

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2559599

СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ СУЛЬФИДНОГО СЫРЬЯ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКОЙ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014116320

Приоритет изобретения 22 апреля 2014 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 15 июля 2015 г.

Срок действия патента истекает 22 апреля 2034 г.

Врио руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий



Автор(ы): **Борисков Федор Федорович (RU), Корженевский
Сергей Романович (RU), Кузнецов Вадим Львович (RU),
Мотовилов Владимир Алексеевич (RU), Парамонов Леонид
Анатольевич (RU)**



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21)(22) Заявка: 2014116320/02, 22.04.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.04.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.04.2014

(45) Опубликовано: 10.08.2015 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Ю.А.КОТОВ и др. Комплексная переработка пиритных отходов обогатительных комбинатов наносекундными импульсными воздействиями, Доклады Академии наук, 2000, т.372, N5, стр.654-656. RU 2009117574 A, 20.11.2010. RU 2203336 C1, 27.04.2003. WO 0071763 A1, 30.11.2000. US 4571387 A, 18.02.1986. EP 0522978 A1, 13.01.1993. CA 2282848 A1, 20.03.2001

Адрес для переписки:

620016, г.Екатеринбург, ул. Амундсена, 106,
Институт электрофизики УрО РАН

(72) Автор(ы):

Борисков Федор Федорович (RU),
Корженевский Сергей Романович (RU),
Кузнецов Вадим Львович (RU),
Мотовилов Владимир Алексеевич (RU),
Парамонов Леонид Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ СУЛЬФИДНОГО СЫРЬЯ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКОЙ

(57) Формула изобретения

Способ извлечения ценных компонентов из сульфидного сырья электроимпульсной обработкой, включающий промывку сырья водой с получением твердого осадка, получение сульфатного раствора для селективного извлечения железа, меди и цинка путем барботажом воздухом, перевода железа в осадок реакцией с гидроксидом натрия, выделения осадка гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ фильтрованием, осаждения меди из фильтрата железным скрапом, фильтрования медьсодержащего осадка, окисления FeSO_4 и осаждения железа барботажом, осаждения цинка из фильтрата сероводородом, затем в фильтрат, содержащий Na_2SO_4 и кислоту, добавляют $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для утилизации сульфата натрия и серной кислоты в виде осадка гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), проводят фильтрование продуктов реакции с получением фильтрата с гидроксидом натрия и накопление фильтрата для осуществления оборота NaOH , отличающийся тем, что твердый осадок, полученный из исходного сульфидного сырья, репульпируют, пульпу обрабатывают электрическими импульсами с энергией от 3,5 Дж до 5,5 Дж, под воздействием которых пирротин, халькопирит, сфалерит и сульфиды разлагаются на

оксиды металлов железа, меди и цинка и сероводород, из образовавшейся пульпы фильтрацией выделяют жидкую фазу и используют ее в качестве оборотной воды, оксиды упомянутых металлов растворяют в серной кислоте, полученный сульфатный раствор фильтруют и селективно извлекают продукты, содержащие железо, медь, цинк и гипс, а из осадка, содержащего кварц, серицит, золото и труднорастворимые минералы, получают золото цианированием, а сероводород используют для осаждения цинка.

RU 2559599 C1



(51) МПК

C22B 3/04 (2006.01)

C22B 3/08 (2006.01)

C22B 15/00 (2006.01)

C22B 19/00 (2006.01)

C22B 11/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014116320/02, 22.04.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.04.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.04.2014

(45) Опубликовано: 10.08.2015 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Ю.А.КОТОВ и др. Комплексная переработка пиритных отходов обогатительных комбинатов наносекундными импульсными воздействиями, Доклады Академии наук, 2000, т.372, N5, стр.654-656. RU 2009117574 A, 20.11.2010. RU 2203336 C1, 27.04.2003. WO 0071763 A1, 30.11.2000. US 4571387 A, 18.02.1986. EP 0522978 A1, 13.01.1993. CA 2282848 A1, 20.03.2001

Адрес для переписки:

620016, г.Екатеринбург, ул. Амундсена, 106,
Институт электрофизики УрО РАН

(72) Автор(ы):

Борисков Федор Федорович (RU),
Корженевский Сергей Романович (RU),
Кузнецов Вадим Львович (RU),
Мотовилов Владимир Алексеевич (RU),
Парамонов Леонид Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

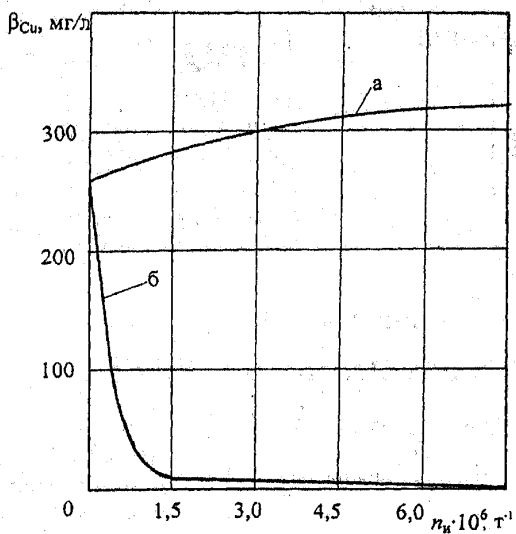
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ СУЛЬФИДНОГО СЫРЬЯ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКОЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу извлечения ценных компонентов из сульфидного сырья. Способ включает промывку сырья водой с получением твердого осадка, получение сульфатного раствора, из которого извлекают железо, медь и цинк путем перевода железа в осадок в виде гидроксида железа $Fe(OH)_3$, осаждения меди из фильтрата железным scrapом, осаждения цинка из фильтрата сероводородом. Затем в фильтрат, содержащий Na_2SO_4 и кислоту, добавляют $Ca(OH)_2$ для утилизации сульфата натрия и серной кислоты в виде осадка гипса с получением фильтрата с гидроксидом натрия и накоплением фильтрата для осуществления оборота NaOH. При этом твердый осадок, полученный из исходного сульфидного сырья, репульпируют, пульпу обрабатывают

электрическими импульсами с энергией от 3,5 Дж до 5,5 Дж, под воздействием которых пирротин, халькопирит, сфалерит и сульфиды разлагаются на оксиды металлов железа, меди и цинка и сероводород. Из образовавшейся пульпы фильтрацией выделяют жидкую фазу и используют ее в качестве оборотной воды. Оксиды упомянутых металлов растворяют в серной кислоте, сульфатный раствор фильтруют, из фильтрата селективно извлекают продукты, содержащие железо, медь, цинк и гипс, а из осадка, содержащего кварц, серицит, золото и труднорастворимые минералы, получают золото цианированием, а сероводород используют для осаждения цинка. Техническим результатом является повышение извлечения металлов. 1 ил., 2 пр.



Фиг.1

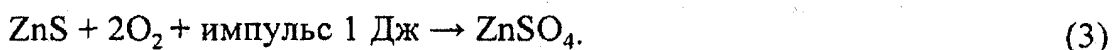
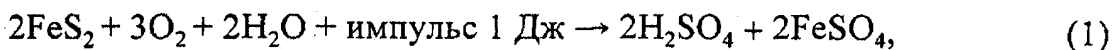
Изобретение относится к гидрометаллургическим методам переработки сульфидного сырья и может быть использовано при разработке медно-колчеданных, медно-никелевых, свинцово-цинковых руд и утилизации отходов производства (вскрышные породы, минерализованные сульфидами, забалансовые руды, сульфидсодержащие хвосты обогащения руд и т.д.).

Известен способ повышения извлечения ценных компонентов из сульфидных медных концентратов плавкой в жидкой ванне (ПЖВ) А.В. Ванюкова. Извлечение серы в виде сернистого газа (SO_2) повышается при ПЖВ [1]. Сернистый газ SO_2 окисляют до SO_3 и получают серную кислоту при реакции SO_3 с водой.

Сера, золото и др. ценные компоненты, содержащиеся в сульфидах, например в пирите и пирротине, практически не используются. Эти минералы с хвостами обогащения сбрасывают в хвостохранилища. При разработке сульфидных руд образуются экологически опасные кислотные рудничные воды (величина pH достигает 1,6) с массовой долей металлов, растворенных в воде, мг/л: Cu 150-296, Zn 25-100, Fe 385-730 в виде сульфатов [2].

Очистка кислотных рудничных вод перед сбросом в природные водотоки производится нейтрализацией известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [3]. Шламы нейтрализации содержат, %: Cu 0,8-1,5, Zn 1,6-5,6, Fe 3,5-17,9, кальцит (CaCO_3) 40-45, гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 40-45 [4], т.е. известный способ очистки кислотных вод характеризуется значительными потерями ценных компонентов сырья меди, цинка, железа со шламами.

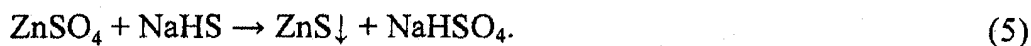
По технической сущности и достигаемому эффекту к изобретению наиболее близок способ переработки пиритовых отходов горно-обогатительных комбинатов (ГОКов), основанный на приготовлении пульпы (смесь измельченного сырья с водой) и обработке ее электрогидравлическими ударами наносекундной длительности ($t=10$ нс) с энергией импульсов (e) 1 Дж [5], воздействие которых на сырье повышает скорость сульфатного разложения сульфидов и переход в раствор серы, железа, меди, цинка в виде сульфатов:



Золото, содержащееся в сульфидах с массовой долей 1-2 г/т, выпадает в осадок в виде свободных частиц. Пульпу фильтруют. Золото извлекают из осадка цианированием. Сульфаты переходят в фильтрат. Медь при массовой доле в растворе (β_{Cu}) 50 мг/л и больше извлекают, например, на Блявинском месторождении (Южный Урал) в товарный продукт осаждением на железный скрап



Медьсодержащий осадок извлекают фильтрованием и реализуют как товар. При добавлении в фильтрат гидросульфида натрия осаждается цинк в виде сульфида ZnS [6]

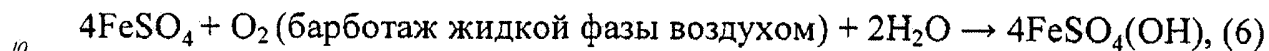


Недостаток использования сульфатного разложения сульфидов при переработке сульфидного сырья - потери железа и серы, которые при нейтрализации сульфатных вод известью вместе с нерудными песчано-глинистыми частицами выпадают в осадок, складируемый в шламоохранилище.

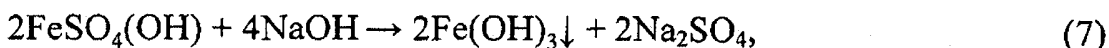
Изобретение решает задачу повышения извлечения ценных компонентов при переработке сульфидного сырья.

Технический результат, получаемый при использовании изобретения, состоит в повышении извлечения ценных компонентов из сульфидного сырья.

5 Указанный технический результат получают за счет того, что в способе повышения извлечения ценных компонентов из сульфидного сырья, включающем промывку его водой, получение осадка и жидкой фазы, использование ее для селективного извлечения железа, меди и цинка по схеме:



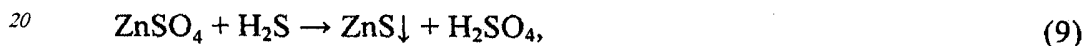
перевод железа в осадок реакцией с гидроксидом натрия



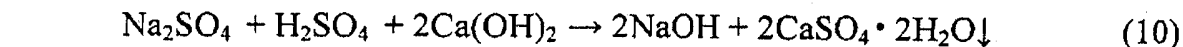
15 выделение осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ фильтрованием, осаждение меди из фильтрата железным скрапом



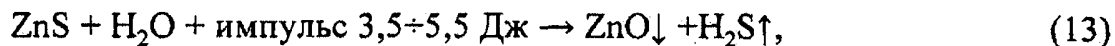
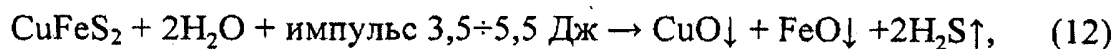
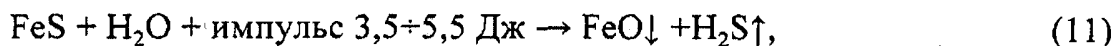
извлечение медьсодержащего осадка фильтрованием, окисление и осаждение железа FeSO_4 по реакциям (6) и (7), осаждение цинка из фильтрата сероводородом



добавление $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в фильтрат, содержащий Na_2SO_4 (7) и кислоту реакции (9), для утилизации сульфата серной кислоты



в виде осадка гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), фильтрование продуктов реакции (10) с получением фильтрата с гидроксидом натрия, накопление фильтрата в промежуточной емкости для осуществления оборота NaOH , твердый осадок, полученный из исходного сульфидного сырья, репульпируют, пульпу обрабатывают электрическими импульсами с энергией от 3,5 до 5,5 Дж, которыми пирротин, халькопирит, сфалерит и др. сульфиды разлагают на оксиды металлов и сероводород



40 выделяют жидкую фазу из пульпы фильтрацией и используют ее в качестве оборотной воды, а оксиды металлов, полученные по реакциям (11), (12) и (13), растворяют в серной кислоте, раствор фильтруют, из фильтрата извлекают селективные продукты по реакциям (6 и 7), (8) и (9), из осадка сульфидного сырья, содержащего кварц, серицит, золото и др. труднорастворимые минералы, получают золото цианированием или др. методами, а сероводород используют для осаждения цинка.

45 Пример 1. Из пиритовых лежалых хвостов обогащения колчеданных медно-цинковых руд Учалинского ГОКа с содержанием меди в сульфидах 0,3% приготовили пульпу с соотношением твердое:жидкое в пульпе, равным 1:1 (рН ~ 2,5), при этом массовая доля Cu в жидкой фазе пульпы в виде сульфата меди, образовавшегося при окислении сульфидов меди в хвостохранилище, равняется 265 мг/л.

Пульпу обработали известным электрогидравлическим методом с применением

электрических импульсов $e=1$ Дж, $t=10$ нс.

На фиг. 1 представлен график влияния энергии импульсов на тип разложения сульфидов. Кривая «а» демонстрирует сульфатное разложение сульфидов при $e=1$ Дж, кривая «б» - сероводородное разложение сульфидов при $e=3,5$ Дж.

При увеличении расхода электрических импульсов ($n_{\text{и}}$) от 0 до $7,5 \cdot 10^6 \text{ т}^{-1}$, массовая доля β_{Cu} в жидкой фазе пульпы в виде сульфата возрастает с 265 мг/л до 320 мг/л (фиг. 1, кривая «а») за счет сульфатного разложения сульфидов, повышающего содержание сульфата меди в пульпе.

Медь осаждали железным скрапом по реакции (4) в течение 5 минут с извлечением 94% [2], цинк по реакции (9) [6]. Пульпу после извлечения меди нейтрализовали известью по известной технологии с потерей железа и серы со шламами нейтрализации.

Пример 2. Предложенным способом пульпу, приготовленную так же, как в примере 1, обрабатывали электрическими импульсами с $e=3,5$ Дж, и $t=10$ нс. При увеличении $n_{\text{и}}$ от 0 до $7,5 \cdot 10^6 \text{ т}^{-1}$, массовая доля β_{Cu} в пульпе снижается с 265 мг/л до 0,14 мг/л - в 1800 раз меньше исходной концентрации (фиг. 1, кривая «б»).

При разгрузке устройства по [5] органолептически по характерному неприятному запаху установлено образование сероводорода по реакциям (11-13).

Резкое снижение β_{Cu} в пульпе обусловлено реакцией



Сульфид меди (CuS), образовавшийся по реакции (14), разлагается с образованием CuO , который выпадает в осадок.

Пульпу после электрогидравлической обработки фильтровали, фильтрат использовали в качестве оборотной воды для приготовления пульпы, из осадка выщелачивали железо, медь и цинк серной кислотой, продукты выщелачивания фильтровали и получали осадок труднорастворимых минералов (кварц, серицит и др.), например, из хвостов обогащения колчеданных руд, из осадка извлекали золото цианированием или др. методами. Фильтрат применяли для извлечения железа по реакциям (6 и 7), меди по реакции (8) и цинка по реакции (9). В фильтрат с содержанием Na_2SO_4 , образовавшегося в результате реакции (7), добавляли $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для регенерации гидроксида натрия по реакции (10), который возвращали в процесс повышения извлечения ценных компонентов из сульфидного сырья для осаждения железа по реакции (7) и получения осадка гипса, используемого для гипсования почвы, производства гипсокартона, алебастра и др. изделий и материалов, содержащих гипс, а сероводород, получаемый по реакциям (11-13), применяли для осаждения цинка по реакции (9).

Основное влияние на оптимизацию способа повышения извлечения ценных компонентов из сульфидного сырья оказывает энергия электрических импульсов (см. фиг. 1).

При осуществлении заявляемого способа повышения извлечения ценных компонентов из сульфидного сырья использование электрических импульсов с $e < 3,5$ Дж в количестве $7,5 \cdot 10^6$ приводит к увеличению доли сульфидов меди, разлагающихся по сульфатному типу, и снижению получения металлосодержащего осадка по реакциям (11-13).

Применение электрических импульсов с $e > 5,5$ Дж в количестве $7,5 \cdot 10^6$ приводит к увеличению энергетических затрат на обработку сульфидного сырья, не увеличивая долю сульфидов меди, разлагающихся по сероводородному типу, по сравнению с использованием электрических импульсов с e от 3,5 Дж до 5,5 Дж.

Величина расхода импульсов зависит от технических требований к содержанию β_{Cu} в оборотном растворе и от минерального состава сульфидного сырья (медно-цинковый, медно-никелевый, медно-железный и т.д.), что определяется дополнительными экспериментами и технико-экономическими расчетами.

Сравнение апробированных способов повышения извлечения ценных компонентов из сульфидного сырья выявляет преимущества предлагаемого способа:

1. Извлекаются дополнительно из сульфидного сырья железо в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и сера в виде H_2S и $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$;

2. Повышается извлечение других металлов, так как процесс переработки сульфидного сырья осуществляется при замкнутом водообороте без образования сульфатных сточных вод;

3. Используется оборот гидроксида натрия;

4. Сероводород, получаемый при разложении сульфидов под воздействием импульсов $e \geq 3,5$ Дж, применяется для осаждения цинка.

Источники информации

1. Плавка медно-цинкового сырья в печи Ванюкова / А.М. Халемский, А.В. Тарасов, А.Н. Казанцев и др. - Екатеринбург: Изд-во Кедр, 1993. - 80 с.

2. Совершенствование технологии нейтрализации шахтных вод Левихинского рудника / Козин В.З., Колтунов А.В., Морозов Ю.П. и др. // Изв. вузов. Горный журнал. - 1997. - №11-2. - С. 211-214.

3. Udachin V.N. Geo-ecological Conditions for Formation of a technogenic Anomaly in Pyrometallurgy and Ways for Land Remediation // International scientific workshop: From ecological research to ecological technologies: Abstracts: FSUE Russian Federal Nuclear Center Zababakhin All-Russia Scientific Research Institute of Technical Physics - Chelyabinsk: "Library of A. Miller", 2006. - P. 47-50.

4. Петровская Н.В. Утилизация шламов станций нейтрализации рудничных вод медьдобывающих предприятий на основе брикетирования. Автореф. дис. канд. техн. наук // УГГГА. - Екатеринбург, 2002. - С. 3.

5. Комплексная переработка пиритовых отходов горнообогатительных комбинатов наносекундными импульсными воздействиями / Ю.А. Котов, Г.А. Месяц, А.Л. Филатов, Б.М. Корюкин, Ф.Ф. Борисков, С.Р. Корженевский, В.А. Мотовилов, С.В. Щербинин // ДАН. - 2000. - Т. 372. - №5. - С. 654-656.

6. Халезов Б.Д. Исследования и разработка технологии кучного выщелачивания медных и медно-цинковых руд // Автореферат диссертации д.т.н. Институт металлургии УрО РАН. - Екатеринбург. - 2009. - 54 С.

Формула изобретения

Способ извлечения ценных компонентов из сульфидного сырья электроимпульсной обработкой, включающий промывку сырья водой с получением твердого осадка, получение сульфатного раствора для селективного извлечения железа, меди и цинка путем барботажом воздухом, перевода железа в осадок реакцией с гидроксидом натрия, выделения осадка гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ фильтрованием, осаждения меди из фильтрата железным скрапом, фильтрования медьсодержащего осадка, окисления FeSO_4 и осаждения железа барботажом, осаждения цинка из фильтрата сероводородом, затем в фильтрат, содержащий Na_2SO_4 и кислоту, добавляют $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для утилизации сульфата натрия и серной кислоты в виде осадка гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), проводят фильтрование продуктов реакции с получением фильтрата с гидроксидом натрия и

накопление фильтрата для осуществления оборота NaOH, отличающийся тем, что твердый осадок, полученный из исходного сульфидного сырья, репульпируют, пульпу обрабатывают электрическими импульсами с энергией от 3,5 Дж до 5,5 Дж, под воздействием которых пирротин, халькопирит, сфалерит и сульфиды разлагаются на оксиды металлов железа, меди и цинка и сероводород, из образовавшейся пульпы фильтрацией выделяют жидкую фазу и используют ее в качестве оборотной воды, оксиды упомянутых металлов растворяют в серной кислоте, полученный сульфатный раствор фильтруют и селективно извлекают продукты, содержащие железо, медь, цинк и гипс, а из осадка, содержащего кварц, серицит, золото и труднорастворимые минералы, получают золото цианированием, а сероводород используют для осаждения цинка.