

ВЛИЯНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НА ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СУЛЬФИДОВ С СУЛЬФАТОМ МЕДИ (II)

Шарилова У.Р., Третьяк М.А., Каримов К.А., Рогожников Д.А.

Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Научная лаборатория перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, г. Екатеринбург, Россия

Введение

Гидротермальная обработка (ГТО) на данный момент является эффективной операцией предварительной обработки и обогащения медных концентратов. С начала XX века многочисленные лабораторные исследования ГТО медных концентратов подтверждают высокую эффективность очистки от примесей с их переводом в раствор для повышения содержания меди в готовом концентрате [1].

В СССР эта информация была актуализирована учеными УГТУ-УПИ (в настоящее время УрФУ) [2–7]. Исследования были направлены на изучение механизма и кинетики взаимодействия раствора медного купороса и медных сульфидных минералов.

В работе [8] исследована гидротермальная обработка чилийских медных концентратов растворами сульфата меди для удаления примесей и последующего повышения содержания меди. Практически полное превращение бор-

нита, халькопирита, ковеллина в фазы $Cu_{2-x}S$ наблюдалось при 225–240 °С.

Сотрудники НИЦ «Гидрометаллургия» (г. Санкт-Петербург) предложили комплексную гидрометаллургическую технологию, позволяющую очистить медные концентраты от примесей, а затем обогащать их до оптимального качества [9]. Операция ГТО в данном способе проводится при температуре 170 °С с последующей флотацией остатков и выделением меди, цинка и свинца в отдельные концентраты для дальнейшей переработки. Разработанная технологическая схема использует 80 % существующих мощностей Балхашского цинкового завода, который до недавнего времени был законсервирован.

В работе [10] представлен гидрометаллургический подход по обогащению медного концентрата с содержанием меди 18 % до более высокого содержания – 50–55 %. Предлагаемый способ заключается в высокотемпературном автоклавном окислительном выщелачи-

Таблица 1 – Химический состав минералов, %

Минерал/Элемент	Cu	Zn	Fe	S
CuFeS ₂	33	-	32	34
ZnS	-	56	1	38
FeS ₂	-	-	39	45

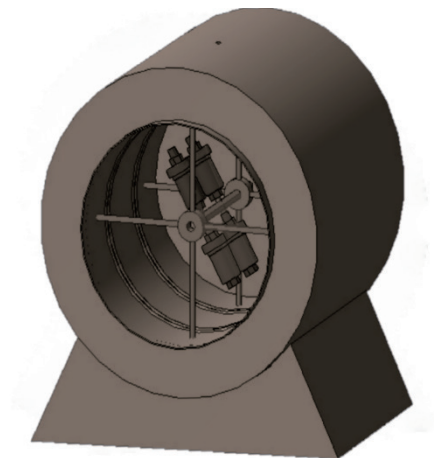


Рисунок 1 – Лабораторная установка (печь)

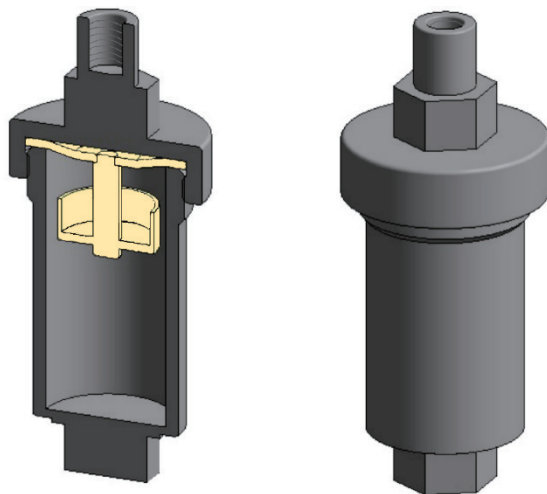


Рисунок 2 – Лабораторная установка (автоклав)

вании халькопиритных концентратов с получением богатых медных растворов (извлечение меди 99 %). Затем следует ГТО новых порций концентрата растворами первого этапа.

Информации о применении поверхностно-активных веществ на операции ГТО сульфидных минералов растворами меди в литературе не обнаружено.

Цель работы: изучить влияние поверхностно активного вещества, в частности лигносульфоната (ЛС) на гидротермальное взаимодействие халькопирита, пирита и сфалерита с растворами сульфата меди (II).

Материалы и методы

В исследованиях использовались природные минералы уральских месторождений, химический анализ которых проводили с помощью методов рентгенофлуоресцентной спектрометрии на установке EDX-7000 (Shimadzu) и атомно-абсорбционном спектрометре AnalytikJena NovAA 330 (таблица 1)

Крупность минералов составляла 90 ± 5 % -74 мкм, при этом более 40 % класса + 44 мкм.

Для проведения экспериментов по ГТО минералов использовали лабораторную установку (рисунок 1), представляющую собой горизонтальную печь с установленным валом в горизонтальной плоскости. На валу вырезаны винтовые отверстия для крепления титановых автоклавов объемом 50 мл. Автоклавы (рисунок 2) состоят из трех частей – реакционного стакана, фторопластовой прокладки, которая обеспечивает герметичность, с корзинкой для материала и крышки с винтовой резьбой. Фторопластовые детали соединены между собой резьбой. Такой вид конструкции позволяет исключить контакт между материалом и раствором до момента достижения заданных температур исследования. Температура измеряется с помощью термомпары и автоматически регулируется в пределах ± 2 °С. Перемешивание пульпы достигается зачёт оборотов вала с установленными реакторами. Доступ кислорода в реактор исключен.

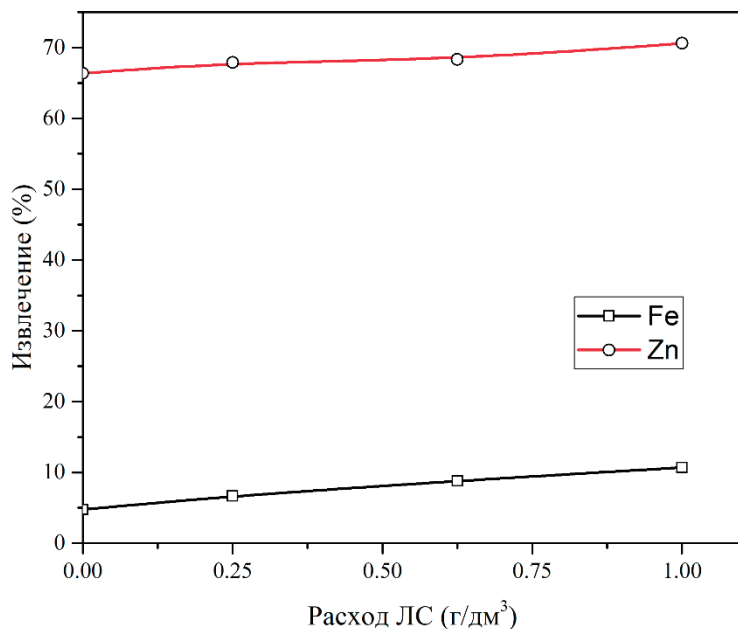


Рисунок 3 – Влияние расхода ЛС на извлечение цинка из сфалерита и железа из пирита

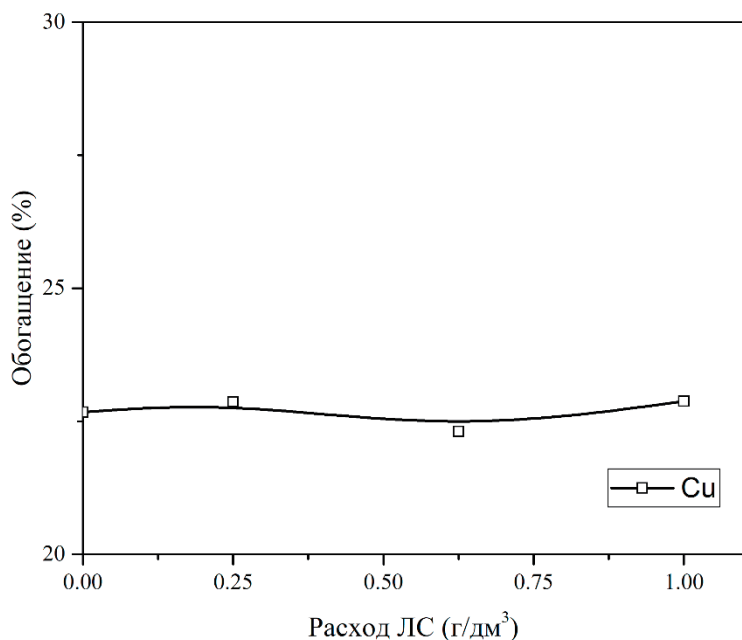


Рисунок 4 – Влияние расхода ЛС на обогащение халькопирита

Результаты и их обсуждение

Исследования проводили при параметрах: температура (200 °С), исходная концентрация H_2SO_4 (15 г/дм³), исходная концентрация меди (15 г/дм³), продолжительность 120 минут и концентрация ЛС (0–1 г/дм³).

Степень превращения оценивали на основании извлечения металла в рас-

твор либо осаждения на кек. Масса навески составляла 0,5 г минерала. Объем исходного раствора составлял 30 мл.

Результаты пробных опытов ГТО минералов показали, что присутствие ЛС положительно влияет на извлечение цинка из сфалерита и железа из пирита (рисунок 3). При этом повышение исходной концентрации ПАВ ведет к

умеренному повышению извлечения металлов в раствор. Извлечение цинка увеличивается с 66 до 71 %, железа – с 4 до 11 % при повышении концентрации ЛС с 0 до 1 г/дм³. При ГТО пирита содержание меди в конечном продукте кратно увеличивается с 2 до 20 %.

В случае ГТО халькопирита видимой разницы между отсутствием и наличием ЛС в системе не наблюдается (рисунок 4).

Выводы

Проведены тестовые опыты ГТО минералов, показывающие влияние поверхностно-активного вещества – лигносульфоната на гидротермальное взаимодействие сульфата меди (II) с сульфидными минералами (халькопи-

ритом, пиритом и сфалеритом). Результаты опытов показали положительное влияние ЛС на ГТО сфалерита и пирита. На ГТО халькопирита наличие ПАВ не оказывает значимого влияния в исследуемых условиях.

Исследование выполнено в рамках проекта Российского научного фонда № 22-79-10290. Аналитические исследования выполнены при финансовой поддержке Госзадания РФ по Гранту № 075–03-2021-051/5(FEUZ-2021-0017).

Список литературы

- 1 Zies, E. G. Some reactions involved in secondary copper sulphide enrichment / E.G. Zies, E.T. Allen, H.E. Merwin // *Economic Geology* 11(5). – 1916. – P. 407– 503.
- 2 Набойченко, С.С. О гидротермальном взаимодействии халькопирита с раствором сульфата меди / С.С. Набойченко, В.И. Неустроев, В.К. Пинигин [и др.] // *Цветные металлы*. – 1978. – № 6. – С.8–11
- 3 Набойченко, С.С. Кинетика и механизм гидротермальных взаимодействия сфалерита с сульфатом меди / С.С. Набойченко, В.И. Неустроев, В.К. Пинигин [и др.] // *Известия высших учебных заведений: Цветная металлургия*. – 1979. – № 5. – С. 18–23.
- 4 Неустроев, В.И. О гидротермальной обработке пирита растворами сульфата меди / В.И. Неустроев, С.С. Набойченко // *Известия высших учебных заведений: Цветная металлургия*. – 1980. – № 1. – С. 22–28.
- 5 Неустроев, В.И. Гидротермальная обработка полиметаллического халькопиритного концентрата растворами сульфата меди / В.И. Неустроев, С.С. Набойченко, И.Ф. Худяков // *Цветные металлы*. – 1981. – № 4. – С. 40–43.
- 6 Набойченко, С.С. Свойства гидротермальных взаимодействий сульфидных материалов с растворами сульфата меди / С.С. Набойченко, И.Ф. Худяков // *Цветные металлы*. – 1981. – № 8. – С.19–23.
- 7 Набойченко, С.С. Гидротермальные взаимодействия в системе CuS–CuSO₄ / С.С. Набойченко, А.Б. Лебедь // *Известия высших учебных заведений: Цветная металлургия*. – 1984. – № 6. – С. 99–102.
- 8 Fuentes, G. Hydrothermal purification and enrichment of Chilean copper concentrates. Part 2: The behavior of the bulk concentrates / G. Fuentes, J. Vinals, O. Herrerros // *Hydrometallurgy*. – V. 95. – 2009. – P. 113–120
- 9 Fomenko, I.V. Low-grade copper concentrate purification and enrichment by complex pressure oxidation–hydrothermal alteration technology / I.V. Fomenko, M.A. Pleshkov, Ya.M. Shneerson [et al.] // *Proceedings of the 58th annual conference of metallurgists (COM) hosting the 10th copper conference 2019*. – Vancouver, 2019.
- 10 Kritskii, A.V. Hydrothermal pretreatment of chalcopyrite concentrate with copper sulfate solution / A.V. Kritskii, S.S. Naboichenko, K.A. Karimov [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2020. – V. 195. – №105359.

INFLUENCE OF LIGNOSULFONATE ON HYDROTHERMAL INTERACTION OF SULFIDES WITH COPPER (II) SULFATE

Sharipova U.R., Tretyak M.A., Karimov K.A., Rogozhnikov D.A.

Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Scientific Laboratory of Advanced Technologies for Complex Processing of Mineral and Technogenic Raw Materials of Non-ferrous and Ferrous Metals, Yekaterinburg, Russia

Introduction

Hydrothermal treatment (GTO) is currently an effective operation of pretreatment and enrichment of copper concentrates. From the beginning. In the twentieth century, numerous laboratory studies of TRP copper concentrates confirm the high efficiency of purification from impurities with their transfer to a solution to increase the copper content in the finished concentrate [1].

In the USSR, this information was updated by scientists of USTU-UPI (currently UrFU) [2-7]. The research was aimed at studying the mechanism and kinetics of the interaction of a solution of copper sulfate and copper sulfide minerals.

In [8], hydrothermal treatment of Chilean copper concentrates with copper sulfate solutions to remove impurities and subsequently increase the copper content was investigated. The almost complete transformation of bornite, chalcopyrite, and covellin into Cu_{2-x}S phases was obtained at 225–240 °C.

In the Research Center “Hydrometallurgy” (St. Petersburg),

the authors [9] proposed a complex hydrometallurgical technology that allows to purify copper concentrates from impurities, and then enrich them to optimal quality. The TRP operation in this method is carried out at a temperature of 170 °C, followed by flotation of residues and separation of copper, zinc and lead into separate concentrates for further processing. The developed technological scheme uses 80 % of the existing capacities of the Balkhash zinc plant, which until recently was mothballed.

The paper [10] presents a hydrometallurgical approach to the enrichment of copper concentrate with a copper content of 18% to a higher content – 50-55 %. The proposed method consists in high-temperature autoclave oxidative leaching of chalcopyrite concentrates to obtain rich copper solutions (99% copper extraction). This is followed by a TRP of new portions of the concentrate with solutions of the first stage.

Information on the use of surfactants on the operation of GTO sulfide minerals with copper solutions has not been found in the literature.

Table 1 – Chemical composition of minerals, %

Mineral/Element	Cu	Zn	Fe	S
CuFeS_2	33	-	32	34
ZnS	-	56	1	38
FeS_2	-	-	39	45

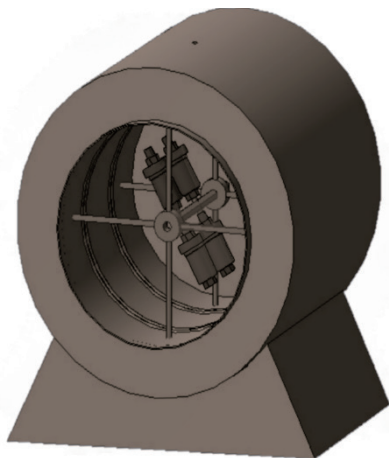


Figure 1 – Laboratory installation (furnace)

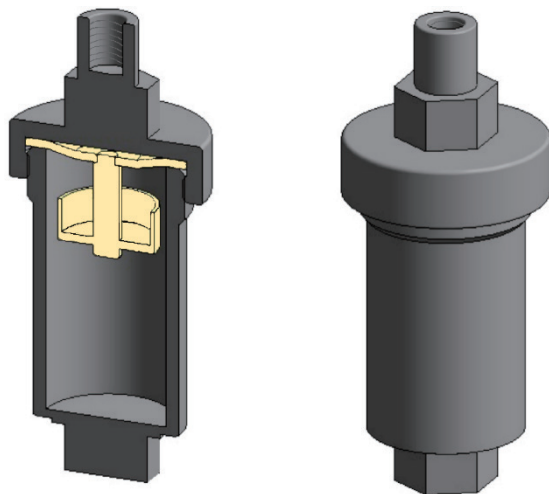


Figure 2 – Laboratory installation (autoclave)

Objective: to study the effect of a surfactant, in particular lignosulfonate (LS) on the hydrothermal interaction of chalcopyrite, pyrite and sphalerite with solutions of copper (II) sulfate.

Materials and methods

The studies used natural minerals from the Ural deposits, the chemical analysis of which was carried out using X-ray fluorescence spectrometry methods on the EDX-7000 (Shimadzu) installation and the AnalytikJena NovAA 330 atomic absorption spectrometer (table 1)

The size of the minerals was $90 \pm 5\%$ -74 microns, with more than 40% of the class + 44 microns.

Results and their discussion

The studies were carried out at the following parameters: temperature (200 °C), initial concentration of H_2SO_4 (15 g/dm³), initial concentration of copper (15 g/dm³), duration of 120 minutes and concentration of drugs (0-1 g/dm³).

The degree of transformation was assessed on the basis of metal extraction into solution or deposition on cake. The weight

of the suspension was 0.5 g of mineral. The volume of the initial solution was 30 ml.

The results of trial experiments showed that the presence of drugs has a positive effect on the extraction of zinc from sphalerite and iron from pyrite (figure 3). At the same time, an increase in the initial concentration of surfactants leads to a moderate increase in the extraction of metals into the solution. Zinc extraction increases from 66 to 71 %, iron – from 4 to 11 % with an increase in the concentration of drugs from 0 to 1 g / dm³. With the TRP of pyrite, the copper content in the final product increases from 2 to 20 %.

TRP test experiments were conducted showing the effect of a surfactant - lignosulfonate on the hydrothermal interaction of copper (II) sulfate with sulfide minerals (chalcopyrite, pyrite and sphalerite). The results of the experiments showed a positive effect of drugs on the TRP of sphalerite and pyrite. The presence of surfactants does not have a significant effect on the TRP of chalcopyrite in the studied conditions.

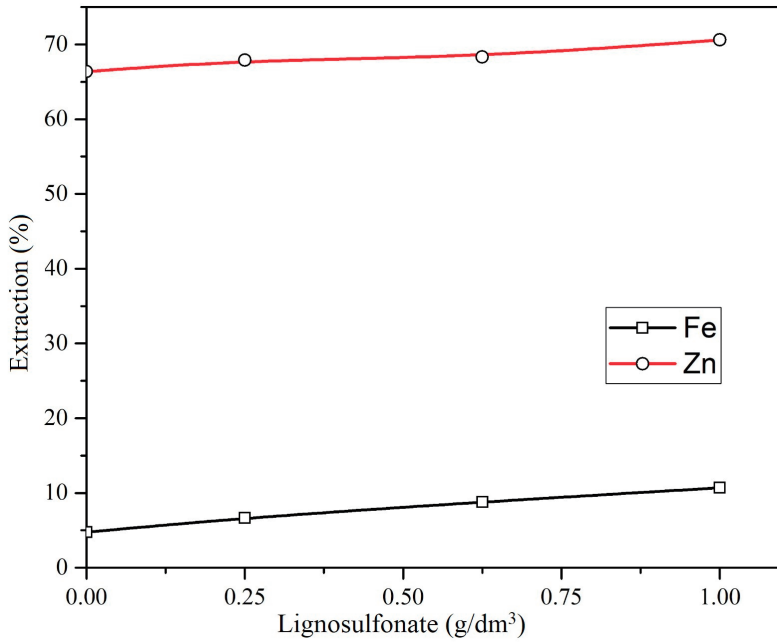


Figure 3 – Effect of drug consumption on the extraction of zinc from sphalerite and iron from pyrite

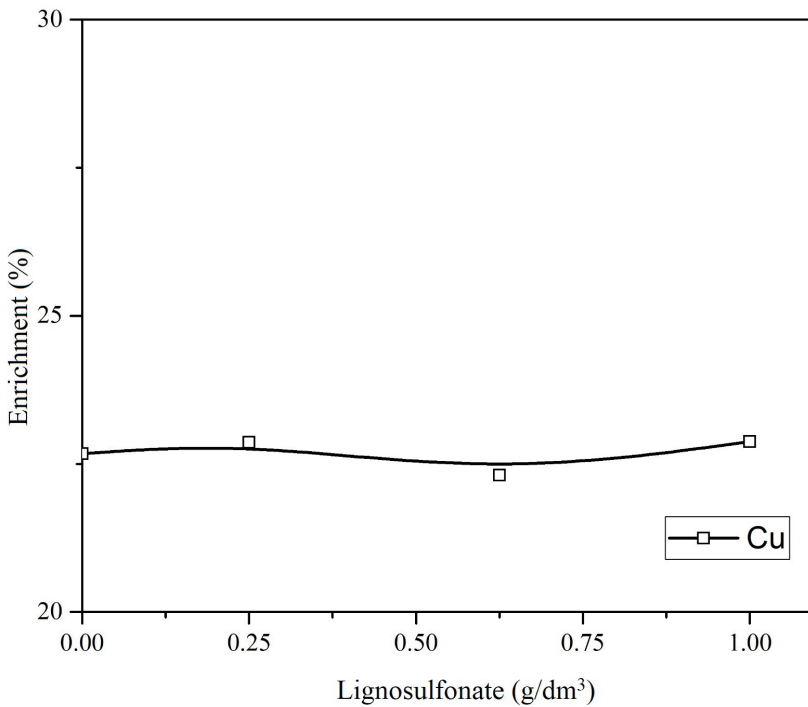


Figure 4 – The effect of the consumption of drugs on the enrichment of chalcopyrite

The study was carried out within the framework of the Russian Science Foundation project № 22-79-10290. Analytical studies were carried out with the

financial support of the State Task of the Russian Federation under Grant № 075-03-2021-051/5 (FEUZ-2021-0017).

References

- 1 Zies, E. G. Some reactions involved in secondary copper sulphide enrichment / E.G. Zies, E.T. Allen, H.E. Merwin // *Economic Geology* 11(5). – 1916. – P. 407– 503.
- 2 Naboychenko, S.S. On the hydrothermal interaction of chalcopyrite with a solution of copper sulfate / S.S. Naboychenko, V.I. Neustroev, V.K. Pinigin [et al.] // *Non-ferrous metals*. – 1978. – No. 6. – pp.8-11
- 3 Naboychenko, C.C. Kinetics and mechanism of hydrothermal interactions of sphalerite with copper sulfate / S.S. Naboychenko, V.I. Neustroev, V.K. Pinigin [et al.] // *Izvestiya vyshchikh uchebnykh uchebnykh: Non-ferrous metallurgy*. – 1979. – No. 5. – pp. 18–23.
- 4 Neustroev, V.I. On hydrothermal treatment of pyrite with copper sulfate solutions / V.I. Neustroev, S.S. Naboichenko // *News of higher educational institutions: Non-ferrous metallurgy*. – 1980. – No. 1. – pp. 22-28.
- 5 Neustroev, V.I. Hydrothermal treatment of polymetallic chalcopyrite concentrate with copper sulfate solutions / V.I. Neustroev, S.S. Naboichenko, I.F. Khudyakov // *Non-ferrous metals*. -1981. – No. 4. – pp. 40–43.
- 6 Naboychenko, S.S. Properties of hydrothermal interactions of sulfide materials with copper sulfate solutions / S.S. Naboychenko, I.F. Khudyakov // *Non-ferrous metals*. – 1981. – No. 8. – p.19–23.
- 7 Naboichenko, S.S. Hydrothermal interactions in the CuS–CuSO₄ system / S.S. Naboichenko, A.B. Lebed // *Izvestiya vysshikh uchebnykh institutov: Non-ferrous Metallurgy*. - 1984. – No. 6. – pp. 99–102.
- 8 Fuentes, G. Hydrothermal purification and enrichment of Chilean copper concentrates. Part 2: The behavior of the bulk concentrates / G. Fuentes, J. Vinals, O. Herreros // *Hydrometallurgy*. – V. 95. – 2009. – P. 113–120
- 9 Fomenko, I.V. Low-grade copper concentrate purification and enrichment by complex pressure oxidation–hydrothermal alteration technology / I.V. Fomenko, M.A. Pleshkov, Ya.M. Shneerson [et al.] // *Proceedings of the 58th annual conference of metallurgists (COM) hosting the 10th copper conference 2019*. – Vancouver, 2019.
- 10 Kritskii, A.V. Hydrothermal pretreatment of chalcopyrite concentrate with copper sulfate solution / A.V. Kritskii, S.S. Naboichenko, K.A. Karimov [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2020. – V. 195. – №105359.