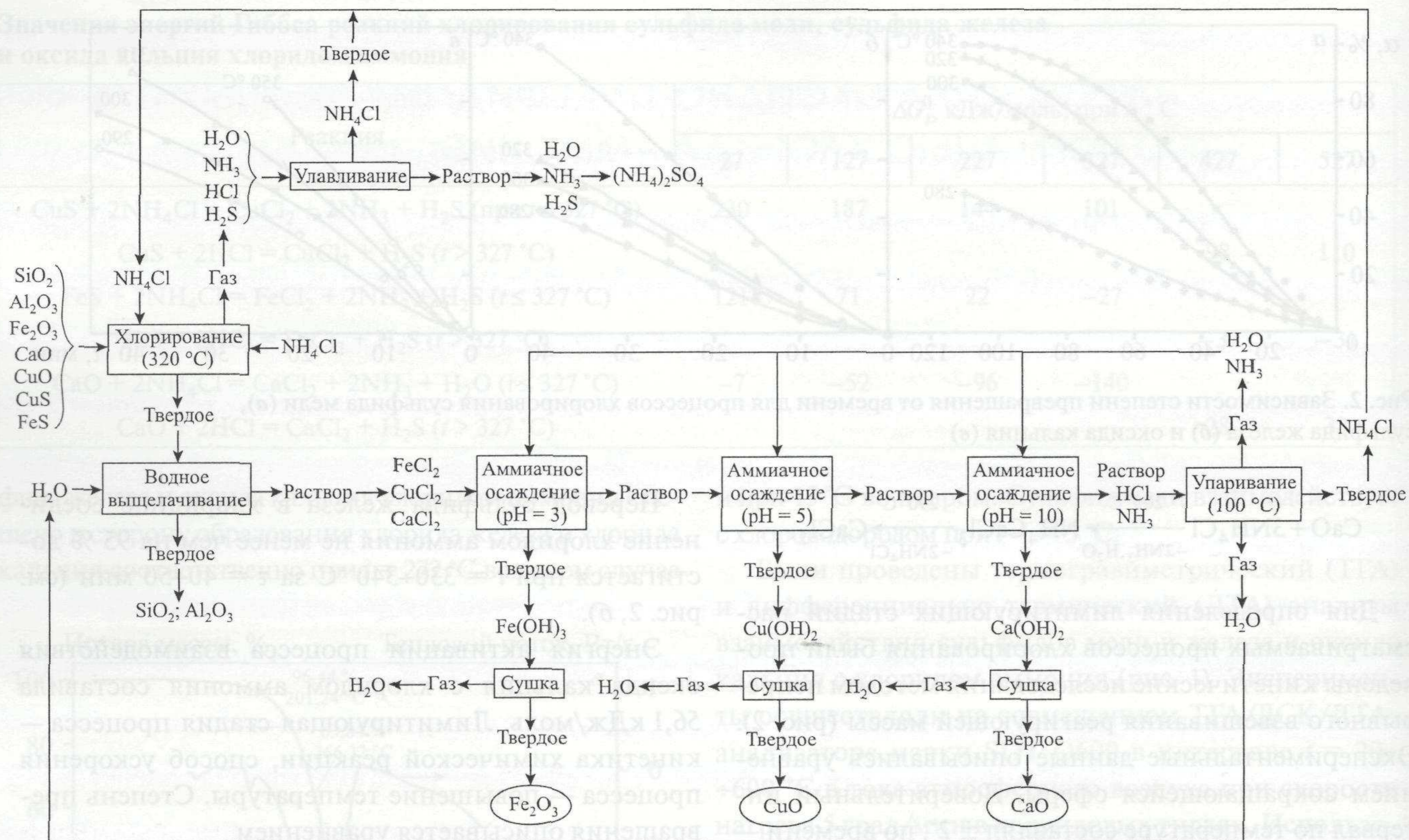


Рис. 3. Технологическая последовательность операций разделения смешанных медных руд хлораммонийным методом

ВЫВОДЫ

1. По результатам термодинамических расчетов оптимальная температура вскрытия медьсодержащих руд составляет 320 ± 10 °С.
2. Термогравиметрическим методом установлено, что взаимодействие компонентов смешанных руд с хлоридом аммония протекает через стадии образования хлораммонийных комплексов, которые выше 300 °С последовательно разлагаются до простых хлоридов.
3. Кинетические исследования показали, что достаточно полное (95 %) взаимодействие компонентов медных руд с хлоридом аммония происходит в интервале температур 310—330 °С за 2 ч; для оптимизации вскрытия медьсодержащих руд хлораммонийным методом необходимо интенсивное перемешивание.
4. Предложена технологическая последовательность хлораммонийного цикла переработки смешанной медной руды с получением чистого оксида меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пинчук А. // Кр. стол «Стратегия развития металлургического предприятия: от разработки до внедрения». Деп-т промышленности, 2005. <http://www.minprom.gov.ru/activity/metal/appearance/6>.
2. Сухов П. // Энергия пром. роста. 2006. № 9. С. 14.
3. Карabasов Ю.С., Панин В.В., Воронин Д.Ю., Крылова Л.Н. // Матер. IV Конгр. обогатителей стран СНГ (Москва, 2—4 марта 2009 г.). М., 2009 (Эл. опт. диск CD-ROM).
4. Крайденко Р.И. // Хим. пром-сть сегодня. 2008. № 11. С. 13.
5. Пат. 2314354 (РФ). Способ хлораммонийного обезжелезивания минерального сырья / А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко. 2006.
6. Пат. 2324746 (РФ). Способ разложения оксидной смеси на индивидуальные оксиды / А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко. 2006.