

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕДИ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ УЧАСТКА КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Калугина Н.Л.¹, Калугин Д.А.², Варламова И.А.¹, Гиревая Х.Я.¹, Бодьян Л.А.¹

¹ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, e-mail: nlk455@mail.ru

²ГНЦ РФ ОАО НПО «ЦНИИТМАШ», Москва, e-mail: kalugin.dmitry@gmail.com

Приведены результаты экспериментального исследования авторов по снижению содержания меди в технологических растворах участка кучного выщелачивания (УКВ). Проведено сравнение двух способов извлечения меди из технологических растворов УКВ - осаждением сульфидом натрия и методом цементации. Установлено, что после осаждения сульфидом натрия в растворах остается 54,98 % меди, после проведения цементации - менее 1 %. Определено значение pH максимального выделения меди. Определен расход соляной кислоты для подкисления технологических растворов до pH эффективной цементации и расход реагента NaOH, необходимого для нейтрализации технологических растворов после цементации. Выявлена зависимость между количеством введенного цементатора и степенью извлечения меди из технологических растворов: молярное соотношение железа-цементатора и меди, находящейся в растворе, должно находиться в интервале от 1,00:1,00 до 1,88:1,00. Установлено время эффективной цементации. Предложен оптимальный режим извлечения меди из технологических растворов УКВ методом цементации.

Ключевые слова: технологические растворы, извлечение меди, осаждение, сульфид натрия, цементация.

EXPERIMENTAL STUDIES OF FEATURES OF COPPER RECOVERY FROM PROCESS SOLUTIONS OF HEAP LEACH PLANT

Kalugina N.L.¹, Kalugin D.A.², Varlamova I.A.¹, Girevaya H.Y.¹, Bodyan L.A.¹

¹Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: nlk455@mail.ru

²TSNIITMASH, Moscow, e-mail: kalugin.dmitry@gmail.com

The results of experimental investigations of the authors to reduce the copper content in process solutions of heap leaching plant (HLP) were considered. A comparison of two methods of extracting copper from the HLP process solutions with applying as sodium sulfide and cementation for sedimentation of copper was carried out. 54.98% of copper stays on solutions after sedimentation if using sodium sulfide, after cementation less than 1% of copper stays on solutions as was evaluated. The pH value of the maximum recovery of copper was determined. As consumption of hydrochloric acid to acidify of processing solutions to pH of effective cementation as consumption of dry sodium hydroxide to neutralize process solutions after cementation were calculated. There is a relationship between the number of entered cementing and the degree of extraction of copper from process solutions was found. The molar ratio of iron-cementing and copper in the solution should be in the range from 1.00 : 1.00 to 1.88 : 1.00 as was calculated. The time of effective cementation was estimated. The optimal mode of copper recovery from HLP process solutions using cementation method was suggested.

Keywords: process solutions, copper extraction, sedimentation, sodium sulfide, cementation.

Снижение содержания ионов тяжелых металлов в технологических растворах – актуальная задача, частные варианты решения которой были рассмотрены в предыдущих исследованиях [1, 4, 7-10]. Выделение тяжелых металлов из технологических растворов методом цементации рассматривалось в работах [3, 5]. При выяснении основных закономерностей процессов извлечения меди из технологических растворов, полученных при применении метода цианирования, определено, что в технологических растворах УКВ с низким содержанием цианида натрия наиболее вероятно нахождение меди в растворах в виде

комплексных ионов $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ [6], для снижения концентрации которых экономически выгодно применение цементационного выделения меди.

Цель исследования

Разработка оптимального режима извлечения меди из технологических растворов УКВ на основе результатов лабораторного эксперимента.

Материал и методы исследования

Объектами исследования являлись модельные растворы, а также реальные технологические растворы УКВ из обеззолоченного пруда, санитарного прудка, шламоотстойника, аварийного пруда.

Методы исследования: потенциометрический метод определения pH, фотометрический метод определения меди в растворах с пикрамин эпсилоном [2], метод аргентометрического титрования для определения цианида натрия и хлорид-ионов.

Экспериментальные исследования проводились в следующих направлениях: сравнительная оценка эффективности извлечения меди из растворов сульфидом натрия и методом цементации; определение оптимальных значений pH извлечения меди; выявление зависимости между количеством введенного цементатора и степенью извлечения меди из технологических растворов; определение оптимального расхода соляной кислоты для подкисления технологических растворов до pH эффективной цементации и расхода реагента NaOH, необходимого для нейтрализации технологических растворов после цементации; установление времени цементации.

Результаты исследования и их обсуждение

Первоначально установили содержание меди, цианида натрия, хлорид-ионов и pH в исходных технологических растворах УКВ (табл. 1).

Таблица 1

Содержание основных компонентов в исходных технологических растворах УКВ

Технологический раствор	Медь, г/дм ³	Цианид натрия, г/дм ³	Хлорид-ионы, г/дм ³	pH
Обеззолоченный пруд	2,772	4,760	0,511	12,635
Санитарный прудок	0,090	0,147	0,144	10,350
Шламоотстойник	0,951	0,804	2,588	9,138
Аварийный пруд	0,521	0,961	0,360	11,512

Оценку эффективности извлечения меди из растворов при различных значениях pH, используя реагент-осадитель Na_2S , проводили с использованием модельных растворов, содержащих 2,350 г/дм³ меди, 1,350 г/дм³ железа, 0,023 г/дм³ золота, 5,304 г/дм³ NaCN с исходным значением pH 13,294. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Зависимость степени извлечения меди реагентом Na_2S от величины pH

pH раствора	Остаточное содержание меди в растворе, г/дм ³	Степень извлечения меди из раствора, %
1,030	1,292	45,02
2,029	1,763	24,90
3,064	2,024	13,87
3,883	2,057	12,47
4,724	2,085	11,28
5,982	2,050	12,77
6,568	2,151	8,51
8,063	2,176	7,40

Исходя из полученных результатов, был сделан вывод о том, что применение раствора сульфида натрия для удаления меди из растворов не позволяет достигнуть высокой степени извлечения меди: максимальное извлечение меди не превышает 45,02 % (при pH 1,03). Остаточное содержание цианида натрия при этом значении pH составило 0,031 г/дм³.

В дальнейшем изучалось цементационное извлечение меди. Цементацию меди из растворов проводили, используя железо марки CMS. Первоначально определяли оптимальное значение pH, при котором достигается максимальное извлечение меди из технологических растворов. Результаты проведенного эксперимента, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что высокоэффективная цементация всех технологических растворов наблюдается при значениях pH, примерно равных 1,0. Максимальная степень извлечения меди в цементат находится в интервале от 96,74 % (из технологического раствора аварийного пруда) до 99,50 % (из технологического раствора шламоотстойника).

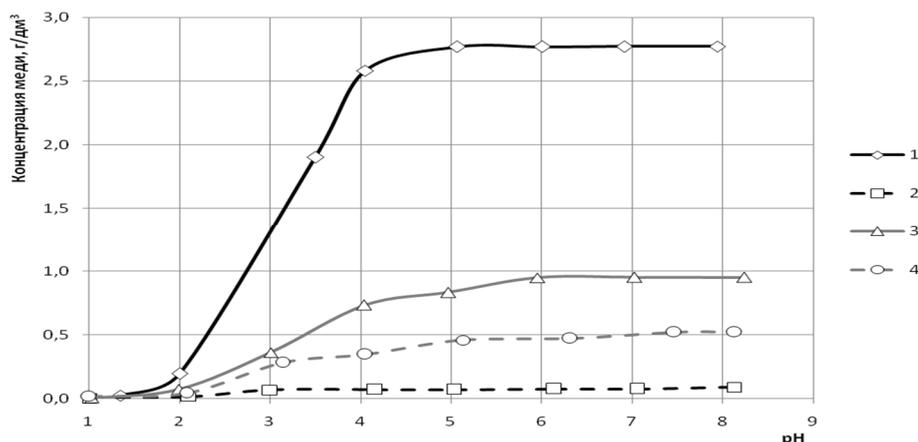


Рис. 1. Зависимость остаточного содержания меди в технологических растворах УКВ после проведения цементации от величины рН цементации: 1 – обеззолоченный пруд; 2 – санитарный прудок; 3 – шламоотстойник; 4 – аварийный пруд

Был определен расход 35,2 %-ного раствора соляной кислоты, необходимой для подкисления технологических растворов до рН эффективной цементации, он составил от 4,1 дм³ на 1 м³ обрабатываемого раствора (санитарный прудок) до 19,0 дм³ на 1 м³ обрабатываемого раствора (обеззолоченный пруд).

С целью определения оптимального расхода цементатора выявили зависимость между количеством введенного железа-цементатора и степенью извлечения меди из технологических растворов, меняя массу железа, добавленного в одинаковые объемы технологических растворов из обеззолоченного пруда, подкисленных до рН 1,068. Молярные соотношения между исходным количеством меди в технологическом растворе и количеством введенного цементатора варьировали в интервале от 2,86:1,00 до 1,00:2,60. Определено, что остаточное содержание меди минимально, а степень извлечения меди достигает 99,10–99,17 % при молярном отношении $\nu(\text{Cu}):\nu(\text{Fe}) = 1,00:1,88$. Оптимальный расход железа марки CMS для извлечения в цементат меди из технологических растворов обеззолоченного пруда составляет 4,59 кг/м³. Однако уже при соотношении $\nu(\text{Cu}):\nu(\text{Fe}) = 1,00:1,00$ извлечение меди протекает достаточно эффективно (около 97 % меди извлекается в цементат), в этом случае расход железа – 2,44 кг на 1 м³ обрабатываемого раствора.

Изучили состав технологических растворов после цементации. Содержание цианида натрия в условиях проведения эффективной цементации снижается, по сравнению с исходными щелочными растворами, в 1,86-24,6 раз для различных технологических растворов, что можно объяснить активным восстановлением и выделением циановодорода в сильноокислой среде. Содержание хлорид-ионов во всех технологических растворах после цементации увеличилось, т.к. их подкисление до оптимального значения рН проводили соляной кислотой.

Проведенный эксперимент по определению оптимального времени цементации при постоянном перемешивании привел к выводу, что достаточно высокое извлечение меди в цементат наблюдается уже после 10 минут процесса.

Результаты эксперимента по определению оптимального расхода реагента-нейтрализатора (20 %-ного раствора NaOH) подкисленных отстоявшихся растворов после цементации приведены на рис. 2.

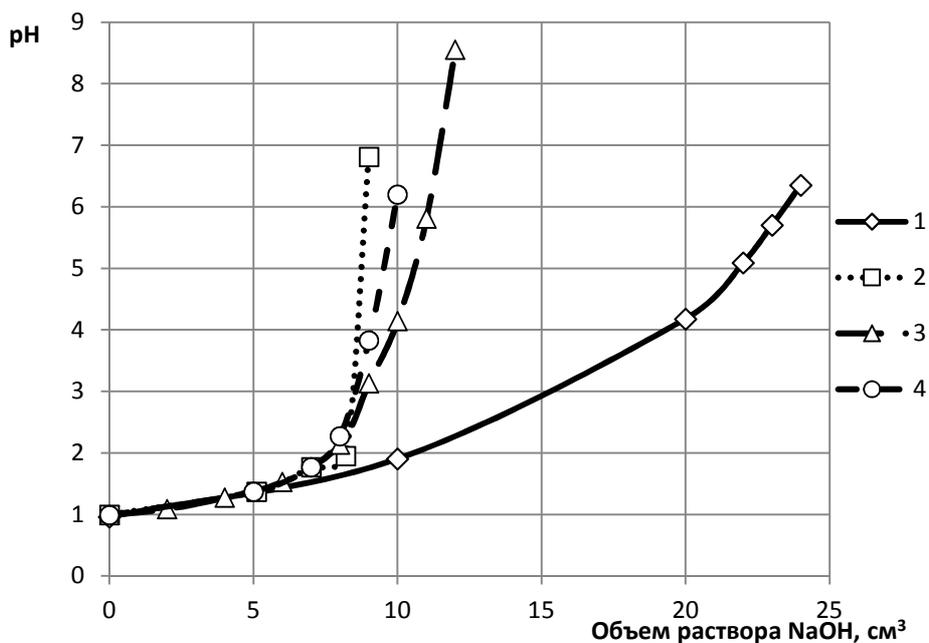


Рис. 2. Определение объема 20% (масс. %) раствора NaOH, необходимого для нейтрализации кислых технологических растворов: 1 – обеззолоченный пруд; 2 – санитарный прудок; 3 – шламоотстойник; 4 – аварийный пруд

Полученные результаты, пересчитанные на сухой реагент, свидетельствуют о том, что для достижения pH 5,0-6,0 необходимо добавление следующих количеств щелочи: 9,2 кг на 1м³ кислого раствора из обеззолоченного пруда, 3,55 кг на 1м³ кислого раствора из санитарного прудка, 4,4 кг на 1м³ кислого раствора из шламоотстойника, 4,0 кг на 1м³ кислого раствора из аварийного пруда.

Выводы

На основании результатов проведенного экспериментального исследования можно сделать однозначный вывод о значительно более эффективном извлечении меди из технологических растворов УКВ методом цементации в сравнении с применением сульфида натрия: при проведении осаждения сульфидом натрия в растворах остается 54,98 % меди, при проведении цементации, как правило, меньше 1 %.

Выделение меди из технологических растворов максимально в сильноокислой среде (pH≈1,0) и при проведении цементации, и при осаждении сульфидом натрия.

Оптимальный режим извлечения меди из технологических растворов УКВ методом цементации включает:

- подкисление исходных растворов соляной кислотой до оптимального pH цементации (расход 35,2%-ной соляной кислоты, необходимой для подкисления каждого технологического раствора до pH эффективной цементации, определяется из таблиц, составленных по результатам эксперимента);

- использование железа-цементатора CMS в молярном соотношении с медью, находящейся в растворе, в интервале $\nu(\text{Fe}) : \nu(\text{Cu}) = 1,00:1,00 \div 1,88:1,00$;
- проведение цементации при постоянном перемешивании в течение 10 минут;
- подщелачивание осветленных после цементации растворов сухим NaOH, расход которого, необходимый для полной нейтрализации растворов, составляет: 9,2 кг на 1м³ кислого раствора из оббездолоченного пруда, 3,55 кг на 1м³ кислого раствора из санитарного прудка, 4,4 кг на 1м³ кислого раствора из шламоотстойника, 4,0 кг на 1м³ кислого раствора из аварийного пруда.

Список литературы

1. Бочкарев Г.Р., Пушкарева Г.И., Маслий А.И., Белобаба А.Г. Комбинированная технология извлечения ионов тяжелых металлов из техногенных растворов и сточных вод / Г.Р.Бочкарев, Г.И. Пушкарева, А.И. Маслий, А.Г. Белобаба // Цветные металлы. – 2008. - № 1. – С. 19-22.
2. Варламова И.А., Калугина Н.Л., Медяник Н.Л. Адаптация методики фотометрического определения ионов меди (II) с пикрамин эпсилоном для анализа сточных вод горных предприятий / И.А. Варламова, Н.Л. Калугина, Н.Л. Медяник // Социально-экономические и технические системы: Исследование, проектирование, оптимизация. – 2007. - № 3. – С. 5.
3. Калугин Д.А., Калугина Н.Л. Определение оптимальных параметров цементации меди из оборотных технологических растворов золотоизвлекательного участка // Общество, наука и инновации: сборник статей международной научно-практической конференции. – Уфа, 2013. – С. 54-58.
4. 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: МГТУ, 2012. – С. 20-33.
5. 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.
6. Кенжалиев Б. К., Сафонов А. В., Абсалямов Х. К., Салахова Р.Х. Исследование состава и свойств цианидных комплексов металлов. – КИМС. – 2003. - № 5. – С. 33-38.
7. Медяник Н.Л., Варламова И.А., Калугина Н.Л., Гиревая Х.Я. Выбор высокоэффективных реагентов для флотационного извлечения ионов меди (II) и цинка из техногенных

гидроминеральных ресурсов // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2010. - № 3 (43). – С. 91-96.

8. Медяник Н.Л., Гиревая Х.Я. Извлечение ионов меди из сточных вод с помощью осадителей-восстановителей // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2007. - № 1. – С. 113-114.

9. 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.

10. Медяник Н.Л., Калугина Н.Л., Варламова И.А., Строкань А.М. Методология создания ресурсопроизводящих технологий переработки техногенного гидроминерального сырья // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2011. - № 1. – С. 5-9.

Рецензенты:

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

Бигеев В.А., д.т.н., профессор, директор института металлургии, машиностроения и материалобработки ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск.