



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22B 7/006 (2024.08); C02F 11/147 (2024.08); C02F 2103/06 (2024.08); C22B 3/16 (2024.08)

(21)(22) Заявка: 2023133554, 18.12.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.12.2023

Дата регистрации:
24.10.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.12.2023

(45) Опубликовано: 24.10.2024 Бюл. № 30

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
Центр интеллектуальной собственности,
Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Лобанов Владимир Геннадьевич (RU),
Польгалов Сергей Эдуардович (RU),
Колмачихина Ольга Борисовна (RU),
Маковская Ольга Юрьевна (RU),
Соколов Лев Викторович (RU),
Бабинцев Алексей Александрович (RU),
Маклашова Елизавета Дмитриевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2482198 C1, 20.05.2013. RU
2690330 C1, 31.05.2019. ПЕТРОВСКАЯ Н.И.
Утилизация шламов станций нейтрализации
рудничных вод медьдобывающих
предприятий на основе брикетирования.
Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук, Екатеринбург,
2002, с.18-24. WO 2004059018 A1, 15.07.2004. US
3795609 A, 05.03.1974.

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ШАХТНЫХ ВОД

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии цветных металлов и может быть использовано при извлечении меди и цинка из шламов нейтрализации шахтных вод из окисленных руд. Способ включает измельчение шламов, обработку шламов кислыми шахтными водами, выщелачивание меди и цинка, извлечение меди и цинка из полученных растворов. Измельчение и обработку шламов проводят одновременно при

добавлении шахтной воды до достижения конечного значения рН жидкой фазы шлама 5-7. Измельченный шлам отделяют от шахтной воды, а выщелачивание меди и цинка из шламов проводят раствором лимонной кислоты с концентрацией 10-50 г/л. Способ позволяет увеличить скорость выщелачивания и увеличить степень извлечения меди и цинка. 1 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22B 7/00 (2006.01)
C02F 11/147 (2019.01)
C02F 103/06 (2006.01)
C22B 3/16 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C22B 7/006 (2024.08); *C02F 11/147* (2024.08); *C02F 2103/06* (2024.08); *C22B 3/16* (2024.08)

(21)(22) Application: **2023133554, 18.12.2023**

(24) Effective date for property rights:
18.12.2023

Registration date:
24.10.2024

Priority:
(22) Date of filing: **18.12.2023**

(45) Date of publication: **24.10.2024** Bull. № 30

Mail address:
620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Tsentr intellektualnoj sobstvennosti, Marks T.V.

(72) Inventor(s):
**Lobanov Vladimir Gennadevich (RU),
Polygalov Sergei Eduardovich (RU),
Kolmachikhina Olga Borisovna (RU),
Makovskaia Olga Iurevna (RU),
Sokolov Lev Viktorovich (RU),
Babintsev Aleksei Aleksandrovich (RU),
Maklashova Elizaveta Dmitrievna (RU)**

(73) Proprietor(s):
**Federal State Autonomous Educational
Institution of Higher Education Ural Federal
University named after the first President of
Russia B.N.Yeltsin (RU)**

(54) **MINE WATER NEUTRALIZATION SLURRY PROCESSING METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy of non-ferrous metals.

SUBSTANCE: invention relates to metallurgy of non-ferrous metals and can be used in extraction of copper and zinc from slurries of mine water neutralization from oxidised ores. Method involves sludge grinding, treatment of sludge with acid mine waters, leaching of copper and zinc, extraction of copper and zinc from the obtained solutions. Grinding and processing of sludge is carried out simultaneously with

addition of mine water until the final pH value of the liquid phase of sludge is 5-7. Crushed sludge is separated from mine water, and copper and zinc leaching from sludge is carried out with a solution of citric acid with concentration of 10-50 g/l.

EFFECT: method makes it possible to increase rate of leaching and to increase degree of extraction of copper and zinc.

1 cl, 1 dwg

RU 2 829 145 C1

RU 2 829 145 C1

Изобретение относится к области гидрометаллургии цветных металлов и может быть использовано для извлечения металлов из техногенного сырья, в частности, для извлечения меди и цинка из шламов нейтрализации кислых шахтных вод.

Нейтрализация кислых шахтных вод полиметаллических рудников традиционно основана на обработке известковым молоком. Образующуюся пульпу направляют в шламохранилище. В прудках - отстойниках накапливается масса осадков (шлама), основными компонентами которого являются сульфат кальция (гипс), известь и гидроксиды металлов, прежде всего железа. На участках нейтрализации шахтных вод медных рудников России скопились миллионы тонн шламов, содержащих медь и цинк, извлечение которых представляет коммерческий интерес.

Существующие технологии переработки шламов основаны на кислотном выщелачивании меди и цинка с получением этих металлов в качестве товарных продуктов и полной утилизацией всех составляющих шлама.

Известен способ совместного извлечения цветных металлов из сбросных шахтных вод и гидратных пульп, включающий их смешение и нейтрализацию с последующим извлечением цветных металлов из растворов сорбцией /1. РФ № 2213154, «Способ извлечения меди из шахтных вод и пульп»; 2. РФ № 2034926, «Способ сорбционного извлечения цинка из сульфатных растворов»/.

Недостатком указанных методов является то, что цветные металлы извлекают лишь из сбросных растворов, в то же время из осадка (шлама) металлы извлекаются лишь частично.

Известен способ утилизации шлама гальванического производства, включающий смешение шлама из отвалов при измельчении методом механохимической активации с добавками в виде содержащих хлорид- или сульфат-ионы соединений, термическую обработку измельченной массы при температуре 550-600°C, выщелачивание полученного спека кислой сточной водой собственного гальванического производства при pH = 3 в несколько стадий, отделение раствора от осадка фильтрацией, суммарное извлечение тяжелых металлов из полученного раствора путем флотации, при этом полученный пенный концентрат, содержащий ионы тяжелых металлов, используют для дальнейшего приготовления пигментов (3. РФ № 2404270, «Способ переработки шламов гальванических производств»).

Данный способ характеризуется технологической сложностью и многостадийностью.

Известен способ переработки минерального сырья, а именно шламов нейтрализации кислых шахтных вод полиметаллических рудников, включающий их обработку раствором серной кислоты при перемешивании (4. РФ № 93046268, «Способ сернокислотного выщелачивания минерального сырья»).

Данный способ обеспечивает совместное извлечение меди и цинка из шлама в раствор, однако повышенные концентрации серной кислоты являются причиной перехода в раствор железа, что затрудняет дальнейшую переработку продуктивных растворов, кроме того, данный способ не решает проблему полной утилизации шламов нейтрализации кислых шахтных вод.

Известен способ переработки шламов нейтрализации кислых шахтных вод, выбранный в качестве прототипа и включающий предварительное измельчение шлама, сернокислотное выщелачивание меди и цинка слабокислыми шахтными водами с добавкой серной кислоты при перемешивании в присутствии сорбента, десорбцию меди и цинка крепкими растворами серной кислотой и последующее извлечение этих металлов из растворов методом электроэкстракции /5. РФ №2482198 «Способ переработки шламов нейтрализации кислых шахтных вод»/.

Использование шахтной воды, подкрепленной серной кислотой, для выщелачивания из шлама меди и цинка, позволяет существенно сократить затраты на реагенты.

Проведение выщелачивания при $pH = 3 \div 4$ позволяет извлекать в раствор только медь и цинк, при этом железо остается в шламе. Необходимо отметить, что при обработке шлама шахтной водой в первую очередь происходит нейтрализация извести, содержащейся в шламе. На это расходуется большой объем шахтной воды, концентрации меди и цинка в продуктивных растворах вследствие этого крайне низкие. Эффективное извлечение указанных металлов возможно только методами сорбции или экстракции, что существенно усложняет технологию. Другим недостатком прототипа является низкая скорость выщелачивания и недостаточный уровень извлечения меди и цинка.

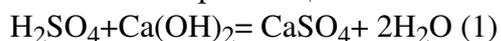
Технической проблемой, на решение которой направлено предлагаемое изобретение, является недостаточно высокая скорость выщелачивания и степень извлечения меди и цинка в раствор.

Технический результат заключается в интенсификации процесса изменением условий измельчения и выщелачивания.

Указанная цель достигается при использовании способа переработки шламов, образующихся при нейтрализации кислых шахтных вод, включающего измельчение и обработку шламов кислыми шахтными водами, выщелачивание меди и цинка, отличающегося тем, что измельчение и одновременную обработку шламов проводят в шахтной воде, при этом шахтную воду добавляют до достижения конечного значения pH жидкой фазы шлама 5-7, отделяют измельченный шлам от шахтной воды, а выщелачивание меди и цинка из измельченного шлама проводят раствором лимонной кислоты с концентрацией 10-50 г/л.

Доказательствами определяющего влияния отличительных признаков предлагаемого способа на достижение технического результата служит совокупность теоретических основ и результатов специальных исследований.

Химизм нейтрализации шахтной воды основан на протекании реакции



Важной особенностью процесса нейтрализации, проводимой в традиционных режимах, является поведение извести. Нейтрализующий реагент подается в исходную шахтную воду в виде суспензии - известкового молока, которое готовят измельчением кусковой извести в шаровой мельнице. Растворимость $Ca(OH)_2$ в воде при умеренных температурах не превышает 2 г/л, поэтому основная масса извести в суспензии находится в форме мелких твердых частиц крупностью, определяемой условиями измельчения. Практика показывает, что размер зерен извести в известковом молоке, используемом для нейтрализации шахтных вод, составляет $0,01 \div 1$ мм.

В процессе нейтрализации частицы исходной суспензии реагируют с кислотой шахтной воды, в результате на поверхности частиц извести формируется слой труднорастворимых соединений: гидратированного сульфата кальция $CaSO_4 \cdot xH_2O$ и гидроксидов металлов, прежде всего железа. Высокая объемная плотность поверхностного слоя затрудняет диффузию ионов кислых растворов к частицам извести. Результатом этих затруднений является формирование своеобразных «орехов», ядро которых состоит из непрореагировавшей извести, а «скорлупа» - из гипса и гидратов железа. По факту степень целевого расходования извести на нейтрализацию шахтных вод составляет 40-60%. Основными фазами гидратного шлама являются дигидрат сульфата кальция (до 40%), известь (до 30%) и гидраты железа (II и III). Содержание гидроксидов цветных металлов не превышает 3-4%.

При использовании способа прототипа исходный шлам подвергают измельчению, но гипсовая оболочка на поверхности зерен извести на этой стадии во многом сохраняется и продолжает затруднять последующее выщелачивание. При кислотной обработке гидратного шлама смесью шахтной водой и раствора серной кислоты по способу прототипа гидроксид железа растворяется, «скорлупа» реструктурируется и частично разрыхляется. Появляется возможность доступа кислого раствора к известковому «ядру», в результате чего происходит более полное превращение извести в гипс. Важно, что на первых этапах кислотной обработки гидратного шлама вся масса кислых растворов расходуется исключительно на взаимодействие с известью. До тех пор, пока в массе шлама остается известь, конечное значение рН жидкой фазы сохраняется на уровне слабощелочного.

Другой особенностью указанного начального этапа обработки шлама слабокислыми растворами является низкая интенсивность, что обусловлено сохранением и утолщением гипсовой части экранирующей оболочки на поверхности частиц извести. При обработке шлама только шахтной водой (рН=2,5-4) растворение гидроксида железа (III) не происходит, и взаимодействие этой воды с известковым «ядром» также невозможно. Увеличение кислотности выщелачивающего раствора добавлением к шахтной воде серной кислоты ускоряет переход в раствор железа, но извлечение меди и цинка остается неудовлетворительно низким.

Отмеченный механизм превращений объясняет низкую скорость и степень выщелачивания меди и цинка по способу прототипа.

В предлагаемом способе на первом этапе взаимодействие слабокислого раствора (шахтной воды) и извести совмещают с измельчением. Интенсивное механическое разрушение гипсовой оболочки на поверхности зерен извести позволяет обеспечить полную и быструю нейтрализацию извести. Требуемый для этой цели расход шахтной воды определяется стехиометрией ее взаимодействия с известью (реакция 1), зависит от рН воды и содержания извести в шламе. Практика показывает, что с учетом характерных свойств шахтной воды (рН=2,5-4) и шлама (содержание СаО 10-30%) диапазон удельного расхода шахтной воды составляет от 10 до 100 т на 1 т шлама. Поскольку шахтная вода после контакта с шламом отправляется на утилизацию (в пруд-отстойник), а перевод меди и цинка в раствор на стадии измельчения не предусмотрен, целью является только нейтрализация извести и вскрытие гидроксидов. Важно, что избыточный расход шахтной воды может быть причиной контакта шлама со слабокислым раствором, что повлечёт потери меди и цинка с сбросными растворами. Критерием, позволяющим контролировать нужный ход нейтрализации и измельчения является нейтральный характер конечной пульпы (рН=5-7). В этом случае гидроксиды цветных металлов полностью остаются в шламе, а свободная известь полностью превращается в гипс.

Измельченный шлам отделяют от нейтрализованной шахтной воды традиционными методами: классификацией в гидроциклонах и сгущением, при этом недоизмельченная часть шлама - пески гидроциклона - возвращают на измельчение, тем самым достигается требуемая степень измельчения. Распульповка сгущенной пульпы на основе измельченного шлама в небольшом объеме раствора, выщелачивающего медь и цинк, позволяет использовать оборудование многократно меньших объемов, получить повышенные концентрации цинка и меди в продуктивных растворах.

В пульпу сгущенного шлама добавляют лимонную кислоту и проводят выщелачивание меди и цинка. Известно, что в лимонной кислоте металлическое и окисленное железо, а также сульфат кальция не растворяется. В то же время

растворимость соединений цинка и меди в лимонной кислоте весьма высокая. С учетом отмеченного использование лимонной кислоты позволяет проводить селективное выщелачивание ценных компонентов шлама. При достаточной высокой концентрации и необходимом расходе лимонной кислоты достигается повышенная скорость выщелачивания и степень извлечения из шлама меди и цинка. Результаты опытов показывают, что при концентрации лимонной кислоты меньше 10 г/л скорость выщелачивания и степень извлечения меди и цинка заметно уменьшаются, а в области повышенных концентраций - более 50 г/л - положительное влияние концентрации отсутствует. В соответствии с общепринятой практикой продуктивные растворы лимонной кислоты после извлечения из них меди и цинка, например сорбцией, направляют в оборот для повторного использования.

Таким образом совокупность отличительных признаков предлагаемого способа:

- измельчение и обработка шлама в среде шахтной воды до достижения $\text{pH} = 5 \div 7$;
- отделение шлама от нейтрализованной шахтной воды;
- выщелачивание из измельченного шлама меди и цинка раствором лимонной кислоты с концентрацией 10-50 г/л

по сравнению с прототипом обеспечивают ускорение выщелачивания и повышение степени извлечения цинка и меди из шламов нейтроализации шахтных вод.

Примером реализации предлагаемого способа служат результаты следующих опытов.

Для опытов был использован шлам, отобраный непосредственно на шламохранилища (Дегтярское месторождение медно-колчеданных руд, Свердловская область). Шлам представлял собой влажный слежавшийся осадок $\text{pH} \sim 9$, с содержанием основных значимых элементов (на сухую массу, %) в пересчете на медь 1,1; цинк 1,9; железо 8,9; кальций 19,3; влажность более 49%. Для нейтроализации извести использовали шахтную воду того же рудника - слабокислый раствор, $\text{pH} \sim 2,8$.

Шлам высушили, навески массой 100 г загружали в стержневую лабораторную мельницу и заливали порциями по 100 мл шахтную воду того же рудника (слабый сернокислый раствор, имеющий), измельчали в течении 5 минут, отстаивали, раствор сливали и заливали новую порцию шахтной воды и так продолжали до тех пор пока конечная кислотность пульпы не опустилось до заданного значения в нейтральной области. Пульпу последней стадии нейтроализации фильтровали. Кек распульповывали в растворе лимонной кислоты заданной концентрации при $\text{Ж:Т} = 3:1$ и проводили выщелачивание меди и цинка при комнатной температуре. Через 0,5 часа и через сутки выщелачивания отбирали пробы раствора. По результатам анализа этих растворов сравнивали скорость выщелачивания (через 30 минут) и рассчитывали конечную степень извлечения (через сутки).

Один опыт (в таблице результатов №6) провели без разделения шахтной воды и шлама раствора. Непосредственно в пульпу, полученную после обработки шлама шахтной водой при $\text{pH} = 5,5$ ввели лимонную кислоту до концентрации 20 г/л. Вследствие конечного большого объема раствора расход лимонной кислоты в сравнении с расходом в оптимальных условиях выше в 50-200 раз.

Для сравнения провели опыт по способу прототипа. В этом случае навеску клинкера в сухом виде измельчали до размера частиц менее 0,1 мм, после чего проводили выщелачивание смесью шахтной воды и серной кислоты при $\text{pH} 3,5$ в течение 24 часов.

Результаты опытов представлены на фиг. 1

Сопоставительный анализ известных технических решений, в т.ч. способа, выбранного в качестве прототипа, и предполагаемого изобретения позволяет сделать вывод, что именно совокупность заявленных признаков обеспечивает достижение усматриваемого

технического результата. По сравнению с прототипом реализация предложенного технического решения за счет измельчения шлама в шахтной воде, разделения нейтрализованного шлама и шахтной воды и выщелачивания меди и цинка лимонной кислотой позволяет увеличить скорость выщелачивания цинка и меди в 1,3-1,5 раза, а степень извлечения в раствор на 10-20%.

(57) Формула изобретения

Способ переработки шламов нейтрализации шахтных вод, включающий измельчение шламов, обработку шламов кислыми шахтными водами, выщелачивание меди и цинка, извлечение меди и цинка из полученных растворов, отличающийся тем, что измельчение и обработку шламов проводят одновременно при добавлении шахтной воды до достижения конечного значения рН жидкой фазы шлама 5-7, отделяют измельченный шлам от шахтной воды, а выщелачивание меди и цинка из шламов проводят раствором лимонной кислоты с концентрацией 10-50 г/л.

15

20

25

30

35

40

45

Результаты опытов по переработке шламов нейтрализации

№	рН пульпы по окончании нейтрали- зации	Лимонная кислота		Концентрация в продуктивном растворе через 0,5 час; г/л		Извлечение в раствор при выщелачивани и в течение 24 часов, %	
		Концент. в выщел. растворе, г/л	Удельный расход, г на 1 кг шлама	Медь	Цинк	Медь	Цинк
1	3,5	5	2-10	0,15	0,19	58	64
2	5	10		0,25	0,37	87	79
3	6	20		0,26	0,39	88	81
4	7	50		0,28	0,41	89	82
5	8	75		0,29	0,42	89	82
6	5,4	20	50-300	0,015	0,022	67	77
7	Способ прототипа, рН= 3,5			0,19	0,24	62 через 24 часов	73 через 24 часов

Фиг.1