

Клюшников Антон Михайлович
старший научный сотрудник,
лаборатория гидрометаллургических процессов
ОАО «Уралмеханобр»,
кандидат технических наук



klyushnikov_am@umbr.ru
ул. Хохрякова, 87, Екатеринбург, РФ, 620144,
+7 (343) 344-27-42

УДК 669.743

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННОЙ МЕДНОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЫЗЫЛТУ

При исследовании вещественного состава руды установлено, что исходная руда содержит 0,33 % меди. Около 50 % меди в руде представлено минералами малахитом, азурином, ковеллином и халькозином, которые легко вскрываются слабыми растворами серной кислоты. Изучено влияние на процесс агитационного выщелачивания руды следующих факторов: температуры среды, концентрации серной кислоты, соотношения Ж:Т, тонины помола руды. Для агитационного выщелачивания рекомендованы следующие условия: Ж:Т=2; расход H_2SO_4 90 кг/т; помол руды 80 % -0,071 мм; температура 20-55 °С. В данных условиях достигается извлечение меди в раствор 58-64 %. Изучался процесс сорбционного концентрирования меди из пульпы. Разработана технологическая схема агитационного выщелачивания с сорбционным концентрированием из пульпы на аминокарбоксильном катионите TP 207 Lewatit. Найдены оптимальные режимы и расходы реагентов, определены основные технологические показатели. Схема включает: сорбцию меди с достижением емкости ионита по меди 36-38 г/л, донасыщение ионита частью товарного десорбата (0,5 объема/объем смолы) до 48 г/л; десорбцию со смолы раствором серной кислоты 150 г/л при объемном соотношении к смоле 1,5:1. Получаемый товарный десорбат имеет следующий состава, г/л: 30-34 Си; 5 H_2SO_4 ; 0,5-1,0 Fe(III). Товарный десорбат может быть направлен на извлечение меди электроэкстракцией.

Ключевые слова: медь; выщелачивание; серная кислота; ионит TP 207 Lewatit; сорбция.

JEL коды: L64, Q57

Введение

Медное месторождение «Кызылту» расположено на севере республики Казахстан. На месторождении развиты два типа руд: окисленные и сульфидные. Были проведены работы по обогащению сульфидных руд [1-5], в которых обоснована целесообразность их флотационной переработки с выделением медного концентрата марок КМ-5 и КМ-6. На основании данных работ в 2012 г. в ЦНИИЛ ТОО «СГХК» был разработан технологический регламент на промышленную переработку сульфидных руд. В то же время технология переработки окисленных руд до настоящего времени не разработана. Вовлечение окисленных руд (запасы составляют около 8,2 млн. т) в отработку целесообразно с использованием сернокислотного выщелачивания [6-10]. В данной работе была поставлена задача исследования и разработки гидрометаллургической технологии переработки окисленной руды, включающей агитационное сернокислотное выщелачивание с последующим сорбционным концентрированием меди из пульпы. При выполнении работы на основании критериев, сформулированных для выщелачивания окисленных медных руд [11], было задано минимальное граничное извлечение меди в раствор – 50 %.

1. Характеристика пробы

Для оценки пригодности руды к выщелачиванию предварительно проведены исследования вещественного состава пробы. При этом использовались данные оптико-геометрических исследований и рентгеноструктурного анализа, а также данные количественного химического и фазового анализов. Рентгеноструктурный анализ пробы проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000. Оптико-геометрические исследования, проводились на электронном сканирующем микроскопе EVO-MA 15 Zeiss.

В результате исследований был определен вещественный состав руды. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Минеральный состав и массовые доли минералов, слагающих пробу

Минералы	Массовая доля минерала, %	Минералы	Массовая доля минерала, %
Полевые шпаты	24	Амфиболы	6
Мусковит (серицит)	21	Каолинит	5
Кварц	20	Окислы и гидроокислы железа (гетит, гидрогетит, гематит)	4
Клинохлор	9	Карбонаты (кальцит, доломит, анкерит)	3
Пироксены	4	Апатит	1

Наиболее распространенными минералами в пробе являются мусковит, кварц и калиевые полевые шпаты, содержание которых в пробе достигает 65 %. Менее распространены такие минералы как: клинохлор, пироксены, амфиболы, каолинит, апатит, лейкофосфит, кальцит, доломит, анкерит, гетит, гидрогетит и гематит. Отмечено повышенное содержание карбонатов (3 %), что предопределяет повышенный расход кислоты при выщелачивании.

Медьсодержащими минералами в пробе являются: халькопирит, ковеллин, халькозин, хризоколла, малахит и азурит. Суммарное содержание медьсодержащих минералов – не более 1 %. На рисунках 1-2 приведен внешний вид характерных минералов меди.

Отмечено, что из медных минералов наибольшие площади простираются имеют выделения малахита и азурита.



Рисунок 1 – Внешний вид штуфов руды в боковом свете:

а – корки малахита (I) на куске пробы; б – прожилки малахита (I) и азурита (II) среди зерен нерудных минералов (III)

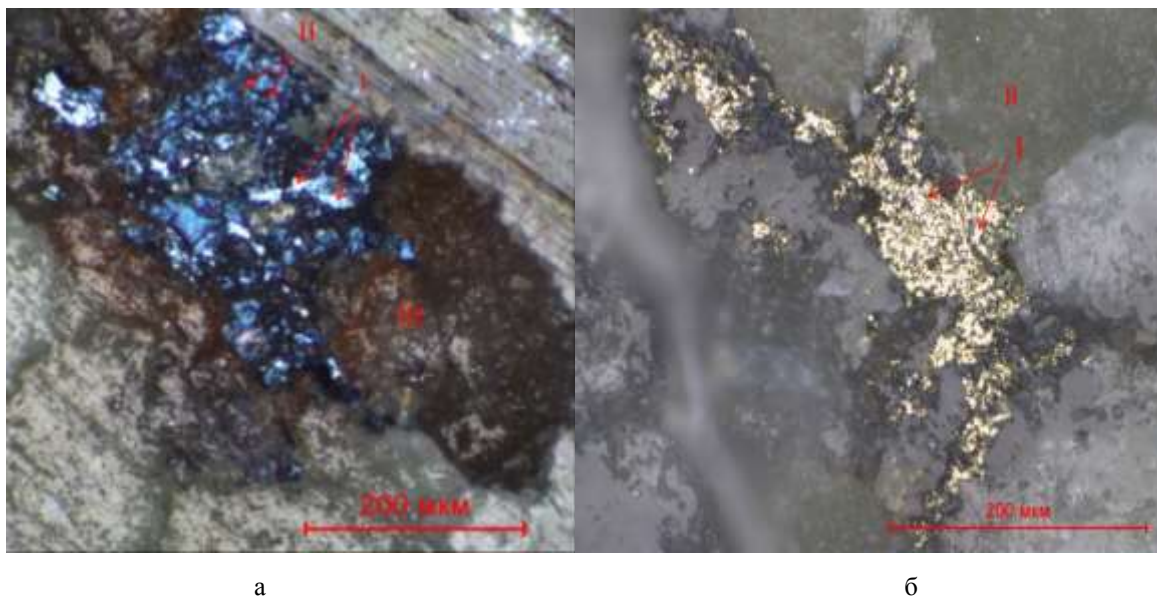


Рисунок 2 – Внешний вид препарированных аншлифов в боковом свете:
а – зерна халькозина (I) и ковеллина (II) среди зерен нерудных минералов (III);
б – жильное выделение халькопирита (I) среди зерен нерудных минералов (II)

Ковеллин и *халькозин* встречаются только совместно, образуя изометричные агрегаты с множеством жилообразных ответвлений. Распределение ковеллин-халькозиновых агрегатов по фрагментам пробы неравномерное вкрапленное. Выделения ковеллина и халькозина преимущественно заполняют межзерновое пространство зерен кварца и полевого шпата. Максимальный размер ковеллин-халькозиновых агрегатов 0,5 x 0,5 x 0,5 мм.

Хризоколла встречается в пробе в виде голубых налетов, жил и прожилок в кусках пробы кварц-полевошпатового состава. Распределение хризоколлы по кускам пробы неравномерное жильно-вкрапленное. Выделения хризоколлы наблюдаются в качестве заполнителя трещин и пустот в кусках пробы. Максимальный размер прожилки хризоколлы 0,2 x 0,05 x 0,05 мм.

Халькопирит встречается в пробе в виде жил и прожилок. Распределение халькопирита по кускам пробы неравномерное. Выделения халькопирита наиболее часто встречаются в кусках пробы преимущественно серицит-кварцевого состава, содержащих пирит. Выделения халькопирита в пробе, выступают в качестве заполнителя межзернового пространства зерен силикатов. Максимальный размер выделений халькопирита составляет 0,5 x 0,5 x 0,2 мм. Границы выделений халькопирита с зернами силикатов четкие, но неровные с тонкими прорастаниями в зерна силикатов.

Согласно [12] был проведен фазовый анализ руд на соединения меди.

Таблица 2 – Распределение меди по минеральным формам

Формы проявления меди		Содержание, %	
		Абсолютное	Относительное
Сульфаты (халькантит)		0,0013	0,30
Окисленные минералы	Малахит, азурит	0,043	13,16
	Связанные (хризоколла)	0,139	42,11
Сульфиды	Первичные (халькопирит)	0,035	10,53
	Вторичные (ковеллин, халькозин)	0,113	34,21
Итого		0,33	100,00

Из результатов, представленных в таблице 1, и результатов минералогических исследований следует, что в условиях сернокислотного выщелачивания будет интенсивно извлекаться медь из азурита и малахита. Это обусловлено тем, что данные минералы легко взаимодействуют с серной кислотой. Кроме того, они хорошо раскрыты и имеют протяженные проявления. Растворение их будет интенсивно протекать даже в условиях кучного выщелачивания. Для выщелачивания прочих минералов, необходим тонкий помол и более жесткие условия по причине наличия тонкой вкрапленности. По данным лаборатории ОАО «Уралмеханобр» проба характеризуется следующим химическим составом, %: 0,33 Cu; 61,2 SiO₂; 21,3 Al₂O₃; 6,4 Fe₂O₃; 6,1 K₂O; 1,8 CaO; 1,3 MgO; 0,48 TiO₂; 0,30 Na₂O; 0,10 S.

2. Экспериментальная часть

Эксперименты по выщелачиванию проводили в лабораторном реакторе объемом 1 л, помещенном в термостатированную ячейку, позволяющую поддерживать требуемую температуру среды. Для перемешивания использовали механическую импеллерную мешалку. По окончании опыта пульпу фильтровали на вакуумной фильтровальной установке с использованием фильтроткани «Бельтинг». Кек на фильтре промывали водой при массовом соотношении к маточной влаге кека 5:1. Фильтрат и промывные воды объединяли. Производили анализ полученного раствора на содержание меди, остаточной серной кислоты, железа (II, III). На основании полученных результатов рассчитывали извлечение меди в раствор и удельную кислотоёмкость руды (удельный расход кислоты, определяемый по убыли её в растворе).

3. Результаты и их обсуждение

На рисунке 3 представлена зависимость извлечения меди при выщелачивании от начальной концентрации серной кислоты и температуры среды. Эксперименты проводили в следующих условиях: соотношение Ж:Т=3, продолжительность выщелачивания $\tau=8$ ч, тони-

на помола руды – 95 % класса -0,071 мм. Начальную концентрация серной кислоты варьировали в интервале 10-100 г/л, температуру среды – в интервале 20-95°С.

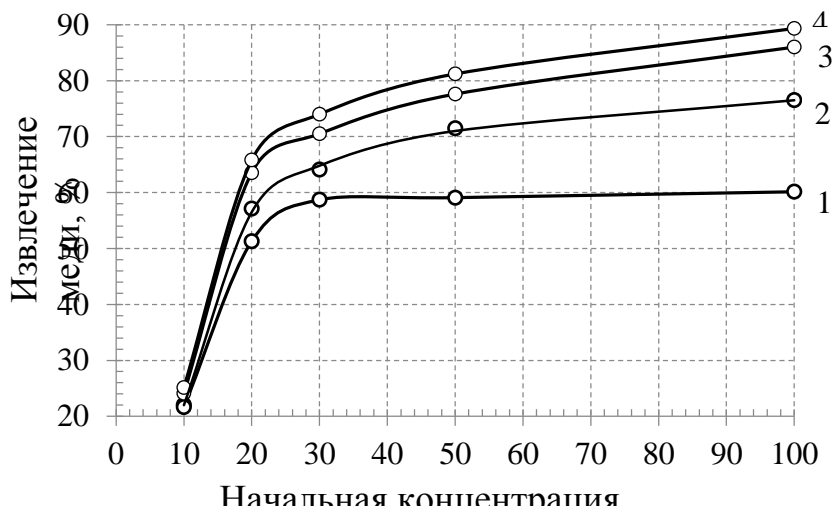


Рисунок 3 – Зависимость извлечения меди при выщелачивании от начальной концентрации кислоты для различных температур среды, °С: 20(1); 55(2); 75(3); 95(4)

Таблица 3 – Влияния температуры среды и начальной концентрации серной кислоты на достигнутую кислотоёмкость руды при выщелачивании (условия опытов: Ж:Т=3; τ=8ч; руда 95 % -0,071 мм)

Начальная концентрация кислоты, г/л	Кислотоёмкость (кг/т) при различной температуре процесса, °С			
	20	55	75	95
10	27,3	30,0	30	30
20	47,6	57,9	55,3	51,4
30	62,2	65,3	68,3	71,6
50	66,4	73,3	75,9	80,0
100	76,9	80,6	86,5	88

Из анализа кривых рисунка 3 следует, что повышение температуры и рабочей концентрации кислоты значительно интенсифицирует переход в раствор меди. Исходя из технико-экономических соображений было принято решение дальнейшие исследования проводить при температуре среды 20 °С. При данной температуре оптимальное значение начальной концентрации кислоты составляет 30 г/л, что соответствует расходу 90 кг/т. В результате обеспечивается извлечение до 58,7 % меди. При дальнейшем росте подачи кислоты прироста извлечения практически не происходит.

Важным фактором для проведения выщелачивания является соотношение Ж:Т. Влияние соотношения Ж:Т на извлечение меди изучалось при стандартной температуре и расходе

серной кислоты 90 кг/т. Эксперименты проводились при одинаковой скорости перемешивания. Определено, что в общем случае зависимость извлечения от Ж:Т достаточно слабая, и проявляется только в очень плотных, трудно перемешиваемых пульпах (Ж:Т=0,75-1). Полученные результаты позволяют сделать заключение, что оптимальным соотношением Ж:Т при выщелачивании является 2-3:1. В данных условиях обеспечивается извлечение меди 58,7 %. Близкое к этому извлечение (58,2 %) обеспечивается уже при Ж:Т=1,5, однако данный режим нельзя рекомендовать, поскольку при нем зафиксировано большое пенообразование, вызываемое растворением карбонатов. Проведение выщелачивания при Ж:Т=2 позволяет резко снизить вспенивание.

В дальнейших исследованиях были оптимизированы тонина помола и продолжительность выщелачивания. Путем изучения кинетики измельчения руды в стержневой мельнице было доказано, что оптимальной тониной помола является содержание класса -0,071 мм 80%. Повышение содержания класса -0,071 мм до 95% связано с увеличением продолжительности измельчения (а соответственно, и энергозатрат на измельчение) в 2 раза. В результате прирост извлечения меди на стадии выщелачивания достигает всего лишь 0,5 % (с 58,2 до 58,7 %). Влияние времени выщелачивания представлено на рисунке 4. Параллельно проводился контроль фазового состава кека выщелачивания. Контроль осуществлялся фазовым анализом согласно методике [12].

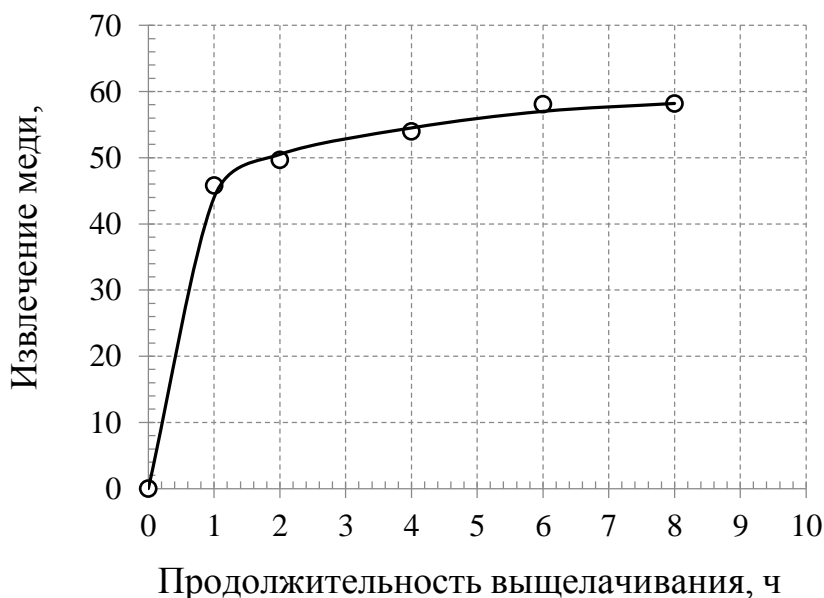


Рисунок 4 – Зависимость извлечения меди от продолжительности процесса выщелачивания (условия опытов: Ж:Т=2; t=20°C; руда 80% -0,071 мм; расход H₂SO₄ 90 кг/т)

По ходу кинетической кривой можно предположить, что в течение первого часа процесса происходит растворение фаз азурита и малахита. Участок кривой с 1 до 6 ч практически линейный, что можно объяснить вовлечением на этом этапе в процесс выщелачивания первичных и вторичных сульфидов. При этом по истечении 6 ч их выщелачивание практически заканчивается, что определяется по отсутствию их в кеках выщелачивания. Далее, начинается выщелачивание хризоколлы. Дальнейшее продолжение процесса (до 8 ч) приводит к повышению извлечения всего лишь с 58,09 до 58,2 %. На основании этого для условий агитационного выщелачивания можно рекомендовать следующие режимные параметры: температура – не менее 20 °С; соотношение Ж:Т при выщелачивании – 2; подача кислоты на выщелачивание – 90 кг/т руды; продолжительность выщелачивания – 6 ч; тонина помола руды – 80 % класса -0,071 мм. В результате будет обеспечиваться извлечение меди в раствор не менее 58 %. Медь в кеках выщелачивания по данным фазового анализа на 91 % представлена хризоколлой, на 9 % – первичными сульфидами.

Концентрирование меди ведется методом сорбции из пульпы, нейтрализованной до pH 3,0-4,0 (согласно данным [13,14]). Для сорбции выбран амфолит TP 207, обладающий наибольшей емкостью по цветным металлам [14].

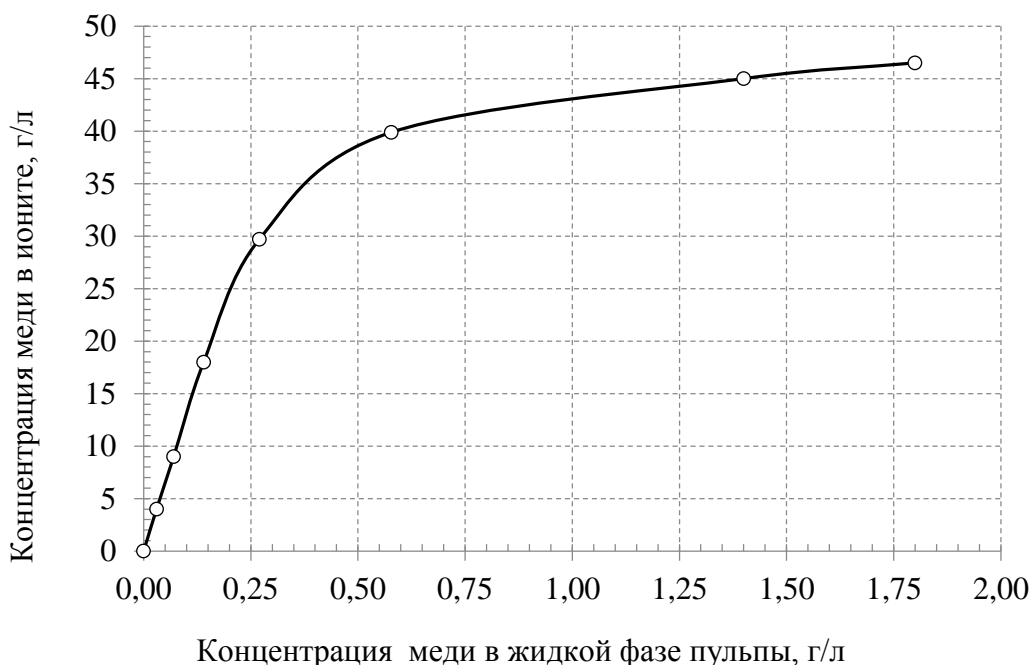


Рисунок 5 – Изотерма сорбции меди из пульпы

Изотерму сорбции снимали из пульпы, полученной выщелачиванием при Ж:Т=2, и нейтрализованной тонкоизмельченным известняком до pH 3, Вид изотермы (рисунок 5) подтверждает высокую селективность сорбента к меди в данных условиях. Изотерму снимали

путем контактирования смолы в кальциевой форме и пульпы в течение 4 часов (предварительно было определено по кинетической кривой, что сорбция практически заканчивается за 4 часа контакта). При необходимости создания в растворе повышенной концентрации меди производили ввод ее в пульпу в виде реактивной соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Сбросное содержание меди в жидкой фазе пульпы после сорбции задано на основании практики на уровне 0,03 г/л [14]. По полученной изотерме определено число ступеней сорбции: $N=6$. Технологическая схема представлена на рисунке 6. Схема включает в себя дробление; измельчение руды; агитационное выщелачивание при подаче кислоты 90 кг/т и $J:T=2$; нейтрализацию полученной пульпы известняком до $\text{pH } 3,0-4,0$. Извлечение меди на выщелачивании принято 58,1 %. Сорбция ведется в противоточном режиме в каскаде из 6 пачуков из пульпы при $\text{pH } 3,0-4,0$. Соотношении водной и органической фаз (В:О) на сорбции составляет 37:1. Далее обезмеженная пульпа (содержание меди в жидкой фазе 0,03 г/л) отделяется от смолы на грохоте и фильтруется на пресс-фильтре с получением кека влажностью 25 %. Производительность фильтрации (без промывки) по сухому составляет около 0,086 т/(м²·ч), (определено путем исследования на лабораторной фильтровальной установке Labox 25). Кек складывается в отвал. Смола в схеме используется в Ca^{2+} -форме. Перевод смолы в кальциевую форму осуществляется известковым молоком в пачуке или агитаторе.

Десорбция со смолы ведется раствором серной кислоты 150 г/л при конечном объемном соотношении раствор : смола 1,5:1. Из полученного десорбата часть направляется на донасыщение смолы (0,5 объем/объем смолы), а остальная часть поступает на электроэкстракцию меди. Десорбция, донасыщение, отмывка смолы от кислоты производятся в зажатом слое смолы. В схеме отмечено, что десорбирующий раствор готовится на обезмеженном отработанном электролите и маточнике донасыщения. Общее извлечение меди в товарный десорбат для электроэкстракции составляет 56,2 %.

Выводы

При исследовании вещественного состава окисленной руды месторождения Кызылту установлено, что она содержит 0,33 % меди. Проведены исследования по агитационному выщелачиванию руды. Установлен оптимальный режим выщелачивания: тонина помола 80% -0,071, температура среды 20 °С, расход серной кислоты 90 кг/т, продолжительность –6 ч. При этом в раствор извлекается около 58 % меди, представленной малахитом, азурином, первичными и вторичными сульфиды.

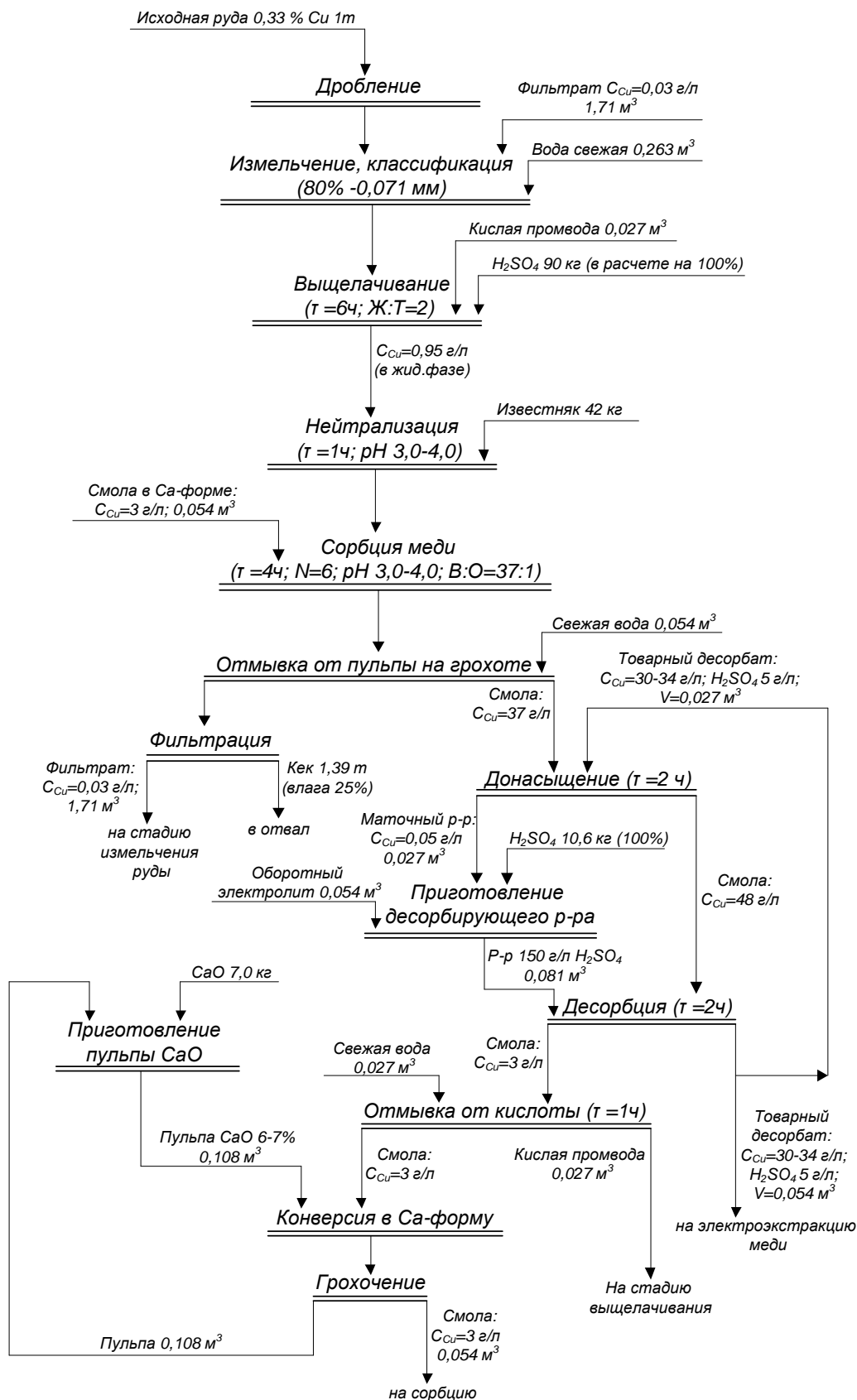


Рисунок 6 – Технологическая схема переработки окисленной руды (в расчете на 1 т)

Недоизвлеченная часть меди представлена преимущественно хризокolloй. Частичное довыщелачивание хризокolloй (соответствует общему извлечению меди до 89 %) возможно только с повышением температуры.

Разработана схема переработки руды, включающая дробление, измельчение, агитационное выщелачивание при температуре 20 °С, сорбцию меди из пульпы на аминокарбоксильном катионите, десорбцию, фильтрацию хвостовой пульпы. Полученный товарный десорбат с содержанием меди 30-34 г/л целесообразно направлять на электроэкстракцию с выделением катодной меди.

Литература

1. ТОО «Кызылту». Оценка 100 % долей в уставном капитале по состоянию на 1 октября 2012 г. Отчет об оценке № 3527 (332/НАК-12). ТОО «Америкэн Аппрейзэл». Алматы: 2012. – 90 с.
2. Исследования обогатимости сульфидной медно молибденовой руды месторождения Кызылту / Шапорова-Карпович В.И. // ТОО «Центргеоаналит» Отчет. Караганда: 2006.
3. Исследование мелкомасштабного испытания для обогащения медно-молибденовой руды месторождения Кызылту на лабораторных условиях. Отчет / Торгово-промышленная компания «Синьянь». КНР. Урумчи: 2007.
4. Исследования по флотационному обогащению сульфидных руд месторождения Кызылту / Дуленин А.П., Плотников В.В. и др. // Промежуточный отчет. ТОО СГХК. Степногорск: 2006.
5. Исследования по флотационному обогащению медно-молибденовой руды месторождения Кызылту / Плотников В.В., Булатова Л.В., Турко С.И. // Отчет. ТОО СГХК. Степногорск: 2010.
6. Елфимова Л. Г., Король Ю. А., Набойченко С. С. Возможности гидрометаллургической переработки окисленных кобальт-никелевых руд Белининского месторождения // Цветные металлы. 2016. №3. С.23-29.
7. Sandeep P., Geetanjali M., Chinmaya K. S., Kali S. Reactor and column leaching studies for extraction of copper from two low grade resources: A comparative study // Hydrometallurgy. Vol.165, Part 1, October 2016, P. 111–117.
8. Meilin L., Jiankang W., Guikuan T., Guoliang L., Biao W. Experimental studies and pilot plant tests for acid leaching of low-grade copper oxide ores at the Tuwu Copper Mine // Hydrometallurgy, Vol. 165, Part 2, October 2016, P. 227-232.

9. Sinclair L., Thompson J. In situ leaching of copper: Challenges and future prospects // Hydrometallurgy, Vol. 157, October 2015, P.306-324.
10. J. Y. Trujillo, L. A. Cisternas, E. D. Gálvez, M. E. Mellado. Optimal design and planning of heap leaching process. Application to copper oxide leaching // Chemical Engineering Research and Design, Volume 92, Issue 2, February 2014, P. 308-317.
11. Марков С.Н., Самсонов Б.Г., Ястребков А.Ю. Опыт геотехнологического опробования медных руд на примере медистых песчаников Предуралья: в кн.: Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов. В 2т. Т.2 /под ред. М.И. Фазлуллина – М.: Руда и металлы, 2005 – 328 с.
12. Филиппова Н.А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1975. - 280 с.
13. Заставный В. Н., Гиганов Г. П., Слобцов Л., Е. Уткин А., А. Исследование свойств амфолитов применительно к извлечению меди из сернокислых пульп// Цветные металлы. 1980. №11. С.20-23.
14. Ключников А. М. Применение сорбционной технологии для переработки пульп от выщелачивания никелевых руд Уральского региона / А.М. Ключников, В.В. Мусаев, С.Л.Орлов, А. Б. Уманский // Цветные металлы. №1, 2013 – с. 39-43.

Anton V. Klyushnikov

**Senior researcher, laboratory of hydrometallurgy,
JSC Uralmekhanobr, Ph. D. of Techniques,
Yekaterinburg, Russia**

INVESTIGATION OF THE MATERIAL COMPOSITION AND DEVELOPMENT OF THE TECHNOLOGY FOR HYDRO- METALLURGICAL PROCESSING OF OXIDIZED COPPER ORE FROM THE KYZYLTU DEPOSIT

Abstract. During an investigation of material composition of the ore, it was established that the initial ore contains 0.33 % copper. About 50 % of copper in the ore is represented by minerals malachite, azurite, covellite and chalcocite, which are readily dissolved by weak solutions of sulfuric acid. The influence of the following factors on the process of agitation leaching of ore has been studied: the temperature of the medium, the concentration of sulfuric acid, the ratio of liquid:solid

(L:S), the size of the ore grinding. For agitation leaching the following conditions are recommended: L:S = 2; H₂SO₄ feeding 90 kg / t; size of ore 80 % -0.071 mm; temperature 20-55 oC. Under these conditions, extraction of copper in a solution 58-64 % is achieved. The process of sorption concentration of copper from leached pulps was studied. A flowsheet of agitation leaching with sorption concentration from pulp on aminocarboxylic cationite TP 207 Lewatit was developed. The optimal regimes and costs of reagents were found, the main technological indicators were determined. The flowsheet includes: sorption of copper with the achievement of a copper ion-exchange capacity of 36-38 g / l, doping the resin with a part of desorbate (0.5 vol. / vol. of resin) to 48 g / l; desorption from the resin with a solution of sulfuric acid 150 g / l at a volume ratio to the resin of 1.5: 1. The resulting desorbate has the following composition, g / l: 30-34 Cu; 5 H₂SO₄; 0.5-1.0 Fe (III). This desorbate can be used to extract copper by electroextraction.

Key words: Key words: copper, leaching, sulfuric acid, ionite TP 207 Lewatit, sorption.

Contact

Anton V. Klyushnikov,
Hohryakovaa St, 87, Ekaterinburg, Russia, 620144,
+7 (343) 344-27-42
klyushnikov_am@umbr.ru