

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГЛУБОКОВОДНЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

**А.И.Романчук,
В.П.Ивановская,
Д.Я.Кошель,
А.В.Карева**

ФГУП Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов,
г. Москва

М.Л.Самоваров

ФГУНПП Полярная морская геологоразведочная экспедиция,
г. Санкт-Петербург

Приведены результаты изучения вещественного состава и исследований по извлечению основных и сопутствующих полезных компонентов из технологической пробы глубоководных полиметаллических сульфидов (ГПС). Разработана комбинированная технология переработки руды, включающая окислительный обжиг и сернокислотное выщелачивание цветных металлов с последующим селективным осаждением из растворов сульфидов меди и цинка. Для извлечения золота из кеков применяется сорбционное цианирование. Рекомендуемая технология обеспечивает высокие показатели извлечения из ГПС цветных и благородных металлов.

Ключевые слова: глубоководные полиметаллические сульфиды, выщелачивание, осаждение, продуктивный раствор, концентрат, медь, цинк, золото, серебро.

Глубоководные месторождения дна Мирового океана – резерв восполнения минерально-сырьевых ресурсов цветных и черных металлов, поэтому многие страны, в том числе Россия, ищут и подготавливают к освоению месторождения глубоководных полиметаллических сульфидов и железо-марганцевых образований (ЖМО), разновидностями которых являются железо-марганцевые конкреции (ЖМК) и кобальт-марганцевые рудные корки (КМК). Железо-марганцевые образования представляют собой оксидные руды с основными полезными компонентами – медью, никелем, кобальтом, марганцем. В России технологические исследования ЖМО проводятся с начала 80-х годов; за это время разработано более десяти вариантов технологических схем. Одна из наиболее перспективных – предложенная ЦНИГРИ гидрOMETаллургическая технология, основанная на выщелачивании ЖМО сернистым ангидридом с последующим

осаждением из растворов медного, никель-кобальтового и марганцевого концентратов [6].

Глубоководные полиметаллические сульфиды, в отличие от ЖМО, – сульфидные руды, содержащие медь, цинк и благородные металлы. Российские геологи приступили к изучению ГПС в 1985 г., и уже в 1987 г. на технологические исследования в ЦНИГРИ поступили первые образцы руд, отобранные на объектах Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) и Срединно-Атлантического хребта (САХ). Основные рудные минералы ГПС – пирит-марказит, халькопирит, ковеллин, сфалерит, халькозин, борнит – могут присутствовать в рудах в различных соотношениях, но общей характерной особенностью ГПС является чрезвычайно тесная ассоциация сульфидов между собой и с минералами пустой породы, что определяет необходимость тонкого измельчения руд при обогащении. Флотацион-

1. Химический состав ГПС

Элементы, соединения	Содержание, %	Элементы, соединения	Содержание, %	Элементы, соединения	Содержание, г/т
SiO ₂	Сл.	C _{орг}	>0,1	Cd	99,1
Al ₂ O ₃	Сл.	S _{общ}	44,6	Se	31,2
Fe	35,7	S _{сульфид}	44,0	In	4,7
CaO	1,1	Cu	6,1	Au	0,3
MgO	0,2	Zn	3,0	Ag	35,1
TiO ₂	Сл.	Pb	Сл.	Pt	Сл.
K ₂ O	>0,1	Ni	Сл.	Pd	Сл.
Na ₂ O	<0,1	Co	Сл.	Rh	Сл.
MnO	Сл.	As	>0,1	Mo	73,4
P ₂ O ₅	>0,1	Sb	>0,1	Tl	19,8

ное обогащение ГПС перспективно только для получения концентратов цветных металлов из монометалльных руд (медных или цинковых). Из медно-цинковых руд получить кондиционные концентраты с удовлетворительными показателями извлечения меди, цинка и благородных металлов не удалось; особенно велики потери с пиритными хвостами золота и серебра. Комплексное извлечение цветных и благородных металлов возможно на основе использования комбинированных гидрометаллургических технологий, включающих окисление сульфидных минералов с последующим выщелачиванием меди и цинка [2].

Применяемое в металлургии окисление пиритных продуктов осуществляется несколькими способами – автоклавное и бактериальное окисление, окислительный обжиг. Первые два метода заключаются в окислении сульфидных минералов в пульпе, что сопровождается полной потерей серы с отвальными продуктами. В отличие от гидрометаллургических методов окисления сульфидов при окислительном обжиге сера окисляется до сернистого ангидрида, который может использоваться для получения серной кислоты или другой химической продукции. Поскольку экономическая целесообразность производства серной кислоты определяется потребностью в ней местной промышленности, перспективно совмещение ме-

таллургической переработки ГПС и другого типа глубоководного сырья – ЖМО, для выщелачивания из которого цветных металлов и марганца в качестве основного реагента необходим сернистый ангидрид. В этом случае побочный продукт обжига ГПС эффективно утилизируется, а сера становится одним из полезных компонентов глубоководных сульфидов. Кроме того, известно, что ЖМО, обладая пористой поверхностью, способны сорбировать серосодержащие соединения из промышленных отходящих газов и тяжелые цветные металлы из сточных вод [7, 9]. Совместная переработка двух видов глубоководных руд позволяет максимально эффективно использовать минеральные составляющие сырья и сорбционные свойства ЖМО для очистки от вредных примесей жидких и газообразных отходов металлургического производства.

Комбинированная технологическая схема, включающая обжиг руды и сернокислотное выщелачивание полезных компонентов из огарка, подтвердила свою эффективность для извлечения цветных металлов из технологической пробы ГПС, отобранной Полярной морской геологоразведочной экспедицией в Российском разведочном районе САХ и характеризующей медно-цинковые колчеданные руды рудного поля Пюи де Фолль.

2. Результаты фазового анализа золота и серебра в руде

Формы нахождения золота и серебра в руде	Распределение	
	Au, %	Ag, %
Серебро в форме пираргирита, хлор-аргирита		–
Золото и серебро в свободном виде и в открытых сростках, с чистой поверхностью простые сульфиды серебра	68,7	14,9
Золото и серебро, заключенное в кислоторастворимых минералах и под сплошными пленками гидроксидов	3,9	10,6
Золото и серебро, ассоциированное с сульфидами	27,4	74,5
Исходная руда	100,0	100,0

3. Изменение форм нахождения серы в зависимости от температуры окислительного обжига руды

Т обжига, °С	Распределение S, % от содержания в руде		
	SO ₂	S _{сульфид}	S _{сульфат}
350	64,9	17,7	17,3
450	84,5	0,5	15,0
550	88,3	0,3	11,4
650	90,5	0,1	9,4
750	99,3	0,1	0,6
800	99,5	0,1	0,4

Химический состав руды и продуктов ее переработки изучался химическим, пробирным, масс-спектрометрическим и атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методами анализа, минеральный – рентгеноструктурным анализом и минераграфическими исследованиями монтированных аншлифов дробленых руд. Для руды характерны высокое содержание Fe (35,7%) и S (44,6%), на 98,7% находящейся в сульфидной форме, практически полное отсутствие алюмосиликатных составляющих (табл. 1). Основные полезные компоненты руды, % – 6,1 Cu, 3 Zn; попутные, г/т – 0,3 Au, 35,1 Ag, 99,1 Cd, 31,2 Se. Как показало изучение минерального состава, руда на 70% сложена сульфидами железа (пирит, марказит). Количество халькопирита ~15, сфалерита 5%. Размер выделений сульфидов цветных металлов ≤0,3 мм. Содержание вторичных минералов составляет ~10%*.

Фазовым анализом установлено, что ~90% Cu входит в состав сульфидных минералов, из которых 15% можно отнести к вторичным сульфидам, ~10% Cu представлено карбонатами и оксидами. Цинк присутствует главным образом в виде сфалерита (68%) и в карбонатной форме (11,9%). Значительная его часть (13,6%) находится в водорастворимой и оксидной (6,5%) формах, что свидетельствует о частичном окислении руды в процессе транспортировки и хранения.

В колчеданных рудах суши благородные металлы обычно ассоциируют с сульфидами цвет-

ных металлов и пиритом, в меньшей степени встречаются в виде свободного металла. В изученной руде >68% золота – это сростки и свободный металл, только ~30% приходится на золото в тончайших ассоциациях с сульфидами (табл. 2). Более традиционен фазовый состав серебра: 74,5% металла заключено в сульфидах, 15% – в открытых сростках, ~10% находится в кислоторастворимых минералах и под пленками.

Результаты изучения вещественного состава руды позволяют сделать вывод о перспективности ее переработки по комбинированной технологии, включающей окисление сульфидов и выщелачивание цветных металлов. В процессе выщелачивания руды благородные металлы будут концентрироваться в кеках и извлекаться из них цианированием.

Обжиг ГПС и выщелачивание цветных металлов из огарка. Обжиг ГПС проводился в муфельной печи в течение двух часов. Руда предварительно измельчалась в шаровой мельнице до крупности 98% класса -0,071 мм. Огарок выщелачивался слабыми растворами H₂SO₄ при механическом перемешивании. Из продуктивных растворов выделялись концентраты Cu и Zn. Нижний предел температуры обжига сульфидного концентрата определяется температурой диссоциации и воспламенения входящих в его состав сульфидов, которая зависит от природы сульфида и размеров его частиц. Так, окисление халькопирита и пирита начинается при температурах 280–300°C, сфалерита – 550–600°C [5]. Поэтому для достижения оптимальных показате-

4. Влияние продолжительности кислотного выщелачивания огарка на показатели извлечения цветных металлов и железа в раствор (температура обжига 650°C)

Время выщелачивания, ч	Продукт	Извлечение, %		
		Cu	Zn	Fe
0,5	Раствор	96,9	95,5	3,7
1	Раствор	96,7	95,1	3,0
2	Раствор	97,4	96,0	4,0
3	Раствор	98,7	97,5	6,4

*Исследования выполнены канд. геол.-минер. наук, зав. отделом минералогии и изотопной геохимии С.Г.Кряжевым (ФГУП ЦНИГРИ).

5. Показатели осаждения из раствора медного и цинкового сульфидных концентратов

Продукты	Содержание			Извлечение, %		
	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
Исходный раствор, г/л	14,9	7,2	2,3	100	100	100
Cu концентрат, %	47,2	>0,1	>0,1	99,9	0,1	0,1
Zn концентрат, %	0,1	41,7	13,6	0,1	99,9	99,8
Отработанный раствор, г/л	Сл.	Сл.	Сл.	–	–	0,1

телей десульфуризации пиритных продуктов, содержащих цинк, нижний предел температуры обжига должен быть не менее 550°C. В процессе обжига SO₂ в газовой фазе может взаимодействовать с оксидами цветных металлов с образованием растворимых сульфатов. В сравнении с сульфидами сульфаты диссоциируют при более высоких температурах.

Основные рудные минералы пробы ГПС – пирит и марказит – при умеренных температурах 350–430°C окисляются до Fe₂O₃ и Fe₃O₄. При температуре >650°C возможно образование ферритов цветных металлов (MeO·Fe₂O₃), не растворимых в слабых растворах H₂SO₄, что снижает показатели их извлечения при последующем выщелачивании.

Халькопирит также склонен к ферритообразованию при указанных температурах [3], степень которого зависит от температуры, содержания железа в руде, продолжительности обжига и количества сернистого ангидрида в газовой фазе. При обжиге материала в печах КС образование ферритов предотвращается контролем температуры и повышением концентрации сернистого ангидрида в рабочей зоне. Последнее достигается путем использования воздуха, обогащенного кислородом. Кроме того, при повышенных температурах увеличивается вероятность появления силикатов цветных металлов (MeO·SiO₂). При выщелачивании огарка они растворяются с образованием коллоидного кремнезема, затрудняя фильтрацию кеков.

Как показало изучение высокотемпературных превращений сульфидных минералов, основные окислительные процессы протекают

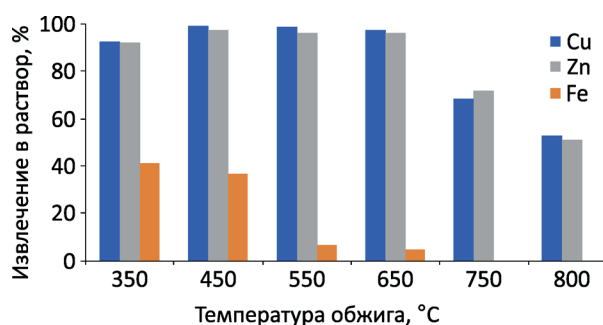


Рис. 1. Извлечение цветных металлов и железа в раствор при выщелачивании огарка

при температурах 350–800°C, поэтому исследование окислительного обжига ГПС проводилось в указанном диапазоне. Учитывая, что целью обжига является получение легко растворимых соединений цветных металлов при минимальном растворении примесей, эффективность процесса оценивалась по результатам определений форм нахождения серы в огарках и результатам выщелачивания цветных металлов и железа.

При минимальной температуре 350°C обжиг осуществляется в условиях, близких к температурам воспламенения сульфидов: пирита – 360°C, халькопирита – 380°C. В этом режиме 64,9% S удаляется с газами, 17,7% остается в сульфидной форме, 17,3% – в сульфатной (табл. 3). По мере увеличения температуры обжига до 750°C закономерно возрастает количество S в газах и уменьшается ее содержание в огарках. При дальнейшем повышении температуры значительного изменения содержания S в огарках

6. Показатели переработки раствора с получением цементной меди и карбоната цинка

Продукты	Содержание			Извлечение, %		
	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
Исходный раствор, г/л	14,9	7,2	2,3	100	100	100
Zn пыль, %		90,0				
Цементная Cu, %	87,8	4,4	0,1	99,7	3,0	1,0
Zn концентрат, %	0,1	40,2	4,0	0,3	97,0	98,1
Отработанный раствор, г/л	Сл.	Сл.	Сл.	–	–	0,9

7. Показатели переработки руды ГПС по рекомендуемой технологии

Продукты	Содержание							Извлечение, %						
	%			г/т										
	Cu	Zn	Fe	Ag	Au	Se	Cd	Cu	Zn	Fe	Ag	Au	Se	Cd
Руда ГПС	6,1	3,0	35,7	35,1	0,3	31,2	99,1	100	100	100	100	100	100	100
Cu концентрат	47,2	>0,1	>0,1	–	–	8,5	333	96,9	0,1	–	–	–	1,8	22,7
Zn концентрат	0,1	41,7	13,6	–	–	6,7	186	0,1	95,3	2,6	–	–	5,1	44,4
Fe кек	0,3	0,2	60,3	33,0	0,1	6,4	2,1	3,0	4,6	97,4	54,3	13,4	11,9	1,2
Au на смоле											45,7	86,6		
Отработанный раствор	Сл.	Сл.	Сл.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Итого								100	100	100	100	100	18,8	68,3

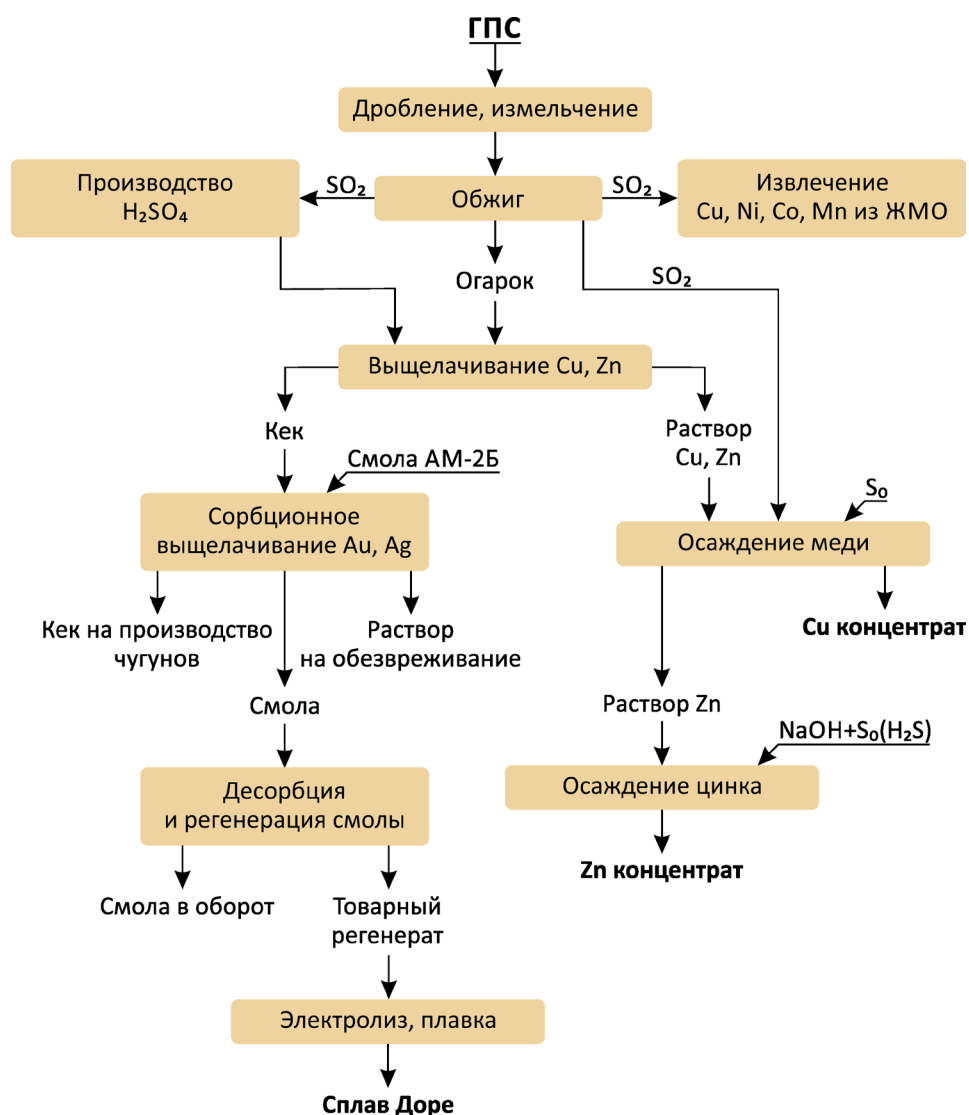


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки ГПС

не происходит. Таким образом, огарок содержит медь и цинк преимущественно в виде оксидов и частично сульфатов, хорошо растворимых в растворах H_2SO_4 .

Выщелачивание цветных металлов выполнялось в течение двух часов при отношении Т:Ж=1:5, температуре 80°C, концентрации H_2SO_4 5%. Исходя из приведенных данных, можно сделать вывод: даже из огарка, полученного при относительно низкой температуре 350°C, в раствор извлекаются 92,4% Cu, 91,9% Zn, при этом растворяется ~40% Fe (рис. 1). При повышении температуры обжига руды до 450–650°C извлечение Cu и Zn в продуктивный раствор увеличивается соответственно до 99,0 и 97,6%, а Fe снижается до 4,7%. Наиболее селективно цветные металлы выщелачиваются в интервале температур 450–650°C. Дальнейшее повышение температуры обжига до 750–800°C сопровождается снижением показателей извлечения цветных металлов, что, очевидно, связано с образованием ферритов.

Определение кинетики извлечения цветных металлов в раствор из огарка после обжига руды при температуре 650°C показало, что выщелачивание в течение 0,5 ч обеспечивает извлечение почти 97% Cu и 95,5% Zn при переходе в раствор 3,7% Fe (табл. 4). При увеличении продолжительности процесса до трех часов извлечение Cu и Zn возрастает на 1,7 и 2% соответственно, при этом почти удваивается переход в раствор Fe (с 3,7 до 6,6%). Следовательно, оптимальная продолжительность процесса выщелачивания находится в пределах 0,5–2,0 ч.

Получение концентратов цветных металлов. Растворы выщелачивания огарка содержат 14,9 Cu, 7,2 Zn и 2,3 г/л Fe. Исследовались два варианта выделения из растворов цветных металлов: последовательное осаждение сульфидов меди и цинка (вариант 1); цементация меди и осаждение карбоната цинка (вариант 2).

Вариант 1. Осаждение сульфида меди из растворов осуществлялось порошком элементарной серы в присутствии восстановителя – сернистого ангидрида. Сера предварительно активировалась в щелочном растворе. Содержание Cu в сульфидном концентрате составило 47,2% при ее извлечении 99,9%, Zn <0,1%, Fe <0,1%

8. Результаты цианирования кека серноокислотного выщелачивания огарка, полученного при обжиге руды

Продолжительность цианирования, ч	Содержание, г/т				Извлечение на смолу, %	
	Исходный продукт		Хвосты цианирования			
	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
18	0,6	60,8	0,1	35,0	84,8	42,4
24	0,6	60,8	0,1	33,0	86,5	45,7

(табл. 5). Концентрат соответствует марке КМО (ТУ-48-7-18-89). Раствор после осаждения меди направлялся на осаждение сульфида цинка полисернистым раствором [1]. Для получения полисернистого раствора измельченная сера перемешивалась с NaOH при температуре 90°C до полного растворения. Количество щелочи, вводимое в реакционную смесь, определялось из уравнения: $6NaOH + 4S = 2Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$. Осаждение цинка проводилось при pH 8,5 и температуре 90°C. Извлечение Zn в концентрат с его содержанием 41,7% составило 99,9% от количества в продуктивном растворе. Содержание Fe в концентрате 13,6% (см. табл. 5). Цинковый концентрат соответствует марке КЦ-6 (ТУ-48-31-81).

Вариант 2. Цементация меди проводилась цинковой пылью при температуре 80–85°C, pH 1,84–2,36. Получена цементная медь (87,8% Cu) при извлечении 99,7% (табл. 6). Обезмеженный раствор поступал на осаждение карбоната цинка содой. В карбонатный осадок извлекалось 97,0 Zn и 98,1% Fe от содержания в продуктивном растворе. Концентрат содержал 40,2% Zn, 4,0% Fe.

Анализ вариантов извлечения цветных металлов из продуктивных растворов позволяет сделать вывод, что наиболее перспективен метод осаждения сульфидов металлов, автоклавные и безавтоклавные разновидности которого широко применяются в цветной металлургии. Метод с получением цементной меди характеризуется высоким расходом цинковой пыли (71,9 кг/т ГПС) и соды (120 кг/т ГПС), сопровождается потерями цинка с медным концентратом.

Принципиальная технологическая схема комплексной переработки ГПС приведена на рис. 2.

Извлечение попутных компонентов. В ходе исследований установлены показатели извлечения из ГПС попутных компонентов – Au, Ag, Cd и Se (табл. 7). В исходных ГПС в доступной для цианирования форме присутствуют 68,7% Au и 14,9% Ag. В упорной, связанной с сульфидами, форме находятся >27% Au и 74% Ag. Окисление сульфидных минералов в процессе обжига сопровождается вскрытием упорного золота и увеличением его извлечения гидрометаллургическими методами. Это подтвердили результаты сорбционного цианирования кека. Более 84% Au и 42% Ag извлекаются в течение первых 18 ч (табл. 8). При увеличении времени цианирования до 24 ч извлечение Au и Ag возрастает на 1,7 и 3,3% соответственно.

Поведение кадмия и селена при металлургической переработке медно-цинковых руд хорошо изучено [4]. В процессе обжига ГПС основная часть селена удаляется с отходящими газами и может извлекаться из пыли электрофильтров (см. табл. 7). Более 68% Cd остается в огарках и при сернокислотном выщелачивании переходит в растворы, при дальнейшей переработке которых 44,4% Cd (от содержания в руде) извлекается в цинковый концентрат, 22,7% – в медный, что соответствует поведению этих металлов в металлургических процессах. Кек цианирования содержит 60,3% Fe при незначительном количестве Si и пригоден для производства чугуна, например, процессом «Ромелт» [8]. Утилизация кека в черной металлургии, а отходящих газов окислительного обжига ГПС для выщелачивания цветных металлов и марганца из другого вида глубоководного сырья – ЖМО исключает необходимость строительства хвостохранилища твердых отходов переработки ГПС.

Таким образом, разработанная технологическая схема дает возможность осуществить комплексную безотходную переработку ГПС с высокими показателями извлечения металлов в товарные концентраты (Cu 96,9, Zn 95,3, Fe 97,4, Au 86,6, Ag 45,7%), а также утилизировать серу в качестве основного реагента для переработки другого вида глубоководного сырья железомарганцевых образований Мирового океана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Елесин А.И., Денисова Т.Н., Бондарев М.С.* Способ получения сульфида цинка или сульфопона: Патент № 2039010. 1995.
2. *Клименко Н.Г., Ивановская В.П., Бочек Л.И.* Технологическая оценка глубоководных полиметаллических сульфидов Мирового океана // *Металлогения современных и древних океанов.* М.: ЦНИГРИ, 1992. С. 199–201.
3. *Набойченко С.С., Смирнов В.И.* Гидрометаллургия меди. – М.: Металлургия, 1974.
4. *Пашков Г.Л., Кокорина А.Н.* Рассеянные элементы – спутники свинца, цинка: распределение в технологических циклах переработки полиметаллических свинцово-цинковых руд // *Второй Международный конгресс «Цветные металлы – 2010».* Красноярск, 2010. Раздел III. С. 193–201.
5. *Пензимонж И.И.* Воспламенение сульфидов тяжелых металлов. – Алма-Ата: Изд. АН КазССР, 1959.
6. *Романчук А.И., Ивановская В.П.* Способ переработки подводных железомарганцевых руд: Патент № 2231569. 2004.
7. *Романчук А.И., Кошель Д.Я., Королев А.Б.* Применение железомарганцевых конкреций Мирового океана для решения экологических задач // *Геоэкологические исследования и охрана недр.* М., 2003. Вып. 2. С. 41–52.
8. *Роменец В.А.* Процесс Ромелт. – М.: МИСИС, Издательский дом «Руда и металлы», 2005.
9. *Челищев Н.Ф., Грибанов Н.К., Новиков Г.В.* Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок. – М.: Недр, 1992.

Романчук Александр Ильич,
кандидат технических наук
romantchouk@yandex.ru

Ивановская Виктория Петровна,
кандидат технических наук

Кошель Дмитрий Яковлевич,
научный сотрудник

Карева Анастасия Владимировна,
инженер

Самоваров Михаил Леонидович,
главный геолог

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF THE BASE AND PRECIOUS METALS RECOVERY FROM DEEPWATER POLYMETALLIC SULFIDES

A.I.Romantchouk,
V.P.Ivanovskaya,
D.Ya.Koshel,
A.V.Kareva,
M.L.Samovarov

The results of study of material composition and of research of basic and accompanying useful components recovery from metallurgical sample of the deepwater polymetallic sulfides (DPS) are presented. A combined technology of ore processing includes oxidizing roasting and base metals sulfuric-acid leaching with subsequent selective precipitation of copper and zinc sulfides from solutions is presented. The sorption cyanidation is used in gold recovery from cake. The method recommended provides high base and precious metals extraction rate when using DPS.

Key words: deepwater polymetallic sulfides (DPS), leaching, precipitation, pregnant solution, concentrate, copper, zinc, gold, silver.

Журнал «Руды и металлы» приглашает к сотрудничеству представителей геологических, горно-геологических, горнодобывающих организаций и предприятий, отраслевых научно-исследовательских, академических и образовательных институтов

По вопросам размещения рекламы или издания целевого номера, посвященного вашему предприятию, организации, ее продукции и услугам обращаться по телефону 8 (495) 315-06-29 или электронной почте rudandmet@tsnigri.ru
Реклама по заказам отраслевых организаций и высших учебных заведений выполняется по льготным расценкам