

УДК 622.234. + 622.772

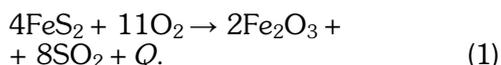
Ф.Ф. Борисков, Н.Ю. Антонинова

**АВТОГЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
ВОЗДЕЙСТВИЙ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ИХ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ОСВОЕНИЯ НЕДР**

*Автогенные геотехнологии основаны на использовании тепла экзотермических реакций геоматериалов с расплавами эвтектики щелочей и растворами кислот, недр Земли – при подземном выщелачивании сырья. Применение автогенных методов снижает затраты энергии и повышает эффективность освоения георесурсов.
Ключевые слова: автогенные методы, подземное выщелачивание, экзотермические реакции, криогенная дезинтеграция.*

Ухудшение минерально-сырьевой базы России, обусловленное снижением содержания ценных компонентов в рудах [1], распространением добычи сырья на глубокозалегающие залежи месторождений и т.д. приводит к увеличению капитальных вложений, затрат энергии, труда и к усложнению экологической обстановки в связи с необходимостью выделения значительных территорий Земли под размещение отходов горно-перерабатывающего производства.

Применение энергетических воздействий, генерируемых сырьем и природными явлениями при освоении георесурсов, является основой автогенных методов, осуществляемых без затрат энергоносителей из коммерческих источников. Автогенный метод плавки сульфидных концентратов в жидкой ванне А.В. Ванюкова (ПЖВ) основан на использовании тепла окисления сульфидов. Например, при горении пирита выделяется 6,9 МДж /кг тепла:



Недостаток в шихте серы (содержание S^{2-} ниже 28 %), как энергоно-

сителя, компенсируется применением природного газа или угля в качестве дополнительного топлива [2]. Недостатки ПЖВ:

- значительная температура плавки T_B , достигающая 1350°C ;
- применение огнеупоров при изготовлении и ремонте печей ПЖВ;
- высокое содержание меди (0,5—0,8 %) и цинка (2—4 %) в шлаке ПЖВ и необходимость извлечения меди из шлака (цинк пока не утилизируется) реконструкцией или строительством обогатительных фабрик на действующих медеплавильных предприятиях (Средне-Уральский медеплавильный завод) и при переходе их на процесс ПЖВ (Карабашский медькомбинат);
- потери металлов с отвальными хвостами обогащения шлака и отчуждение значительных земельных площадей под хранилища хвостов.

В Институте горного дела УрО РАН разработаны новые автогенные методы, генерирующие температурные энергетические воздействия, основанные на использовании:

- *тепла экзотермических реакций: сульфиды — расплавы щелочей*

[3], ванадиевый шлак — растворы кислот [4] и недр Земли при выщелачивании сырья на глубоких горизонтах рудников (при глубине более 450 м, $T_{нз} > 13,5^\circ \text{C}$, независимо от сезона, и геотермическом градиенте $3^\circ \text{C} / 100 \text{ м}$ глубины) [5];

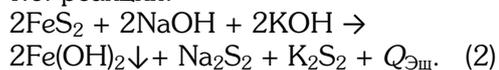
- холода, применяемого для дезинтеграции сырья кристаллизационной

- силой льда при замораживании, например, технологического раствора в сырье

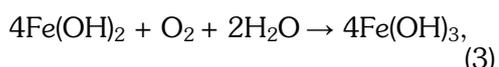
- зимой при кучном выщелачивании (КВ) [4].

В.С. Чекушиным и его коллегами установлено разложение сульфидов в расплавах щелочей при $T_{ш}$ от 400 до 600°C [6].

Использование расплава эвтектики щелочей NaOH и KOH (молярное отношение 1:1) позволило снизить $T_{эш}$ щелочной ванны до 170°C почти в 8 раз меньше T_B ПЖВ [7]. Взаимодействие расплава с порошком пирита (FeS_2) сопровождается повышением температуры смеси с 170 до 215°C , т.е. реакция:

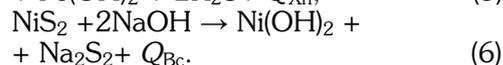
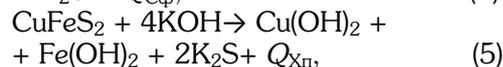
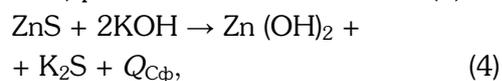


относится к экзотермическому типу. Золотисто-желтый цвет пирита за 3—5 секунд (лабораторные эксперименты) изменяется на черный за счет образования взвеси гидроксида двухвалентного железа по (2). Анионы в виде $[\text{S}^{2-}-\text{S}^{2-}]^2$ (структурная единица кристаллической решетки пирита) накапливаются в жидкой эвтектике. Влажный осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ после промывке окисляется на воздухе с образованием гидроксида трехвалентного железа красновато-бурого цвета:



что свидетельствует о достоверности реакции (2). Другие сульфидные ми-

нералы (сфалерит, халькопирит, вазсит) разлагаются по аналогии с (2)



Экзотермические реакции (2, 4—6) — основа новых автогенных процессов.

Минеральные примеси ценных компонентов (золото, серебро и т.д.) в сульфидах выпадают в осадки гидроксидов металлов в виде отдельных частиц (в раскрытом состоянии). Гидроксиды отделяются от расплава фильтрованием. Золото извлекается из осадка цианированием, гравитацией и др. методами. Сера сульфидных минералов, переходящая в расплав щелочей в виде анионов S^{2-} и $[\text{S}^{2-}-\text{S}^{2-}]^{2-}$, окислением может быть выделена в виде S или SO_2 . Регенерация щелочей восстанавливает их химическую активность до 90—93 % [8], что позволяет создать экологически безопасный метод переработки сульфидных концентратов в низкотемпературном расплаве щелочей в режиме полного оборота.

Гидрохимическая схема переработки ванадиевого шлака Нижне-Тагильского металлургического комбината (НТМК) характеризуется обжигом при $T_{ш}$ от 700 до 1000°C в присутствии разных добавок (CaCO_3 , Na_2CO_3 и т.п.) [9]. В результате исследования реакционной способности ванадиевого шлака НТМК с серной кислотой было установлено, что его окисление сопровождается выделением тепла [4]. Реакция шлака с разбавленным раствором кислоты протекает медленно, с концентрированным — бурно с сильным самонагреванием смеси и даже спеканием шлака в твердый агрегат при стехиометрическом соотношении шлак — концентрати-

Таблица 1

Влияние автогенного тепла на выщелачивание ванадиевого шлака

Продукты	Содержание ванадия, %	Извлечение ванадия, %
Кальциевый осадок	0,084	1,58
Железо-ванадиевый концентрат	6,210	52,88
Железо-ванадиевый промпродукт	2,929	45,08
Магнийсодержащий осадок	0,024	0,46
Исходный шлак	2,951	100,00

ванная кислота. Оптимизация автогенного процесса выщелачивания ванадиевого шлака производится изменением концентрации кислоты в водном растворе. Разложение шлака в растворе с концентрацией от 15 до 25 % протекает спокойно с повышением T_{III} смеси до 70° С. После отстаивания продуктов реакции образуется светло-серый осадок и раствор зеленовато-голубого цвета, обусловленный соединениями железа, ванадия и т.д. растворенными в воде. В осадке присутствует значительное количество микроскопических кристалликов гипса (2 г/л) [10] почти весь кальций, находящийся в шлаке переходит в осадок. Изменением рН раствора последовательно выделяются железо-ванадиевый (Fe-V) концентрат, Fe-V — промпродукт и магнийсодержащий осадок (табл. 1).

При объединении железо-ванадиевых концентрата и промпродукта формируется железосодержащее сырье с содержанием ванадия 4,7 % при извлечении ванадия до 97,96 % — на 19,96 % больше, чем при переработке шлака по традиционной гидрохимической схеме [9].

Другие легирующие металлы (Ti, Cr, Mn), которые присутствуют в шлаке, осаждаются в коллективный продукт при повышении рН раствора до 10. Получение селективных концентратов осуществляется путем регулирования величины рН, обеспечивающей последовательное осаждение химических

соединений каждого металла. Например, выделение осадка $TiO(OH)_2$ производится при повышении рН до 1,8, извлечение соединений ванадия совместно с $Fe(OH)_3$ — от 4 до 5, осаждение $Cr(OH)_3$ — от 6 до 7 и, наконец, $Mn(OH)_2$ — выше 8 [10]. Селективное выделение металлов из раствора может осуществляться также другими способами (ионная флотация, ионообменная сорбция металлов и т.д.).

Развитие предлагаемой технологии переработки шлака с доизвлечением из него примесей ценных металлов в селективные продукты в виде гидроксидов титана, хрома, марганца или других соединений направлено на дальнейшее повышение комплексности использования ванадиевого шлака НТМК с применением экологически безопасного водооборотного режима.

Предприятия горно-перерабатывающего комплекса затрачивают значительные средства за отчуждение земель под хранилища отходов производства. Рудники применяют выработанное пространство карьеров, шахт для складирования отходов [11]: например, хвостов обогашения колчеданных руд для закладки подземных погашаемых выработок на Гайском ГОКе (ГТОК). Содержание меди (~0,3 % и выше) в хвостах приближает это сырье к рудам меднопорфиновых месторождений (~ 0,4 %). Перспективы вторичного использования хвостов, как медно-цинкового сырья (содержание цинка ~ 1 % и более),

которым будут заполнены камеры, становятся проблематичными после отработки запасов ГГОКа.

Предлагаемый метод повышения рациональности использования георесурсов с использованием тепла недр Земли предназначен для глубоководных месторождений с добычей руды подземным способом на глубине более 450—550 м при T вмещающих пород от + 13,5 до + 16,5 °С и выше (рисунок).

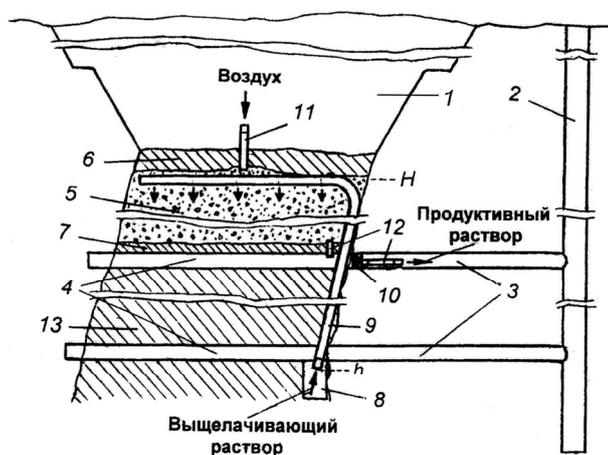
Камера заполняется хвостами с рецептурой, приспособленной для их выщелачивания (добавка шлаков медеплавильного производства). В камере монтируются система орошения и сбора продуктивного раствора. Выщелачивающий раствор готовится на основе кислотных металло-содержащих рудничных вод с рН 2,0—2,5, емкость для сбора которых размещается на горизонтах ниже выщелачиваемых камер. На ГГОКе глубина разработки достигает 850 м с T +25,5 °С и +31,5 °С в Норильске (глубина 1050 м). Расположение емкостей накопления рудничных вод, например, на глубинах соответственно 950 и 1200 м повышает T до +28,5 и +36,0 °С [4]. Скорость большинства химических реакций возрастает в 2—4 раза при нагревании реагирующих веществ на 10 °С [12]. Для условий Гайского и Норильского месторождений скорости выщелачивания повышается до 4 и 6 раз и выше. Получение продуктивных растворов на ГГОКе с высокой концентрацией металлов-богатых жидких руд обеспечивается круглогодичным выщелачиванием теплой закладки камер теплыми выщелачивающими растворами, содержащими, мг/л: медь 620, цинк 358 и железо 2066 соответственно, в 12,4; 7,2 и 20,7 раз больше промышленной концентрации этих металлов в водах, пригодных для переработки [13]. Металлы выщелачивающих растворов суммируются с металлами,

выщелоченными из закладки. Качество продуктивных растворов возрастает, расход кислоты снижается. Производство селективных концентратов (медного, цинкового) из жидких руд осуществляется обработкой раствора, соответственно, железным скрапом, гидросульфидом натрия и т.д. [14].

Использование отходов добычи и обогащения руд, гидро- и пирометаллургического производства в качестве закладки подземных пустот, образовавшихся в результате горных работ, позволит существенно снизить площади отчуждаемых земель под размещение на них отходов производства. Кроме того, круглогодичное подземное выщелачивание ценных компонентов из отходов в благоприятных условиях (повышенная температура выщелачиваемого материала и выщелачивающих растворов с исходным высоким содержанием металлов) позволит повысить эффективность освоения георесурсов.

Герметизация камеры позволяет проводить выщелачивание сырья при повышенном давлении, которое создается насосом, подающим выщелачивающий раствор в камеру, или столбом раствора, формируемого в вертикальной трубе, проходящей через потолочину 6 в камеру 9 при перекрытых трубопроводе 9 и патрубках 11 и 12, т.е. развитие технического решения [5] приводит к созданию автоклава в подземных условиях с использованием в качестве конструкционных материалов рудовмещающие массивы горных пород отработанных выработок.

Природный холод применялся при КВ золота цианидным методом на месторождении Майское (республика Хакасия) [15]. После завершения КВ штабель хвостов не подвергается обезвреживанию, а насыщается выщелачивающим раствором и замораживается зимой. Механические деформации в минеральных агрегатах, возни-



Подземное выщелачивание сырья с использованием тепла недр Земли:

1 — карьер, 2 — ствол шахты, 3 — квершлаг, 4 — орт, 5 — отработанная камера, 6 — закладочный материал, 7 — потолок и подина отработанной камеры, 8 — емкость для сбора шахтной воды, 9 — трубопровод для подачи выщелачивающего раствора в камеру, 10 — герметичная перемычка, 11 — патрубок для подачи воздуха в камеру выщелачивания, 12 — патрубок для вывода продуктивного раствора из камеры выщелачивания, 13 — нижележащий добычный блок

кающие при кристаллизации льда, расклинивают трещины и поры с увеличением их объема до 4 %. Доступ выщелачивающего раствора улучшается весной после оттаивания хвостов к частицам золота, которые не были раскрыты при основной рудоподготовке. Содержание золота в продуктивном растворе увеличивается с 1

(до замораживания раствора зимой) до 4 г/м^3 (после оттаивания сырья весной), извлечение золота из руды — до 5 %. Наполнение отвалов хвостов выщелачивания на зиму выщелачивающим раствором для криогенной дезинтеграции руды льдом замораживаемых растворов проводится без потерь реагентов, так как перерабатываемое сырье было насыщено ими до предела в процессе основной операции выщелачивания.

Дезинтеграция минерального сырья с применением кристаллизационной силы льда относится также к автогенным процессам, которые, как отмечалось выше, осуществляются без затрат энергии.

Эффективность обработки хвостов льдом растворов повышается при использовании отвалов высотой, которая не превышает величину глубины промерзания грунта (2,5 м для Хакасии). Суровый климат в северных и северо-восточных частях России, богатых минеральным сырьем, создает благоприятную возможность криогенной дезинтеграции с использованием бесплатного холода в зимний период.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чантурия В.А. Перспективы устойчивого развития горноперерабатывающей индустрии России // Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья / Под ред. В.А. Чантурия. — М.: Издательский дом «Руда и металл», 2008. — 283 с.
2. Плавка медно-цинкового сырья в печи Ванюкова / Халемский А.М., Тарасов А.В., Казанцев А.Н. и др. — Екатеринбург: Изд-во Кедр, 1993. — 80 С.
3. Патент № 2272081 РФ, МПК С 22 В 1/11 (2006.01) Способ переработки сульфидных продуктов / В.А. Мотовилов,

- Л. А. Парамонов, Ф.Ф. Борисков и др.; заявитель и патентообладатель: Институт электрофизики УрО РАН // № 200417251, заявл. 07.06.04, опубл. Бюл. № 8. — 2006. — (Ш ч.). — С. 602.
4. Ф. Ф. Борисков, В. Д. Алексеев. Импульсные и автогенные методы переработки сырья / — Екатеринбург: ИГД УрО РАН, 2005. — 150 с.
5. Заявка № 2009119083 «Способ подземного выщелачивания сульфидосодержащих материалов» / Волков Ю.В., Борисков Ф.Ф., Соколов И.В. и др., 20.05.2009 г. Положительное решение ФИПС на выдачу патента.
6. Чекушин В.С., Олейникова Н.В., Горлов Ю.М. Разложение сульфидных минералов в щелочных средах // Проблемы комплексного использования руд. 2-й Международ. симпоз.: Тез.докл. / СПГГИ (техн. ун-т), Ун-т Лаваля (Канада), Канад. Ин-т горного дела, металлургии и нефтепереработки и др. — СПб. — 1996. — С. 268.
7. Патент № 2272081 РФ, МПК С 22 В 1/11 (2006.01) Способ переработки сульфидных продуктов / В.А. Мотовилов, Л.А. Парамонов, Ф.Ф. Борисков и др.; заявитель и патентообладатель: Институт электрофизики УрО РАН // № 200417251, заявл. 07.06.04, опубл. Бюл. № 8. — 2006. — (Ш ч.). — С. 602.
8. Чекушин В.С., Олейникова Н.В., Гордеев В.Ю. Регенерация щелочных плавов производства черного свинца // Проблемы комплексного использования руд. 2-й Международ. симпоз.: Тез.докл. / СПГГИ (техн. ун-т), Ун-т Лаваля (Канада), Канад. Ин-т горного дела, металлургии и нефтепереработки и др. — СПб. — 1996. — С. 268 — 269.
9. Конверторный передел ванадиевого чугуна / Смирнов Л.А., Дерябин Ю.А., Носов С.К. и др. — Екатеринбург: Средн.-Урал. кн. изд-во. — 2000. — 528 с.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 5-е изд., перераб и доп. — М.: Химия, 1979. — 480 с.
11. Д.Р. Каплунов, М.В. Рыльникова, С.А. Корнеев. Систематизация и горно-технических систем комбинированной геотехнологии // Горный информационно-аналитический бюллетень. — МГГУ. — 2009. — № 11. — С. 194—205.
12. Некрасов Б.В. Учебник общей химии // М.: Химия. — 1981. — 472 с.
13. Дренажные воды — источник техногенного гидроминерального сырья на Урале / О. Н. Грязнов, С.В. Палкин, В.П. Новиков и др. // Изв. вуз. Горный журнал. — 1997. — № 11—12. — С. 58—65.
14. Халезов Б.Д. Исследования и разработка технологии кучного выщелачивания медных и медно-цинковых руд // Автореф. диссерт. на соиск. учен. степ. д.т.н. Институт металлургии УрО РАН. — Екатеринбург. — 2009. — 54 С.
15. Борисков Ф.Ф. Кучное выщелачивание золота в России // Изв. Вузов. Горный журнал. — 1997. — № 11—12. — С. 193—198. **ГИАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Борисков Ф.Ф. — кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Антонинова Н.Ю. — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, natal78@list.ru. Институт горного дела УрО РАН, direct@igd.uran.ru.

