

ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННЫХ И СМЕШАННЫХ МЕДНЫХ РУД

М. А. Муталова

Доцент кафедры «Горное дело» Алмалыкского филиала Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова, кандидат технических наук, г. Алмалык, Узбекистан

И. С. Ибрагимов

Старший преподаватель кафедры «Горное дело» Алмалыкского филиала Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова, г. Алмалык, Узбекистан

ARTICLE INFO.

Ключевые слова:

некондиционные, забалансовые, выщелачивание, щелочные, цианистые, окисленные минералы, микроорганизмы, диффузионные режимы, сернокислотное выщелачивание.

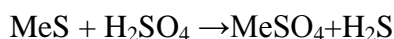
Аннотация

Современный уровень разведанных полезных ископаемых и связанное с ним освоение богатейших месторождений драгоценных, цветных и редких металлов, всех видов топливных ресурсов – нефти и газового конденсата, природного газа, многих видов минерального сырья и строительных материалов позволяют оптимистически оценивать будущее Республики. По ряду важных полезных ископаемых, таких как золото, уран, медь, природный газ, вольфрам, калийные соли, фосфориты, каолины, Узбекистан по подтвержденным запасам и перспективным рудам занимает ведущие места не только в СНГ, но и во всем мире. Подготовленные запасы минерального сырья в своем большинстве не только обеспечивают действующие горнодобывающие комплексы на длительную перспективу, но и позволяют увеличить мощности по добыче ряда стратегических полезных ископаемых.

<http://www.gospodarkainnowacje.pl/> © 2023 LWAB.

Для отвалов забалансовых, некондиционных руд, минерализованных пород вскрыши, руд, потерянных в недрах при традиционных способах добычи, наибольшее распространение получил геотехнологический метод переработки минерального сырья в вариантах кучного, подземного, чанового сернокислотного выщелачивания. В основе механизма выщелачивания лежат либо химические реакции кислотно-обменного растворения, либо окислительного бактериального, либо комбинация кислотного и окислительного бактериального выщелачивания. При агитационном выщелачивании могут также использоваться аммиак, воздух или кислород. Наиболее распространенными растворителями при выщелачивании медных руд являются серная, соляная и азотная кислоты, щелочные и цианистые растворы. Медь довольно легко переходит в раствор из окисленных (кроме ферритов и отчасти силикатов), сульфатных и хлоридных соединений, значительно труднее извлекается из сульфидных соединений и практически не извлекается из халькопирита при обычных условиях ни одним из известных

растворителей. Соляная кислота относится к агрессивным растворителям. Ее сложнее транспортировать, она дорога и трудно регенерируется. Известно, что окислителем и растворителем большинства сульфидов металлов является крепкая серная кислота. Одна группа сульфидов (галенит, сфалерит, пирротин) довольно легко сульфатизируется ею, начиная с температуры 50°C и выше, с выделением сероводорода. Другая группа (халькопирит, халькозин, ковеллин, пирит) взаимодействует с серной кислотой при более высоких температурах (не менее 150°C), выделяя в газовую фазу диоксид серы. Практически полностью перечисленные сульфиды вскрываются серной кислотой при нагревании до 300 °C. В геотехнологических условиях для переработки сульфидного медьсодержащего сырья можно использовать разбавленную серную кислоту, окислительные свойства которой выражены слабее, и растворение сульфидов протекает по реакциям обменного типа:



Пирротин легко разлагается разбавленными растворами серной кислоты. Халькозин и ковеллин устойчивы в сернокислотных растворах в отсутствие кислорода, халькопирит и пирит занимают промежуточное положение, причем пирит является наименее реактивным. Растворение сульфидных минералов представляет собой многоступенчатый процесс, сопровождаемый частичными структурными превращениями исходных форм до их более легко растворимых соединений. Отмечено положительное действие окислителей на процесс растворения промежуточных соединений на поверхности халькопирита и борнита. Растворы сульфата железа трехвалентного можно применять при переработке руд с невысоким содержанием основных породообразующих минералов. На практике их обычно подкисляют, поскольку в водной среде растворы сульфата железа (III) подвергаются гидролизу. К недостаткам этого растворителя относится сложность его регенерации из отработанных растворов. Реакции окисления сульфидов ионами трехвалентного железа протекают наиболее эффективно в присутствии микроорганизмов *Thiobacillus ferrooxidans*.

Сульфат двухвалентного железа применяется в промышленном масштабе на заводе «Инсперейшн» (штат Аризона, США) для переработки смешанных сульфидных руд. Окисление FeSO_4 в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ производится хлором, тионовыми бактериями, аэрацией. В работе отмечаются и недостатки, свойственные подобным схемам: чувствительность Fe^{3+} к изменению pH и строгие требования к поддержанию оптимальной концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворе. В работе рекомендовано поддерживать соотношение $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ в пределах 0,5-1,0, то есть отношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ должно быть, по крайней мере, равным или более единицы. При выщелачивании сульфидсодержащих полиметаллических руд растворами серной кислоты наиболее полно и со сравнительно высокой скоростью происходит выщелачивание меди из окисленных минералов - малахита, азурита, а также с меньшей интенсивностью из хризоколлы.

Установлено, что для крупности минеральной фракции -100- +200 меш и температуре 35°C 100 %-ное извлечение меди из малахита и азурита при концентрации серной кислоты 10 г/дм³ достигается за 1 сутки, для хризоколлы процесс более длительный. Авторами работы при изучении кинетики растворения азурита из отвалов Джекказганского и малахита Меднорудянского месторождений в водных растворах серной кислоты (с использованием методики вращающего диска) показано, что азурит растворяется быстрее малахита и процесс протекает согласно закономерностям диффузионного режима. По результатам исследований процессов растворения азурита и малахита с целью интенсификации этих процессов при выщелачивании соответствующих окисленных руд авторы рекомендуют более интенсивный массообмен, повышение концентрации серной кислоты до 100 г/дм³. Повышение температуры оказывает меньшее влияние.

В целях оптимизации сернокислотного выщелачивания меди из окисленных минералов сульфидно-окисленной медной руды варьировали такими параметрами, как температура,

концентрация кислоты, соотношение Т: Ж, скорость перемешивания, продолжительность выщелачивания, дисперсность руды, плотность пульпы. Максимальное извлечение меди 83,8 % достигнуто при температуре 95 °С, длительности выщелачивания 6,5 ч, Т:Ж=1:7, исходной концентрации серной кислоты 22 г/дм³. Установлено, что большая часть меди, содержащейся в окисленных минералах, переходит в раствор в течение первых минут при достаточном количестве кислоты, идущей на выщелачивание, и повышенной температуре. Медь практически полностью извлекалась при продолжительности выщелачивания 0,5 ч, исходной концентрации кислоты – 22 г/дм³, температуре – 35 °С и Т:Ж=1:1. Показано, что стадией, лимитирующей процесс, является диффузия реагента вглубь частиц руды, и самый эффективный способ интенсификации выщелачивания в этом случае – дополнительное измельчение руды.

Близки по минеральному составу к отвальным рудам руды, оставленные в зонах обрушения и в целиках при отработке верхних горизонтов Жезказганского месторождения. Известно, что в силу специфических условий Жезказганских рудников, потери руды в оставляемых целиках колеблются от 12 до 25 %, достигая 40 %, поэтому за длительный период отработки месторождения в разного рода потерях оставлены десятки миллионов тонн богатой руды. Проведены исследования по выщелачиванию меди на образцах окисленно сульфидной, халькозиновой и борнит-халькопиритовой руд медистых песчаников старых отработанных шахт Жезказганского месторождения. Установлено, что за 10 месяцев из окисленно-сульфидной руды крупностью менее 20 мм можно выщелочить 50-80 % меди, из халькозиновой руды – 30-50 % а из борнита халькопиритовой - только 5-12 %. Лучшими растворителями являются серная кислота 5-10 г/л и подкисленный сульфат окиси железа 5 г/л. Удельный расход кислоты на выщелачивание меди колеблется в зависимости от минералогического состава руд от 1,66 до 12,61 т/т меди, но может существенно снижаться до вполне приемлемых значений (1,6-3,2 т/т меди для окисленной руды и до 2,5-4,1 т/т для халькозиновой руды) по мере выщелачивания и развития окислительных процессов.

Исследована возможность агитационного сернокислотного выщелачивания окисленной медной руды отвалов месторождения Кызылту (Казахстан) с последующим сорбционным концентрированием меди из пульпы. В руде с массовой долей меди 0,33%, медьсодержащими минералами являются халькопирит, ковеллин, халькозин, хризоколла, малахит и азурит. Были установлены режимные параметры агитационного выщелачивания: температура 20°С; Ж: Т=2:1; расход кислоты 90 кг/т руды; продолжительность выщелачивания 6 ч; тонина помола руды 80 % класса -0,071 мм, при которых обеспечивается извлечение 58% меди в раствор. Недоизвлеченная медь в кеках выщелачивания на 91 % представлена хризоколлой, на 9 % – первичными сульфидами.

При большом содержании в рудах известняка, доломита и других карбонатов щелочно-земельных металлов, легкорастворимых оксидов и силикатов железа и алюминия, глинистый расход серной кислоты возрастает до 150-200 кг/т руды, и переработка кучным выщелачиванием и по комбинированным схемам с предварительным кислотным выщелачиванием становится экономической нецелесообразной и технологически малоэффективной по причине образования гипса, цементации им пор и резкого снижения скорости просачивания выщелачивающих растворов через материал. В таких случаях применяют выщелачивание растворами аммиака, солей аммония или других веществ, образующих с медью растворимые комплексные соединения. При этом растворы комплексообразователей практически не взаимодействуют с минералами породы, выщелачивают медь избирательно, получающиеся растворы почти не содержат посторонних примесей. Медь образует хорошо растворимые и очень стабильные комплексы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, и может выщелачиваться при нормальных условиях из-за хорошей растворимости аммиака в воде.

Среди других преимуществ аммиачного выщелачивания следует отметить его низкую

агрессивность по сравнению с сернокислотным, высокую избирательность по отношению к железу и другим компонентам вмещающей породы, возможность регенерации и рециркуляции аммиака, поэтому в некоторых случаях этот способ является предпочтительным. При аммиачном выщелачивании окисленная медь из карбонатов, оксидов и самородная медь сравнительно легко переходит в раствор в виде медноаммиачных комплексных соединений. Гораздо труднее выщелачивается медь из хризоколлы и других силикатных соединений. Аммиачное выщелачивание сульфидов меди происходит только при температуре 65-80°C, с подачей кислорода или воздуха и интенсивном перемешивании пульпы. Наибольшей скоростью растворения обладают вторичные сульфиды меди, наименьшей – энаргит. Присутствующие на поверхности сульфидов и частиц самородной меди адсорбционные слои реагентов-собираателей тормозят процесс растворения минералов. Следует отметить, что при использовании токсичных аммиачных растворов ($\text{ПДК}_{\text{NH}_3} = 20 \text{ мг/м}^3$) требуется герметичная аппаратура, развитая система утилизации газовых потоков. Высокая упругость пара аммиачных растворов ограничивает пределы температурной обработки сырья, а с воздухом аммиак образует взрывоопасные смеси при содержании 15-28% объемн. NH_3 .

При изучении вещественного состава пробы с отвала с содержанием меди 0,77% было установлено, что содержание меди, представленной малахитом, азуридом, хризоколлой и оксидами составляет 0,41% абс. или 53% отн., халькозином, ковеллином, борнитом – 0,30% абс. или 38% отн., халькопиритом, блеклой рудой – 0,06% абс. или 7% отн. Был сделан вывод о том, что, поскольку медь в руде находится как в окисленной, так и сульфидной форме, необходима разработка комбинированной технологии переработки смешанных, труднофлотируемых руд. Схема переработки руды приведена на рисунке 1.

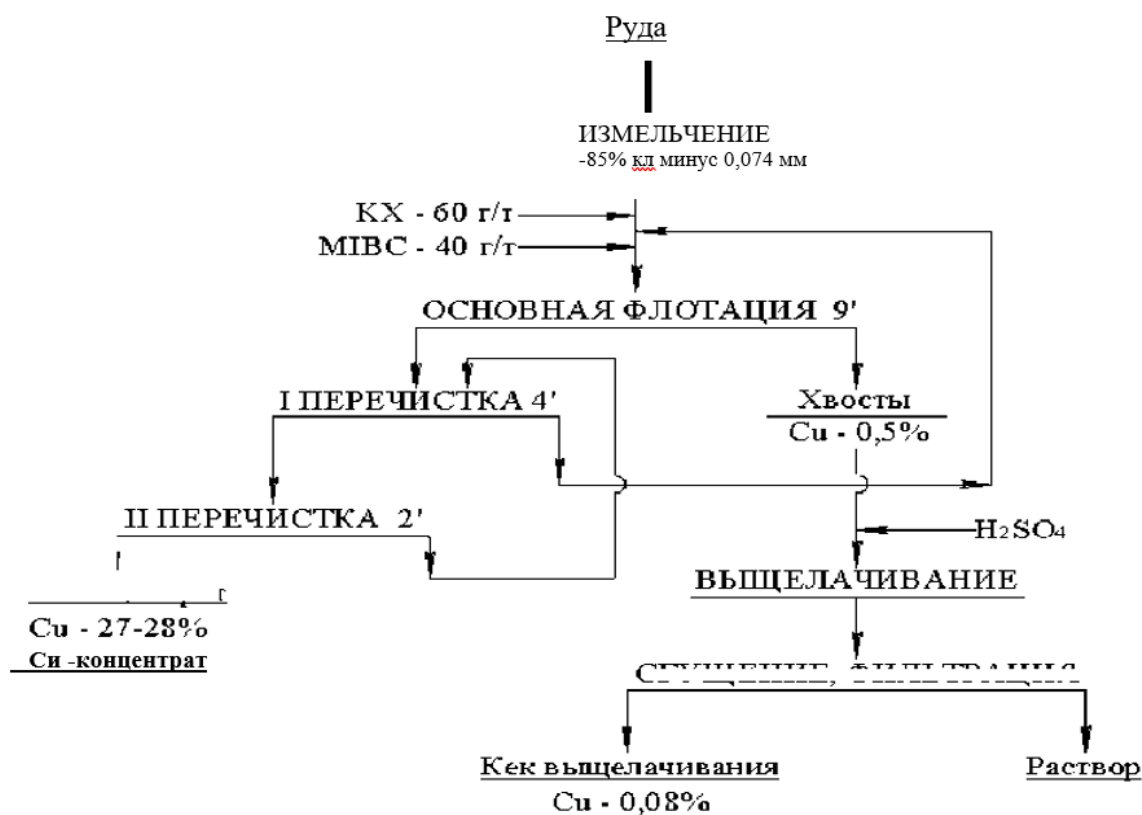


Рис.1 - Технологическая схема переработки смешанной медной руды в лабораторных условиях, разработанная ВНИИЦветмет

В последние годы разработан метод осаждения меди из растворов аммиачного выщелачивания с применением SO_2 , как более дешевый, чем экстракция и электролиз. В результате тройной очистки: селективного аммиачного выщелачивания и двухстадиального селективного осаждения с промывкой промпродуктов получают медный порошок высокой чистоты. Перспективны схемы с применением других комплексообразователей – с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА), нитрилотриуксусной кислотой (НТА), глицином, аминоксислотой в качестве выщелачивающих агентов для меди. Лучшие результаты по выщелачиванию меди из окисленных и силикатных руд, не поддающихся флотационному обогащению, получили с применением тринатриевой соли ЭДТА при оптимальных значениях pH 8,5-10. С увеличением температуры пульпы до 80°C извлечение меди в раствор возросло до 98%, а время выщелачивания сокращается с 24 до 6 ч. Из раствора выщелачивания медь можно осадить восстановителями – формальдегидом, водородом или CO под давлением. Режим выщелачивания является конкурирующим по отношению к бактериальному выщелачиванию с явным преимуществом в технологическом отношении. Однако, для переработки бедных окисленных и смешанных руд наиболее эффективно применение разбавленной серной кислоты.

В лабораторных исследованиях по данной схеме сквозное извлечение меди из руды с содержанием меди 0,77% в товарную продукцию медный концентрат и катодную медь было достаточно высоким – 89,15 %. Но расход серной кислоты на выщелачивание был весьма велик – 198,3 кг на 1 т руды. Основным недостатком разработанной комбинированной технологии является большой удельный расход серной кислоты, равный 208 кг/т исходной руды, обусловленный повышенным содержанием карбонатов в смешанной руде месторождения Таскора. Кроме того, технология характеризуется высокими капитальными затратами и эксплуатационными расходами, преимущественно на гидрометаллургический передел.

Список литературы:

1. Абрамов, А. А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых: учебник для вузов. В 3 т.
2. А. А. Абрамов. – М. Изд-во Московского государственного горного университета, 2004. – Т. II Технология обогащения полезных ископаемых. – 510 с.
3. Абрамов, А. А. О роли сульфидизатора при флотации окисленных минералов цветных металлов /
4. Э. В. Адамов, В. А. Бочаров, В. В. Панин, Д. Д. Воронин // Сборник материалов IV Конгресса обогатителей стран СНГ. – М.: МИСиС, 2003. – Том 1. – С. 53-54.
5. А. В. Аксёнов, А. А. Васильев, А. Г. Никитенко // Вестник ИрГТУ. – 2014. – №1 (84) – С.72-75