

УДК 662.341.012: 662.85

В.И. ГОЛИК, д-р техн. наук, проф.

Северо-Кавказский государственный технологический университет,

В.И. КОМАЩЕНКО, д-р техн. наук, проф.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет,

В.С. МОРКУН, д-р техн. наук, проф. Криворожский национальный университет

СОВРЕМЕННАЯ ПРАКТИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ГОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Приведены краткие сведения о теории выщелачивания металлов из руд. Охарактеризованы способы повышения активности минералов, в том числе механоактивацией. На примере промышленного использования технологий на предприятиях России и Казахстана систематизированы и приведены результаты вариантов технологий. Сделан вывод о технологической возможности и экологической целесообразности выщелачивания металлов с ликвидацией хранилищ на земной поверхности. Приведены краткие сведения о теории выщелачивания металлов из руд. Охарактеризованы способы повышения активности минералов, в том числе механоактивацией. На примере промышленного использования технологий на предприятиях Казахстана систематизированы и приведены результаты вариантов технологий. Сделан вывод о технологической возможности и экологической целесообразности выщелачивания металлов с ликвидацией хранилищ на земной поверхности. Указано, что развитие этого направления разработки может принести прибыль, сравнимую с базовым производством. Доказано, что традиционные технологии обогащения ограничены пределом извлечения, поэтому рекомендовано использование механохимической технологии, где извлечение металлов в раствор происходит одновременно с разрушением кристаллов. Сформулированы задачи развития механохимической технологии и указаны защищенные патентами направления решения проблемы.

Ключевые слова: железные руды, металлы, кристаллы, разрушение, обогащение, механоактивация, минеральное сырье, технология добычи, твердеющая закладка, прибыль, технология разработки, извлечение металлов, выщелачивающий раствор, дезинтеграция, механохимия.

Проблема и ее связь с научными и практическими заданиями. Необходимость удовлетворения увеличивающихся потребностей в минеральном сырье привела к освоению месторождений полезных ископаемых в доступных регионах Земли. Учитывая, что содержание большинства полезных компонентов не превышает первые проценты, на земную поверхность извлекается все больше рудовмещающего сырья.

Проблема переработки извлеченных на земную поверхность минеральных масс остается наименее разработанной и наиболее опасной для планеты Земля. Отставание возможностей переработки от возможностей добычи, а также непредсказуемая конъюнктура полезных ископаемых усиливают актуальность этой проблемы, делая ее глобальной.

Ранее считалось, что после обогащения минеральное сырье в виде хвостов переработки будет утилизировано, но практика показывает, что полностью извлекать полезные компоненты традиционное обогащение неспособно, и хвосты переработки остаются невостребованными (рис. 1) [1].



Рис. 1. Хвостохранилище в зеленом массиве

В прошлом веке возможности обогащения увеличились применением химических методов обогащения и гидрометаллургических процессов. Их преимуществом является возможность разделения компонентов.

Но одно лишь выщелачивание тоже не решает проблемы, поскольку для выщелачивания рудные минералы должны быть вскрыты. В большинстве случаев измельчение производится до

крупности 0,1-0,2 мм, что лишь в редких случаях обеспечивает достаточное извлечение.

Анализ исследований и публикаций. Перколяционное выщелачивание длится несколько месяцев, но вследствие коагуляционных процессов не может обеспечить полного извлечения металлов. Несколько улучшаются показатели при перемешивании или агитации руды.

Кучное выщелачивание по сравнению с автоклавным и другими активными методами более экономично, но отличается еще более малым извлечением металлов.

Проблеме извлечения металлов сопутствует проблема селективизации извлечения металлов. Естественная растворимость минералов используется для интенсивного выщелачивания одного из них и предотвращения извлечения в раствор другого.

Возможности отделения сопутствующих элементов перед выщелачиванием несколько увеличивают магнитные, гравитационные, и иные методы обогащения. Например, гравитационное обогащение вольфрам-содержащих руд, при котором снижение крупности материала сопровождается увеличением поверхности контакта полезных минералов с рабочим раствором и повышением степени раскрытия [2].

Перколяционное выщелачивание получает распространение в сочетании с сорбцией и с экстракционным извлечением металлов.

Интенсификация извлечения компонентов при выщелачивании обеспечивается применением импульсных токов частотой 3-7 Гц, а также 1-30 Гц при наложении импульсного тока на постоянный ток. Условием успешного выщелачивания при этом является наличие в растворе конкурирующих ионов, обладающих большим потенциалом, чем ионы извлекаемых металлов, например, железа и водорода [3].

Постановка задания. Не вызывает сомнения, что отходы обогащения являются сырьем для будущих технологий. Для решения вопроса об их применимости необходимо сформулировать технические требования к сырью для получения товарных продуктов. Такие исследования позволят оценить техногенные месторождения полезных ископаемых и дать прогнозную оценку возможности их использования, что может радикально увеличить сырьевую базу производства и решить экологические проблемы горнодобывающего региона [4].

Повышение интенсивности и безотходности процесса выщелачивания делает экономически целесообразным его использование с получением адитивного эффекта, т.е. взаимного усиления эффективности приемов переработки руд.

Изложение материала и результаты. Среди имеющихся способов выщелачивания различают: без применения реагентов и с применением реагентов. В первом случае в процессе участвуют только твердое вещество и растворитель, а во втором - еще и реагент, взаимодействующий с твердым веществом, переводя его в растворимое состояние.

Примером может служить процесс измельчения серебро-марганцевых руд в морской воде, когда не усиливаются окислительно-восстановительные реакции, и измельчение той же руды в присутствии металлического железа, когда взаимодействие ионов железа с рудой и водой приводит к выщелачиванию в марганца.

Сухое измельчение сопровождается эффектом активации поверхности микрочастиц более сильным, чем мокрое. Так, олово не растворяется в отдельно взятых кислотах и только при обработке поверхности касситерита смесью плавиковой и серной кислоты переводится в раствор. Предварительная обработка касситерита механическими воздействиями увеличивает скорость растворения олова в 500-600 раз.

Еще более высокие показатели достигнуты при активации касситерита измельчением в воде в энерго-напряженной мельнице и выщелачивании концентрированной серной кислотой при температуре кипения. При измельчении без воды в присутствии абразивов, касситерит так меняет свои свойства, что полностью растворяется в 20% серной кислоте.

Труднорастворимый лепидолит после механоактивации в планетарной мельнице в течение 10 минут, становится доступным для выщелачивания, после которого в раствор переходит алюминий и щелочные металлы [5].

Сульфидные руды перед выщелачиванием подвергают обжигу для восстановления металлов и вскрытия полезных минералов. Этот метод высокопроизводителен и экономичен, но сопряжен с необходимостью улавливания, очистки и обезвреживания отходящих газов, в которых помимо оксида серы, используемого для производства серной кислоты, содержатся вредные и токсичные оксиды. Отжиг плохо сочетается с предшествующими технологическими процессами.

Механоактивация вместо обжига хорошо освоена для пиритного сырья, из которого извлекается элементарная сера, используемая для получения серной кислоты. Пиритный концентрат активируют в 20 % растворе Na OH. После двухнедельной выдержке выделяют до 58% магнетита, а из раствора осаждают 41% серы.

Хвосты месторождения Аксу (Казахстан) выщелачивали сульфит-бисульфитным раствором аммония; кислым раствором тиомочевинны; щелочно-цианистым раствором; в режиме прямого цианирования после кислотной проработки и нейтрализации хвостов до pH>10 [6].

Выщелачивание хвостов кислыми растворами при pH=2 проводили в течение 1-24 часа, при температуре 20-250С и Т:Ж=1:5 (табл. 1).

Таблица 1

Кинетика сульфит- бисульфитного выщелачивания золота в кислой среде

Продолжительность, ч	Суммарная концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{SO}_3$, г/л							
	30		60		30		60	
	остаток, г/т	извлечено, %	остаток, г/т	извлечено, %	остаток, г/т	извлечено, %	остаток, г/т	извлечено, %
1	1,6	11,1	1,4	22,2	0,87	12	0,79	20,0
4	1,4	22,2	1,3	27,8	0,79	20,0	0,75	24,0
8	1,4	22,2	1,2	33,3	0,79	20,0	0,71	28,0
18	1,2	33,3	1,0	44,4	0,71	28,0	0,6	39,0
24	1,1	38,9	1,0	44,4	0,64	35,0	0,59	40,0

Более эффективно выщелачивание тиомочевинным раствором с концентрацией 10 г/дм³ CS $(\text{NH}_2)_2 + 20$ г/дм³ H₂SO₄ (табл. 2).

Таблица 2

Результаты выщелачивания кислым тиомочевинным раствором

Условия выщелачивания	Параметры процесса			
	1,8 г/т		0,99 г/т	
	остаточное содержание, г/т	извлечение, %	остаточное содержание, г/т	извлечение, %
Раствор с концентрацией 1 г/дм ³ CS $(\text{NH}_2)_2 + 20$ г/дм ³ H ₂ SO ₄ , Т:Ж=1:3 (1:1) без окислителя	0,986	45,5	0,596	39,8
То же с окислителем 1 г/дм ³ Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,766	57,7	0,481	51,4
Раствор Т:Ж=1:10 (1:2) без окислителя	0,699	61,4	0,405	59,1
То же с окислителем 1 г/дм ³ Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,567	68,7	0,345	65,2
Раствор с концентрацией 10 г/дм ³ CS $(\text{NH}_2)_2 + 20$ г/дм ³ H ₂ SO ₄ , Т:Ж=1:5 (1:5) без окислителя	0,427	76,4	0,295	70,2

Выщелачивание золота из хвостов цианистыми растворами проведены в режимах прямого цианирования, сорбционного выщелачивания пульпы и автоклавирования при давлении 10 атм. Исходная концентрация цианида натрия 525 мг/дм³, Т:Ж=1:10, t=20-22 °С.

Корректировка pH в пределах 10,5-11,0 проводилась при помощи гидроксида натрия (табл.3).

Таблица 3

Результаты выщелачивания золота щелочно-цианистым раствором

Параметры процесса							
Цианирование (t = 24 часа)						Автоклавное выщелачивание t=4 часа P=10 атм.	
прямое		с проработкой кислым раствором и нейтрализацией		с сорбционным выщелачиванием в пульпе			
остаток, г/т	извлечение, %	остаток, г/т	извлечение, %	остаток, г/т	извлечение, %	остаток, г/т	извлечение, %
0,4	75,3	0,2	82,3	0,35	80,7	0,45	75

Результаты выщелачивания указывают на возможность извлечения золота до остаточного содержания 0,4 г/т. Лучшие результаты получены при сорбционном выщелачивании и цианировании после кислотной проработки и подщелачивания пробы.

Хвосты обогащения месторождения Бестобе (Казахстан) выщелачивали прямым цианированием. Обработка кислотой увеличивает извлечение, но увеличивает расход реагента на нейтрализацию (табл. 4).

Таблица 4

Щелочно-цианистое выщелачивание золота

Содержание золота в хвостах и извлечение в раствор							
Цианирование ($t=24$ часа)						Автоклавное выщелачивание $t=4$ часа $P=10$ атм	
прямое выщелачивание		выщелачивание кислотным раствором		сорбционное выщелачивание			
остаток, г/т	извлечение, %	остаток, г/т	извлечение, %	остаток, г/т	извлечение, %	остаток, г/т	извлечение, %
0,31	0,74	0,28	73,6	0,29	72,9	0,32	70,9

Хвосты месторождения Жолымбет выщелачивали цианистыми растворами в щелочной среде и кислотными тиомочевинными растворами в режимах: прямое цианирование; сорбция в щелочно-цианистой среде в противотоке пульпы и сорбента; автоклавное выщелачивание; кислотное тиомочевинное выщелачивание с концентрацией тиомочевины 1-10 г/дм³ CS (NH₂)₂ и 20 г/дм³ H₂SO₄ после кислотной проработки сырья до $pH \leq 2$ (табл. 5).

Таблица 5

Щелочно-цианистое выщелачивание

Цианирование ($t=24$ час)				Автоклавное выщелачивание $t=4$ час, $P=10$ атм.	
прямое		сорбция в пульпе		остаток, г/т	Извлечение, %
0,33	66,9	0,3	70,0	0,33	67,0

Золото в раствор извлекали кислотными растворами тиомочевины с концентрацией от 1 до 10 г/дм³ CS (NH₂)₂ при соотношении массы пробы и растворителя от Т:Ж=1:5 до Т:Ж=1:12, времени контакта 4 часа и комнатной температуре. Процесс оказался эффективнее при выщелачивании кислотным тиомочевинным раствором с повышенной концентрацией - 10 г/дм³ CS (NH₂)₂ + 20 г/дм³ H₂SO₄ (табл. 6).

Таблица 6

Выщелачивание золота кислотными тиомочевинными растворами

Условия выщелачивания (Au=1,6 г/т)	Результаты выщелачивания					
	1 г/дм ³				10 г/дм ³	
	Т: Ж=1:5 (1:3)		Т: Ж=1:12 (1:2)		Т: Ж=1:5 (1:2)	
	остаток, г/т	извлечение, %	остаток, г/т	извлечение, %	остаток, г/т	извлечение, %
1 г/дм ³ H ₂ SO ₄	0,69	56,9	0,523	67,3	0,379	76,3
Без окислителя	0,904	43,5	0,634	60,4	0,380	75,7

Из практики выщелачивания золота из хвостов обогащения можно сделать выводы:

хвосты обогащения руд целесообразно выщелачивать прямым цианированием в пачуках, в пульповом режиме в противотоке сорбента с пульпой.

обработка хвостов сернокислым раствором уменьшает расход цианида и на 7 % повышает извлечение золота;

автоклавирувание при $P=10$ атм. сокращает время выщелачивания с 24 до 4 ч.;

кислотное тиомочевинное выщелачивание позволяет извлекать до 80 % золота при расходе 500-1000 мг/дм³ тиомочевины и более 80 % при расходе 3-10 г/дм³ карбамида;

при кучном выщелачивании хвосты флотации целесообразно окомковывать до размеров 30+15 мм;

хвосты с малым содержанием металлов выщелачиваются щелочно-цианистым способом с извлечением до 75 % при остаточном содержании металла менее 0,4 г/т.

Показатели извлечения золота из хвостов выщелачивания растворителями представлены на рис. 2.

Опыт извлечения сравнительно инертного золота из хвостов обогащения показывает, что даже при создании благоприятных условий для выщелачивания новые технологии с выщелачиванием не обеспечивают безотходного извлечения металлов [7].

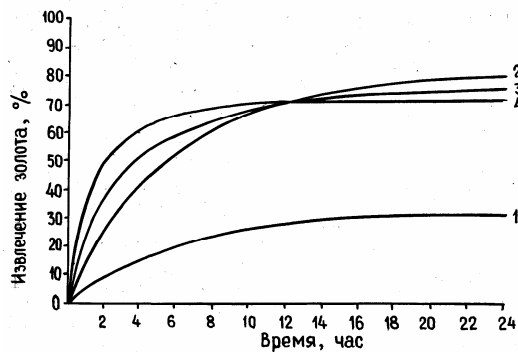


Рис. 2. Параметри извлечения золота из хвостов выщелачивания растворителями: 1 - сульфит-бисульфитный раствор аммония; 2 - тиомочевинный раствор; 3 - щелочно-цианистый раствор (прямое цианирование); 4 - щелочно-цианистый раствор (автоклавирувание)

Как применение одной механической энергии, так и привлечение химической энергии, не позволяют извлекать металлы до фонового уровня или норм санитарной безопасности.

Выводы и направление дальнейших исследований. Направлениями дальнейших исследований.

в области хвостов переработки руд, является дальнейшее совершенствование способов извлечения металлов из руд с целью обеспечения безотходного производства. Практика показывает, что для этого назрела необходимость привлечения третьего вида энергии, например, энергии активации[8].

Работами последних лет для безотходного извлечения металлов из металлосодержащего сырья обосновано применение механической и химической энергии комбинируемое с энергией активации. Процесс осуществляется химическим выщелачиванием металлов в установках типа дезинтегратор. При высокой скорости обработки вещества приобретают отличные от исходных технологические свойства, раскрываются рабочие поверхности, а реагенты запрессовываются в микротрещины (рис. 3).

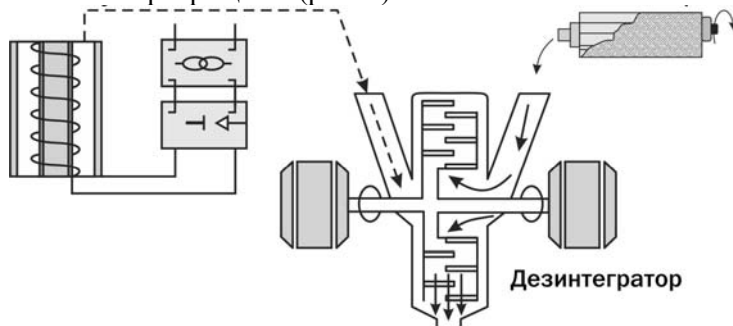


Рис. 3. Схема выщелачивания металлов в дезинтеграторе

По данным исследований извлечение металлов до фонового уровня обеспечивается за время, на 2 порядка меньше, чем при агитационном выщелачивании[9].

Полная ликвидация хвостохранилищ после доведения остаточного содержания металлов до санитарных норм, является единственным возможным способом охраны окружающей среды. Это направление

противопоставляется преобладающей тенденции биологической рекультивацией отходов, которая не только не препятствует процессам природного выщелачивания с неуправляемым выносом продуктов в экосистемы, но и способствует этому[10].

Комбинируемое использование традиционных и новейших технологий позволит вовлечь в эксплуатацию неограниченные запасы техногенных месторождений, улучшит экономику горных предприятий и радикально снизить нагрузку на окружающую среду.

Нуждаются в детализации вопросы стойкости рабочего органа дезинтегратора, оптимизация составов реагентов, экономии энергии и т.п.

Список литературы

1. Ракишев Б. Р. Комплексное использование руды на предприятиях цветной металлургии Казахстана / Б. Р. Ракишев // Горный журнал, 2013. - №7. - С.67-82.
2. Комбинируемая разработка Удоканского месторождения как основа обеспечения его безопасного и эффективного освоения. Новые технологии в науке о Земле и горном деле / А.Г. Секисов и др. – Нальчик, 2011. С.56-61.
3. Голик В.И. Концептуальные подходы к созданию мало- и безотходного горнорудного производства на основе комбинирования физико-технических и физико-химических геотехнологий / В.И. Голик // Горный журнал, 2013. - №5. - С.98-103.
4. Комащенко В.И., Ерохин И.В. Техногенное воздействие процессов добычи и переработки руд на природно-технические геосистемы окружающей среды. Труды -V Международная научная конференция. «Проблемы природопользования и экологическая ситуация в Европейской России и сопредельных странах» / В.И. Комащенко, И.В. Ерохин // Белгород, 2013 - С. 73-78.
5. Чукин Г.Д. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д. Особенности формирования структуры алюмоникельмолибденовых катализаторов гидрогнизационных процессов при применении УДА-технологии в их приготовлении. УДА-технология: проблемы и перспективы / Г.Д. Чукин, Б.К. Нефедов, Е.Д. Радченко //Таллинн. - СКТЬ «Дезинтегратор»,1981. - С.58-60.

6. Лузин Б.С. Компания «АБС» - флагман золотодобычи Казахстана / Б.С. Лузин // Горный журнал. М., 2001. № 11. С.78-79.
7. Комащенко В.И., Голик В.И., Дребенштедт К. Влияние деятельности геолого-разведочной и горнодобывающей промышленности на окружающую среду / В.И. Комащенко, В.И. Голик, К. Дребенштедт // М.: КДУ, 2010. - С-556.
8. Хинт И.А. О четвертом компоненте технологии. Научно-информационный сборник СКТБ «Дезинтегратор». Таллин, «Валгус», 1980. 67 С.
9. Golik V.I., Komashenko V.I., Rasorenov Y.I. Activation of Technogenic Resources in Disintegrators / V.I. Golik, V.I. Komashenko, Y.I. Rasorenov // Springer International Publishing Switzerland, 2013. - pp. 78-82.
10. Morkun V., Tron V. Ore preparation multi-criteria energy-efficient automated control with considering the ecological and economic factors / V. Morkun, V. Tron // Metallurgical and Mining Industry, 2014. - №5. - pp. 4-7.

Рукопись поступила в редакцію 17.04.15

УДК 622 - 032. 35: 502. 7

О.І. ПОВЗУН, С.О. ВІРИЧ, С.В. КОНОНИХІН, кандидати техн. наук, доценти
Красноармійський індустріальний інститут
ДВНЗ «Донецький національний технічний університет»

ГОРІЛІ ПОРОДИ, УКРІПЛЕНІ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИМ В'ЯЖУЧИМ - ЕФЕКТИВНИЙ КОНГЛОМЕРАТ В ОСНОВАХ АВТОМОБІЛЬНИХ ДОРІГ

Показано можливість використання відходів вугільної промисловості - горілих порід шахтних териконів — як техногенної сировини у дорожньому будівництві. Відповідно до значення силікатного модуля горілу породу можна застосовувати як будівельний матеріал. Згідно з величиною глинисто- залізного модуля вона є високоактивною. Горіла порода відповідає Нормам радіаційної безпеки України НРБУ - 97 і може бути використана в будівництві без обмежень. Горілі породи шахтних териконів доцільно укріплювати кам'яновугільним в'язучим. Досліджено кам'яновугільне в'язуче для укріплення горілопородних основ автомобільних доріг. Кам'яновугільним в'язучим є кам'яновугільний дьоготь, модифікований відходами полістиролу — полістирольним пилом. Калориметричні дослідження в режимі сканування показали, що процес взаємодії дьогтів з полістирольним пилом є екзотермічним. Це доводить суміщеність полістиролу з кам'яновугільним в'язучим. На підставі залежностей відносного розміру частинки полістиролу та питомого об'ємного електричного опору дисперсій полістирольного пилу в розчинниках кам'яновугільного походження від температури визначено температуру розчинення полімеру, яка становить 105 – 110° С. Аналіз залежностей еластичності і розтяжності при 0°С двофазної полістирольної кам'яновугільної композиції, а також коефіцієнта тривалої водостійкості, границі міцності на стиск при 20°С і водонасичення дьогтеполістиролбетону від часу приготування в'язучого показав, що оптимальний термін суміщення полістирольного пилу з кам'яновугільним дьогтем становить 50-60 хв.

Ключові слова: горілі породи, кам'яновугільне в'язуче, відходи промисловості

Проблема та її зв'язок з науковими та практичними завданнями. Протягом останнього десятиріччя екологічна ситуація на території України залишається досить складною. Лише у 2009 році в повітряний басейн, водні та земляні ресурси країни потрапило 11,3 млн т небезпечних забруднювальних речовин, з яких 57 % припадає на шкідливі викиди в атмосферу, 40 % - у поверхні водойми, 3 % - на небезпечні відходи, якими забруднюються земельні ресурси [1].

За 2009 рік у видобувній промисловості обсяги викидів у повітря від 512 стаціонарних джерел забруднення становили 824,5 тис. т, а діоксиду вуглецю - 2264,3 тис. т [1].

Однією з найгостріших проблем вуглевидобувних районів України на сьогодні є проблема накопичення відходів вугільної промисловості. З надр України щороку виймається понад 1,5 млрд т гірської маси, з якої після здобуття корисних компонентів 60-70 % загальної маси сировини направляється у відвали [2,3]. Кожного року для розміщення відвалів відводиться до 1,5-2,0 тис. га сільськогосподарських земель. В Україні у відвалах накопичено понад 20 млрд т гірничопромислових та інших відходів, що займають більш як 500 тис. га землі.

Особливо гостро стоїть проблема утилізації техногенної сировини в індустріально розвинутому Донбасі, в структурі господарчого комплексу якого вугільна промисловість є однією з провідних галузей. За орієнтовними даними, на території Донецького басейну розміщено біля 1250 великих і малих породних відвалів, в яких на площі 5,5 тис. га (а з урахуванням санітарно-захисної зони біля 30 тис. га) зосереджено до 1800000 тис. т відходів [4]. Щорічний обсяг гірсь-