

АММОНИЗАЦИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ЭКСТРАГИРОВАНИЯ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Варламова И.А., Чурляева Н.А., Калугина Н.Л., Гиревая Х.Я.

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова», Магнитогорск, Россия (455000, Магнитогорск, пр. Ленина, 38), e-mail: Varlamova156@gmail.com

Рассмотрены способы аммиачно-аммонийного экстрагирования металлов из упорных руд и техногенного сырья (аммонизация). Традиционно в данном методе выщелачивания в качестве основных вскрывающих реагентов используют растворы аммиака и солей аммония (сульфаты, карбонаты, нитраты, хлориды, ацетаты и др.). Однако извлечение целевых компонентов, при этом, как правило, не достигает 90 %. Для повышения степени экстрагирования металлов при аммонизации дополнительно используют окислитель – кислород или воздух при давлении до 3 атм., процесс проводят в автоклаве при повышенной температуре, а также в присутствии какого-либо твердого абразива (песок, кварц, магнетит, карборунд). Закрытый резервуар исключает потери выщелачивающего реагента, частицы абразива очищают поверхность твердых частиц полиметаллических материалов, способствуя увеличению скорости выщелачивания, а также увеличению извлечения целевых продуктов на 20–30 %.

Ключевые слова: техногенные месторождения, сульфидные хвосты обогащения, выщелачивание, аммиачно-аммонийное экстрагирование металлов.

AMMONIATION AS A PROMISING METHOD OF COPPER AND ZINC EXTRACTION FROM TECHNOGENIC RAW

Varlamova I.A., Churlyayeva N.A., Kalugina N.L., Girevaya H.Y.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia (455000, Magnitogorsk, Lenin av., 38), e-mail: Varlamova156@gmail.com

The methods of ammonia-ammonium extraction of metals from persistent ores and technogenic raw (ammonization) have examined. Traditionally an ammonia solutions and ammonium salts (sulfates, carbonates, nitrates, chlorides, acetates, etc.) are applied as the main uncovering reagents. However, extraction of the target components usually does not reach to 90 %. Oxygen or air at a pressure up to 3 atm is used as the oxidizer to improve the extraction of metals. The leaching process is carried out in an autoclave at elevated temperature in the presence of a solid abrasive material (sand, quartz, magnetite, carborundum). Closed tank excludes losses of leaching reagent and the abrasive particles purify the solid surface of polymetallic materials. These two reasons are the main to increase the leaching rate and the extraction rate of target products by 20–30 %.

Keywords: technogenic deposits, sulfide tailings, leaching, ammonia-ammonium extraction of metals.

Интенсификация сырьевого сектора экономики нашей страны в настоящее время все в большей степени осуществляется за счет вовлечения в переработку бедных забалансовых, труднообогатимых руд и отвальных хвостов обогащения [3, 4, 12]. Отвальные хвосты обогащения сульфидных руд, содержащие в среднем 0,10–0,35 % Cu, 0,33–0,87 % Zn, 23,0–47,0 % S, до 37,5 % Fe, до 1,7 г/т Au, 4,0–20,3 г/т Ag, 3,2–46,5 Se, 12,3–56,7 г/т Te, до 136 г/т Cd, по ресурсной ценности относятся к техногенному минеральному сырью. В настоящее время большая часть хвостов обогащения продолжает уходить в отвалы. Актуальность исследований по созданию технологии комплексной переработки хвостов обогащения сульфидных руд определяется их потенциальной ценностью как сырья для цветной и черной металлургии, цементной промышленности, строительной индустрии и острой необходимостью решения экологической проблемы в ресурсодобывающих регионах.

При переработке текущих и лежалых хвостов обогащения сульфидных руд как в России, так и за рубежом (США, Япония, Канада, Австралия, ЮАР) используется химическое обогащение и, в первую очередь, гидрохимическое выщелачивание с применением растворов минеральных кислот и хлоридов, растворов аммиака и солей аммония, растворов, содержащих хлорное железо и хлористую медь, и других смесей реагентов. Одним из перспективных является метод аммонизации (аммиачно-аммонийного экстрагирования) с применением при выщелачивании растворов аммиака и солей аммония. Аммиачно-аммонийное экстрагирование для извлечения железа, цинка, меди и др. тяжелых цветных металлов из упорных руд и техногенных отходов с применением комбинированных схем обработки можно проводить как в автоклавах при повышенных значениях температуры и давления, так и в чанах при нормальной температуре и давлении [15]. В некоторых случаях аммонизацию осуществляют растворами аммиака без добавления солей аммония и окислителей, но чаще используют выщелачивание аммиачными растворами, содержащими соли аммония в присутствии свободного кислорода. Дальнейшая переработка растворов после выщелачивания может быть осуществлена различными способами [4, 6-12].

Цель исследования – обзор известных способов аммиачно-аммонийного экстрагирования меди и цинка из нетрадиционного природного и техногенного сырья.

Материал и методы исследования

В работе представлен обзор и анализ способов аммонизации природного и техногенного сырья, представленных в патентной и технической литературе.

Результаты исследования и их обсуждение

Наиболее простой способ аммонизации – выщелачивание полиметаллических материалов раствором аммиака. Для переработки сырья или отходов цветной металлургии, содержащих оксиды цинка, свинца, меди, кадмия, железа и других металлов, он предложен А. М. Халемским, С. А. Паюсовым, А. Г. Талановым, Ю. Н. Юрковым [16]. Способ включает выщелачивание техногенных отходов аммиачным раствором с последующим отфильтровыванием свинецсодержащего осадка, обработку фильтрата растворимых цинксодержащих аммиакатов электроосаждением меди, кадмия и железа на алюминиевых электродах с последующим отфильтровыванием этих металлов, соосажденных с гидроксисульфатом алюминия, дистилляцию аммиаката цинка горячим воздухом при, после чего выпавший осадок гидроксида цинка прокачивают и получают сухие цинковые белила. Полученный при электроосаждении осадок подвергают аммонизации вторичным (после дистилляции) аммиаком для отделения в осадок алюминия, который отправляют на дальнейшую переработку для получения алюминиевого коагулянта. Раствор аммиакатов меди, кадмия, железа подвергают повторной дистилляции горячим воздухом при

температуре 50 ± 10 °Сс получением гидроксидов меди, кадмия, железа, перерабатываемых далее в качестве полуфабрикатов в металлургическом производстве на медь и кадмий. Выделяющийся при дистилляции аммиак возвращают на повторное использование. Свинцовосодержащий осадок подвергают выщелачиванию азотной или уксусной кислотой с последующей нейтрализацией фильтрата вторичным аммиаком и осаждением гидроксида свинца, отправляемого далее на извлечение свинца или его соединений, образующиеся при этом аммиачные растворы (азотнокислый или уксуснокислый) смешивают с суперфосфатами для получения комбинированного аммиачнофосфорного минерального удобрения.

Данный способ экологически совместим с окружающей средой, его товарные целевые продукты – цинковые белила, свинцовый сурик, алюмосернокислый коагулянт, комбинированное аммиачнофосфорное удобрение и полуфабрикат для дальнейшей металлургической переработки, содержащий гидроксиды меди, кадмия и железа.

Другим вариантом аммиачно-аммонийного экстрагирования металлов из промышленных отходов, содержащих цинк, свинец, железо и кадмий, является способ выщелачивания раствором хлорида аммония, предложенный А. С. Майерсоном [9]. Промышленные отходы обрабатывают раствором хлорида аммония с концентрацией 23 масс. % при температуре около 90 °С. После обработки нерастворившиеся компоненты отделяют фильтрованием, фильтрат обрабатывают металлическим цинком для вытеснения нежелательных металлических ионов (свинца и кадмия) из раствора, затем раствор охлаждают для осаждения из него соединений цинка. Осажденные соединения цинка промывают водой, имеющей температуру 25–100 °С, для удаления таких нежелательных соединений, как диамминдихлорид цинка $Zn(NH_3)_2Cl_2$, высушивают, в результате получают чистый оксид цинка с выходом около 65 %. Недостатком данного метода является невысокий выход целевого продукта (оксида цинка) и использование дорогостоящей стадии осаждения свинца и кадмия, требующей последующей переработки полученного продукта.

М. А. Петерс разработал способ получения особо чистого оксида цинка из техногенных отходов (летучей пыли производства стали или аналогичных материалов), содержащих цинк, свинец, железо, медь, хром и кадмий [20]. Способ включает выщелачивание раствором аммиака в присутствии газообразной углекислоты, отфильтровывание остатка, цементацию из фильтрата свинца, меди и кадмия цинковым порошком, отделение осадка, дистилляцию с паром полученного цинксодержащего раствора для отгонки аммиака и осаждения основного карбоната цинка. Карбонатный осадок промывают водой для удаления сульфатов, прокаливают для перевода его в оксид цинка, который также промывают для удаления растворимых сульфатов и соединений сопутствующих металлов.

Недостатком указанного способа является некомплексность переработки, т. е. наличие твердых экологически вредных отходов (свинец, медь) и сточных вод, объем которых увеличивается применением пара при дистилляции цинкового аммиаката, а также использованием воды для промывки карбонатного осадка и готовой окиси цинка. Кроме того, на стадии выщелачивания осуществляется неполное извлечение тяжелых металлов (54,7 %) вследствие образования нерастворимых карбонатов тяжелых металлов из-за возможных технологических нарушений соотношения содержания известных металлов к количеству добавляемого карбоната аммония. Способ пригоден только при очень малых содержаниях цветных металлов, особенно свинца, и при очень высоких концентрациях аммиака и углекислоты.

Д. С. Новгородовым, В. Н. Лазуткиным, Н. Н. Трофимовым, О. М. Чугуевской описан способ извлечения меди и цинка из руд и техногенных отходов (илов, образующихся при нейтрализации кислых рудничных вод известью), включающий выщелачивание минерального сырья аммиачными растворами, в которые добавляют соду. Полученную смесь перемешивают 0,5–1,5 часа и фильтруют, а образованный кек промывают свежей порцией содоаммиачного раствора и фильтруют. Максимальное извлечение меди составляет 92,9–95,2 % и достигается при соотношении Т:Ж, равном 1:2 (здесь Т – минеральное сырье, Ж – 25 %-ный раствор аммиака), и введении в твердую фазу 10–16 % соды от массы Т. Содоаммиачный раствор, после дистилляции острым паром, разлагается на аммиак, содовый раствор, гидроксиды меди и цинка [14].

Ю. К. Бородай, Л. И. Коноваленко предложен способ гидрометаллургического получения цинка [1]. Он включает выщелачивание цинксодержащих материалов (например, цинксодержащих пылей доменного и сталеплавильного производства) оксидом кальция в присутствии хлорида аммония. После выщелачивания осадок отфильтровывают, промывают водой и отправляют на обработку раствором тиосульфата натрия. Полученные цинкатный раствор и раствор после обработки тиосульфатом натрия объединяют и обрабатывают серной кислотой. Осадок сульфата кальция отделяют фильтрованием, в растворе содержится сульфат цинка. Выход целевого продукта – 99 %.

Т. Б. Буза, Х. Клинг, Р. Д. Нейлон, Д. П. Вильсон выщелачивание промышленно значимых количеств меди из концентратов, руд, отходов и других материалов, содержащих халькопирит в количествах 0,01–99,0 масс. %, осуществляют выщелачивающим реагентом, содержащим аммиак и бисульфит аммония в весовом соотношении 0,6:1,0 при рН 10,4, с перемешиванием 450–1250 об/мин в присутствии относительно больших абразивных твердых частиц (от 300 мкм до 800 мкм) и окислителя – воздуха или кислорода [2].

Пригодные абразивы включают кремнеземный песок, кварц, магнетит, карборунд. Обычно абразивные твердые частицы используют в весовом соотношении к частицам сырья в интервале от 1:2 до, примерно, 1:9. Весовое соотношение выщелачивающего реагента к абразивным твердым частицам составляет от 2:1 до 5:1. Твердые частицы абразива очищают поверхность частиц загрузки, что увеличивает скорость выщелачивания, а также существенно повышает степень извлечения меди (до 96,4 %). Процесс выщелачивания предпочтительно осуществляют в автоклаве при давлении до 3 атм. Закрытый резервуар исключает потери выщелачивающего реагента во время процесса. Процесс осуществляют в интервале температур от 18 °С до 150 °С. Сочетание повышенных температур и давления может быть использовано для увеличения скорости растворения меди и связанных реакций.

Извлечение меди в «Arbiter» – процессе из материалов, содержащих халькопирит, включает контактирование частиц данного сульфидного материала, измельченного до класса – 44 мкм, с выщелачивающим раствором, содержащим аммиак и сульфат аммония, при температуре 60-90 °С. В систему подают технический кислород. Выщелачивание осуществляют в аппарате, который по существу является закрытой флотационной ячейкой [2].

Способ извлечения меди из сульфидных материалов, предложенный Ф. А. Фовадом, заключается в обработке смеси сульфидного материала и твердого сульфата аммония с выщелачивающим раствором, содержащим 100 г/л аммиака. Выщелачивание проводят в течение 5–9 часов в автоклаве, куда подают кислород и безводный аммиак, чтобы его концентрацию поддерживать не ниже 90 г/л. После выщелачивания нерастворенный осадок отделяют фильтрованием, в выщелачивающий раствор переходит 97,3 % меди, 94 % цинка, 72 % серы [18].

Ж. Е. Энтроп, Т. Я. Проберт, К. Дж. Ричардс, К. Н. Райт приводят процесс очистки молибденовых концентратов от оксидов кобальта, цинка, никеля и меди [17]. Процесс включает суспендирование молибденового концентрата в водный раствор, содержащий около 10 г/л аммиака и около 4 г/л соли аммония (например, сульфат, карбонат, нитрат, хлорид или ацетат) и выдерживание полученной суспензии при температурах 25–90 °С в течение времени, достаточного для выщелачивания примесей из молибденового концентрата. Сульфиды меди или природная медь (около 75 %) могут быть извлечены путем контактирования суспензии с кислородсодержащим газом. Окисленную форму затем переводят в выщелачивающий раствор. Для удаления свинца или примеси железа концентраты могут дополнительно подвергаться выщелачиванию кислым раствором соли или раствором соляной кислоты.

В патенте В. Кунда, Б. Рудык, М. Когут [19] описан способ извлечения меди из руд или концентратов, содержащих сульфид меди, после измельчения до -149 мкм, путем выщелачивания их водным аммиачным раствором карбоната аммония в присутствии свободного кислорода. Остаток отделяют и измельчают для очистки наружной поверхности твердых частиц. Очищенный остаток затем повторно выщелачивают на второй стадии свежим раствором «аммиак – карбонат аммония». После удаления свободного аммиака и двуокиси углерода раствор подкисляют серной кислотой и промышленно значимую медь высокой степени чистоты извлекают путем пропускания восстановительного газа (водорода) через смесь экстрактов при температуре 105 °С для осаждения элементарной меди.

И. Ю. Лещ, Г. И. Красковский, Я. М. Шнеерсон, Л. М. Фрумина с целью повышения извлечения цветных металлов из различных полиметаллических материалов на 20–30 % водными растворами аммиака и аммиачных солей в присутствии кислорода или под его избыточным давлением к выщелачиваемому материалу добавляют углеродсодержащую мелочь (древесный активированный уголь) [8].

Н. Г. Наседкина, А. А. Перетрутов, Н. В. Ксандров, М. Н. Чубенко предложили технологию комплексной переработки цинк-медьсодержащих отвалов, предварительно размолотых до размеров частиц -0,074 мм, с содержанием меди – 1,2 % , цинка – 7,15 % , железа общего – 25,20 % (масс.). Выщелачивающая смесь – хлорид аммония и 25 %-ный раствор аммиака. Установлено, что для максимального извлечения меди из шлака свинцовой плавки целесообразно использовать именно аммиачно-аммонийное экстрагирование, причем максимальное значение извлечения меди, равное 76,02 %, достигается при введении дополнительного количества хлорида аммония после извлечения металла в течение двух часов и общем времени выщелачивания четыре часа [13].

Выводы

- Метод аммонизации (аммиачно-аммонийного экстрагирования металлов из упорных руд и техногенного сырья) – один из перспективных методов выщелачивания. Традиционно в данном методе в качестве основных вскрывающих реагентов используют растворы аммиака и солей аммония (сульфаты, карбонаты, нитраты, хлориды, ацетаты и др.). Однако извлечение целевых продуктов при этом, как правило, не достигает 90 %. Так, при использовании 23 %-ного выщелачивающего раствора хлорида аммония выход оксида цинка составляет только 65 %, при использовании реагента, представляющего собой раствор хлорид аммония в 25 %-ном аммиаке, извлекается 76,02 % меди.

- Для повышения степени экстрагирования металлов сырье измельчают до класса -40 мкм, дополнительно вводят окислитель – кислород или воздух, процесс аммонизации осуществляют в автоклаве при повышенной температуре и избыточном давлении до 3 атм., а

также в присутствии какого-либо твердого абразива (песок, кварц, магнетит, карборунд). Закрытый резервуар исключает потери выщелачивающего реагента во время процесса. Частицы абразива очищают поверхность твердых частиц полиметаллических материалов, способствуя увеличению скорости выщелачивания и увеличению общего извлечения металлов в выщелачивающий раствор на 20–30 %.

Список литературы

1. Бородай Ю. К., Коноваленко Л. И., Мягкий Д. Д., Резников Ю. Н., Синельникова Л. Е., Алешин В. В. Способ гидрометаллургического получения цинка // А.с. СССР № 1763499. 1990.
2. Буза Т. Б., Клинг Х., Нейлон Р. Д., Вильсон Д. П. Выщелачивание в присутствии абразива // Патент России № 2114197. 1994.
3. Варламова И. А., Гиревая Х. Я., Калугина Н. Л., Куликова Т. М. Медяник Н. Л. Физико-химические закономерности извлечения тяжелых металлов из техногенных гидроминеральных месторождений. – Магнитогорск: МиниТип, 2010. – 246 с.
4. Варламова И. А., Чурляева Н. А. Изучение условий кондиционирования оборотных растворов кучного выщелачивания и извлечения из них меди // Общество, наука и инновации: сборник статей Международной научно-практической конференции: в 4-х частях. Редколлегия: А. А. Сукиасян (ответственный редактор), Р. Г. Юсупов, Г. Д. Овакимян. – Уфа, 2013. – С. 242-245.
5. Калугина Н. Л., Варламова И. А., Калугин Д. А. Современные способы снижения содержания ионов меди (II), железа и хлора при обессоливании растворов // Химия. Технология. Качество. Состояние, проблемы и перспективы развития: Сборник материалов международной заочной научно-технической конференции. – Магнитогорск, 2012. – С. 20-33.
6. Калугина Н. Л., Варламова И. А., Калугин Д. А., Варламова Н. А. Цементационное извлечение меди из растворов и различных материалов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2013. – Т. 1. – № 71. – С. 323-326.
7. Калугина Н. Л., Калугин Д. А., Варламова И. А., Гиревая Х. Я., Бодьян Л. А. Экспериментальное изучение особенностей выделения меди из технологических растворов участка кучного выщелачивания // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1. – С. 142.
8. Лещ И. Ю., Красковский Г. И., Шнеерсон Я. М., Фрумина Л. М. Способ выщелачивания цветных металлов из полиметаллических материалов // А.с. СССР № 384906. 1973. Бюл. № 25.
9. Майерсон А. С. Способ извлечения оксида цинка // Патент России № 2119542. 1992.

10. Медяник Н. Л., Варламова И. А., Калугина Н. Л. Квантово-химический метод подбора органических реагентов-комплексообразователей для селективного извлечения катионов цинка и меди (II) из растворов // Химия. Технология. Качество. Состояние, проблемы и перспективы развития: сборник материалов международной заочной научно-технической конференции. – Магнитогорск, 2012. – С. 3-12.
11. Медяник Н. Л., Калугина Н. Л., Варламова И. А. Изучение возможности селективного извлечения меди методом известкования из сточных вод горных предприятий гидрометаллургического комплекса // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2010. – № 2 (42). – С. 188-193.
12. Медяник Н. Л., Калугина Н. Л., Варламова И. А., Строкань А. М. Методология создания ресурсовоспроизводящих технологий переработки техногенного гидроминерального сырья // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. – 2011. – № 1. – С. 5-9.
13. Наседкина Н. Г., Перетрутов А. А., Ксандров Н. В., Чубенко М. Н. Аммиачно-аммонийное извлечение меди из шлака свинцовой плавки. [Электронный ресурс]. – // Режим доступа: <http://www.uran.donetsk.ua/~masters/2014/feht/tkach/library/article4.htm> (дата обращения: 13.03.2015).
14. Новгородов Д. С., Лазуткин В. Н., Трофимов Н. Н., Чугуевская О. М. Способ извлечения металлов // Патент России № 2099431. 1993.
15. Перлов П. М., Ескин А. И., Мягкова Т. М. Извлечение меди из «упорных» руд с применением комбинированных схем обработки // Некоторые вопросы теории и технологии обогащения руд. Труды института «Механообр». – 1962. – Вып. 131. – С. 162-176.
16. Халемский А. М., Паюсов С. А., Таланов А. Г., Юрков Ю. Н. Способ переработки пылеотходов, содержащих тяжелые цветные металлы // Патент России № 2061770. 1993.
17. Entrop G. E., Probert T. I., Richards K. J., Wright C. N. Process for purifying molybdenite concentrates // Патент США № 3911076. 1973.
18. Forward F. A. Method of extracting copper values from copper bearing mineral sulphides // Патент США № 2822263. 1954.
19. Kunda W., Rudyk B., Kohut M. Process for the recovery of copper and ammonium sulphate from copper-bearing mineral sulphide ores or concentrates // Патент США № 3985553. 1975.
20. Peters M. A. Process for recovering zinc from steel-making flue dust // Патент США № 4071357. 1976.

Рецензенты:

Стеблянко В. Л., д.т.н., профессор кафедры химии ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск;

Черчинцев В. Д., д.т.н., профессор, зав. кафедрой промышленной экологии и безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск.