УДК 622. 765

КИНЕТИКА КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УПОРНЫХ ЗОЛОТОМЕДНЫХ РУД

КОЖОНОВ А.К., НОГАЕВА К.А., РОМАНОВ Ч.К.
ИГД и ГТ им. акад.У.А.Асаналиева

Рассмотрены золотомедные руды, представлены результаты химического и элементного анализа. Изучена кинетика сернокислотного выщелачивания на бутылочном агитаторе. Проведены укрупнено-лабораторные исследования кинетики процесса на установках колонного типа, моделирующие процесс кучного выщелачивания.

The gold and copper ores are considered, results of the chemical and element analyze are presented. The kinetics of the sulphur and acid lixiviation in the bottle agitator is studied.

The aggregative and laboratory researches of the kinetics process in setting column analog the process of the dense lixiviation.

Переработка золотомедных руд часто сопряжена с трудностями, в частности, если наблюдается окисленность минералов меди. Окисленные минералы меди с трудом извлекаются посредством флотации и также могут быть причиной высокого расхода цианида в случае, если в целях извлечения золота используется технология цианидного выщелачивания. Себестоимость кислотного выщелачивания меди может быть чрезмерно высокой, так как для рассматриваемых руд характерно большое содержание карбонатов, присутствующих в виде тонкозернистых скоплений кристаллов, зачастую сросшихся с оксидами железа и в виде отдельных кристаллов. Основной карбонатный минерал – кальцит. Руды также содержат большое количество талька в виде свободных скоплений тонкого талька и сложных зерен талька с оксидами железа и карбоната.

Композиты исходного материала были проанализированы на содержание общей меди, меди растворимой в кислоте, золота, серебра, серы, цинка, мышьяка, свинца, палладия и платины. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Результаты химического анализа пробы исходного материала

Проба	Проба с высоким содержанием меди	Проба руды с поверхности	Проба с высоким содержанием золота	Типичная проба окисленной руды
Общая медь (%)	1.31	1.19	1.10	0.86
Раств. в кисл. Cu (%)	1.03	0.86	0.74	0.50
Au (ppm) AC (1)	3.53	1.98	17.65	2.37
Au (ppm) AAC (2)	1.45	-	6.41	-
Пробирн. Au (ppm)	0.87	1.54	8.88	1.78
Ag (ppm)	8.49	9.74	12.16	9.61
Общая сера %	0.08	0.13	0.27	0.31
Оксид серы (%)	0.036	0.045	0.068	0.058
Сульфид серы (%)	0.041	0.085	0.20	0.25
Цинк (%)	0.20	0.058	0.16	0.076
Железо (%)	7.84	8.25	8.83	8.04
Мышьяк (%)	0.012	0.024	0.010	0.011
Свинец (ppm)	12	44	9	20
Палладий (ppm)	<2	<2	<2	<2
Платина (ppm)	<2	<2	<2	<2

Все четыре типа пробы показали значительное содержание растворимой меди, от 0,50% в типичной пробе окисленной руды до 1,03% в пробе с высоким содержанием меди. Головные содержания общей меди варьировались от 0,86% в окисленной пробе до 1,31% в пробе с высоким содержанием меди.

Пробы были исследованы на содержание золота путем пробирного анализа и атомно-абсорбционной спектроскопии (AAC). Результаты анализов неоднозначны, но указывают на присутствие крупного золота.

В целом пробы показали низкое содержание общей меди, от 0,08% в пробе с высоким содержанием меди до 0,31% в типичной пробе окисленной руды. Средний уровень содержания сульфидной серы был также низок, но наиболее высок в типичной пробе окисленной руды.

Содержание железа в пробах оказалось умеренно высоким (от 7,8% до 8,8%), тогда как содержания свинца, мышьяка и цинка были низкими.

Также проба исходного материала была подвергнута ICP. Результаты данного анализа приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Результаты ICP				
Химический элемент (промилле)	Проба с высоким содержанием меди	Проба руды с поверхности	Проба с высоким содержанием золота	Типичная проба окисленной руды
Сурьма	33	80	46	67
Барий	23	40	37	20
Бериллий	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
Кадмий	11	5.5	13	13
Хром	22	17	10	9
Кобальт	26.6	20.2	21.9	11.3
Свинец	22	21	18	10
Марганец	646	874	690	687
Молибден	23	27	13	12
Никель	10	11	<9	<9
Селений	<3	<3	<3	<3
Таллий	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
Ванадий	<1	1.83	<1	6
Органический	0.24	0.26	0.22	0.19

углерод				

Результаты ICP показали низкие содержания указанных в таблице микроэлементов. Содержание органического углерода, напротив, высокое – от 0,19% до 0,26%, результатом чего может стать прег-роббинг, в случае если будет использована технология переработки руды «уголь в пульпе».

Промышленно значимыми компонентами руд являются золото, серебро и медь, среднее содержание которых составляют 2,29 г/т, 9,76 г/т и 0,78% соответственно.

Проведено сернокислотное выщелачивание композитов на бутылочном агитаторе со снятием кинетики выщелачивания.

Параметры выщелачивания:

- соотношение Т:Ж - 1:2;
- концентрация H_2SO_4, г/л раствора - 10,0;
- продолжительность выщелачивания, час - 72.
- отбор проб раствора, через час - 1, 2, 3, 4, 8, 24, 48.

Общие результаты по сернокислотному выщелачиванию композитных проб приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Результаты тестов по кинетике сернокислотного выщелачивания композитных проб

Шифр пробы		**В2-1**	**В2-2**	**В2-3**	**В2-4**	**В2-5**
Расход H2SO4, кг/т материала		103,65	124,53	85,37	75,30	68,67
Добавлено H2SO4, кг/т материала		128,28	148,51	116,88	85,88	103,42
Степень извлечения меди по истечении часов на кислотном выщелачивании, % (из расчетного содержания меди в материале по результатам тестов)	1	28,4	27,7	38,4	57,3	12,6
	2	39,0	42,2	55,5	64,1	15,1
	3	45,7	57,6	63,4	66,9	17,6
	4	49,6	65,0	66,2	69,5	18,5
	8	59,1	77,1	75,0	75,5	22,7
	24	63,3	84,1	82,1	83,9	23,5
	48	66,7	85,1	82,2	74,7	26,3
	72 конечная с промывкой	73,7	91,6	90,9	86,9	29,9
Расчетное содержание меди в исходном материале по тесту, %		0,56	0,75	0,82	1,96	0,45
Содержание меди в исходном материале по анализу, %		0,52	0,69	0,76	2,09	0,45
Невязка баланса по меди, %		6,87	8,40	7,35	-5,90	-1,60
Расчетное содержание меди в кеке сернокислотного выщелачивания, %		0,15	0,06	0,07	0,26	0,31
Конечная степень извлечения меди из материала на сернокислотном выщелачивании (по расчетному содержанию меди в материале),%		73,7	91,6	90,9	86,9	29,9
Конечная степень извлечения меди из материала на сернокислотном выщелачивании (по расчетному кеку и анализу содержания меди в исходном материале),%		71,9	90,8	90,3	87,7	31,1
Конечная степень извлечения меди из материала на сернокислотном выщелачивании (по растворам и анализу содержания меди в исходном материале),%		78,8	99,2	97,6	81,8	29,5

Профили скоростей выщелачивания меди из композитных проб показаны на рис.1.

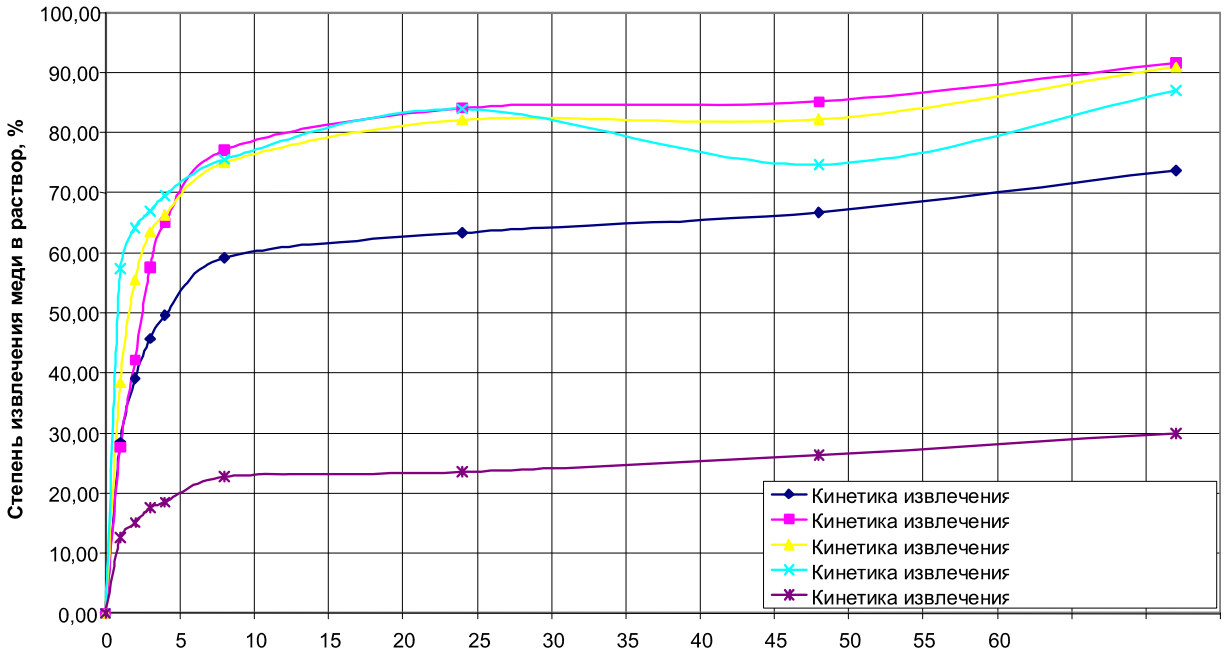
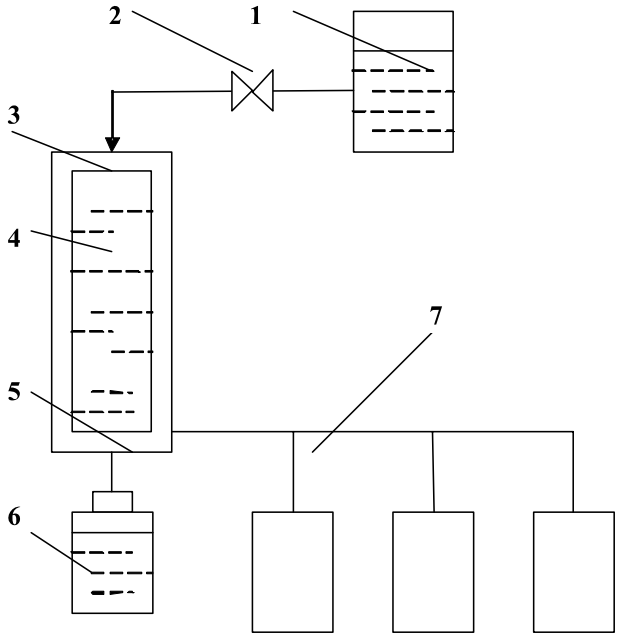


Рис.1. Кинетика извлечения меди из проб на агитационном сернокислотном выщелачивании.

Агитационное выщелачивание композитных проб на бутылочном агитаторе, раствором серной кислоты концентрацией 10 г/л позволило получить довольно высокие степени извлечения меди из первых четырех композитов. Степень извлечения меди из композитов В2-1 … В2-4 составила от 73,7% до 91,6%. Более низкое извлечение меди (29,9%) достигнуто при выщелачивании композита В2-5.

Кривые выщелачивания вышеперечисленных композитов показывают, что при увеличении времени выщелачивания будет достигнута более высокая степень извлечения меди. Однако расход серной кислоты при выщелачивании композитных проб составил от 68,67 до 124,53 кг/т руды, что является очень высоким.

С целью моделирования кучного выщелачивания собрана установка колонного выщелачивания (рис.2).



1 – напорная емкость

2 – зажим

3 – колонна выщелачивания

4 – руда

5 – ложное днище

6 – емкость-сборник

7 – сборные накопительные емкости

Рис. 2. Схема обвязки колонны.

Руду загружали в колонну 3 до верхнего края без чрезмерного уплотнения. Высота слоя материала 858мм.

В напорную емкость 1 заливали выщелачивающий раствор, который затем самотеком поступал под крышку колонны с необходимой скоростью. Регулирование скорости подачи осуществляли зажимом 2. Выщелачивание осуществляли свежим раствором серной кислоты концентрации 10г/л в течение 37 дней. Далее концентрация была изменена на 30г/л и выщелачивание таким раствором продолжали до тех пор пока pH выходящего раствора не стал менее pH=5. На протяжении 5 дней, после чего концентрация выщелачивающего раствора была снова изменена на исходную – 10г/л и выщелачивание таким раствором продолжали до окончания процесса. Скорость подачи раствора в течение 96 дней составляла 10л/час/м ^{2} , далее до окончания процесса скорость подачи изменили на 15 л/час/м ^{2} .

По истечении 135 дней выщелачивание прекратили, дали раствору скапать (4 дня) и провели водную промывку со скоростью ~ 5 л/час/м ^{2} в течение 4 дней. Выходящие продуктивные растворы собирали в течение каждые 24 часа, замеряли их объемы и отбирали пробы для анализа методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (LCP). Также в каждой порции продуктивного раствора определяли концентрацию серной кислоты и pH среды.

Таблица 3

Кинетика извлечения меди

Время выще-лачи-вания, сутки	Расход кислоты, кг/т	Содержание в продуктивном растворе		Извлечение, %		Усадка мм	Окраска раствора	Осадок в растворе
		pH	Cu мг/л	Cu общий	Cu кислоторастворимый			
0						0	прозрачный, голубой	нет
2	1.71	7.80	2.80	0.00	0.00	1		
5	5.47	7.72	0.80	0.00	0.00	5		
10	12.12	7.27	0.80	0.01	0.01	6		
15	18.79	7.00	4.60	0.02	0.02	7		
18	22.36	5.70	1080.00	2.16	2.35	7	прозрачный, зеленоватый голубой	
20	24.61	6.00	594.00	2.90	3.16	7		
30	35.65	5.30	1538.00	11.33	12.31	8	прозрачный голубой	
40	46.17	5.20	2870.00	27.22	29.58	9		
50	56.09	4.10	3464.00	43.05	46.77	9		
60	70.45	2.50	2074.00	57.32	62.28	10	зеленовато-коричневый	
70	81.58	2.20	1040.00	64.63	70.22	11	прозрачный, коричневый	
80	91.83	2.11	480.00	69.62	75.64	12		
90	104.96	2.10	413.00	74.22	80.64	12	прозрачный, коричневый	
96	112.63	2.00	554.00	76.41	83.03	12		
97	112.63	2.22	714.00	76.49	83.11	13	прозрачный, коричневый	нет
99	112.63	2.20	1252.00	76.52	83.14	13		
100		2.36	500.20	77.08	83.76	13	прозрачный, коричневый	нет
120		3.30	15.82	78.20	84.97	23	прозрачный	
140		4.80	9.90	78.43	85.22	25		
141		5.06	4.50	78.43	85.22	н/д		
142		5.82	6.50	78.44	85.23	н/д		нет
146		6.02	3.00	78.45	85.24	31	прозрачный	

0 – 96 день - выщелачивание раствором H_2SO_4 концентрацией 10 г/л
97-99 день - стек продуктивного раствора;
100-141 день – водная промывка;
142-146 день – стек промывного раствора.

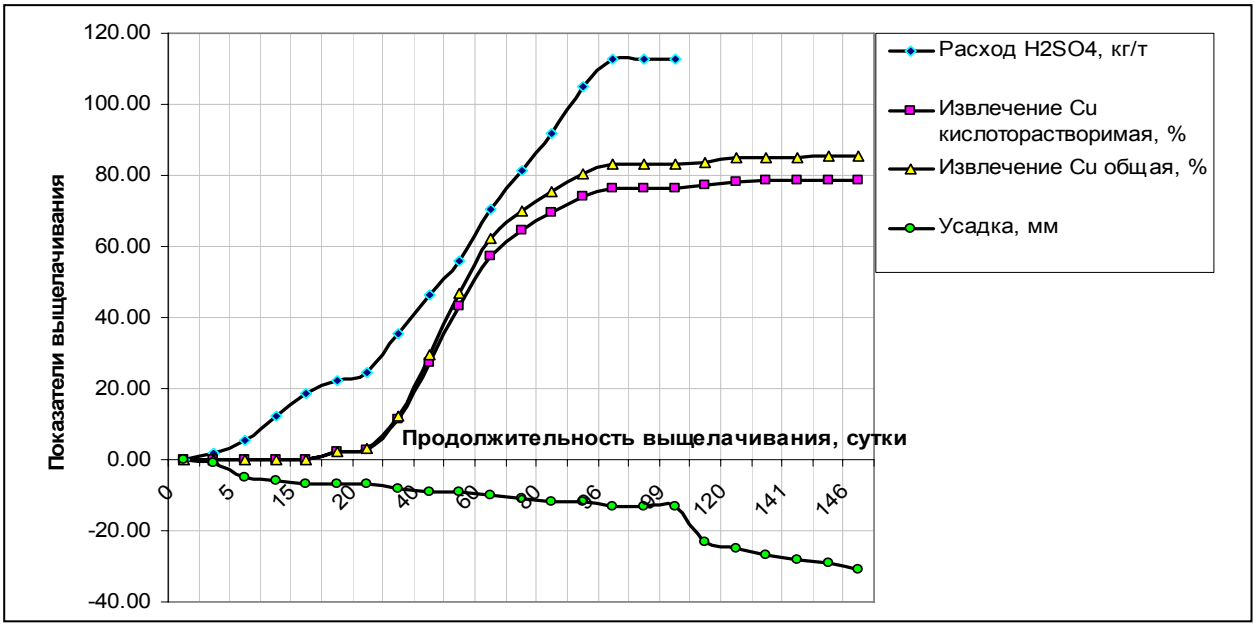


Рис. 3. Кинетика модели кучного сернокислотного выщелачивания меди.

На протяжении первых 38 дней выщелачивания происходило закисление руды и медь в раствор почти не извлекалась.

После 40 дней pH продуктивного раствора снизился до 5 и началось интенсивное извлечение меди, которое продолжалось на протяжении с 40 по 96 день. Концентрация меди в продуктивном растворе выросла до ~ 3,4 г/л и за 70 дней было извлечено – 64% общей меди или 70% меди кислоторастворимой.

Выщелачивание меди продолжалось и после 96 дней выщелачивания, ее содержание плавно снижалось с 3464 мг/л до 500 мг/л и к окончанию процесса сернокислотного выщелачивания степень извлечения составила: меди общей – 78,5% или меди кислоторастворимой – 85,23%. Золото на протяжении всего процесса сернокислотного выщелачивания не извлекалось.

Сравнивая результаты агитационного и колонного выщелачивания меди из руды необходимо отметить:

- ☑ расход серной кислоты остается высоким для обоих методов выщелачивания;
- ☑ 50% серной кислоты расходуется на закисление руды и на взаимодействие с карбонатными минералами;
- ☑ при колонном выщелачивании наблюдается отложение гипсовых осадков, что усложняет равномерную перколяцию рабочих растворов через слой выщелачиваемого материала;
- ☑ кинетика агитационного сернокислотного выщелачивания достигает пика за 48 часов, а колонного выщелачивания за 96 суток;
- ☑ учитывая высокие эксплуатационные затраты, сернокислотное выщелачивание меди из рассматриваемых руд является низкорентабельной.

В целях изыскания резервов в технологии переработки окисленных золотомедных руд необходимо провести ниже перечисленные исследования:

- колонное цианидное выщелачивание с целью извлечения меди и золота, регенерацией и возвратом цианидных комплексов в процесс;
- экстракционное извлечение меди в тяжелых растворах и агитационное цианидное выщелачивание золота.

Литература

1. Алтаев Ш.А., Ненашев Н.В., Жангалиева М.Ж., Абдрахманов Д.А. Технология интенсивной безотходной переработки окисленных медных руд. Труды пятой международной научно-технической конференции «Новое в охране труда, окружающей среды и защите человека в чрезвычайных ситуациях». - Алматы. 2002.
2. Каковский И.А. Исследование кинетики и механизма гидрометаллургических процессов. Цветные металлы. 1970. №12.
3. Ивановский М.Д, Поведение меди в серной кислоте. Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1981. №3