

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **037155**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2021.02.12**

(51) Int. Cl. **C22B 15/00 (2006.01)**  
**C22B 3/20 (2006.01)**

(21) Номер заявки  
**201900303**

(22) Дата подачи заявки  
**2019.05.17**

---

(54) **СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ РУД, НИЗКОСОРТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И  
ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ МЕДИ**

---

(43) **2020.11.30**

(56) RU-C1-2133293  
SU-A1-1280902  
EA-B1-9503  
WO-A1-2010126593

(96) **KZ2019/036 (KZ) 2019.05.17**  
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ЖУМАШЕВ КАЛКАМАН;  
НАРЕМБЕКОВА АЙТБАЛА;  
КАТРЕНОВ БАУЫРЖАН  
БОРАНБАЕВИЧ (KZ)**

(72) Изобретатель:  
**Жумашев Калкаман, Нарембекова  
Айтбала, Катренов Бауыржан  
Боранбаевич, Жарменов Абдурасул  
Алдашевич, Терликбаева Алма  
Жолдасовна (KZ)**

(74) Представитель:  
**Тусупова М.К. (KZ)**

---

(57) Изобретение относится к области металлургии металлов и может быть применено при получении товарных концентратов меди из различного вида медьсодержащего сырья, а также для вскрытия благородных металлов, например, при переработке золото-мышьяковых концентратов. Техническим результатом является повышение степени извлечения целевых компонентов в богатый сульфидный концентрат без пустой породы, пригодный для бесшлаковой плавки на черновую медь. Это достигается тем, что способ переработки руд, низкосортных концентратов и техногенных отходов меди, включающий стадий дробления, измельчения, обогащения, сгущения, фильтрации и выщелачивание в присутствии окислителей и комплексообразователей при нагреве пульпы, согласно изобретению в качестве источника окислителей используют природное сырье или техногенные отходы, содержащие железо(III), марганец(IV) - некондиционные концентраты железа(III), марганца(IV) или железомарганцевые (IV) руды и некондиционные концентраты или шламы глиноземного производства, далее их подвергают кислотному выщелачиванию, затем полученный раствор используют для выщелачивания сырья цветных металлов, в частности меди, фильтрат после отделения кека перерабатывают известными приемами в металлургии.

---

**037155**  
**B1**

**037155**  
**B1**

Изобретение относится к области металлургии металлов, в частности к комбинированным способам обогащения металлургического сырья и техногенных отходов, и может быть применено при получении товарных концентратов меди из различного вида медьсодержащего сырья (черновых концентратов от флотационного обогащения лежалых хвостов или забалансовых руд, шлаков), а также для вскрытия благородных металлов, например, при переработке золото-мышьяковых концентратов.

В цветной металлургии в сферу производства вовлекаются различные виды природного сырья, в основном, сульфидные, окисленные и смешанные руды. Наиболее труднее вскрываются сульфидные минералы меди (халькопирит, борнит, халькозин, ковеллин), поэтому эффективный метод вскрытия для них применимы для вскрытия сульфидных минералов других цветных металлов (свинца, цинка) и минералов металлов группы железа (арсенопирит, пирит, халькопирит и т.д.).

Медь из окисленных руд (более 70% окисленные минералы) извлекают различными способами выщелачивания применением кислотных или аммиачных растворов. Наиболее распространен способ переработки упорных окисленных медных руд, заключающийся в выщелачивании окисленных медных минералов кислотой, цементации меди из раствора железным порошком, флотации цементной меди из кислото раствора с получением медного концентрата. Способ применен для переработки упорных окисленных руд Калмакирского месторождения на Алмалыкском горно-металлургическом комбинате /Митрофанов С.И. и др. Комбинированные процессы переработки руд цветных металлов, М., Недра, 1984, стр.50/.

Недостатками такого способа являются:

высокая стоимость реализации в связи с использованием железного скраба, который вступает в реакцию с кислотой, при этом увеличивается расход, как серной кислоты, так и железного скраба; низкое извлечение меди цементацией железным скрабом и флотацией цементных частиц;

не совместимость извлечения окисленных и сульфидных минералов меди во флотоконцентрат и потеря сульфидной меди или сложность и дороговизна совмещения флотационного извлечения сульфидных минералов меди, как часто предлагают для переработки смешанных руд. Если в первом случае происходит потеря сульфидной меди в хвосты и из раствора медь извлекают сложными методами, то во втором случае, получается бедный флотоконцентрат, из-за присутствия так называемой пустой породы - диоксида кремния и соединений железа.

В качестве примера переработки смешанных руд можно взять "Способ комплексной переработки бедных забалансовых руд", где сульфидные минералы из смешанной руды месторождения "Таскора" (Казахстан) извлекают во флотоконцентрат, а окисленные минералы меди извлекают из хвостов обогащения, выщелачиванием при 80°C и Ж:Т=5:1 раствором серной кислоты 80 г/л. Сквозное извлечение меди 89,15% /KZ 25311 А4, опубл. 14.12.2012 г./.

Общей проблемой и недостатками всех известных методов обогащения руд, включая комбинированные химические методы, сводится к получению товарного концентрата из бедных сульфидных руд, особенно, возможность получения высокотоварного концентрата без пустой породы из любых руд, техногенных отходов с повышением степени извлечения меди, что остается нерешенной проблемой во всем мире.

Основные направления связаны с попыткой перевода меди в раствор для дальнейшего извлечения известными приемами или уменьшение содержания диоксида кремния и железа.

Наиболее трудно гидрометаллургическими методами вскрываются сульфидные минералы меди, поэтому основным методом обогащения сульфидных руд является флотационный метод. При пирометаллургической переработке сульфидных концентратов меди с очисткой от примесей железа и кремния (базовый метод), включающий стадий плавки на штейн и конвертирование штейна образуется отвальный шлак - отход с которым происходит потеря меди и железа, а также возникают экологические проблемы, кроме того переработка этими методами не товарных или низкосортных концентратов не выгодно /М.А. Фишман. Основы обогащения руд цветных металлов. Изд. Недра. М.1968. с. 164-165/.

Поэтому предлагаемый способ относится к получению высокосортных концентратов меди без пустой породы гидрометаллургическими приемами из всех видов медного сырья - окисленных, смешанных и сульфидных руд.

Для доводки низкосортных сульфидных концентратов до товарного предлагаются различные методы, которые могут быть рассмотрены в качестве аналогов и прототипа к предлагаемому. Процессы очистки от железа и кремния гидрометаллургическими приемами требуют применения различных реагентов, поэтому - отдельных процессов.

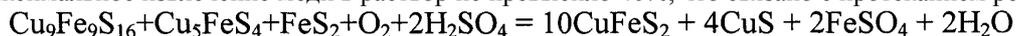
Известны автоклавные серноокислотные способы выщелачивания при высоких температурах (выше 180°C) и под давлением кислорода, что позволяет частично извлечь медь и железо в раствор /С.С. Набойченко, Л.П. Ни, Я.М. Шнеерсон, Л.В. Чугаев. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов//1995. Екатеринбург. 282с/.

Недостаток: неполное извлечение меди (ниже 90%), дорогой и сложный способ.

Изучены различные варианты выщелачивания концентрата, содержащий минералы меди - халькопирит, ковеллин и борнит серной кислотой с концентрациями 50-300 г/л при Т:Ж=1:4 и 25-75°C в течение 1-6 ч, как при подаче кислорода в реактор, так и без него в работе "Поисковые исследования по серноокислотному выщелачиванию сульфидного медного концентрата месторождения Эрдэнэт (Монголия)"

/ISBN 5-7262-0710-6. Научная сессия МИФИ-2007. Том 9// Физическая химия растворов. А. Хаммаш, А.С. Медведев).

Максимальное извлечение меди в раствор не превысило 40%, что связано с протеканием реакций:



К основным недостаткам этих работ относится низкая степень извлечения меди, из-за неэффективности регенерации трехвалентного железа кислородом воздуха из содержащихся в концентрате сульфидных минералов железа.

Изучено влияние трехвалентного железа, полученных бактериальным и химическим окислением двухвалентного железа в условиях выщелачивания сульфидного медного концентрата при температуре окружающей среды растворами кислот и при повышенных температурах 85-95°C/1. Разработка способа выщелачивания сульфидных концентратов сернокислым раствором и трехвалентного железа, полученными иммобилизованными массой // Автореф. канд. диссертации, Гусаков М.С. niscu.ru/work/989417/Razrabotka/.

К основным недостаткам прототипа следует отнести:

относительная дороговизна регенерации окислителей по сравнению с предлагаемым способом.

длительность или необходимость создания специальных условий процессов регенерации окислителей, что лимитирует скорость процесса выщелачивания меди (цветных металлов).

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому изобретению является способ переработки руд, низкосортных концентратов и техногенных отходов меди, включающий стадий дробления, измельчения, обогащения, сгущения, фильтрации и выщелачивание в присутствии окислителей и комплексообразователей при нагреве пульпы, в котором осуществляют добавление сульфата аммония на стадии измельчения руды для перевода окисленной меди в раствор и извлечения известными методами из раствора /KZ 29755 A4, опубл. 15.04.2015 г./.

К недостаткам аналога можно отнести:

низкое извлечение меди (78%), большой расход дорогого реагента - сульфата аммония и цементация меди на шарах при измельчении.

Задачей изобретения является разработка удешевленного и упрощенного способа переработки руд, низкосортных концентратов и техногенных отходов меди с улучшенными техническими характеристиками.

Техническим результатом является повышение степени извлечения целевых компонентов в богатый сульфидный концентрат без пустой породы, пригодный для бесшлаковой плавки на черновую медь, минуя стадию плавки на штейн с попутным извлечением железа в товарный концентрат.

Это достигается тем, что способ переработки руд, низкосортных концентратов и техногенных отходов меди, включающий стадий дробления, измельчения, обогащения, сгущения, фильтрации и выщелачивание в присутствии окислителей и комплексообразователей при нагреве пульпы, согласно изобретению:

в качестве источника окислителей используют природное сырье или техногенные отходы, содержащие железо(III), марганец(IV) - некондиционные концентраты железа(III), марганца(IV) или железомарганцевые (IV) руды и некондиционные концентраты или шламы глиноземного производства,

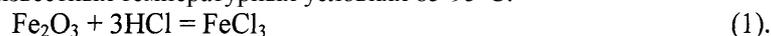
далее их подвергают кислотному выщелачиванию, затем полученный раствор используют для выщелачивания сырья цветных металлов, в частности меди,

далее из технологического раствора цветных металлов вначале осаждают свинец добавлением растворимых сульфатов сопутствующих металлов в растворе - железа, меди, цинка, затем после отделения сульфата свинца из фильтрата - сульфиды меди и её спутников - серебра, рения,

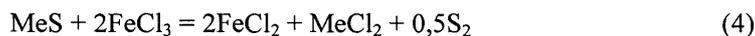
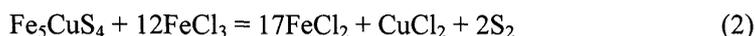
затем основную часть (80-90%) фильтрата направляют в оборот на выщелачивание, другую часть фильтрата (20-10%) выводят на полную переработку нейтрализацией гидроксидами кальция или бария для дробного осаждения цинка и железа,

затем проводят регенерацию соляной кислоты добавлением эквивалентного количества серной кислоты к хлор-иону.

Заявленное изобретение отличается использованием дешевого и доступного природного сырья - некондиционных железных или железомарганцевых руд, техногенных отходов - шламов глиноземного производства после автоклавного извлечения (процесса Байера) и т.д., в качестве источника окислителя - трехвалентного железа или марганца (III или IV) и из них целевые металлы переводят в раствор выщелачиванием оборотными растворами минеральных кислот, в частности соляной кислоты, содержащей хлорид аммония, при известных температурных условиях 85-95°C:



Горячий осветленный раствор окислителей через отстойник подают в реактор для выщелачивания руд концентратов или техногенных отходов меди (принципиально, применим для любых цветных металлов) при известных температурных условиях 85-95°C

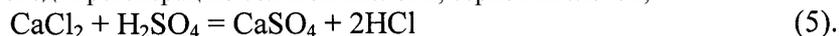


(где Me - Cu, Pb, Zn, Fe, Ni, Ag, Au (в раствор переходят в виде хлоридных аммиачных комплексов).

При содержании значительного количества свинца в растворе, вначале осаждают его в виде малорастворимого сульфата и фильтрат II направляют на осаждение меди и спутников.

Из концентрированного сопутствующими примесями (Ca, Ba, Zn, Fe) фильтрата II, сероводородом осаждают тяжелые цветные металлы (Cu, Pb, Ag, Au), осадок отделяют фильтрованием и основную часть (90-80%) фильтрата направляют в оборот.

Часть фильтрата выводят на полную переработку нейтрализацией гидроксидами кальция или бария при pH 8-9, смесь гидроксилов (цинка и железа) или после дробного осаждения отделяют и из фильтрата III проводят регенерацию соляной кислоты, серной кислотой;



Фильтрат подают в голову процесса.

Существенным отличительным признаком (новизной) является перевод в раствор трехвалентного железа из некондиционного железистого сырья и отходов выщелачиванием растворами кислот, в частности соляной кислоты, и использование полученного раствора в качестве дешевых окислителей для вскрытия "упорных" минералов меди при выщелачивании соответствующего металлургического сырья с последующим получением из технологического раствора товарных концентратов цветных металлов, в частности меди и товарного концентрата железа.

Изобретение работает следующим образом.

Примеры. Опыты по получению раствора окислителей.

Для получения окислителей взята железомарганцевая руда месторождения "Тур" (Казахстан), %: Выщелачивание проводилось раствором соляной кислоты, содержащий 10-17,5% HCl (1:1) при Ж:Т = 4-5:1 и температуре 70-95°C, навеска во всех опытах представляла 25 г и количество оборотов лопастной мешалки 250 об/мин.

Условия опытов и результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты опытов по получению растворов окислителей из пробы руды месторождения "Тур": 15,62 Fe(III); 15,03 Mn(IV); 39,01 SiO<sub>2</sub>; 1,88 CaO

№ пп	Т, °С	τ, час	[HCl]	Ж:Т	Выходкека		Извлечено в раствор, %	
					г	%	%	Σ Fe + Mn
1	84	1	15	4:1	17,01	68,04	31,96	59,0
2	94	1	10	4:1	21,5	86,00	14	25,87
3	70	2	15	4:1	18,14	72,56	27,44	50,70
4	70	1	15	4:1	18,81	75,24	24,76	45,75
5	70	1	15	5:1	18,45	73,80	26,2	48,41
6	70	1	1:1	4:1	16,53	66,12	33,88	62,60
7	70	1	1:1	5:1	16,16	64,64	35,36	65,33
8	70	2	1:1	5:1	14,99	59,96	40,04	73,98
9	90	2	1:1	4:1	11,74	46,96	53,04	98,00
10	90	1	1:1	5:1	13,58	54,32	45,68	84,40
11	90	2	15	5:1	14,65	58,60	41,4	76,49
12	18	2	1:1	5:1	23,23	93,00	7,0	12,3

Выщелачивание железа и марганца растворами кислот известны и как видно, из данных таблицы максимальное суммарное извлечение достигается при 90°C, в течение 2 ч. Поскольку цель использование полученного раствора для вскрытия сульфидных концентратов меди при дальнейших опытах пользовались растворами, наработанными при условиях опыта 9 (максимальное суммарное извлечение).

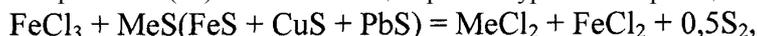
Опыт 13 (наработка раствора).

В качестве источника железа(III) отмытый сухой красный шлам ветви Байера АО "Алюминий Ка-

захстана" состава, %: SiO<sub>2</sub> - 3,13; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 48,36; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 42,21; Na<sub>2</sub>O - 1,44; CaO - 2,55. Выщелачивание проводили во всех случаях при условии опыта 9 и объединенный наработанный раствор с содержанием железа(III) 72,2 г/л использовали для выщелачивания медного сырья.

Опыты по химическому обогащению медного сырья.

Во всех опытах 14-18 для выщелачивания пользовались кислым раствором с концентрацией железа(III) 72,2г/л, при температуре 95°C в течение 60 мин и при расходе раствора Ж:Т=5:1, с достаточным количеством раствора железа(III) к навеске концентрата по уравнению реакции:



при этом избыток кислоты служил для нейтрализации карбонатов металлов и создания кислой среды для предотвращения гидролиза железа(III).

Аналізу подвергались высушенные продукты -концентраты.

Опыт 14.

Черновой концентрат (основной флотации) Сатпаевской обогатительной фабрики (СОФ), в котором минералы меди, в основном (80%) представлены в виде халькозина - Cu<sub>2</sub>S. Концентрат является мало-сернистым и маложелезистым.

Расход железа(III) в растворе для 100 г концентрата Сатпаевской ОФ будет 0,148 л или Ж:Т=1,5:1 (по расчету):

$$1,2(5,38\text{Cu} \cdot 56:63,54 + 4,11\text{Fe} \cdot 56:56 + 0,15\text{Pb} \cdot 56:207) = 10,67\text{г}.$$

Нужное Ж:Т можно подобрать, изменяя концентрацию Fe(III) в используемом для выщелачивания растворе. В раствор для обеспечения извлечения серебра в раствор добавляли хлористый комплексобразователь - хлорид аммония в количестве 10 г (25%) и водой Ж:Т доводили до 2:1.

Условия и результаты по очистке пробы 1 от железа и диоксида кремния раствором окислителя, наработанного при условиях опыта 9 (табл. 1) приведены в табл. 2.

Опыт 15.

Таблица 2. Состав исходной пробы некондиционного концентрата ОФ "Сатпаевский"-№1, навеска во всех опытах по 20 г. (опыт 14)

Состав концентрата, %		Кек (выход 79,9%) после выщелачивания при температуре 95 <sup>0</sup> С в течение 60 минут и Ж:Т=2:1				
		Содер-ние в кеке, %	Извл. в раствор, %	Сквозное извлечение в концентрат		Примечание
				%	г	
Cu	5,38	0,05	99,2	99,2	5,337	
Fe	4,11	0,37	92,8	-	-	Fe в растворе
Ag (г/т)	87,8	5,1	95,4	95,4	95,4г/т	
S	3,94	4,72	-	-	2,48	За счет H <sub>2</sub> S
Mn	0,129	-	-	-	-	Не анализировали
Zn	0,04	Не обн.	99,9	99,9	-	Zn в растворе
Al	8,35	9,00	14,1	-	-	Al в растворе
Mg	0,56	-	-	0	-	Mg в растворе
Pb	0,15	0,008	95	95	0,14	
SiO <sub>2</sub>	59,8	74,84	-	0	-	SiO <sub>2</sub> в кеке по разн.
CO <sub>2</sub>	9,30	-	-	0	-	В газы
CaO	6,05	0,01	99,9	0	-	В растворе
Выход товарного концентрата:				-	7,96	

Как видно из табл. 2, при использовании достаточного количества железа(III) по отношению к металлам, подвергающимся хлорированию достигается высокое извлечение меди и других цветных металлов. Добавление комплексобразователей (NH<sub>4</sub>Cl или NaCl) для извлечения малорастворимых хлоридов благородных металлов, меди общеизвестно и в нашем случае нужно для извлечения серебра, которое в присутствии двухвалентного железа не может переходить в растворимую форму.

Раствор может быть переработан любыми известными методами, например, действием щелочных реагентов, в частности, известковым молоком осаждаются цинк, алюминий, железо, а потом добавлением серной кислоты проводят регенерацию соляной кислоты.

Опыт 16.

Тест окисленной рудой (карбонатной) карьера КрестоЦентр с содержанием меди 1,04%, из них 75% окисленной. Расход Fe(III)/100 г руды:

$$1,2(1,04\text{Cu} \cdot 56:63,54 + 1,38\text{Fe} \cdot 56:56 + 0) = 1,2(0,92 + 1,38 + 0) = 2,75\text{г}$$

Выщелачивание вели при 95°C в течение часа раствором железа(III) 2,75г/л, содержащий серной кислоты 65 г/л при Ж:Т= 2:1 (общий расход кислоты на 1 т руды 0,13т) в течение 1 ч. Содержание меди в высушенном кеке 0,04%.

Опыт 17.

Тест с черновым концентратом, полученным из хвостов ЖОФ.

Из хвостов ЖОФ повторной флотацией в известных условиях получен черновой концентрат (выход 8,4%) с составом, %: 1,43 меди; 1,8 г/т серебра; 0,2г/т рения; 16,7 железа; 11,9 кальция, который подвергался химическому обогащению при тех же условиях. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3. Основной химический состав лежалых хвостов ЖОФ (Жезказганской обогатительной фабрики) №1,2 хвостохранилища №1

Хвосты ЖОФ		Извлечение в черновой концентрат		Сквозное извлечение в товарный концентрат		Содержание в товарном концентрате
Компонент	%	%	г	%	г	% (г/т)
Cu	0,15	80	0,12	80	0,12	50
Ag, г/т	2,56	65	1,66	65	1,66	435г/т
Fe	1,98	70	1,39	70	-	-
Re, г/т	0,39	50	1,2	50	1,2	71,4г/т
Si	30,0					-
Ca	3/0					-
Zn	0,11	75	0,08	75	-	-
Pb	0,09	70	0,06	70	0,06	25
Cd, г/т	3,0					-
S	0,35		0,25		0,06	25
Al	6,2					-
Выход товарного концентрата					0,24	0,24%

Выход товарного концентрата 0,24%. Цинк и железо остаются в растворе, откуда извлекаются известными методами (пример, будет опыте 17).

Опыт 18.

Отвальные шлаки Жезказганского медеплавильного завода (ЖМЗ).

Таблица 4. Исходный шлак и продукты переработки

Исходный шлак		Извлечение из 100г шлака в концентрат							
Компоненты	Состав % (г/т)	Cu		Pb		Zn		Fe	
		%	г	%	г	%	г	%	г
Медь	0,65	99,1	0,644	-	-	-	-	-	-
Свинец	0,48	-	-	97,3	0,467	-	-	-	-
Цинк	0,69	-	-	-	-	98,6	0,68	-	-
Железо	15,82	-	-	-	-	-	-	92,6	14,65
Золото, г/т	0,11	75	0,0825	-	-	-	-	-	-
Серебро, г/т	8,44	98,1	8,28	-	-	-	-	-	-
Сера общая	0,51	-	0,42	-	-	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	49,2	0		-	-	-	-	-	-
CaO	11,7	0	0	0	0	0	0	0	0
Выход концентратов		1,36	1,06	0,75	0,75	-	0,87	-	20,2
Содержание Me		47,35	60,75	62,3		78,16	-	72,5	-

Как видно из данных табл. 4 в шлаке значительное количество меди, свинца, цинка и железа, поэтому их желательно извлечь в отдельные продукты (концентраты). Для этого после извлечения в раствор добавляли сульфат железа (можно другие растворимые сульфаты - цинка или меди) и после отделения фильтрованием выпавшего осадка сульфата свинца, из фильтрата осаждали сероводородом медь, серебро и рений в моноконцентрат меди.

Из нового фильтрата гидроксидом цинка осаждали железо, затем известковым молоком цинк в отдельные концентраты.

Итак, преимуществом предлагаемого способа обогащения сульфидных руд от известных является получение сульфидного концентрата без пустой породы, пригодного для бесшлаковой плавки на черную медь, минуя стадию плавки на штейн с попутным извлечением железа в товарный концентрат.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ переработки руд, низкосортных концентратов и техногенных отходов меди, включающий стадии дробления, измельчения, обогащения, сгущения, фильтрации и выщелачивание в присутствии окислителей и комплексообразователей при нагреве пульпы, отличающийся тем, что

в качестве источника окислителей используют природное сырье или техногенные отходы, содержащие железо(III), марганец(IV) - некондиционные концентраты железа(III), марганца(IV) или железомарганцевые (IV) руды или некондиционные концентраты или шламы глиноземного производства,

далее их подвергают кислотному выщелачиванию соляной кислотой, затем полученный раствор используют для выщелачивания сырья цветных металлов,

далее из технологического раствора цветных металлов вначале осаждают свинец добавлением растворимых сульфатов сопутствующих металлов в растворе, выбранных из железа, меди, цинка, затем после отделения сульфата свинца из фильтрата осаждают сульфиды меди и её спутников - серебра, рения,

затем основную часть (80-90%) фильтрата направляют в оборот на выщелачивание, другую часть фильтрата (20-10%) выводят на полную переработку нейтрализацией гидрооксидами кальция или бария для раздельного осаждения цинка и железа,

затем проводят регенерацию соляной кислоты добавлением эквивалентного количества серной кислоты к хлор-иону.

