



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004129476/02, 07.10.2004

(24) Дата начала действия патента: 07.10.2004

(45) Опубликовано: 27.11.2005 Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4752412 A, 21.06.1988. SU 1521784 A1, 15.11.1989. SU 988888 A, 16.01.1983. RU 2071980 C1, 20.01.1997. RU 2119963 C1, 10.10.1998. WO 96/29439 A1, 26.09.1996. WO 99/66085 A1, 23.12.1999.

Адрес для переписки:

119049, Москва, ГСП-1, В-49, Ленинский пр-кт, 4, МИСиС, "Отдел защиты интеллектуальной собственности"

(72) Автор(ы):

Карабасов Ю.С. (RU),
Лужков Ю.М. (RU),
Панин В.В. (RU),
Семенов М.П. (RU),
Крылова Л.Н. (RU),
Воронин Д.Ю. (RU)

(73) Патентообладатель(ли):

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный институт стали и сплавов" (технологический университет) (МИСиС) (RU),
Карабасов Юрий Сергеевич (RU),
Лужков Юрий Михайлович (RU),
Панин Виктор Васильевич (RU),
Семенов Михаил Петрович (RU),
Крылова Любовь Николаевна (RU),
Воронин Дмитрий Юрьевич (RU)

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ УПОРНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ, СОДЕРЖАЩЕГО МЕТАЛЛЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к гидрометаллургии и обогащению руд, в частности извлечению цветных, редких и благородных металлов из упорного минерального сырья выщелачиванием, к переработке руд, продуктов обогащения и отходов горно-обогатительных и металлургических производств, в том числе концентратов, промпродуктов, хвостов, шлаков, шламов и др. Способ переработки упорного минерального сырья, содержащего металлы, включает выщелачивание

упорного минерального сырья в водном растворе кислоты с концентрацией от 1,8 г/дм³ до 50 г/дм³ активным кислородом в присутствии ионов трехвалентного железа и извлечение металлов из получаемых продуктов выщелачивания, достигается повышение степени извлечения металлов из упорного минерального сырья, сокращение времени выщелачивания, снижение энергетических затрат и повышение экологичности переработки. 13 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2004129476/02, 07.10.2004**

(24) Effective date for property rights: **07.10.2004**

(45) Date of publication: **27.11.2005 Bull. 33**

Mail address:

**119049, Moskva, GSP-1, V-49, Leninskij pr-
kt, 4, MISiS, "Otdel zashchity
intelektual'noj sobstvennosti"**

(72) Inventor(s):

**Karbasov Ju.S. (RU),
Luzhkov Ju.M. (RU),
Panin V.V. (RU),
Semenov M.P. (RU),
Krylova L.N. (RU),
Voronin D.Ju. (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Moskovskij gosudarstvennyj institut stali i
splavov" (tekhnologicheskij universitet)
(MISiS) (RU),
Karbasov Jurij Sergeevich (RU),
Luzhkov Jurij Mikhajlovich (RU),
Panin Viktor Vasil'evich (RU),
Semenov Mikhail Petrovich (RU),
Krylova Ljubov' Nikolaevna (RU),
Voronin Dmitrij Jur'evich (RU)**

(54) **METHOD OF TREATING HEAT-RESISTING MINERAL METAL-CONTAINING RAW**

(57) Abstract:

FIELD: hydrometallurgy.

SUBSTANCE: method comprises leaching mineral raw in the water solution of acid with concentration from 1.8 g/l to 50 g/l by active oxygen in the presence of ions of trivalent

ferrous and extracting metals from the leached products.

EFFECT: enhanced efficiency and reduced cost of treating.

13 cl, 3 ex

Изобретение относится к гидрометаллургии и обогащению руд, в частности извлечению цветных, редких и благородных металлов из упорного минерального сырья, к переработке руд, продуктов обогащения и отходов горно-обогатительных и металлургических производств, в том числе концентратов, промпродуктов, хвостов, шлаков, шламов и др.

5 Упорное минеральное сырье цветных, редких и благородных металлов, перерабатывается пирометаллургическими, гидрометаллургическими и комбинированными способами (сульфатизирующий обжиг и выщелачивание).

Основными недостатками использования пирометаллургии является высокий расход электроэнергии и образование газов и пыли, имеющих вредное воздействие на
10 окружающую среду.

Гидрометаллургическое извлечение металлов из упорного минерального сырья осуществляется выщелачиванием с использованием сильных окислителей (фтора, хлора, аммиака, азотной и азотистой кислот и др.), оказывающих вредное воздействие на окружающую среду и сопровождающихся сложной технологией извлечения металлов из
15 растворов выщелачивания.

Выщелачивание сульфидных металлов в сернокислой среде трехвалентным железом является малозатратным и экологичным способом, так как в составе руд и продуктов, содержащих сульфиды металлов, присутствуют соединения, при окислении которых в
20 растворе образуются необходимые для осуществления выщелачивания серная кислота и ионы железа.

Известен способ выщелачивания упорного минерального сырья трехвалентным железом в сернокислой среде с регенерацией окислителя железосооскисляющими мезофильными бактериями при температуре 28-35°C (СА 2282848, С 22 В 3/18, опублик.
25 20.03.2001) или термофильными бактериями при температуре от 45 до 68°C (WO 0071763, С 22 В 3/18, опублик. 30.11.2000).

Недостатками способов являются: низкая скорость выщелачивания (время чанового выщелачивания составляет 75-120 часов) и сложность управления процессами, протекающими с участием живых микроорганизмов. Технологические параметры процесса ограничены условиями, необходимыми для поддержания окислительной активности
30 бактерий, содержание твердой фазы при чановом выщелачивании не превышает 10-25%, необходима аэрация кислородсодержащим газом.

Активный кислород является наиболее экологически безвредным соединением, обладающим сильными окислительными свойствами. Окислительный потенциал активного кислорода выше, чем у хлора.

35 Активные формы кислорода содержат неустойчивые, возбужденные атомы кислорода, имеющие неспаренные электроны, и отличаются чрезвычайно высокой реакционной способностью. Активный кислород содержится или образуется при взаимодействии в озоне, перекиси водорода, синглетном или атомарном кислороде и кислородсодержащих радикалах - супероксидный, гидроперекисный, гидроксильный др.

40 Способ получения золота из упорных руд, преимущественно углеродсодержащих и арсенопиритных (US 3764650, С 22 В 11/04, опублик. 09.10.1973) заключается в выщелачивании в течение 4-16 часов в растворе кислоты с рН 0,5-1,8 озоном в присутствии соли хлорида с извлечением золота в виде комплекса хлорида и позволяет извлекать золото в один этап - вскрытие минералов, в которых находится золото, и его
45 растворение. К недостаткам данного изобретения относится накопление в растворе выщелачивания ионов соли хлорида, ограничивающее повторное его использование, утилизацию раствора выщелачивания и выделение золота из раствора.

Способ селективного выщелачивания металлов (EP 1281779, С 22 В 011/00, опублик. 03.02.2003), в котором минеральное сырье контактирует в водном растворе с
50 окислителями последовательно в следующем порядке: в присутствии кислорода, затем - кислорода и озона и далее - кислорода, озона и третьего реагента. После применения каждого шага производится разделение твердой и жидкой фаз. Недостатками способа является сложная технология выщелачивания, включающая три операции разделения и

недостаточная селективность извлечения металлов. Например, медистые песчаники содержат медь и серебро. Медь находится в окисленных минералах (малахит, брошантит), окисляемых кислотой без кислорода; вторичных сульфидах (халькозин, ковеллин), окисляемых частично серной кислотой, неэффективно окисляемых кислородом, только озоном; очень упорном минерале - халькопирите, который будет окисляться только озоном и более сильными окислителями; в силикате меди - хризоколле, для извлечения меди, из которой в определенных условиях озон и третий окислитель неэффективны. Аналогично серебро будет содержаться во втором и третьем растворе.

Наиболее близким аналогом заявленного изобретения является способ получения драгоценных металлов (US 4752412, С 22 В 11/04, опублик. 1988-06-21), заключающийся в контактировании упорного минерального сырья в жидком растворе с газовой фазой, содержащей активированный кислород, включающий обязательно озон, гидроксил, атомарный кислород, перекись водорода, димеры и тримеры перекиси водорода. Данная газовая фаза, содержащая активированный кислород, получается только в результате воздействия ультрафиолетового излучения.

Недостатком этого способа является использование определенного состава кислородсодержащих окислителей в газовой фазе, который трудно создать, что определяет сложность реализации изобретения. До настоящего времени неизвестны источники ультрафиолетового излучения или другие генераторы активного кислорода, позволяющие получить газовую смесь данного состава.

В изобретении достигаются следующий технический результат: повышение степени извлечения металлов из упорного минерального сырья и повышение технологичности способа.

Кроме того, достигается сокращение времени выщелачивания, снижение энергетических затрат и повышение экологичности переработки.

Указанный технический результат достигается следующим образом.

Способ переработки упорного минерального сырья, содержащего металлы, включает выщелачивание упорного минерального сырья в водном растворе кислоты с концентрацией от 1,8 г/дм³ до 50 г/дм³ активным кислородом в присутствии ионов трехвалентного железа и извлечение металлов из получаемых продуктов выщелачивания.

При этом после выщелачивания упорного минерального сырья осуществляют разделение получаемого продукта на жидкую и твердую фазы и извлечение металлов производят из жидкой и/или твердой фазы.

Кроме того, для выщелачивания используют содержащие или образующие активный кислород окислители: озон, или перекись водорода, или синглетный кислород, или атомарный кислород, или кислородсодержащие радикалы, или смесь, по крайней мере, двух перечисленных окислителей.

В качестве кислородсодержащего радикала может быть использован супероксидный, гидроперекисный, гидроксильный и другие.

Также при выщелачивании упорного минерального сырья используют раствор неорганической кислоты, предпочтительно серной или соляной кислоты.

При этом выщелачивание упорного минерального сырья с использованием окислителя, содержащего или образующего активные формы кислорода, осуществляют при атмосферном давлении при температуре 40-95°C.

Выщелачивание упорного минерального сырья также можно осуществлять при давлении выше атмосферного.

Кроме того, выщелачивание упорного минерального сырья можно осуществлять при ультрафиолетовом облучении.

Также выщелачивание упорного минерального сырья осуществляют с возбуждением в растворе резонансных волн, или колебаний, или ударных волн.

Кроме того, выщелачивание упорного минерального сырья осуществляют с гидродинамическим воздействием на раствор, обеспечивающим режим кавитации.

Выщелачивание упорного минерального сырья также осуществляют с предварительной

с ультразвуковой обработкой упорного минерального сырья или (и) ультразвуковой обработкой в процессе его выщелачивания.

Кроме того, выщелачивание упорного минерального сырья осуществляют в гидродинамическом режиме, при закручивании потоков раствора, содержащих газ и
5 твердую фазу.

Выщелачивание упорного минерального сырья можно также осуществлять с использованием вибрационного перемешивания.

При уменьшении скорости выщелачивания упорного минерального сырья производят удаление, по крайней мере, части раствора и замену его новым раствором.

10 После извлечения металлов из жидкой фазы продукта выщелачивания ее можно повторно использовать в качестве раствора для выщелачивания.

Достижение вышеуказанного технического результата с помощью вышеперечисленных признаков обеспечивается следующим образом.

Окислители, содержащие или образующие активные формы кислорода, имеют высокий
15 окислительный потенциал в кислой среде: озон 2,07 В, перекись водорода 1,77 В, атомарный кислород 2,42 В, ионы пероксида 1,7 В, гидроксила 2,8 В. Окислительный потенциал этих окислителей выше, чем потенциал упорных сульфидных минералов, что определяет их способность окислять упорные минералы.

Озон, перекись водорода, синглетный кислород и другие кислородсодержащие
20 окислители являются нестойкими соединениями и разлагаются с выделением атомарного кислорода, который имеет более высокий окислительный потенциал. Присутствие в растворе ионов трехвалентного железа способствует разложению кислородсодержащих окислителей до атомарного кислорода, катализирует образование активного кислорода с более высоким окислительным потенциалом и таким образом усиливает окислительное
25 действие соединений активных форм кислорода. Кроме того, регенерация трехвалентного железа кислородсодержащими окислителями происходит с образованием атомарного кислорода и трехвалентное железо в растворе кислоты также является окислителем упорных сульфидов металлов. При воздействии на минералы ионы трехвалентного железа принимают электрон и переходят в двухвалентную форму. Окислители, содержащие
30 активные формы кислорода, в процессе выщелачивания регенерируют трехвалентное железо, в результате поддерживается его высокая концентрация, которая определяет высокую скорость окисления минерального сырья.

Осуществление процесса в растворе кислоты позволяет получить высокую скорость и эффективность выщелачивания, так как в кислой среде окислительный потенциал
35 окислителей, содержащих активные формы кислорода, выше, чем в щелочной, ионы трехвалентного железа находятся в растворенном состоянии, в кислой среде повышается растворение газообразных окислителей, например озона и кислорода, и соответственно окисление минералов, которое осуществляется растворенными окислителями.

При концентрации кислоты в растворе менее 1,8 г/дм³ трехвалентное железо выпадает в
40 осадок, выводится из раствора и не окисляет минеральное сырье.

Увеличение концентрации серной кислоты способствует большей растворимости и использованию газообразных окислителей, содержащих активные формы кислорода. При
повышении концентрации кислоты выше 50 скорость реакции элементарной серы, образующейся при окислении сульфидов снижается, что приводит к накоплению ее на
45 поверхности твердых минеральных частиц и снижению скорости выщелачивания. Кроме того, повышается расход серной кислоты на выщелачивание, так как она не образуется при окислении серы.

Металлы, находящиеся в упорном минеральном сырье, при выщелачивании переходят в раствор или остаются в твердой фазе, становясь после разрушения минералов
50 доступными для извлечения. При выщелачивании минерального сырья цветных металлов они переходят в раствор. При выщелачивании упорных концентратов, содержащих тонковкрапленные в пирите или арсениопирите золото и серебро, минералы, в которых находятся металлы, растворяются, ценные металлы вскрываются и могут быть извлечены.

Выщелачивание этих концентратов в растворе соляной кислоты позволяет переводить благородные металлы в раствор.

Извлечение выщелоченных металлов можно производить без разделения продуктов выщелачивания на фазы, например, сорбционным методом, или из твердой и жидкой фазы продукта выщелачивания после их разделения.

Для выщелачивания предлагается использовать неорганическую кислоту, предпочтительно серную кислоту или соляную кислоту.

Преимущественное применение серной кислоты для реализации способа определяется возможностью восполнения затрат на выщелачивание кислоты за счет ее образования при окислении упорных сульфидных минералов из элементной серы.

Использование соляной кислоты при выщелачивании позволяет не только разрушить упорные минералы, в которых тонко вкраплены благородные металлы (золото, серебро и др.), но и одновременно извлекать их в раствор без использования применяемого с этой целью метода цианирования.

Повышение температуры в процессе выщелачивания при атмосферном давлении до 40-95°C позволяет повысить скорость химических реакций окисления и глубину разложения минерального сырья и сократить время переработки.

Выщелачивание упорного минерального сырья при давлении выше атмосферного позволяет повысить растворимость газов, активность окислителей и соответственно скорость процесса.

Ультрафиолетовое облучение при выщелачивании способствует образованию в газовой фазе наиболее активных форм кислорода.

Возбуждение резонансных волн, или колебаний, или ударных волн при выщелачивании упорного минерального сырья позволяет улучшить гидродинамику и интенсифицировать массообменные процессы, в том числе способствует диспергированию газовой фазы, перемешиванию раствора и др.

Гидродинамическое воздействие, обеспечивающее режим кавитации, также как и предварительная с ультразвуковой обработка минерального сырья или/и ультразвуковая обработка в процессе выщелачивания позволяет интенсифицировать окисление упорного минерального сырья посредством активного воздействия на протекание массообменных процессов в растворе.

Гидродинамический режим, при котором потоки содержащего газ раствора вращаются в объеме реактора, обеспечивает наибольшее время пребывания окислителя и соответственно время его взаимодействия с минеральным сырьем, а также растворение газообразного окислителя и его эффективное использование.

Вибрационное перемешивание позволяет диспергировать газовые пузырьки окислителя, увеличивать их время пребывания в объеме раствора, интенсифицировать диффузионные процессы подвода реагентов к поверхности минералов и отвода продуктов реакции, препятствует образованию пленок продуктов реакции на поверхности минералов и способствует их разрушению, что приводит к увеличению скорости и глубины разложения сульфидов.

После осуществления выщелачивания упорного минерального сырья проводят разделение жидкой и твердой фаз, например, фильтрованием, и извлечение металлов из продуктов выщелачивания, из раствора или из твердой фазы.

Удаление, по крайней мере, части раствора, содержащего металлы, и замену его новым раствором позволяет обеспечить градиент концентрации извлекаемых металлов и высокую скорость процесса.

Раствор после выщелачивания содержит кислоту и ионы трехвалентного железа. Использование раствора после разделения твердой и жидкой фаз и извлечения металлов из раствора позволяет снизить расходы на реагенты.

Активные формы кислорода являются наиболее экологичными реагентами, так как имеют небольшое время существования, и при их разложении образуются абсолютно безвредные соединения - молекулярный кислород и вода.

Реализация изобретения не представляет трудностей, так как для выщелачивания минерального сырья озон и активный кислород может подаваться с газовой фазой от любого генератора озона, перекись водорода, ионы гидроксила и пероксида поступать в реактор в жидком виде, а также образовываться в процессе разложения

кислородсодержащих окислителей и их взаимодействия в водном растворе.

Конкретные примеры реализации способа.

Пример 1.

Труднообогатимый сульфидный медно-цинково-пиритный промпродукт флотации крупностью - 0,074 мм, содержащий, 14,9% цинка, выщелачивался после предварительной ультразвуковой обработки в воде в количестве, соответствующем содержанию твердого, - 25%, водным раствором серной кислоты с концентрацией, поддерживаемой на уровне 2 г/дм³, и трехвалентного железа при концентрации 20 г/дм³. Выщелачивание осуществляли в чанах с вибрационным перемешиванием в течение 10 часов при температуре 70-75°C с непрерывной подачей перекиси водорода. При уменьшении скорости выщелачивания через каждые 2 часа производили удаление третьей части раствора и замену его раствором с серной кислотой.

В результате выщелачивания содержание цинка в кеке выщелачивания снизилось до 1,2-1,5%, выход твердой фазы составил 67,1%, извлечение цинка в раствор 96,4%.

Выщелачивание медно-цинково-пиритного промпродукта в растворе серной кислоты трехвалентным железом при температуре 70-75°C позволяет получить извлечь цинк на 92% за 25 часов, содержание цинка в кеке выщелачивания 1,5-1,7%.

Выщелачивание промпродукта в растворе серной кислоты перекисью водорода при температуре 70-75°C без трехвалентного железа позволяет получить извлечение цинка за 10 часов выщелачивания 45%, содержание цинка в кеке выщелачивания 2,8-3,4%.

Пример 2.

Медный сульфидный концентрат, содержащий 26,2% меди, подвергался выщелачиванию озоном в чанах при перемешивании в растворе серной кислоты концентрацией 50 г/дм³ и трехвалентного железа концентрацией 12 г/дм³ при температуре 40°C. Выщелачивание осуществлялось с гидроакустическим воздействием на раствор, обеспечивающим режим кавитации и в гидродинамическом режиме, при закручивании потоков раствора, содержащих газ и твердую фазу. Концентрация озона в подаваемой газовой смеси составляла 100 мг/дм³. Время обработки 8 часов. Извлечение меди составляет 96,2%, содержание меди в кеке выщелачивания 0,94%.

Выщелачивание сульфидного медного концентрата озоном в тех же условиях без трехвалентного железа позволяет за 8 часов обработки получить извлечение меди 74,3%, а трехвалентным железом без озона извлечение меди составляет 43,8%.

Пример 3.

Золотомышьяковый упорный концентрат флотации крупностью 100% - 0,074 мм, содержащий 10,2% мышьяка, подвергался выщелачиванию в растворе соляной кислоты концентрацией 30 г/дм³ и трехвалентного железа 20 г/дм³ при температуре 50°C. Для окисления минерального сырья использовались озон и перекись водорода при ультрафиолетовом облучении и с возбуждением в растворе колебаний от волнового генератора.

За 10 часов выщелачивания содержание мышьяка снизилось до 0,45%, извлечение мышьяка составило 98,2%. Извлечение золота в раствор составило 90%.

Выщелачивание золотомышьякового концентрата при тех же условиях трехвалентным железом с подачей кислорода позволяет за 10 часов извлечь в раствор мышьяка 53,2%, золота 68,9%. Выщелачивание с использованием в качестве окислителя озона и перекиси водорода без трехвалентного железа за 10 часов позволяет извлекать мышьяк на 75,9%, золота на 83,5%.

Формула изобретения

1. Способ переработки упорного минерального сырья, содержащего металлы, включающий выщелачивание упорного минерального сырья в водном растворе кислоты концентрацией от 1,8 до 50 г/дм³ активным кислородом в присутствии ионов

5 2. Способ по п.1, заключающийся в том, что после выщелачивания упорного минерального сырья осуществляют разделение получаемого продукта на жидкую и твердую фазы и извлечение металлов производят из жидкой и/или твердой фазы.

3. Способ по п.1, заключающийся в том, что для выщелачивания используют содержащие или образующие активный кислород окислители: озон, или перекись водорода, 10 или синглетный кислород, или атомарный кислород, или кислородсодержащие радикалы, или смесь, по крайней мере, двух перечисленных окислителей.

4. Способ по п.1, заключающийся в том, что при выщелачивании упорного минерального сырья используют раствор неорганической кислоты, предпочтительно серной или соляной кислоты.

15 5. Способ по п.1, заключающийся в том, что выщелачивание упорного минерального сырья осуществляют при атмосферном давлении при температуре 40-95°C.

6. Способ по п.1, заключающийся в том, что выщелачивание упорного минерального сырья осуществляют при давлении выше атмосферного.

20 7. Способ по п.1, заключающийся в том, что выщелачивание упорного минерального сырья осуществляют при ультрафиолетовом облучении.

8. Способ по п.1, заключающийся в том, что выщелачивание упорного минерального сырья осуществляют с возбуждением в растворе резонансных волн, или колебаний, или ударных волн.

25 9. Способ по п.1, заключающийся в том, что выщелачивание упорного минерального сырья осуществляют с гидродинамическим воздействием на раствор, обеспечивающим режим кавитации.

10. Способ по п.1, заключающийся в том, что выщелачивание упорного минерального сырья осуществляют с предварительной ультразвуковой обработкой упорного минерального сырья или (и) ультразвуковой обработкой в процессе его выщелачивания.

30 11. Способ по п.1, заключающийся в том, что выщелачивание упорного минерального сырья осуществляют в гидродинамическом режиме при закручивании потоков раствора, содержащих газ и твердую фазу.

12. Способ по п.1, заключающийся в том, что выщелачивание упорного минерального сырья осуществляют с использованием вибрационного перемешивания.

35 13. Способ по п.1, заключающийся в том, что при уменьшении скорости выщелачивания упорного минерального сырья производят удаление, по крайней мере, части раствора, содержащего металлы, и замену его новым раствором.

40 14. Способ по п.2, заключающийся в том, что после извлечения металлов из жидкой фазы продукта выщелачивания ее повторно используют в качестве раствора для выщелачивания.

45

50