

УДК 66.03

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЦЕМЕНТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РУДНИЧНЫХ ВОД

¹Диньмухаметова Л.С., ²Попов В.Г., ¹Тягунова В.Г., ³Поляркова Е.В.

¹ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет путей сообщения», филиал,
Орск, e-mail: michmen08@yandex.ru;

²Орский гуманитарно-технологический институт (филиал),
ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный университет», Орск, e-mail: p_v_g@bk.ru;

³ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный университет»,
Оренбург, e-mail: sopromosu@rambler.ru

Рассматривается технологическая схема получения медного цементата из подотвальных вод горно-обогажительных производств на медноколчеданных месторождениях в аппаратах барабанного типа. Целью работы является улучшение режимных показателей технологического процесса извлечения меди. Для оценки эффективности процесса проводили физико-химический контроль подотвальной, обезмеженной воды и цементата с использованием объемных титриметрических методов анализа. На основании проведенных в ходе предпроектных и пусконаладочных работ исследований основных параметров процесса раскрыты его проблемные области – низкая степень извлечения меди из подотвальной воды, высокое содержание примесей в конечном продукте, повышенный расход реагентов (железного скрапа и серной кислоты), низкая производительность установки по медному цементату. Выявлено, что остаточная концентрация двухвалентной меди снижается с повышением pH исходной воды. Также установлено, что увеличение концентрации трехвалентного железа в исходной воде повышает содержание меди в обезмеженной воде. На основании этого определены оптимальные режимные параметры процесса: уровень pH подкисленной воды, время контакта воды со стружкой. Также показано, что производительность установки во многом определяется конструктивными особенностями цементационных барабанов, а именно количеством и способом крепления полок.

Ключевые слова: цементационное извлечение меди, подотвальные воды, горно-обогажительное производство, медноколчеданные руды, цементатор барабанного типа

OPTIMIZATION OF COPPER EXTRACTION FROM SULPHATE MINE WATER BY CEMENTATION PROCESS

¹Dinmukhametova L.S., ²Popov V.G., ¹Tyagunova V.G., ³Poyarkova E.V.

¹Samara State Transport University, branch, Orsk, e-mail: info@orsksamgups.ru;

²Orsk Humanitarian and Technological Institute (branch) of «Orenburg State University»,
Orsk, e-mail: p_v_g@bk.ru;

³Orenburg State University, Orenburg, e-mail: sopromosu@rambler.ru

The technological scheme of the copper concentrated product obtaining from the ore processing factory mine wastedump water on chalcopyrite fields in devices of drum type is discussed. The aim of this work is improvement regime indicators of copper extraction technological process. To evaluate the effectiveness of the process of physico-chemical control of water and copper concentrated product using a volumetric titration method of analysis was carried out. On the basis of the pre-commissioning work and main process parameters examination few problems were disclosed: low degree of extraction of copper from subdump water, high content of impurities in the final product, increased consumption of reagents (iron scrap and sulfuric acid), low plant productivity on a copper cementat. It was found that the residual concentration of divalent copper decreases with increasing pH of raw water. It was also established that increasing of the concentration of trivalent iron in raw water increase the copper content in water after decopperization. On the basis of it optimum regime the parameters of process were determined: water pH level and the contact time of water with shavings. It is also shown that the productivity of the plant is largely determined by the drums construction features, namely the amount and method of mounting shelves.

Keywords: copper extraction by cementation technology, wastedump water, ore processing, chalcopyrite ore, cementation device of drum type

Ввиду высокого содержания меди в сернокислых подотвальных водах горно-обогажительных производств (1 г/л) целесообразно промышленное извлечение методом цементации в аппаратах барабанного типа. Несмотря на большое количество практических разработок в данной области, эффективность работы цементаторов остается недостаточно высокой ввиду неопределенности физических, химических и технологических параметров

процесса [3–5]. Целью данной работы является улучшение режимных показателей технологического процесса – сокращение расхода железного скрапа, повышение степени извлечения меди, снижение содержания примесей в конечном продукте, повышение производительности по подотвальной воде и медному цементату, соответствующему медному концентрату марки КМ0 по ГОСТ Р 52998-2008 «Концентрат медный. Технические условия».

Материалы и методы исследований

Для извлечения меди из подотвальной воды использовали следующую технологическую схему (рис. 1). Вытекающие из-под отвалов воды аккумулируются в прудке, из которого насосами подаются на обезжелезивание в барабанные цементаторы на основе сушильного барабана диаметром 1,6 м, длиной 8,0 м, футерованного листами нержавеющей стали толщиной 8 мм. Угол наклона барабана $2^{\circ}53'$. Количество оборотов барабана в минуту – 6. Полезный объем раствора в цементаторе 4 м^3 . Перед подачей в барабанные цементаторы производится подкисление подотвальной воды серной кислотой [5]. Цементаторы загружаются железным скрапом, плотность загрузки скрапа составляла $0,54 \text{ т/м}^3$ (часовой расход стружки 39 кг/ч). Время пребывания воды в цементаторе – 33 мин. Образующаяся в результате окислительно-восстановительных процессов цементационная медь (цементат), представляющая собой мелкодисперсный порошок черного цвета, выводится из аппарата с обезжележенной водой. Осаждение взвешенных в воде микрочастиц твердой фазы происходит далее в тонкослойном отстойнике и на вибростоле. Перед подачей в отстойник для интенсификации осаждения цементата в смесь подается флокулянт Magnafloc 338. Для уточнения дозы флокулянта отбирали натурную пробу цементационной пульпы (на выходе из цементатора) в объеме 2–3 л, перемешивали и быстро наполняли мерные цилиндры (5–6 мерных цилиндров на 250–500 мл) в равных объемах. Затем в каждый цилиндр пипеткой дозировали расчетные объемы раствора флокулянта. Поскольку при флокуляции не допускается интенсивного перемешивания (для предотвращения разбивания хлопьев), то после дозирования достаточно 3 раза перевернуть цилиндр, закрыв его верхнюю часть. После этого оставляли цилиндры для наблюдения за процессом флокуляции. За

оптимальную дозу принимали ту, которая обеспечивает наиболее эффективное укрупнение и осаждение хлопьев, для данных условий она составила $0,1 \text{ г/л}$.

Содержание химических веществ в концентрате определяли в соответствии с [1, 2]. Для определения влажности пробы цементата отбирались из мешка, в котором продукт дополнительно обезжележивался естественным образом в течение суток после снятия его с вибростола. Проба влажного цементата $G_{\text{вл}}$ взвешивалась на аналитических весах, помещалась в фарфоровую чашку, доводилась в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 4–6 часов до постоянного веса. Влажность осадка в процентах рассчитывалась по формуле

$$(G_{\text{вл}} - G_{\text{сух}}) / G_{\text{вл}} \cdot 100,$$

где $G_{\text{вл}}$ – навеска влажного цементата, г; $G_{\text{сух}}$ – разность между весом чашки с влажным продуктом и весом чашки с высушенным продуктом, г.

Для ориентировочной оценки содержащихся в осадке органических веществ навеску сухого осадка, взятую с точностью до $0,0001 \text{ г}$, помещали в предварительно прокаленный тигель и выдерживали в муфельной печи в течение 20 минут при температуре 600°C . Расчет аналогичен приведенному выше.

Для анализа эффективности процесса проводили физико-химический контроль подотвальной, обезжележенной воды и фильтрата цементационной пульпы на содержание катионов меди, железа, цинка с использованием объемных титриметрических методов анализа. Для выбора методики физико-химического контроля предварительно путем определения перманганатной и бихроматной окисляемости выявили наличие органических веществ. В связи с этим физико-химический анализ проводили с предварительной подготовкой проб озонированием кислотами для устранения мешающего влияния органических веществ.

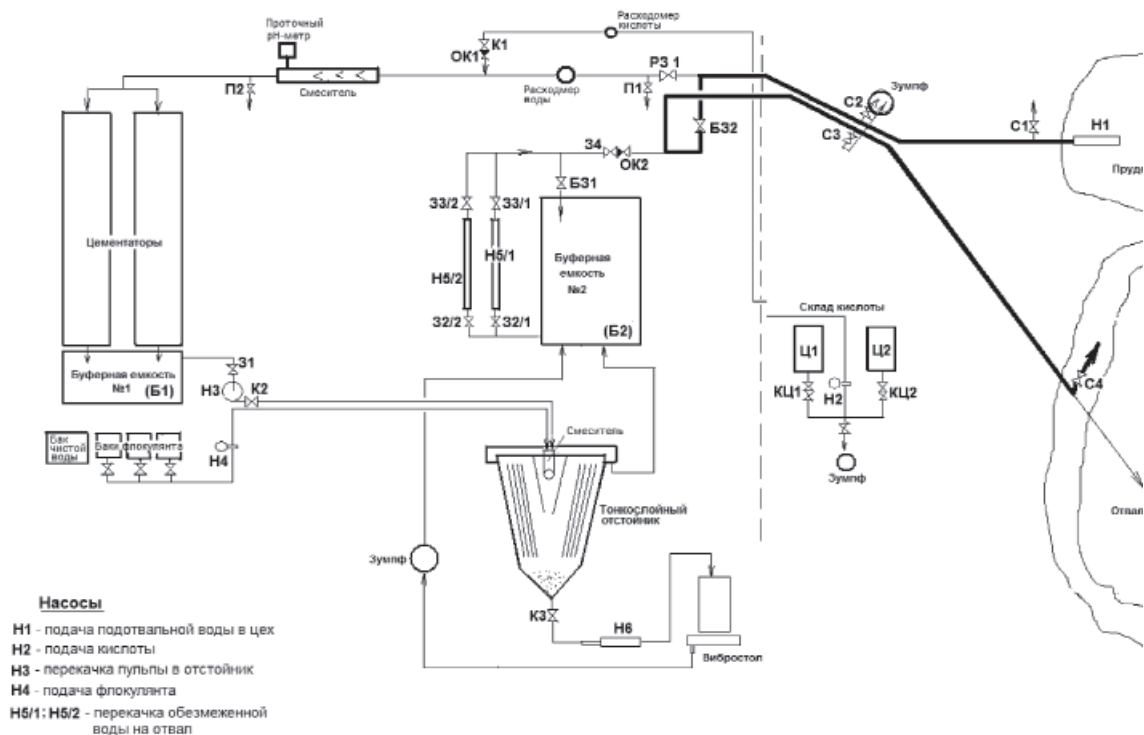


Рис. 1. Схема опытно-промышленного участка цементационного извлечения меди

Периодичность отбора проб и производства физико-химических анализов – 24 часа. Для данного процесса такой периодичности достаточно, поскольку по времени отработка определенного заданного режима в промышленных условиях занимает не менее 1 суток.

Результаты исследований и их обсуждение

Основные показатели эффективности процесса обезмеживания, полученные при реализации описанной технологической схемы на одном из горно-обогатительных комбинатов (ГОК) Урала, представлены в таблице.

Основные показатели работы участка получения медного концентрата из подотвальных вод

№ п/п	Наименование показателей	Проектные значения	Фактические значения
1	Производительность по подотвальной воде, м ³ /ч	50	20
2	Степень извлечения меди из подотвальной воды, %	95	51–66
3	Содержание меди в цементате в расчете на сухое вещество, %	65	34–68
4	Влажность цементата, %	14	28–33 *
5	Производительность по влажному цементату, т/сут	1,7 (Q = 50 м ³ /ч) 0,7 (Q = 20 м ³ /ч)	0,3–0,6

Физико-химический анализ показал исходное содержание металлов в подотвальной воде в среднем: меди – 996 мг/л; цинка – 442 мг/л; железа – трехвалентного 3994 мг/л, двухвалентного 139 мг/л, общего 4133 мг/л. Содержание меди в обезмеженной воде – от 600 до 200 мг/л. Концентрация двухвалентного железа после цементаторов и в обезмеженной воде достигало 7 г/л при начальной средней концентрации 139 мг/л, что свидетельствует о значительном перерасходе железа за счет повышенного времени контакта и повышенной кислотности воды.

Дополнительно установили зависимости остаточной концентрации двухвалентной меди в обезмеженной воде от рН ис-

ходной воды (рис. 2). На основании этих результатов был принят оптимальный уровень рН подкисленной воды 1,7. Из-за изначально неверно заданного значения рН подкисленной воды была проектно завышена длительность контакта воды с железным скрапом; при пересчете на скорректированный уровень рН она составила 5 мин. Повышение рН и снижение продолжительности взаимодействия исходной воды и восстановителя приводит к значительному снижению расхода серной кислоты и железного скрапа (до 0,5 т/м³), повышению производительности установки по подотвальной воде и концентрату до проектных значений.

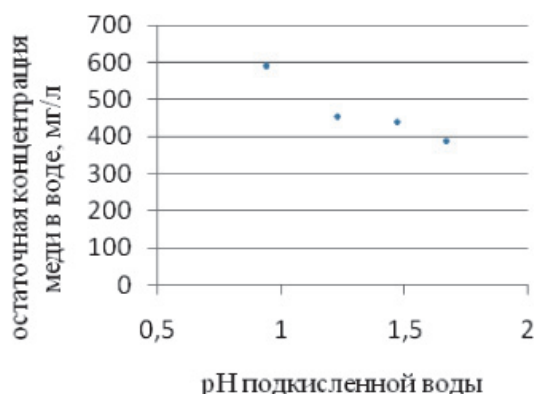


Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации двухвалентной меди в обезмеженной воде от рН исходной подкисленной воды

Также в ходе дополнительных исследований было выявлено, что увеличение концентрации трехвалентного железа в исходной воде повышает содержание меди в обезмеженной воде (рис. 3).

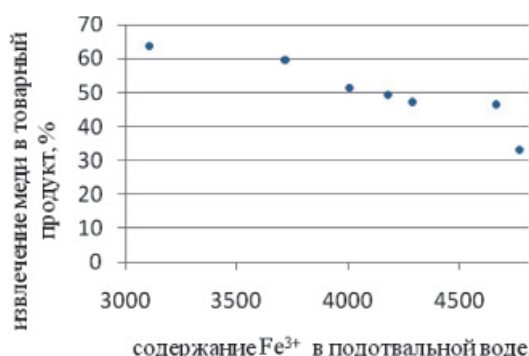


Рис. 3. Зависимость извлечения меди в обезмеженной воде от содержания трехвалентного железа в исходной подкисленной воде

Наблюдение за работой технологической установки показало, что важную роль в процессе извлечения меди играет количество полок в барабанном цементаторе. Так

как цементация меди – электрохимический процесс, протекающий на поверхности железной стружки, уменьшение количества полков приводит к ухудшению перемешивания реагентов, поверхность контакта со стружкой уменьшается, осевшая медь не оттирается с поверхности металла, блокирует активную поверхность, замедляя дальнейший процесс восстановления двухвалентной меди, который протекает на поверхности стружки за счет окисления железа. Ввиду высокой химико-механической напряженности элементов крепления полков очень часты случаи отрыва, следовательно, необходимо принимать конструктивные меры по их усилению.

В процессе цементации наряду с описанными в работе продуктами образуется флотирующаяся маслянистая фракция черного цвета. Эта масса большей частью скапливается в первой буферной емкости, часть ее вместе с пульпой попадает в тонкослойный отстойник, а оттуда – в буферный отстойник с обезмеженной водой. Фракция представляет собой пенную смесь из органических маслянистых веществ и минеральных включений. Испытания на растворимость верхнего осадка в бензине, бензоле, ацетоне дали отрицательный результат. Химический анализ нескольких проб этого продукта, высушенного до постоянного веса, показал концентрацию меди 15% в расчете на сухое вещество. Содержание двухвалентной меди в водной фазе цементационной пульпы (фильтрат пульпы) 648 мг/л. Отбор пробы произведен на сливе из цементатора. Содержание двухвалентной меди в обезмеженной воде, откачиваемой на отвал, 394 мг/л. Следовательно, всплывание осадка в буферных емкостях и отстойнике происходит в основном в результате продолжающегося процесса восстановления двухвалентной меди и протекания побочных реакций, сопровождающихся выделением водорода и кислорода. Для повышения эффективности процесса отстаивания была предпринята попытка использования флокулянтов Magnafloc 333 и Magnafloc 351, которая не дала положительных результатов. Поиск причин всплывания осадка и образования пенного продукта привел к предположению о присутствии в исходной подотвальной воде органических веществ, способствующих флотации. Были отобраны и проанализированы на бихроматную окисляемость пробы подотвальной воды в нескольких точках (неоднократно из пробоотборника и однократно с двух глубин пруда) и арбитражным методом определено химическое потребление кислорода (ХПК) – 350 мг/л. Таким образом подтвердилось наличие ор-

ганических веществ, затрудняющих работу флокулянта. В результате работа тонкослойного отстойника характеризовалась низкой эффективностью. Содержание взвешенных веществ на выходе достигало 400 мг/л. Для исключения причин флотации осадка была предпринята попытка интенсифицировать процесс восстановления меди в цементаторах путем увеличения количества железного скрапа. В ходе дополнительных исследований было установлено, что оптимальная плотность загрузки стружки в цементационный барабан составляет 1,2 т/м³.

В процессе работы осуществлялось обезвоживание цементата в мешках на вибростоле с включенным вибратором и без него. Объемным методом замерялся расход фильтрата, который по отводному лотку поступает в приямок. Интенсивность выделения водной фазы (расход фильтрата) одинаковая в обоих случаях. Отличие состояло в том, что при естественном отстаивании фильтрат имеет прозрачность 10 см (практически прозрачен), а при работе вибратора фильтрат имеет черный цвет и содержит до 500 мг/л осадка. Следовательно, наличие такого узла, как вибростол, не только не способствует ускорению процесса обезвоживания цементата, но и ухудшает осветляемость обезмеженной воды.

Произвели отбор пробы цементата из мешка. Пикнометрическая плотность 1,74 г/см³. Высушенный цементат остается в виде комочка, доводится до состояния сыпучего продукта только при механическом воздействии. Влажный цементат «тянется» за шпателем – видимо, содержит остатки флокулянта. Прокаливание сухого цементата в муфельной печи при температуре 700 °С в течение 40 минут приводит к потере веса на 3%. Данный факт в совокупности с флотацией цементационной пульпы подчеркивает нецелесообразность использования для осушения цементата узла, состоящего из отстойника и вибростола. Предположили рациональной замену этого узла фильтр-прессами.

Полученные результаты позволили сделать следующие выводы и рекомендации:

- рН подкисленной воды следует обеспечивать на уровне 1,7; для контроля рН подкисленной воды необходимо устанавливать рН-метр на трубопроводе подачи подкисленной воды в цементаторы;

- необходимо принять меры по устранению отрицательного влияния трехвалентного железа на процесс цементации;

- следует оптимизировать число и конструктивное исполнение полков в барабане. Для обозначенной в работе геометрии цементатора, по результатам лабораторных

и практических экспериментов, оптимальным числом полок оказалось 12 штук;

– уменьшение плотности загрузки железного скрапа в барабан ниже 1,2 т/м³ приводит к незавершенности процесса восстановления меди в цементаторе, что в свою очередь препятствует процессу фильтрации медного цементата и воды;

– присутствие в подотвальной воде значительного количества органических веществ (ХПК до 350 мгО/л) блокирует действие флокулянтов Magnafloc 338, Magnafloc 333, Magnafloc 351, что в свою очередь делает неэффективной работу узла обезвоживания. Следовательно, вибростол и тонкослойный отстойник рекомендуется заменить фильтр-прессами.

Реализация приведенных рекомендаций на опытном участке ГОК способствовала повышению эффективности работы установки получения медного концентрата из подотвальной воды. Достигнуты следующие поддерживаемые на относительно постоянном уровне технологические показатели: содержание меди в цементате в расчете на сухое вещество – 68,9%, степень извлечения меди из подотвальной воды – 85%, влажность цементата – 16%, производительность по влажному цементату 1,5 т/сут.

Список литературы

1. ГОСТ 15934.1-91 Концентраты медные. Методы определения железа. Москва. Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1991.
2. ГОСТ 15934.1-91 Концентраты медные. Методы определения меди. Москва. Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1991.

3. Мишурина О.А. Комплексная переработка сточных вод с высоким содержанием меди, марганца и железа // Молодой ученый. – 2013. – № 8. – С. 102–105.

4. Халезов Б.Д. Кучное выщелачивание медных и медно-цинковых руд. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013.

5. Шадрюнова И.В. Совершенствование технологии извлечения меди из медьсодержащих промышленных растворов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2001. – № 9. – С. 290–294.

References

1. GOST 15934.1-91 Koncentraty mednye. Metody opredelenija zheleza. Moskva. Komitet standartizacii i metrologii SSSR, 1991.
2. GOST 15934.1-91 Koncentraty mednye. Metody opredelenija medi. Moskva. Komitet standartizacii i metrologii SSSR, 1991.
3. Mishurina O.A. Kompleksnaja pererabotka stochnyh vod s vysokim sodержaniem medi, marganca i zheleza // Molodoj uchenyj – Young scientist. 2013, no. 8, pp. 102–105.
4. Halezov B.D. Kuchnoe vyshhelachivanie mednyh i medno-cinkovyh rud [Lixiviation copper and copper-zinc ore of open-cut]. Ekaterinburg: RIO UrO RAN, 2013.
5. Shadrinova I.V. Sovershenstvovanie tehnologii izvlechenija medi iz med'soderzhashhih promyshlennyh rastvorov // Gornyj informacionno-analiticheskij bjulleten. 2001. no. 9. C. 290–294.

Рецензенты:

Кушнаренко В.М., д.т.н., профессор, заведующий лабораторией «Надежность» АНО Технопарк, Оренбургский государственный университет, г. Оренбург;

Кузеев И.Р., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Технологические машины и оборудование», ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа.