© И.В. Шадрунова, Е.А. Емельяненко, М.М. Емельяненко, 2006

УДК 69.035.4

И.В. Шадрунова, Е.А. Емельяненко, М.М. Емельяненко

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ СТОКОВ ГОРНОРУДНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОКОМКОВАННЫМИ ПИРИТНЫМИ КОНЦЕНТРАТАМИ

Семинар № 14

Совокупное влияние техногенеза горнорудного профиля и природных процессов вызывает образование кислых подземных и поверхностных вод, которые отрицательно воздействуют на окружающую среду и весьма осложняют условия ведения горных работ. Общая минерализация кислых техногенных стоков медно-колчеданных месторождений по данным отделов охраны природы предприятий достигает 36 г/дм^3, pH среды от нейтральной до очень кислой (1,75-7,1), концентрация меди до 1г/дм^3 [1]. Значительные объемы шахтных, карьерных, подотвальных техногенных вод (до 40 тыс. м^3/сут), на эксплуатируемых медно-колчеданных месторождениях Южного Урала (Сибайское, Бакр-Тау, Таш-Тау, Учалинское, Маканское месторождения), в которых безвозвратно теряется до 6,5 т меди в сутки, позволяют рассматривать их как техногенные гидроресурсы, переработка которых актуальна, как для экономики, так и для экологии.

Выбор технологии переработки гидроминеральных медьсодержащих ресурсов должен решаться комплексно, с учетом влияние природных и техногенных факторов, формирующих качественный и количественный составы вод. Существующие традиционные методы переработки медьсодержащих техногенных вод, такие как химическое осаждение, цементация, галванокоагуляция, экстракция и другие предназначены главным образом для локализованных, достаточно богатых по меди растворов и сопровождаются образованием вторичных промышленных отходов, требующих последующего обезвреживания и утилизации.

Так на Башкирском медно-серном комбинате, Учалинском и Бурибаевском ГОКах шахтные, карьерные и подотвальные воды подвергаются очистке и нейтрализации известью. При этом медь, которая содержится в этих водах, осаждается в виде шламов и безвозвратно теряется при захоронении [2]. Эффективные технологии извлечения меди из большеобъемных потоков, не постоянных по минерализации, имеющих низкую концентрацию меди отсутствуют. В основном для безотходного извлечения меди из вод с низкой концентрацией используют методы, основанные на применении природных сорбционных материалов - цеолитов, глинистых минералов и пиритсодержащей руды, наиболее перспективными из которых являются методы с использованием пиритов. Однако возможность применения пиритных концентратов для извлечения меди из техногенных вод без образования токсичных отходов с одновременным получением товарной продукции не изучена. Объем накопленных на Южном Урале пиритных концентратов, продуктов флотационного

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Урал 04-05-96060

обогащения медно-колчеданных руд составляет более 50 млн т. В связи с отсутствием спроса, пиритные концентраты в настоящее время складируются в отвалы и в результате ветровой и водной эрозии оказывают негативное влияние на окружающую среду. Разработка технологии совместной переработки медьсодержащих гидроресурсов и отходов обогащения - пиритных концентратов, позволит решить своевременную и актуальную задачу повышения полноты использования природных ресурсов при одновременном снижении экологической нагрузки на окружающую среду.

Изучение генетических особенностей образования и строения колчеданных руд и, получаемых в процессе обогащения, пиритсодержащих отходов, позволило установить возможность и обосновать параметры применения сорбции меди из медьсодержащих сернокислых растворов тонкоизмельченным пиритом.

Процесс сорбции является диффузионным. Тонкое измельчение медно-колчеданных руд в процессе обогащения увеличивает реакционную поверхность продуктов обогащения и в частности пиритных концентратов. Кроме того, изменения, происходящие на поверхности пиритного зерна в результате дробления, измельчения, действия химических реагентов в процессе обогащения, способствуют возникновению структурных дислокаций в кристаллической решетке пирита, что усиливает сорбционные свойства пиритного концентрата. Использование тонкоизмельченного пиритного концентрата в качестве сорбента ускоряет осаждение меди из техногенных растворов в сотни раз, по сравнению с осаждением на рудном массиве (рис. 1) и делает возможным его использование в промышленных аппаратах.

Для изучения механизма сорбции ионов меди на поверхности и внутри зерна пирита были проведены рентгенофазовый и элементный электронный анализы частиц пирита до и после полного насыщения в модельном растворе с концентрацией меди 1 г/дм^3. Массовая доля меди в пиритном продукте составила 5,4 % при исходной 0,2 %. Рентгенофазовым анализом установлено присутствие в пиритном концентрате низкотемпературной модификации β - халькозина. Причем, элементный электронный анализ показал, что медь находится не в структуре пирита, а образует новую фазу.

Для определения технологических условий, при которых протекает процесс метасоматоза на поверхности пирита, исследовалось влияние продолжительности контакта медьсодержащего раствора с пиритным концентратом, pH среды, исходной концентрации меди в растворе и температуры.

В течение первых 2 часов контакта (рис. 2) происходит активное насыщение поверхности пирита ионами Cu^{2+}, кинетическое уравнение сорбции для начального периода имеет вид:

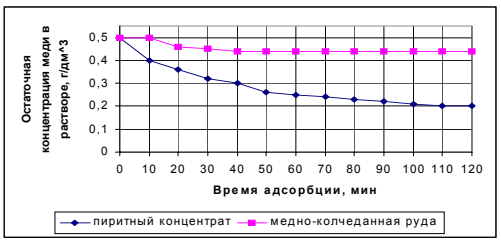
$$\varepsilon(\tau) = 0,7543(\tau)^2 + 1,7734(\tau) - 2,6429,$$

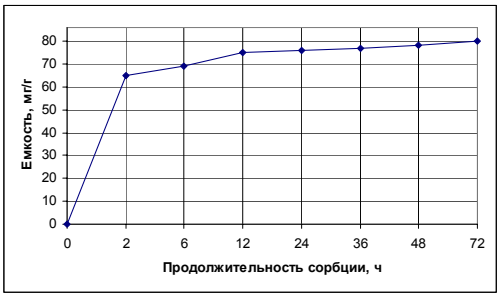
при $R^2 = 0,9869$,

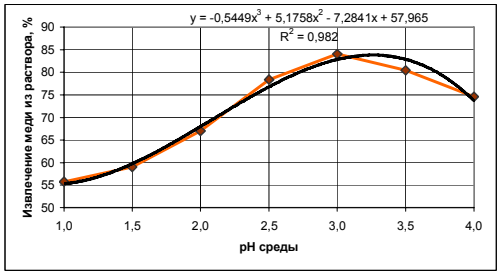
где ε (τ) – извлечение меди из раствора, %;

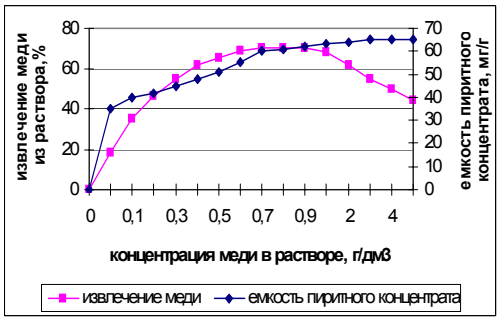
τ -продолжительность контакта, ч.

Полная сорбционная емкость пиритного концентрата для класса крупности - 0,074+0,044 мм составляет 80 мг/г. Сорбционные свойства пирит проявляет в широком диапазоне кислотности растворов pH 1,5... 4. Максимальное значение емкости пиритный концентрат имеет при pH = 2,5-3,5 (рис. 3), что соответствует кислотности техногенных промышленных вод. Концентрация меди 0,1–1 г/дм^3 в техногенных водах является оптимальной для сорбционной технологии с использованием пиритных концентратов (рис. 4). Повышение концентрации меди в раст-воре приводит к быстрому насыщению пирита медью, в результате извлечение меди из растворов резко снижается.









Температура не является регулируемым фактором в геотехнологических процессах, но значима. При положительных температурах сорбция происходит в более полном объеме, протекание процесса возможно при более низких температурах

Рис. 1. Кинетика сорбции пиритного концентрата и медно-колчеданной руды крупностью -0,1+0,074 мм

Рис. 2. Кинетика сорбции меди пиритным концентратом крупностью -0,074+0,044 мм

Рис. 3. Зависимость извлечения меди из техногенных вод пиритным концентратом от pH среды

Рис. 4. Зависимость емкости пиритного концентрата и извлечения меди от исходной концентрации меди в растворе

(рис. 5), но с увеличением продолжительности процесса.

Выявленные технологические условия и параметры замещения пирита халькозином доказывают целесообразность использования пиритного концентрата в качестве минерального сорбента. Однако данное сырье представлено на 80 % классом -0,044+0 мм, его фильтрационные свойства оцениваются как слабоводопроницаемые ($К_ф$ = 0,72 м/сут). Экспериментально установлена возможность окомкования тонкодисперсных сульфидных продуктов с использованием в качестве связующего свежеизмельченного шлака медной плавки. Данный метод укрупнения пиритных частиц обеспечивает высокие фильтрационные и гидродинамические показатели материала ($К_ф$ = 28 м/сут). Структура получаемых конгломератов изучалась на установке SIAMS-600. Пористость исходных окатышей - 23,6 % при среднем диаметре пор 85 мкм. После сорбции средний диаметр пор снижается незначительно, пористость 21,7 %, фильтрационные и гидродинамические показатели структурированного материала в процессе сорбции практически не ухудшаются (таблица).

После сушки на воздухе в течение 24 ч окатыши приобретают прочность и выдерживают нагрузку на сжатие 0,9 МПа (рис. 6).

Протокол гранулометрического анализа пор полученных окатышей до и после сорбции

Характеристика пор	После сорбции	До сорбции
Число полей	1	
Контролируемая площадь, мкм^2	2408448,0	
Объемная доля пор, %	23,6	21,7
Уровень доверительной вероятности	0,95	
Средний размер поры, мкм	85,2	79,3
Максимальный размер поры, мкм	120	115
Объемная доля пор, больших 100 мкм, %	8,3	7,9
Количество пор, шт.	175	169

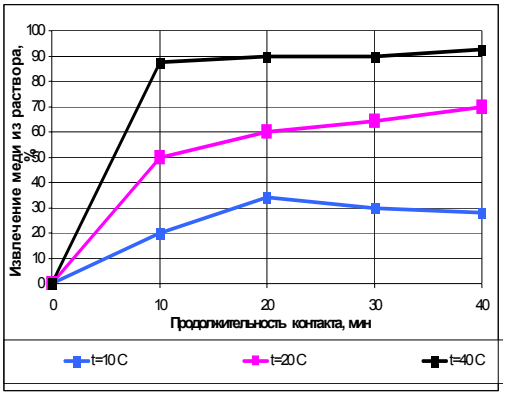


Рис. 5. Влияние температуры на извлечение меди из раствора

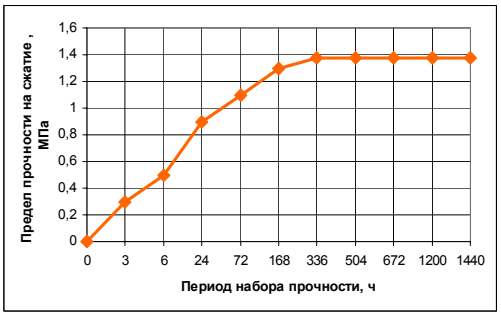


Рис. 6. Влияние продолжительности сушки окатышей на значение предела прочности

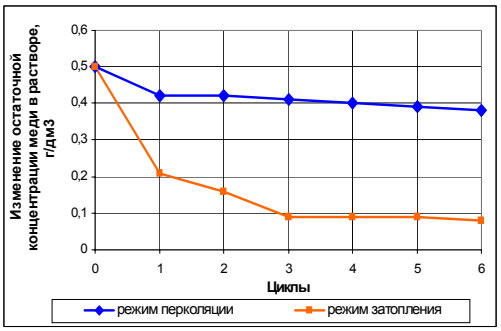


Рис. 7. Изменение остаточной концентрации меди в растворе при разных режимах сорбции

Проведенный факторный анализ процесса сорбции меди из техногенных вод на пиритных окатышах показал, что полная сорбционная емкость составляет 54 мг/г, окатыши устойчивы в кислых растворах и сохраняют сорбционные свойства в широком диапазоне pH 1,5–4. Процесс сорбции наиболее эффективно проходит в режиме затопления (рис. 7), при этом оптимальное отношение Т:Ж 1:1.7… 1:1.9. Данные требования реализуются в кюветах, используемых в физико-химической геотехнологии переработки руд благородных металлов.

При визуальном исследовании срезов окатышей, обогащенных медью в модельном растворе заметна значительная разница в цвете. На микрофотографии (рис. 8) отчетливо видны новообразования вторичного халькозина, распложенного как внутри окатыша, так и на поверхности.

При соблюдении рекомендуемых технологических условий извлечение меди из техногенных вод на окатышах достигает 97 %, получаемый сульфидный медьсодержащий материал (β_{Cu} = 4,5 %) может быть использован в составе шихты для медной плавки. Таким образом, извлечение меди из техногенных растворов с кон-

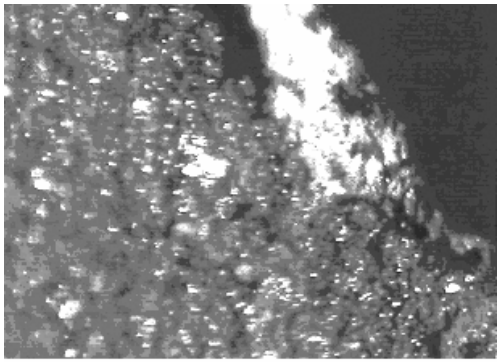


Рис. 8. Микрофотография среза окатыша пиритсодержащего продукта после сорбции меди

центрацией 0,1–1,0 г/дм^3 целесообразно проводить с использованием окомкованных пиритных концентратов.

На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований была разработана принципиальная технологическая схема освоения медьсодержащих гидроресурсов горнорудных предприятий (рис. 9). Технология извлечения меди на окомкованных пиритных концентратах предусматривает переработку техногенных вод в кюветах, располагаемых вблизи отвалов пиритного концентрата и прудов накопителей. Процесс осуществляется в период положительных температур. Включает следующие переделы: поставку пиритного концентрата и шлаков медной плавки, подготовку шихты для окомкования, окомкование, укладку окатышей в сорбционные кюветы, подачу сточной воды в кюветы, выгрузку готового материала, сброс обезмеженной воды на станцию нейтрализации или на отвал окисленной медной руды.

Пиритный концентрат совместно со свежеизмельченным шлаком медной плавки подают на окомкование в барабанный окомкователь. Системой ленточных конвейеров окатыши укладываются в кюветы, выполненные из кислотоупорного бетона. Число кювет должно быть не менее двух, геометрические размеры кюветы определяются объемом подаваемой на сорбцию техногенной воды. Основание кюветы имеет уклон в 3-5 градусов в сторону торцевой стенки, через которую обезмеженные стоки выходят по дренажным трубам, уложенным в основание. Подача воды в кювету осуществляется сетью полиэтиленовых трубопроводов, секции которых легко монтируются на каждую кювету. По окончании процесса сорбции, обезвоживания окомкованный сульфидный медьсодержащий материал перегружается на площадку, откуда по транспортерной ленте подается на склад для отгрузки на медеплавильный завод.

В результате реализации данной технологии существенно снизятся загрязнение подземных и поверхностных водоемов ионами меди и безвозвратные потери меди с техногенными водами. Вовлечение в переработку тонкодисперсных пиритных концентратов уменьшит антропогенную нагрузка на окружающую среду за счет снижения ветровой и водной эрозии на отвалах, а также за счет уменьшения отторгаемых площадей под размещение отвалов пиритных концентратов и возможности проведения рекультивационных мероприятий

Расчеты технологических параметров схемы сорбционного извлечения меди из техногенных вод на пиритных концентратах производились для условий Сибайского месторождения. Внедрение технологии по извлечению меди из медьсодержащих гидроресурсов позволит получить предприятию дополнительную товарную продукцию в виде медьсодержащего сульфидного продукта с массовой долей меди 4,5% в количестве 2370 т/год при производительности

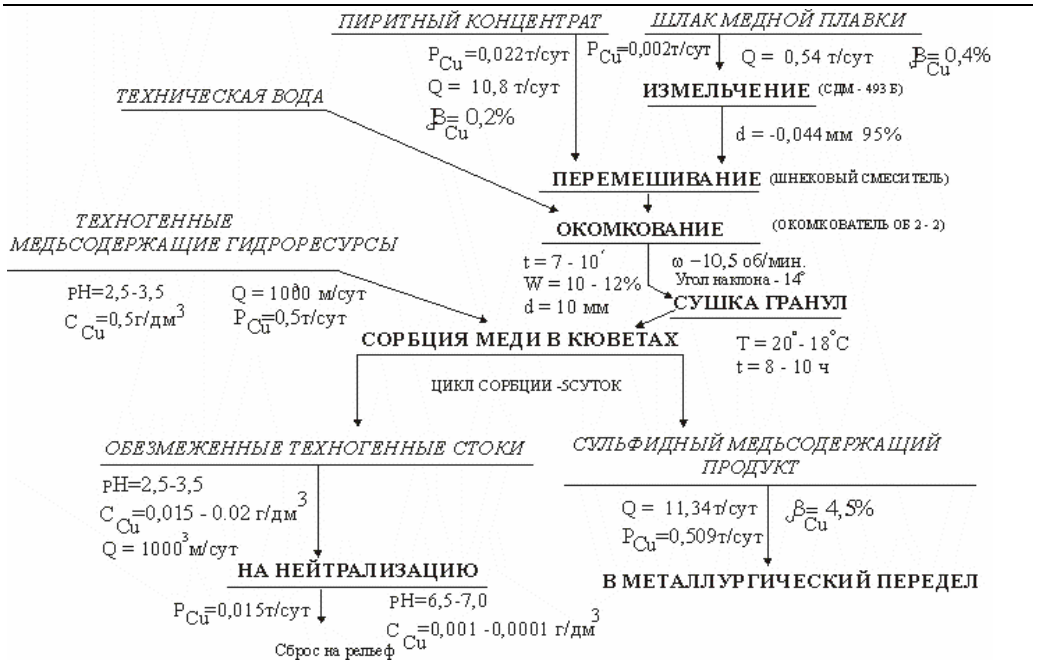


Рис. 9. Принципиальная технологическая схема сорбционного извлечения меди из техногенных вод на окомкованном пиритном концентрате

установки «окомкование - сорбция» 1000 м^3 техногенной воды в сутки. Предлагаемая установка извлечения меди из сточных вод является самоокупаемой. В тоже время экономический эффект от снижения экологических платежей за загрязнение окружающей среды (штрафы за не санкционированный сброс меди в водоемы) для техногенных вод Сибайского месторождения объемом 1000 м^3/сут с концентрацией меди 0,5 г/дм^3 составит более 500 млн руб в год, что существенно повышает суммарный экономический эффект и конкурентоспособность предлагаемой технологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шадрунова И.В.* Перспективы освоения медьсодержащих техногенных месторождений Урала // Обогащение руд. 2003. № 6. – С. 35-39.
2. *Курбангалеев С.Ш.* Природоохранная деятельность ОАО «Учалинский ГОК» // Известия вузов. Горный журнал. 2004. №3. – С. 52-56.

Коротко об авторах

Шадрунова И.В. – доцент, доктор технических наук, профессор кафедры геологии и геодезии,
Емельяненко Е.А. - инженер кафедры подземной разработки месторождений полезных ископаемых,
Емельяненко М.М. – студент;
Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова.