кенорындарын өңдеу үшін ең тиімді және болашағы бар әдіс ретінде автоклавты тотықтыру әдісі таңдалды.

Түйін сөздер: қиын өңделетін алтынқұрамды кендер, автоклавты тотықтыру, биоерітінділеу, тотықтырып күйдіру.

Summary

Contemporary methods of gold extraction from refractory ores including roasting process, bacterial oxidation and autoclave oxidation were considered. Prospects of development of gold industry are formulated. Advantages and disadvantages each of methods were analyzed. For choosing the most effective and ecological friendly method of refining of refractory ores main technologies were compaired. The main parameters of plants that realize these technologies are shown. Tasks for future effective work of gold industry are stated. As a result the method of autoclave oxidative leaching was presented as the most effective and perspective method of refining of gold ores. It is breakeven, ecological and characterized by high level of gold recovery from ores and less requirements for pretreatment.

Key words: refractory gold ores, autoclave oxidation, bioleaching, oxidative roasting

Поступила 08. 05. 2013.

УДК 622.594

Комплексное использование минерального сырья. № 2. 2013.

**А.Е. ВОРОБЬЕВ*[1], А.А. З*УБКОВ*[1], *Г.Ж. МОЛДАБАЕВА*[2]

[1]Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия
*fogel_al@mail.ru
[2]Институт горного дела им. Д. Кунаева, г. Алматы

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТРУДНООБОГАТИМОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И РАСТВОРОВ

Накопленные отходы при хранении под воздействием климатических условий и атмосферных осадков превращаются в мощный очаг загрязнения окружающей среды, одновременно являясь потенциальным источником металлов, запасы которых сопоставимы с крупными природными месторождениями. Для решения этих задач был разработан новый концептуальный подход и принципиально новые технологические приемы, во многом решающие имеющиеся экологические и сырьевые проблемы. Предлагается объединить обжиг и автоклавное выщелачивание техногенного и труднообогатимого природного минерального сырья (окисленного и бедного сульфидного) в единый, последовательный и непрерывный процесс по схеме «все в раствор – по одному из раствора». Исходное сырье в большинстве случаев экономически целесообразно перерабатывать в георeакторе (реакторе нового поколения) без предварительной подготовки, а в некоторых случаях использовать бедные коллективные концентраты. Лабораторные и полупромышленные испытания, проведенные на Хайдарканском ртутном металлургическом заводе, показали высокую эффективность флотационного метода извлечения ртути из сточных вод меркаптотиозолом (каптаксом) и перспективность его использования.

Ключевые слова: минеральное сырьё, металлургия, переработка, экология, раствор

Введение. В настоящее время в России наблюдается сокращение базы минеральных ресурсов и ухудшение экологической обстановки. Это связано, прежде всего, с отсутствием богатых по содержанию металлов руд, повышением доли окис - ленных труднообогатимых в имеющихся на балансе запасов, а также отсутствием высокоэффективных, экологически чистых технологий и соответствующей аппаратуры переработки минерального сырья. По этой причине многие месторождения руд цветных металлов переводятся в категорию забалансовых. Так, по данным академика В.А. Чантурия, в категорию забалансовых перейдет от 15 до 30 % - титановых, медных и вольфрамовых; 34 % свинцовых и магнетитовых; 49 % - оловянных месторождений.

Накопленные отходы при хранении под открытым небом превращаются в мощный очаг загрязнения окружающей среды, одновременно являясь потенциальным источником металлов, запасы которых сопоставимы с крупными природными месторождениями.

В настоящее время извлечение основных полезных ископаемых в России составляет 65-78 %, а попутных элементов - от 10 до 30%.

В частности, анализом потерь металлов с «хвостами» на 9 крупных предприятиях Урала и Восточной Сибири (Кировоградский МПК, Учалинский ГОК, Башкирский МСК, Гайский ГОК, Высокогорский ГОК, Турьинская ОФ, Карабашская ОФ, Бурибаевское РУ, Джидинское хвостохранилище) установлено, что в общем объеме доля «хвостов» составляет 230 млн. т, в которых содержится тыс.,т: серы - 29796, железа - 7120; цинка - 3395, свинца – 2000, меди – 884, висмута - 400, вольфрама – 40, а также, т: кобальта – 7788, серебра – 4513, селена - 1584; кадмия - 1392, теллура – 858, германия – 325, золота - 174, индия – 41.

В результате, на Среднем и Южном Урале образованы техногенные геохимические провинции с высоким содержанием тяжелых металлов: цинка, меди, свинца в почвах, иловых отложениях, торфах (в 15-20 раз выше фонового), растениях и животных, в атмосфере (например, на высоте 100-3000 м в аэрозолях содержание Zn выше фонового в 7 раз).

Многолетняя совместная деятельность крупных горнорудных предприятий цветной и черной отраслей промышленности – Орско-Халиловский МК, Медногорский МСК, ОАО «Бурибаевское РУ», ЗАО «Ормедь» и ОАО «Южуралникель», расположенных в радиусе 40-80 км от Гайского ГОКа, создала в районе их функционирования зону экологического кризиса.

Решение проблемы. Для реализации этих задач нами предложены теоретические основы решения существующих проблем (рисунок 1), проведена классификация труднoперерабатываемого минерального сырья и минерализованных сточных вод (рисунок 2).

В основу предложенной технологии заложено использование параформальдегида при слабом нагреве в щелочной среде, создаваемой известью.

Оксиды восстанавливаются до металла, который хорошо флотируется обычными реагентами, применяемыми при флотации сульфидов [1-7].

Нами разработаны новый концептуальный подход (рисунок 3) и принципиаль-

но новые технологические приемы, во многом решающие имеющиеся экологические и сырьевые проблемы (рисунок 4).

Предложено объединить обжиг и автоклавное выщелачивание техногенного и труднообогатимого природного минерального сырья (окисленного и бедного сульфидного) в единый, последовательный и непрерывный процесс по схеме «все в раствор – по одному из раствора» [8-11].

Рисунок 1 – Теоретические основы решения минерально-сырьевых и экологических проблем

Исходное сырье в большинстве случаев экономически целесообразно перерабатывать в георекторе (реакторе нового поколения) без предварительной подготовки, а в некоторых случаях использовать бедные коллективные концентраты (рисунок 5). Разработанный георектор состоит из трех камер: обжиговой, контактной и камеры выщелачивания и имеет ряд важнейших достоинств по сравнению с традиционными автоклавами: для создания и поддержания высокого гидростатического давления (до 30 - 45 атм.). Не требуется мощных насосов, компрессоров и высоких энергетических затрат; упрощена система ввода и вывода пульпы из автоклава, что позволяет снизить затраты на сложные фланцевые соединения.

Рудно-минеральная пульпа поглощает раскаленный (600-800 ^{0}С) пылегазовый материал обжига и разогревается за его счет до температуры 100-110 ^{0}С.

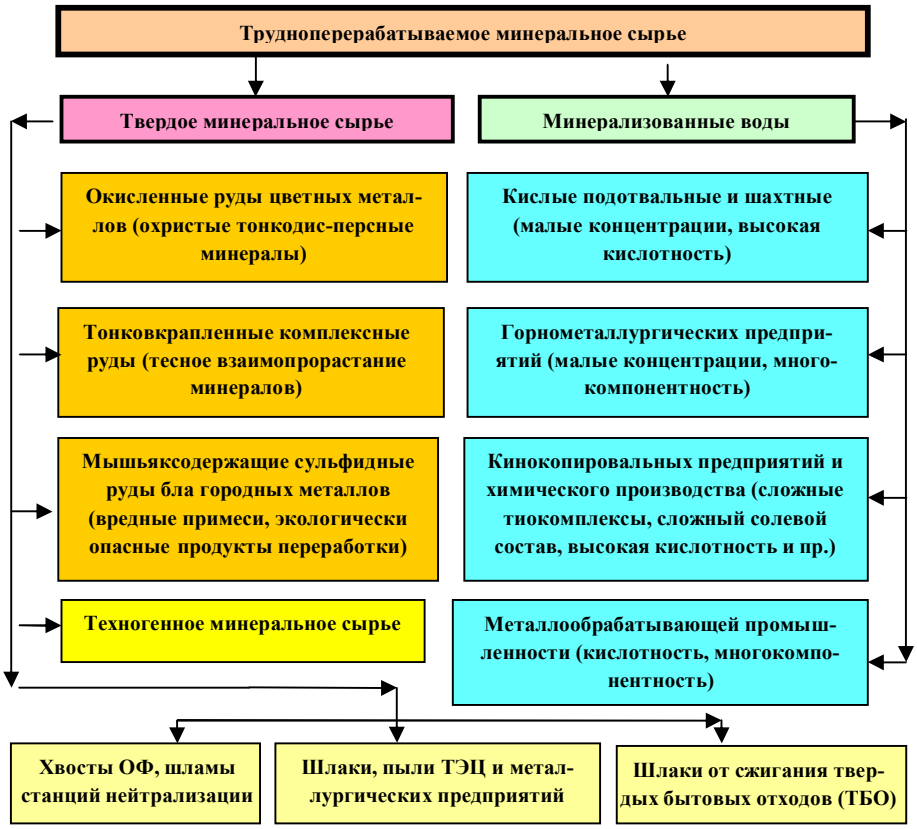


Рисунок 2 – Труднoперерабатываемое минеральное сырье и минерализованные воды

Далее материал в фазе пульпы опускается вниз в зоны с более высоким гидростатическим давлением, где продолжается окисление сульфидов за счет добавочных порций кислорода, подаваемого через боковые насадки на разной глубине автоклавной камеры. При внутреннем диаметре 3 м и глубине 100 м, его рабочий объем составит около 600 м^3, а при диаметре 4 м – уже 1250 м^3.

В последнем случае производительность при продолжительности выщелачивания 1 час составит 50000 т/сутки исходного сырья (15 млн. т/год).

Исходным сырьем для выщелачивания в геоавтоклавах (георeакторах) может быть сырье широкого профиля, а именно: - техногенное сырье, в большинстве случаев без предварительного концентрирования ценных компонентов; бедные окисленные и сульфидные труднообогатимые руды; - комбинированные техногенные отходы, которые при их обезвреживании могут являться энергетическим источником технологического процесса получения металлизированного конечного продукта.

При этом повышается температура пульпы и концентрация свободной серной

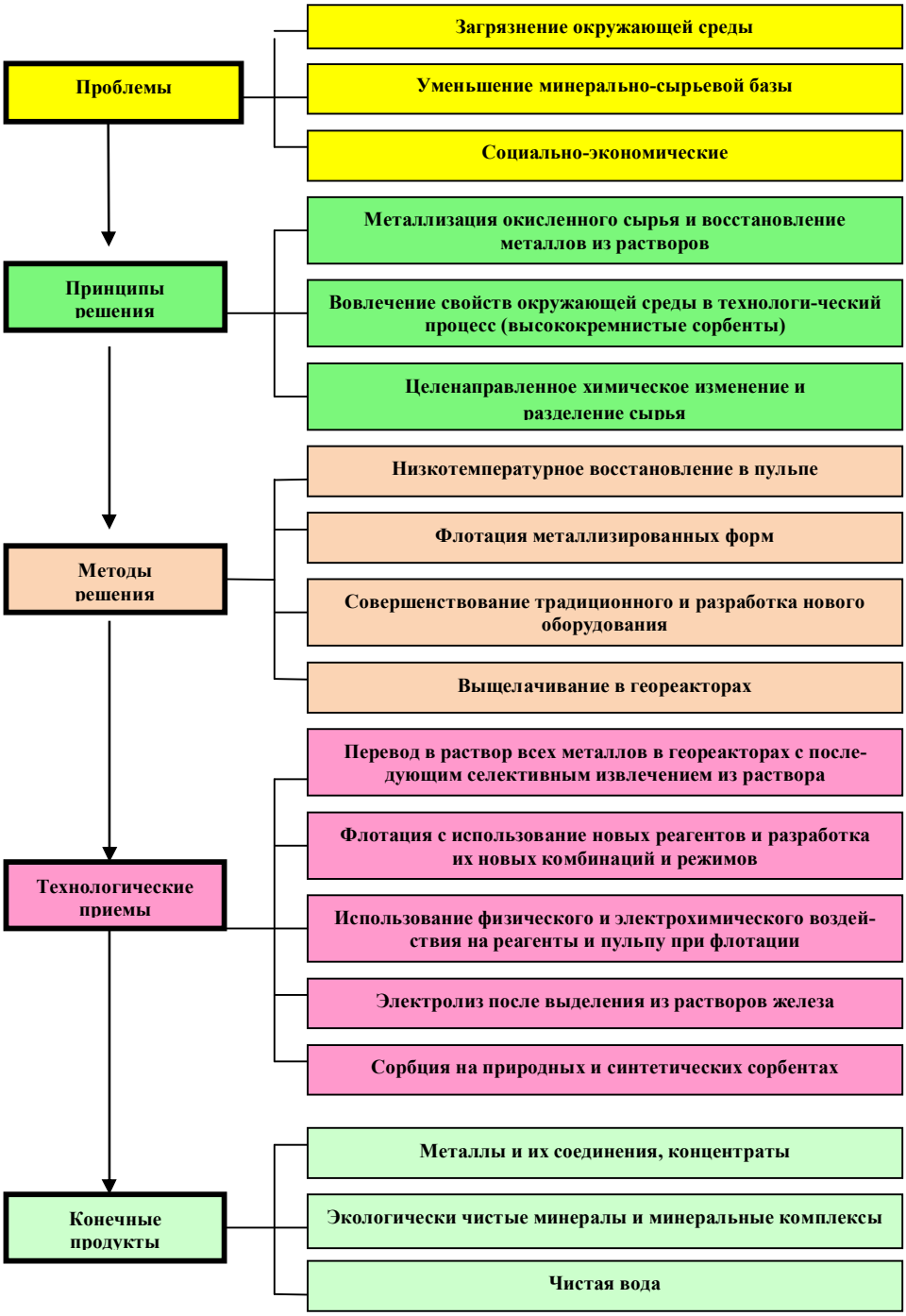


Рисунок 3 - Концепция и принципиальное решение экологических и сырьевых проблем

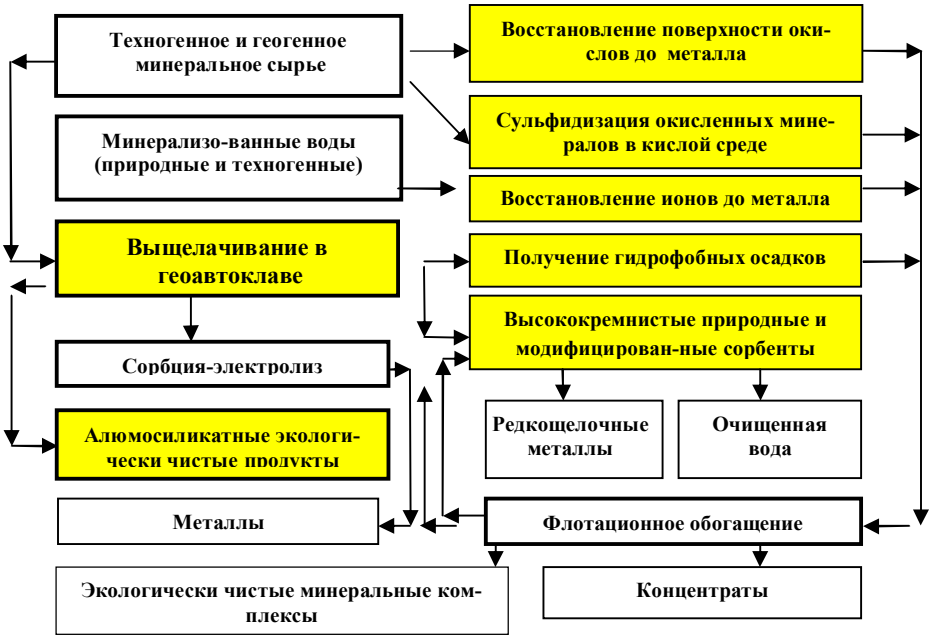


Рис. 4 - Принципиальная схема методов и технологических приемов решения экологических и сырьевых проблем на основе разработанной концепции

кислоты, для нейтрализации которой до уровня оптимального гидролиза железа в автоклавную камеру подается малосульфидное сырье (металлургические пыли, клин кер, шлаки, окисленная руда и т.п.).

Лабораторными и полупромышленными испытаниями, проведенными на Хайдарканском ртутном металлургическом заводе, установлена высокая эффективность флотационного метода извлечения ртути из сточных вод меркаптотиозолом (каптаксом) и перспективность его использования [12].

В ходе экспериментов были определены параметры: pH среды, расход каптакса, влияние температуры, продолжительность флотации.

Исследования по извлечению растворимой ртути при концентрации 50 мг/дм^3 (хлоридов и сульфатов) проводились флотацией при pH в пределах 4-7 и расходе каптакса 125 -130 % от стехиометрии по реакции:

$$Hg^{2+} + RS^- = Hg(RS)_2 \downarrow \qquad (1)$$

где: RS^- - ион собирателя (каптакса), а $Hg(RS)_2$ - гидрофобный осадок.

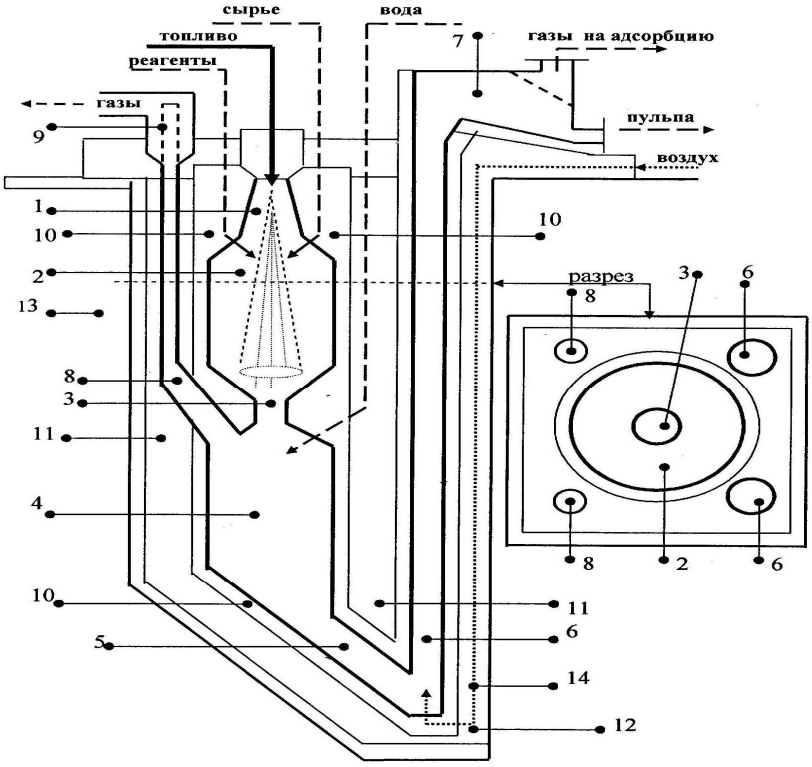
Оптимальные значения pH при флотации связаны с тем, что при значениях pH >7,0 ионы ртути начинают образовывать гидроксид ртути, который распадается с образованием оксида по реакции:

$$Hg^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow Hg(OH)_2 \longrightarrow HgO + H_2O \qquad (2)$$

При значениях pH < 4,0 каптакс переходит в осадок:

$$RS^- + H^+ \longrightarrow RSH \downarrow \qquad (3)$$

При оптимальных значениях pH среды и расходе каптакса, извлечение ртути составило 99,9-100,0%. Экономическая целесообразность флотационного метода выделения ртути, а также других цветных металлов, определилась, прежде всего, возможностью регенерации собирателя.



1– Камера сгорания, 2 – Обжиговая камера, 3 – Проход в автоклавную камеру, 4- Автоклавная камера, 5 - Наклонный проход в подъемную секцию, 6 - Подъемная аэрлифтная секция, 7 - Разделительная камера, 8 - Газоотводящая секция, 9 - Пылеулавливающая камера, 10 - Футеровочная оболочка, 11– Теплоизолирующая оболочка, 12 – Железобетонная оболочка, 13 – Вмещающие горные породы, 14 – Воздухопровод

Рисунок 5 - Шахтный автоклавный термохимический реактор

Регенерация производилась раствором сернистого натрия по уравнению:

$$Hg(RS)_2 + Na_2S \longrightarrow 2RSNa + HgS \downarrow \qquad (4)$$

Далее осадок сульфида ртути отфильтровывали, а раствор подкисляли соляной кислотой до выпадения в осадок каптакса при значении pH раствора 7- 8. В этих усло ловиях регенерируется до 95-96 % каптакса.

Проведенные исследования позволили перейти к полупромышленным испытаниям по очистке сточных вод на Рязанской кинокопировальной фабрике [13-16].

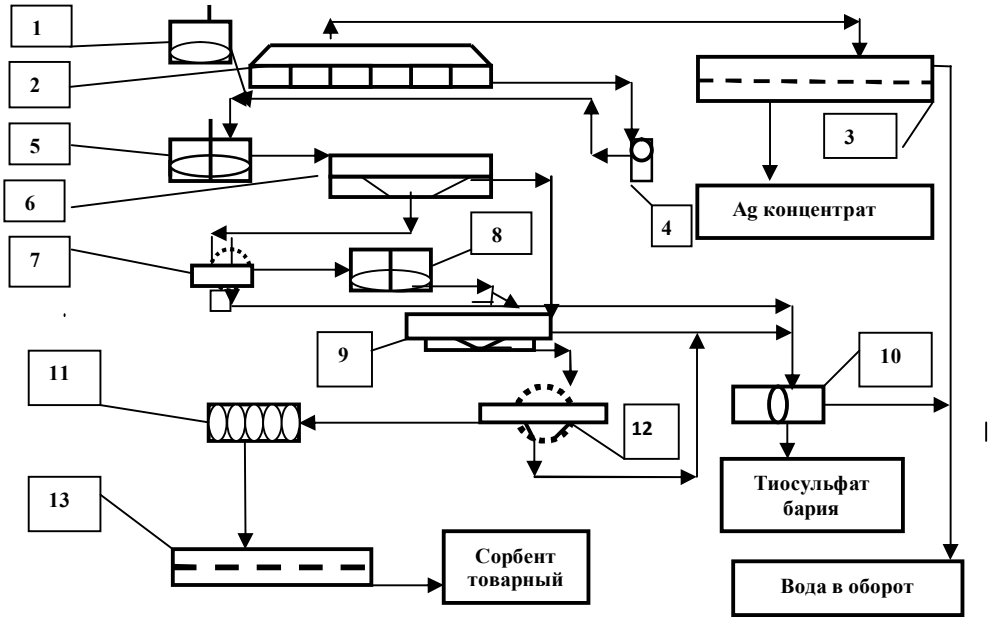
По данным заводской лаборатории помимо соединений серебра сточные воды имеют и другие вредные для окружающей среды, в мг/дм^3: хлориды, гексацианоферраты - 56; сульфаты - 216; железо -24; тиосульфаты – 426 и другие примеси.

Метод очистки сточных вод от ферроцианида основан на осаждении его хлоридом железа. В осадок выпадают ферроцианиды состава от $K_4[Fe(CN)_6]$ до $KFe_4[Fe(CN)_6]$. Установлено, что с увеличением расхода хлорида бария повышался выход осадка, что объясняется параллельным образованием нерастворимых сульфата и ферроцианида бария, поэтому осаждение тиосульфата раствором хлорида бария проводили после очистки сточных вод от ферро- и феррицианидов, чтобы исключить образование нерастворимых солей железа с ионом Ba^{2+}.

Суммарная концентрация ферро- и феррицианидов после их осаждения составила около 0,00n мг/дм^3 (менее чувствительности определения).

Полученный из ферроцианида сорбент имеет высокие ионообменные свойства по отношению к однозарядным катионам (NH_4^+, Cs^+, Rb^+, Tl^+).

При очистке вод от тиосульфата использовали доступный и дешевый хлорид бария в виде труднорастворимой соли - тиосульфата бария BaS_2O_3., По разработанной технологии (рис. 6) можно очистить сточные воды от ферроцианидов.



1 – Реактор, 2 – Флотомашины, 3 – Сушилка, 4 – Насос, 5 - Реактор для получения сорбента, 6 – Сгуститель, 7 – Фильтр, 8 – Репульпатор, 9 – Сгуститель, 10 - Узел очистки вод от тиосульфатов, 11 – Холодильник, 12 – Фильтр, 13 - Сушилка

Рис. 6 – Принципиальная схема аппаратов очистки сточных вод кинокопировальной фабрики

Попутно можно получить при этом ценный продукт - сорбент, пригодный для очистки природных и техногенных вод от цезия, а также снизить затраты на электроэнергию более чем на 60%

Обсуждение результатов. Разработанная технология переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья с использованием параформальдегида позволяет снизить потери ценных компонентов с отвальными хвостами. Использование этой технологии повысит рентабельность работы предприятий, улучшит экологическую обстановку в производственной зоне.

Следует отметить, что параформальдегид после восстановления оксидов до металлов окисляется до муравьиной кислоты. Учитывая, что процесс восстановления поверхности окисленных минералов и восстановления серебра из его тиокомплексов до металла происходит в щелочной среде, создаваемой известью, то часть муравьиной кислоты образует формиат кальция, а часть ее разлагается на воду и углекислый газ.

Это дает основание считать технологию экологически чистой и универсальной, применимой как для твердого минерального сырья, так и для металлизированных вод.

Автоклав нового поколения позволит значительно снизить заражение окружающей среды, текущие затраты, повысить производительность предприятий по переработке минерального сырья широкого спектра (руды, хвосты обогащения, шлаки металлургического производства.

Выводы. Разработана экологически чистая технология обогащения труднообогатимого сырья, позволяющая расширить сырьевую базу получения металлов.

Предложено использование высокопроизводительного автоклава нового поколения, обеспечивающего высокое извлечение ценных компонентов в раствор и снижение заражения окружающей среды. Использование его в производственных условиях позволит перерабатывать как окисленные, так и смешанные – оксисульфидные руды и продукты их переработки в одном аппарате.

Предложен и апробирован в производственных условиях экологически чистый флотационный метод извлечения ртути из сточных вод ртутного производства. Это позволит снизить потери ценного металла и исключить заражение окружающей среды особо опасным металлом - ртутью.

ЛИТЕРАТУРА

1 Зубков А.А., Воробьев А.Е., Шуленина З.М. Концепция решения минерально-сырьевых проблем и охраны окружающей среды // Маркшейдерия и недропользование - 2009. - № 4. – С. 19-23.

2 Зубков А.А. Шуленина З.М., Воробьев А.Е. Эффективный метод обогащения окисленных медных руд // Маркшейдерия и недропользование. - 2009. - № 5. - С. 59-63.

3 Воробьев А.Е., Зубков А.А., Чекушина Т.В. Перспективные технологии переработки окисленных руд и металлоносных растворов // Обогащение - 2010.- № 3. - С. 26-29.

4 Воробьев А.Е., Зубков А.А. Обоснование технологии обогащения окисленных медных и висмутовых руд с использованием параформальдегида // Горный журнал Казахстана

- 2011. - № 4. - С. 12-19.

5 Воробьев А.Е., Зубков А.А. Техника и технология обогащения окисленных медных и висмутовых руд с использованием параформальдегида // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: Матер. 11-ой Междунар. конф., М., РУДН. 2012. - С. 126-130.

6 Снурников А.П. Комплексное использование сырья в цветной металлургии. – М.:Металлургия, 1977. - 272 с.

7. Воробьев А.Е., Зубков А.А. Технология обогащения окисленных медных и висмутовых руд с использованием параформальгедида // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: Матер. 11-ой Междунар. конф., Усть-Каменогорск (Казахстан). ВКГТУ. 2012. - С. 151-156..

8 Пат. 62465А UA Способ термохимической переработки рудно-минерального сырья и отходов, установка для его реализации. / Подзноев Г.П. опубл. 15.12.03. Бюл. №12.

9 Подзноев Г.П., Зубков А.А., Шуленина З.М. Технология переработки мышьяксодержащего золотосульфидного сырья // Экология и промышленность России. – 2009. - № 1 - С.15-19.

10 Подзноев Г.П., Зубков А.А., Шуленина З.М. Техническая возможность и технологическая эффективность совместной комплексной автоклавно-термохимической утилизации техногенных и биогенных отходов // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия инженерные исследования. - 2009. - № 3. - С. 59-69.

11 Сметанюк Е.К. Лопухина О.А. Шапорев В.П. Исследование процесса высокотемпературного пиролиза отходов, содержащих органику // Вест. НТУ «ХПИ», Харьков. – 2006.- № 27. - С. 138 - 150.

12 А.С. 351434 СССР. Способ очистки сточных вод от ртути / Абдурахманов С.А., Зубков А.А., Степанов Б.А. Приоритет от 18.05.1970.

13 А.С. 1317839 СССР. Способ извлечения серебра из сточных вод кинопромышленности / Зубков А.А., Тырышкина И.И., Соколов В.В. Приоритет от 20.02. 1985.

14 Плаксин И.Н., Сувровская И.А., Шихов В.В. Условия выделения меди из гидрометаллургических растворов // Научные доклады высшей школы. Металлургия - 1959. - № 2. – С. 69-73.

15 Панычев А.А. Ликвидация внешних отвалов и утилизация их для получения железорудного сырья // Горный журнал. - 1985. - № 3. - С.12-14

REFERENCES

1 Zubkov A.A., Vorob'ev A.E., Shulenina Z.M. *Markshejderiya i nedropol'zovanie,* **2009**, *4.* 19-23.

2 Zubkov A.A. Shulenina Z.M., Vorob'ev A.E. *Markshejderiya i nedropol'zovanie*, **2009**, 5. 59-63.

3 Vorob'ev A.E., Zubkov A.A., Chekushina T.V. *Obogashhenie*, **2010**, *3*. 26-29.

4 Vorob'ev A.E., Zubkov A.A. *Gornyj zhurnal Kazahstana*, **2011**, *4.* 12-19.

5 Vorob'ev A.E., Zubkov A.A. *Resursovosproizvodjashhie, maloothodnye i prirodoohrannye tehnologii osvoenija nedr: Mater. 11-oj Mezhdunar. konf. M. RUDN*, **2012,** 126-130.

6 Snurnikov A.P. *Kompleksnoe ispol'zovanie syr'ja v cvetnoj metallurgii. M.:Metallurgiya*, **1977**, 272.

7 Vorob'ev A.E., Zubkov A.A. *Resursovosproizvodjashhie, maloothodnye i prirodoohrannye tehnologii osvoeniya nedr: Mater. 11-oj Mezhdunar. konf., Ust'-Kamenogorsk (Kazahstan). VKGTU,* **2012,** 151-156..

8 Pat. 62465A UA Podznoev G.P, **15.12.2003**. *Bul. 12.*

9 Podznoev G.P., Zubkov A.A., Shulenina Z.M. Ehkologiya i promyshlennost' Rossii, **2009,** *1* 15-19.

10 Podznoev G.P., Zubkov A.A., Shulenina Z.M. *Vestnik Rossijskogo universiteta druzhby narodov. Seriya inzhenernye issledovaniya,* **2009**, *3*. 59-69.

11 Smetanjuk E.K. Lopuhina O.A. Shaporev V.P. *Vest. NTU «HPI», Har'kov,* **2006,**-*27*. 138 - 150.

12 A.C. 351434 USSR. Abdurahmanov S.A., Zubkov A.A., Stepanov B.A. Prioritet izobreteniya ot 18.05.**1970** .

13 A.C. 1317839 USSR. Zubkov A.A., Tyryshkina I.I., Sokolov V.V. Prioritet izobreteniya ot 20.02. **1985.**

14 Plaksin I.N., Suvrovskaya I.A., Shihov V.V. *Nauchnye doklady vysshej shkoly. Metallurgiya,* **1959**, *2*. 69-73.

15 Panychev A.A. *Gornyj zhurnal,* **1985**, *3*. 12-14

Түйіндеме

Жиналып қалған қалдықтар көп сақталғанда ауа райының және жауын-шашынның әсерінен қоршаған ортаны ластаудың өте күшті ошағы болып табылады, сонымен қатар мол қоры бар табиғи кен орнына тең келетін металл көзі болып саналады. Осындай экологиялық және шикізаттық міндеттерді шешу мақсатымен жаңа тұжырымдамалы тәсілдер мен технологиялық әдістер әзірленді. Тенхогендік және қиын байытылатын табиғи минералды шикізатты қосып күйдіру және автокладты ерітінділеуді бір тұтас, бірыңғай, тоқтаусыз процеске айналдыру ұсынылды. Негізгі шикізатты көбінесе геореакторда өңдеу экономикалық тиімділік береді. Ол алдын ала әзірліксіз, кейде сапасыз бірікті концентрат пайдаланылады. Хайдарқан сынап металлургиялық зауытында жүргізілген. Зертханалық және жартылай өнеркәсіптік сынақтар сынапты алудың жоғары тиімділігі жолы ақабы судан флотациялық жолмен алу екенін анықтады.

Түйін сөздер: минералды шикі зат, өңдеу, экология, ерітінді.

Summary

The accumulated waste under climatic influence and an atmospheric precipitation turns into the beastly focus of environment pollution; at the same time it is a potential source of the metals which stocks are comparable with large-scale natural deposits. New conceptual approach and essentially new processing methods were developed for solving existing environmental and raw materials problems. It is offered to integrate roasting and an autoclave leaching of technogenic and complex natural mineral raw materials (oxidized and poor sulphide) into united, consecutive and continuous process according to the scheme "all into solution – one by one from solution". In most cases it is economically expedient to process initial raw materials in the georeactor (the reactor of new generation) without preliminary preparation, and in certain cases to use poor collective concentrates. The laboratory and semi-industrial researches, which have been carried out at Haydarkansky mercury metallurgical plant, show high efficiency of a floatation method for mercury extraction from sewage by mercapto thiozoly (captacsy) and availability of its use.

Key words: mineral raw materials, metallurgy, processing, ecology, solution

Поступила 28. 03. 2013.