

УДК 622.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЦЕМЕНТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ  
ИЗ ПОДОТВАЛЬНЫХ ВОД ГОРНОДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

**А. М. Ключников**

*Научно-исследовательский и проектный институт обогащения  
и механической обработки полезных ископаемых “Уралмеханобр”,  
E-mail: klyushnikov\_am@umbr.ru, ул. Хохрякова, 87, 620144, г. Екатеринбург, Россия*

Исследован процесс цементационного извлечения меди железом из подотвальных вод Блявинского и Сафьяновского месторождений медных руд. Изучено влияние pH, расхода цементатора, концентрации меди, присутствия примесных ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  and  $Ca^{2+}$ , а также фактора времени на показатели цементации. Установлен механизм протекания процесса, выявлены побочные реакции, приводящие к перерасходу реагента-цементатора. При изучении вещественного состава цементной меди определено, что качество концентрата снижается за счет совместного осаждения основных сульфатов алюминия и сульфатов кальция. Полученные результаты позволяют заключить возможность применения процесса цементации для очистки подотвальных вод от меди.

*Подотвальные воды, медь, цементация, железо, осаждение*

DOI: 10.15372/FTPRPI20200117

---

В связи с тем, что традиционные источники сырья цветных металлов в значительной мере истощены, в последние десятилетия в мире возросла доля вовлечения в переработку окисленных и смешанных медных руд. Пристальное внимание уделяется техногенным зонам окисления отвалов и забалансовых сульфидных руд и вскрышных пород в качестве потенциальных техногенных месторождений меди.

Наиболее типичными представителями данных месторождений на Урале и в Зауралье являются Блявинское и Сафьяновское месторождения колчеданных руд. Блявинское медно-колчеданное месторождение расположено в Оренбургской области, Сафьяновское — в Свердловской. Значительные запасы забалансовой руды и вскрышных пород на этих месторождениях (содержание меди 0.4–0.8 %) складированы и подвергнуты выветриванию. В процессе их техногенного окисления образовались водорастворимые сульфаты [1–4]. Промышленное значение имеют сульфаты меди [5, 6]. Рентгеноструктурным анализом, проведенным в институте “Уралмеханобр” установлено, что они представлены преимущественно фазой, близкой по структуре минералу халькантиту ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) [7, 8]. Отмечено присутствие халькокианита ( $CuSO_4$ ), бонаттита ( $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ ), бутита ( $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ ) [7, 8]. Указанные минералы встречаются в виде натечных агрегатов светло-серого, белого цвета с голубоватым и зеленоватым от-

тенком. В настоящее время с атмосферными осадками с отвалов происходит дренаж кислых растворов, в которые переходит медь. Данные стоки утилизируются на станциях нейтрализации, при этом безвозвратно теряются цветные металлы. Переработка растворов с целью выделения меди может быть экономически целесообразна [5–8]. Традиционно извлечение из кислых подотвальных, рудничных и карьерных вод от меди проводится цементацией металлическим железом с получением медного концентрата [9–11]. Процесс протекает по уравнению реакции [12]:



В настоящей работе проводилось изучение выделения медного концентрата из подотвальных вод цементацией. Исследовались условия его получения, обеспечивающие максимально высокое качество и извлечение.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Использовалась подотвальная вода Блявинского месторождения следующего состава, г/л: 3.0 Cu, 0.05 Zn, 0.57 K, 0.08 Na, 0.82 Mg, 1.05 Al, 8.85 Fe(III), 1.12 Fe(II), 0.15 Mn, 0.63 Ca, 0.70 Si (pH 2.5) и кислые воды Сафьяновского месторождения, характеризующиеся следующим составом, г/л: 0.17 Cu, 1.8 Zn, 1.65 K, 0.05 Na, 4.20 Mg, 0.84 Al, 0.23 Fe(III), 0.21 Mn, 0.60 Ca, 0.53 Si (pH 2.8).

Воды представляют собой рассолы сложного солевого состава, с высокой концентрацией алюминия, щелочных и щелочноземельных металлов. Содержание меди в растворах соответствует широкой области концентраций, характерной для вод данного генезиса. Составы вод являются типичными для кислых сточных вод предприятий по добыче медных руд [1–7].

Для цементации использовался железный порошок марки ПЖР5.200.26 по ГОСТ 9849-86. Цементация проводилась при агитационном перемешивании в лабораторном реакторе вместимостью 2 л. По окончании опыта раствор отстаивался с 0.1 % раствором флокулянта Магнафлок М338 (10 мл/л) в течение 1 ч, раствор декантировался, цементат промывался большим избытком воды (10 : 1 по массе), отфильтровывался, сушился и взвешивался. Определение меди выполнялось атомно-абсорбционным методом по методике М 12-27.19-2013. По результатам анализа цементата и фильтрата сводился баланс по меди. Осаждение осуществлялось при интенсивном перемешивании на лабораторном перемешивающем устройстве ES 800. Критерий Рейнольдса (Re) при перемешивании составлял около 15 000.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучена зависимость показателей цементации от продолжительности процесса, которая варьировала в интервале 0.25–4.0 ч. Изучена возможность снижения расхода цементата за счет увеличения времени контакта (рис. 1). Установлено, что оптимальной продолжительностью цементации является  $\tau = 0.5$  ч. Дальнейшее увеличение продолжительности контакта нецелесообразно — проявляются процессы обратного растворения цементной меди. Так, при продолжительности опыта  $\tau = 4$  ч достигается практически полное растворение образовавшейся цементной меди. Обратное растворение меди не сопровождается изменением валентного состояния железа в растворе. Данный процесс можно объяснить взаимодействием с кислородом воздуха по схеме [12]:



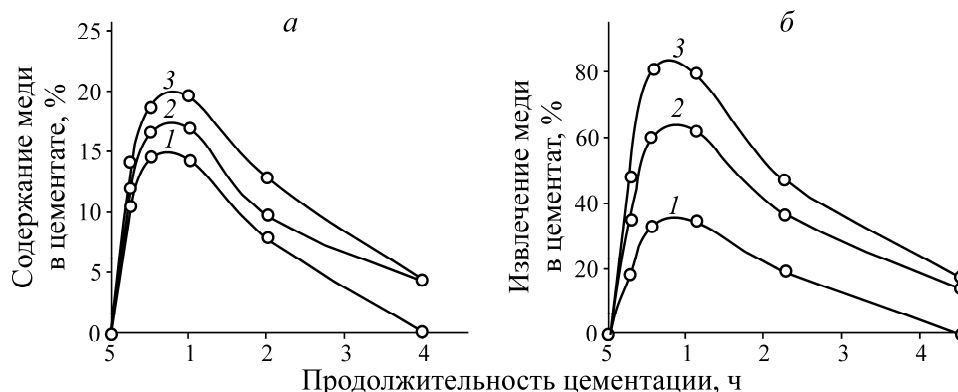


Рис. 1. Зависимость содержания (а) и извлечения (б) меди из подотвальных вод Сафьяновского месторождения в цементат от продолжительности процесса при различных расходах железного порошка, г/л: 0.56 (1); 0.85(2); 1.20 (3)

Дальнейшие эксперименты по цементации проводили при продолжительности времени  $\tau = 0.5$  ч. Для удержания меди в фазе цементата (смещения равновесия реакции (1) вправо) необходим избыток непрореагировавшего железа.

Результаты определения оптимальных расходов реагента-цементатора представлены на рис. 2. Стехиометрическое количество железа на реакцию цементации составляет около 0.88 кг на 1 кг меди в растворе. Достигнутые результаты значительно превышают теоретический расход реакции (1): полнота извлечения меди не менее 90% обеспечивается при расходах 4–9 кг/кг (для Блявинского и Сафьяновского месторождений соответственно). Это находит следующее объяснение. Растворы содержат большое количество примесного железа (III). В процессе цементации протекает побочный расход железа по реакциям [12, 13]:



Проведенными анализами на Fe(III) (методом комплексонометрического титрования [14]) установлено, что полнота осаждения меди происходит только после глубокого восстановления железа (III) по реакции (2): в маточнике цементации указанных выше оптимальных условий содержатся лишь следовые количества железа (III) (менее 0.005 г/л). Кроме того, в соответствии с реакцией (4) в процессе цементации отмечается повышение pH с 2.5–2.8 до 4.0–4.2 соответственно. Содержание свободной серной кислоты убывает с 0.5 до 0.1 г/л (определяется титриметрически по методике с комплексообразованием железа фторидами [14]).

Экспериментальный расход железа практически полностью (с невязкой не более 5%) соответствует стехиометрии протекания реакций (1)–(4) с учетом остатка непрореагировавшего железа, находящегося в фазе цементата. Это позволяет прогнозировать расход железного порошка, зная химический состав исходных медных растворов. Высокий достигнутый экспериментально расход порошка обусловлен преимущественным вкладом в процесс побочного восстановления железа (III) по (3).

Оптимальным расходом порошка для воды Блявинского месторождения является 15 г/л. В данных условиях достигается извлечение меди 97% (содержание в маточном растворе — 0.03 г/л). Для воды Сафьяновского месторождения это значение составляет 1.5 г/л, а извлечение достигает 94% (остаточное содержание меди в растворе — 0.01 г/л). Дальнейшее повышение практически не приводит к приросту извлечения. Данные значения расходов соответствуют максимальному содержанию меди в концентрате. Максимальное достигнутое содержание меди для вод Блявинского месторождения — 22.4%, Сафьяновского — 17.8%.

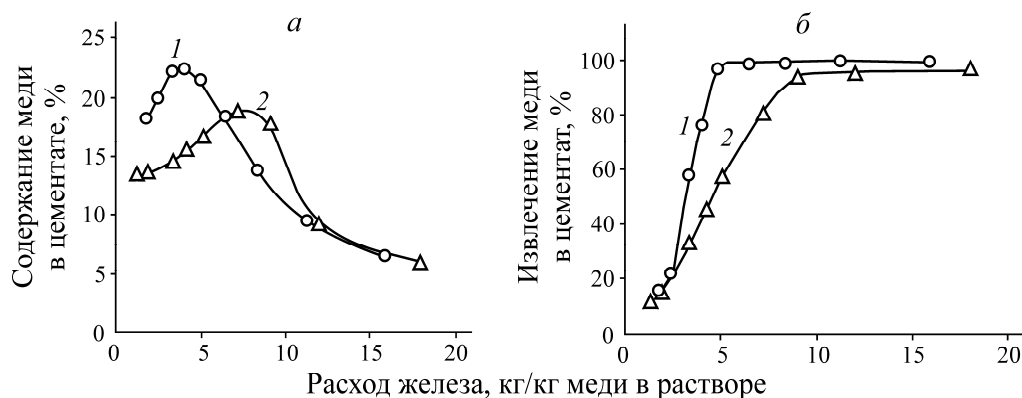


Рис. 2. Зависимость содержания (а) и извлечения (б) меди из подотвальных вод Блявинского (1) и Сафьяновского (2) месторождений в цементат от удельного расхода железа

Содержание меди в цементате слабо зависит от начальной концентрации меди в растворе и является достаточно низким. Изучен вещественный состав цементатов с целью разработки методов их обогащения по меди. Данные химического состава свидетельствуют, что цементат значительно загрязнен образующимися гидратными осадками (табл. 1). Отмечено также присутствие железа 10.5–36.6%. Это связано с тем, что для глубокого осаждения меди в соответствии с реакцией (1) необходим избыток непрореагировавшего железа.

ТАБЛИЦА 1. Химический состав цементной промытой меди, полученной осаждением железным порошком, %

Компонент	Содержание компонентов в цементате, полученном из подотвальных вод месторождений	
	Сафьяновское	Блявинское
Fe	36.59	10.50
Cu	17.79	22.40
Al	4.28	9.88
S	2.81	9.64
Si	0.90	3.00
Ca	1.25	1.30
Mg	0.79	0.77
Na	0.19	0.07
Mn	0.18	0.15
Zn	0.14	0.16
K	0.04	0.04

Рентгеноструктурный анализ цементатов проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Съёмка дифрактограммы велась в кобальтовом монохроматическом излучении при углах в диапазоне 5–95°. Полученные дифрактограммы для концентратов с обоих месторождений принципиально тождественны по внешнему виду. На рис. 3 приведена дифрактограмма на примере цементата с Сафьяновского месторождения.

Расшифровка рентгенограмм велась с помощью программного обеспечения IPS-6. С учетом данных рентгеноструктурного и химического анализов определен фазовый состав медного цементата (табл. 2) и на рентгенограмме (рис. 3). Железо в цементате представлено преимущественно в металлической форме.

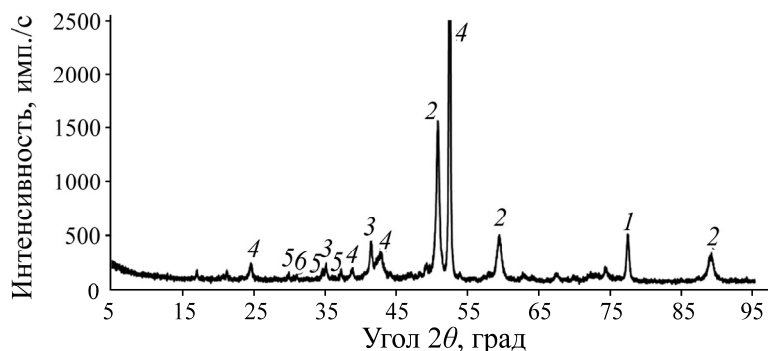


Рис. 3. Вид рентгенограммы пробы цементата с указанием пиков присутствующих минеральных фаз: 1 — железо; 2 — медь; 3 — купрошпинель; 4 — гетит; 5 — бассанит; 6 — вюстит

ТАБЛИЦА 2. Фазовый состав цементной меди (после промывки), %

Компонент	Содержание фаз в цементате, полученном из подтовальных вод месторождений	
	Сафьяновское	Блявинское
Железо	36	10
Медь	17.8	22.4
Основные сульфаты алюминия (аморфные)	27	45
Купрошпинель	8	12
Гетит	5	6
Бассанит	4	5
Вюстит	2	2

Низкое содержание меди в продукте (17.8–22.4 %) объясняется не только необходимостью поддержания избытка железа, но и присутствием в цементате большого количества основных сульфатов алюминия, что подтверждается данными химического анализа. Основные сульфаты алюминия, осаждаясь при pH около 4 [13], не удаляются водной промывкой. Это, в свою очередь, приводит к снижению качества цементата. С помощью рентгеноструктурного анализа обнаружить основные сульфаты алюминия не удалось, что может объясняться их рентгеноаморфными свойствами. Как следует из полученных данных, цементат в значительной степени загрязняется окислами железа и сульфатом кальция. Окислы железа идентифицированы в виде купрошпинели ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), гетита ( $\text{FeOOH}$ ) и вюстита ( $\text{FeO}$ ). Сульфат кальция осаждается в виде соединения, сходного по структуре с минералом бассанитом ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ).

Для повышения качества цементата предложено подвергать его обогащению методами мокрой магнитной сепарации. Магнитную сепарацию проводили на магнитном анализаторе 25-Г. Напряженность поля в эксперименте поддерживали на уровне 1500 Э. Эксперименты не позволили выделить немагнитную фракцию: цементат полностью переходил в магнитный продукт.

Для объяснения полученных магнитных свойств проведено исследование шлифов цементата с помощью электронного микроскопа Zeiss EVO MA 15. Внешний вид зерен цементата представлен на рис. 4а. Распределения компонентов по поверхности зерен цементата выполнены с помощью рентгенофлуоресцентной приставки EDX X-max (рис. 4б, в, белый цвет). Видно ультратонкое прораствание зерен образовавшейся фазы меди на железной основе: линейные размеры частиц меди составляют менее 1 мкм [11]. Фаза меди сконцентрирована преимущественно в поверхностном слое частиц железа.

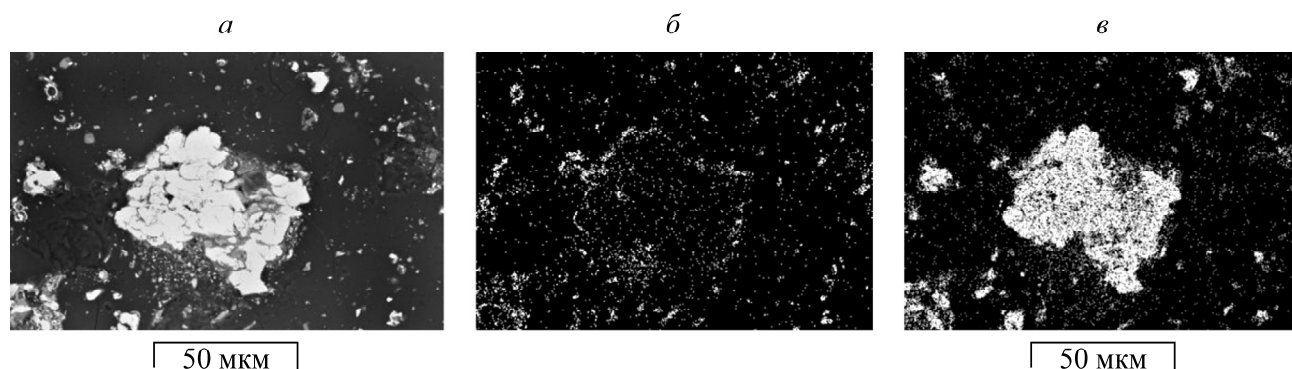


Рис. 4. Типичный вид шлифа зерен цементата (*а*) (снимок в отраженных электронах) и карты распределения меди (*б*) и железа (*в*), наложенные на снимок зерен цементата

Данные, полученные с помощью электронного микроскопа, свидетельствуют о протекании при цементационном осаждении процессов, сходных с гальваническим осаждением меди на поверхности железа: образуется тонкая поверхностная фаза меди, прочно связанная с матрицей железа. Отрыва частиц меди от матрицы практически не происходит. Образование тесной химической связи между осаждающейся медью и металлическим железом подтверждается возникновением фазы купрошпинели.

Полученный продукт удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 52998-2008 на медный концентрат. Метод цементационного выделения меди из растворов является перспективным для дополнительного извлечения меди на горнорудных предприятиях, где ведется добыча медноколчеданных руд.

При исследовании технологических свойств цементной пульпы установлено, что пульпы хорошо сгущаются и фильтруются. Осветление их протекает с линейной скоростью около 2 м/ч. В процессе сгущения значимого обратного растворения меди не отмечено. Вакуум-фильтрация цементной меди протекает с производительностью по сухому 1.0–1.2 т/(м<sup>2</sup>·ч) с достижением влажности кека 11–12 % (при разрежении 0.8 МПа). Используемая ткань — бельтинг (артикул 2030).

Процесс цементации рекомендуется к промышленному применению для извлечения меди из подотвальных вод. Технология характеризуется простым аппаратным оформлением. Схема включает следующие операции: осаждение меди порошком, сгущение, вакуум-фильтрацию с получением кека, сушку кека с получением медного концентрата не ниже марки КМ7 по ГОСТ Р 52998-2008. Маточный раствор цементации направляется на станцию нейтрализации.

## ВЫВОДЫ

Изучено цементационное выделение медного концентрата из подотвальных вод сложного солевого состава, с содержанием меди, изменяющимся в пределах от 0.17 до 3.0 г/л. В экспериментах получены медные концентраты, удовлетворяющие требованиям ГОСТ Р 52998-2008 на марку не ниже КМ7. Оптимизированы условия получения медного концентрата. При изучении вещественного состава концентрата раскрыты факторы, влияющие на его качество. Показана возможность предварительного определения расхода реагента-цементатора расчетным путем по составу раствора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маслобоев В. А., Селезнев С. Г., Макаров Д. В., Светлов А. В. Оценка экологической опасности хранения отходов добычи и переработки медно-никелевых руд // ФТПРПИ. — 2014. — № 3. — С. 138–153.

2. Михайлов А. Г., Харитонов М. Ю., Вашлаев И. И., Свиридова М. Л. Исследование подвижности водорастворимых форм цветных и благородных металлов в массиве лежалых хвостов обогащения // ФТПРПИ. — 2013. — № 3. — С. 188–196.
3. Вигдергауз В. Е., Шрадер Э. А., Кузнецова И. Н., Саркисова Л. М., Макаров Д. В., Зоренко И. В., Белогуб Е. В. Влияние гипергенного окисления на технологические свойства и обогатимость медно-цинковой колчеданной руды // ФТПРПИ. — 2010. — № 6. — С. 96–105.
4. Cala-Rivero V., C. Arranz-González J., Rodríguez-Gómez V., Fernández-Naranjo F. J., and Vadillo-Fernández L. A preliminary study of the formation of efflorescent sulfate salts in abandoned mining areas with a view to their harvesting and subsequent recovery of copper, *Min. Eng.*, 2018, Vol. 129. — P. 37–40.
5. Чантурия В. А., Миненко В. Г., Лунин В. Д., Шадрунова И. В., Орехова Н. Н. Электрохимическая технология водоподготовки в процессах флотации и выщелачивания Cu – Zn колчеданных руд // Цв. металлы. — 2008. — № 9.
6. Чантурия В. А., Самусев А. Л., Миненко В. Г., Копорулина Е. В., Чантурия Е. Л. Обоснование эффективности использования электрохимической технологии водоподготовки в процессах кучного выщелачивания руд // ФТПРПИ. — 2011. — № 5. — С. 114–123.
7. Мамонов С. В., Ключников А. М., Волкова С. В., Дресвянкина Т. П., Стихина М. И. Комбинированная технология обогащения руды с повышенным содержанием сульфатов меди // Изв. вузов. Горн. журн. — 2016. — № 4. — С. 98–104.
8. Газалеева Г. И., Мамонов С. В., Братыгин Е. В., Ключников А. М. Проблемы и инновационные решения в обогащении техногенного сырья // ГИАБ. — 2017. — № 1. — С. 257–272.
9. El-Ashtoukhy E-S. Z. and Abdel-Azi M. H. Removal of copper from aqueous solutions by cementation in a bubble column reactor fitted with horizontal screens, *Int. J. Min. Proc.*, 2013, Vol. 121. — P. 65–69.
10. Sajeda A. Al-Saydeh, Muftah H. El-Naas, and Syed J. Zaidi. Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review, *J. Industrial and Eng. Chem.*, 2017, Vol. 56. — P. 35–44.
11. Karavasteva M. Kinetics and deposit morphology of copper cementation onto zinc, iron and aluminium, *Hydrometallurgy*, 2005, Vol. 76, No. 1–2. — P. 149–152.
12. Алкацев М. И. Процессы цементации в цветной металлургии. — М.: Металлургия, 1981. — 116 с.
13. Вольдман Г. М., Зеликман А. Н. Теория гидрометаллургических процессов: учеб. пособие для вузов. — М.: Интермет Инжиниринг, 2003. — 464 с.
14. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. — М.: Химия, 1984. — 448 с.

*Поступила в редакцию 22/II 2019*

*После доработки 26/XI 2019*

*Принята к публикации 04/II 2020*