

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ 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.

Аннотация

Развитие рудной базы медной отрасли в современных условиях связывается не только с введением в эксплуатацию новых месторождений, но и с активным вовлечением в переработку низкосортного техногенного медьсодержащего сырья. Смешанные руды, за складированные в отвалах на большинстве медных месторождений, являются наиболее сложными для переработки и характеризуются низким уровнем извлечения меди.

Ключевые слова: окисление, труднофлотуемые минералы, сульфаты силикатов, опшамование, собиратель, степень окисления, ксантогенаты, шламистые руды, ионоселективные, сульфгидрильные, оксигидрильные, собиратели, извлечение...

В Жезказганском регионе одним из типичных перспективных техногенных объектов, благоприятным для скорейшего вовлечения в эффективную переработку, является отвал заскладированных смешанных медных руд от разработки месторождения Таскора. В отвале находится около 2 млн т попутно добытых в период проведения вскрышных работ окисленных руд верхнего горизонта месторождения со средним содержанием меди 1,01% и запасами меди 20 тыс. т. Низкое извлечение меди, не превышающее 52% при флотационном обогащении руды, определило условное отнесение ее к забалансовой, при содержании меди, соответствующем принятым кондициям. Особенности вещественного состава забалансовых руд, в которых рудная минерализация представлена сульфидными и окисленными минералами меди приблизительно в равных количествах, не позволяют перерабатывать их только флотацией или кучным выщелачиванием без потери около половины меди.

Окисленные и смешанные руды основных месторождений меди практически расположены на верхних горизонтах. На начальных этапах разработки месторождений открытым способом такие руды добываются в значительных количествах в период вскрышных работ и складировются в отвалы. К таким месторождениям относятся

Жезгазганское, Удоканское, Кальмакырское, Бошекульское, Инспирейшн, Кананеа, Анаконда, Катанга, Лейкшор и др.

Окисленные и смешанные руды обогащаются значительно хуже, чем сульфидные, особенно содержащие медь в силикатной форме, и могут перерабатываться флотацией, выщелачиванием, по комбинированным схемам, сочетающим методы обогащения, выщелачивания, пиро- и гидрометаллургии. Определяющим признаком флотуемости руд считается степень их окисления, по мере увеличения которой возрастает содержание труднофлотуемых минералов меди: сульфатов (брошантит, антлерит, халькантит), силикатов (хризоколла) и фосфатов (бирюза), а также возрастает склонность руд к ошламованию. Флотация применяется для неупорных окисленных и смешанных медных руд для эффективного отделения сульфидных и окисленных минералов от породы, разделения сульфидов меди и железа, доизвлечения благородных металлов и других ценных компонентов в отдельные продукты или концентраты. Различие флотационных свойств сульфидов и оксидов меди и различный характер их сростков и вкрапленности, склонность окисленных медных минералов к переизмельчению привели к использованию на обогатительных фабриках раздельной флотации сульфидных и окисленных минералов меди. Коллективную флотацию сульфидов меди и железа проводят с применением этилового («Нчанга»), изопропилового (месторождения «Банкрофт», «Нчанга»), бутилового (месторождение «Камото») или амилового (месторождения «Сакатон», «Кристанас») ксантогенатов. Причем, чем больше степень окисления поверхности сульфидов и хуже их флотуемость, тем длиннее аполярная цепь применяемого собирателя. Иногда ксантогенаты применяются в сочетании с дитиофосфатом (месторождения «Сакатон», «Нчанга») или с производными меркаптобензотиазола (месторождение «Кристанас»). Значение pH при коллективной флотации не должно превышать 8,5, чтобы обеспечить при небольших расходах собирателя эффективную флотацию сульфидов меди и железа в концентрат. Последующее разделение ценных компонентов из полученных коллективных медно-пиритных концентратов осуществляется в известковой среде при pH больше для депрессии сульфидов железа при наибольшей селективности флотационного процесса. Главные промышленные сульфидные минералы меди – халькопирит, борнит и халькозин – имеют хорошие флотационные свойства, а для усиления флотуемости окисленных минералов меди используют предварительную сульфидизацию. Совместная флотация сульфидных и окисленных минералов меди в присутствии сульфидизатора при депрессии сульфидов железа известью проводится только при низкой степени окисления и переменном содержании окисленной меди в руде, как, например, на Алмалыкской, Балхашской обогатительных фабриках и на фабрике «Маркоппер». Вследствие неоднородности вещественного состава перерабатываемых руд необходима оптимизация расходов известки в пределах 500-1500 г/т, подаваемой в измельчение, и сернистого натрия в интервале 300-1000 г/т, подаваемого в цикл измельчения или основную флотацию. Существуют различные режимы флотации окисленных минералов меди из окисленных руд или из хвостов сульфидной флотации в зависимости от степени окисленности медных минералов, состава вмещающих пород и

других факторов. Флотация окисленных минералов меди с оксигидрильными собирателями применяется при переработке руд с силикатной или глинистой породной составляющей с незначительным содержанием карбонатов и гидроксидов железа. В качестве оксигидрильных собирателей применяют жирные кислоты, их мыла, смеси твердых и жидких жирных кислот. Флотация с применением карбоновых кислот и других оксигидрильных собирателей в целом недорогой процесс, но не обеспечивает селективность извлечения компонентов: медные концентраты часто содержат более 50% породы. Кроме того, при использовании режимов с оксигидрильными собирателями хорошо извлекается только малахит, хуже куприт и совсем плохо хризоколла и другие силикаты меди. Наиболее распространенным методом обогащения руд с карбонатной или весьма ожелезненной породой является флотация окисленных минералов меди сульфгидрильными собирателями после сульфидизации. Наиболее распространенными сульфидизаторами являются сернистый натрий, гидросульфид натрия или его смесь с сернистым натрием. Расход сульфидизатора возрастает с увеличением содержания в руде меди, шламов, растворимых солей и составляет на разных фабриках от 0,2 до 2 кг/т. Собирателем чаще всего служит бутиловый или амиловый ксантогенат, который подают во флотацию после каждой загрузки сульфидизатора. Расход собирателя составляет 0,1-0,2 кг/т и возрастает при переработке богатых и сильно шламистых руд. Регулирование процесса сульфидизации может быть осуществлено по величине электрохимических потенциалов ионоселективных и сульфидсеребряных электродов. Оптимальное значение потенциала сульфидного электрода при сульфидизации и флотации окисленных минералов меди находится в пределах 400-600 мВ при pH 9-10. Основные потери окисленной свободной меди наблюдаются в тонких классах, чаще при переработке сильношламуемых руд, поэтому на ряде фабрик («Кристалл», «Маунт Иза») используется схема с отдельной флотацией песков и шламов. Флотация окисленных минералов меди смесью сульфгидрильных и оксигидрильных собирателей после предварительной сульфидизации также применяется на ряде зарубежных фабрик, таких как «Банкрофт», «Нчанга» и др. К примеру, на фабрике «Банкрофт» в качестве собирателей используют амиловый ксантогенат и хлопковое масло, которое одновременно является пенообразователем. Сульфидизация хвостов сульфидной флотации осуществляется гидросульфидом натрия при расходе 0,68-0,9 кг/т. Получаемый окисленный концентрат содержит 16,5% меди при извлечении ее 33%. Общее извлечение меди в сульфидный с содержанием меди до 60% и окисленный концентраты составляет 83%. На фабрике «Нчанга» в качестве собирателя используется сочетание амилового ксантогената (35 г/т) и пальмового масла (40-75 г/т), добавка нефти понижает вязкость пальмового масла и, действуя как модификатор пены, повышает эффективность его действия. Сульфидизатор – гидросульфид натрия (1,1-1,3 кг/т) подается в начало цикла основной флотации. Анализ рассмотренных способов флотационного обогащения окисленных и смешанных медных руд свидетельствует, что они не обеспечивают высокое извлечение меди из хризоколлы и других силикатов. При обогащении руд, в которых минералы меди представлены в значительной мере связанной медью, перспективна флотация сульфгидрильными собирателями после

восстановления поверхности окисленных минералов до металлической меди (формальдегидом). В целом, схемы и режимы флотационного обогащения окисленных и смешанных медных руд могут быть оправданы и применяются для достаточно богатых руд, содержащих 4-5% меди. В настоящее время в перспективных месторождениях таких руд практически нет, либо очень мало. Для переработки труднообогатимых окисленных и смешанных руд, при нахождении меди в виде силикатов, алюмосиликатов, фосфатов, в водорастворимых формах, а также сорбционно связанной с гидроксидами железа и марганца, при невозможности селективного отделения минералов породы от медных минералов флотацией, применяются комбинированные схемы с предварительным кислотным выщелачиванием. Разработано большое количество вариантов комбинированных схем, когда выщелачиванию подвергается вся руда или только наиболее труднообогатимая часть – промпродукты, хвосты или шламы. Для извлечения меди из раствора выщелачивания применяются цементация, экстракция, сорбция, электролиз. Из комбинированных методов переработки сульфидно-окисленных медных руд наибольшее распространение получил процесс, разработанный В. Я. Мостовичем и В. А. Ванюковым (метод Мостовича), который включает выщелачивание окисленной меди серной кислотой, осаждение (цементацию) меди, перешедшей в раствор, металлическим железом и флотацию цементной меди. По комбинированной схеме «выщелачивание - цементация - флотация» измельченная руда или продукты обогащения подвергается выщелачиванию слабыми растворами серной кислоты в чанах с мешалками. Пульпа с растворенной медью сначала поступает в чаны-цементаторы, куда добавляют губчатое железо или измельченную чугунную стружку, а затем – во флотационные машины. Цементная медь в виде тонких частичек флотируется в слабокислой среде с получением богатого концентрата и отвальных хвостов. Процесс характеризуется высокой скоростью выщелачивания, отсутствием необходимости отделения раствора от твердых частиц и его очистки перед цементацией, возможностью наиболее полного извлечения во флотационный концентрат вместе с цементной медью и сульфидов меди, возможностью извлечения в медный концентрат благородных и некоторых иных металлов (на 60-70%), которые при выщелачивании серной кислотой практически не растворяются и остаются в отвальном продукте. Расход кислоты в среднем составляет 3-5 кг/кг выщелачиваемой меди, что 2,2-3,5 раза больше теоретически необходимого. При этом 35-40% кислоты расходуется на растворение медных минералов, 55-40% - на растворение минералов породы, 15-20% находится в пульпе в виде свободной кислоты. Расход серной кислоты может увеличиваться до 7,5-10 кг/кг меди при переработке «упорных» руд, где медь сорбционно связана с гидроксидами железа и марганца, алюмосиликатами, гидрослюдами. Расход железа на цементацию также колеблется в широких пределах – от нескольких до 30 кг/т при содержании меди в растворе после цементации 0,01-0,02 г/л. Полностью по схеме комбинированного процесса «выщелачивание-цементация-флотация» перерабатывают окисленные и смешанные руды, непосредственная флотация которых не обеспечивает удовлетворительного извлечения меди. Также комбинированную схему можно применять для переработки только шламовой части руды, хвостов или промпродуктов

флотации, если в них концентрируется основная масса трудноизвлекаемых минеральных форм меди, что обеспечивает сокращение расхода кислоты на выщелачивание и железа на цементацию. Несмотря на отмеченные выше преимущества комбинированного процесса, он не получил широкого промышленного распространения из-за высоких расходов кислоты при выщелачивании меди и железа при ее цементации, необходимости специальной операции выщелачивания перед обогащением, необходимости применения во всех циклах и операциях кислотостойкого оборудования, невозможности использования для переработки карбонатных руд. Его применение наиболее эффективно при переработке труднообогатимых окисленных и смешанных руд, извлечение меди из которых флотацией не превышает 50-70% при содержании меди в исходной руде 0,7-1%. При использовании комбинированного процесса извлечение меди увеличивается до 80-90%. Разновидностями комбинированного процесса являются схемы: выщелачивание - осаждение – флотация; флотация – выщелачивание – сорбция – электролиз; флотация – выщелачивание – экстракция - электролиз. Разработан комбинированный гидрометаллургическо-флотационный способ переработки смешанных медных руд, включающий дробление и измельчение руды, выщелачивание измельченной руды раствором серной кислоты с концентрацией 10-40 г/дм³ при перемешивании, при содержании твердой фазы 10-70%, продолжительности процесса 10-60 мин, обезвоживание и промывку кека выщелачивания, объединение жидкой фазы выщелачивания руды с промывными водами кека выщелачивания, освобождение объединенного медьсодержащего раствора от твердых взвесей, извлечение меди из медьсодержащего раствора с получением катодной меди и флотацию медных минералов из кека выщелачивания при значении рН 2,0-6,0 с получением флотационного концентрата. Извлечение меди из медьсодержащего раствора проводят методом жидкостной экстракции и электролизом. Суть данного способа переработки сульфидно-окисленных медных руд состоит в том, что в растворах серной кислоты с концентрацией 10-40 г/дм³ полностью растворяются труднофлотируемые окисленные минералы меди и до 60% вторичных сульфидов меди, а последующее извлечение минералов меди, оставшихся в кеке выщелачивания, можно производить в режиме флотации сульфидных минералов со значительным снижением нагрузки на флотационное обогащение и расхода собирателей. При применении описанного способа к смешанной медной руде Удоканского месторождения с содержанием меди 2,1%, из которых 46,2% находятся в окисленных минералах, было получено сквозное извлечение меди из руды 91,4%. При этом руда, измельченная до крупности 90% класса минус 0,1 мм, выщелачивалась в течение 30 минут в чане с перемешиванием при поддержании концентрации серной кислоты на уровне 10 г/дм³. Флотационное обогащение кека сернокислотного выщелачивания проводилось при рН-5,0 с использованием в качестве собирателей бутилового ксантогената калия и диэтилдитиокарбамата натрия (ДЭДТК). Комбинированные схемы с сернокислотным выщелачиванием обеспечивают вполне удовлетворительное извлечение окисленных и сульфидных минералов меди, а также извлечение в медный концентрат дополнительно

и благородных металлов, поэтому эффективны при переработке сульфидноокисленных медных руд.

Это предопределило широкое развитие в качестве самостоятельного направления геотехнологического способа переработки таких объектов с кислотным выщелачиванием меди. Чаще всего кучному выщелачиванию водными растворами серной кислоты подвергают бедные по содержанию меди (1-2%) окисленные руды из верхней зоны месторождений с нерентабельным для извлечения содержанием благородных металлов. Основным растворителем при выщелачивании окисленных медных минералов является серная кислота, в которой хорошо растворяются тенорит CuO , брошантит $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, азурит $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, атакамит $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ и в присутствии кислорода куприт – Cu_2O . Значительно труднее выщелачивается медь, связанная с силикатами, алюмосиликатами, алюмофосфатами, гидроксидами железа, а также медь, представленная бирюзой, медистым галлуазитом. Добавки фторидов (NH_4HF , NaF , NH_4F) к раствору серной кислоты в таких случаях позволяют значительно увеличить извлечение меди в раствор. Основным окислителем и растворителем сульфидов и металлической меди является сернокислый раствор сульфата оксида железа (III), который образуется при окислении пирита и халькопирита. В порядке убывания скорости выщелачивания наиболее распространенные сульфиды меди располагаются в ряд: халькозин борнит ковеллин халькопирит. Контролирующей стадией при выщелачивании сульфидов является стадия их окисления. Присутствие микроорганизмов, таких, как например, тиобацилус феррооксиданс, приводят к резкому увеличению скорости окисления и растворения сульфидов. Скорость растворения минералов меди при выщелачивании определяется скоростью диффузии продуктов реакции и площадью поверхности соприкосновения твердой и жидкой фаз. Поэтому она возрастает при увеличении концентрации растворителя в жидкой фазе; температуры: перемешивания пульпы; при уменьшении крупности частиц; повышении степени их раскрытия; отсутствии в жидкой фазе соединений, пассивирующих поверхность растворяемых минералов. Уменьшение поверхности частиц за счет коагуляции и флокуляции, увеличение вязкости пульпы в присутствии глинистых шламов, приводящее к снижению скорости диффузии ионов и молекул, наоборот, приводит к замедлению скорости выщелачивания меди.

Поскольку в большинстве отвалов тонкая фракция руды обогащена медью и иногда сопутствующими металлами (молибденом, золотом, серебром), то для переработки таких отвалов целесообразно разделить материал на грубую и тонкую фракции: грубая подвергается кучному выщелачиванию, тонкая флотации, позволяющей извлечь сопутствующие металлы. Процесс выщелачивания после отделения мелочи протекает более эффективно, вследствие улучшения проницаемости руды для циркуляции растворов и воздуха, активации бактерий, ускорения процессов образования кислоты, комплексных солей железа и повышения скорости окисления оставшихся сульфидов меди.

Кучное и отвальное выщелачивание забалансовых руд, низкосортных окисленных руд, труднообогатимых смешанных руд и вторичных сульфидных руд (с долей халькопирита

не более 20 %) с последующей переработкой растворов экстракцией и электролизом является на сегодняшний день хорошо отработанным, твердо установившимся, наиболее низкзатратным способом получения меди, что демонстрируется непрерывным увеличением его доли в мировом производстве меди.

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