

**ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ  
ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ ХВОСТОВ**

**Шмидт А.Г., Иксанов А.С., Ховрич Д.В., Мешков Д.И., Петров В.В.,  
научные руководители – канд.техн.наук Марченко Н.В.,  
ст.преп. Алексеева Т.В.**

*Сибирский федеральный университет*

В настоящее время при увеличивающихся потребностях в олове добыча оловянных руд, и в России и зарубежом, значительно снизилась (табл.1). Ухудшилось также и качество этих руд. А стремление к получению богатых по олову концентратов, пригодных для металлургической переработки, из такого сырья приводит к потере с хвостами не только значительного количества олова, но и металлов-спутников.

Таблица 1

Объемы добычи руды на предприятиях России по годам

Показатели	2002	2003	2004	2005	2006	2007
АО «Хинганолово»						
Добыто руды, всего, тыс.т.	82	33	27	27	20	7
Содержание олова, %	0,74	0,71	0,51	0,55	0,51	0,5
АО «Депутатсколово»						
Добыто руды, всего, тыс.т.	70,	72	69	55	55	32
Содержание олова, %	2,92	3,22	2,74	2,67	2,6	1,75
АО ГК «Хрустальная»						
Добыто руды, всего, тыс.т.	111	119	80	80	56	49
Содержание олова, %	1,16	1,16	1,52	1,16	0,98	0,88
АО «Дальневосточная горная компания»						
Добыто руды, всего, тыс.т.	456	356	298	290	150	112
Содержание олова, %	0,66	0,6	0,61	0,58	0,58	0,55

Хотя все основные области применения олова в настоящее время достаточно успешно развиваются, основным фактором роста спроса на олово является рынок припоя. И не только потому, что бытовая электронная аппаратура получает все большее распространение в мире, но и потому, что экологическое законодательство, например, Директива ЕС по ограничению использования опасных веществ (RoHS), требует постепенного прекращения использования свинца в составе припоя. Таким образом, рынок содействует существенному росту спроса на олово, что, подтверждается статистикой за период после вступления в силу указанной Директивы ЕС (RoHS). Производство припоев постепенно превратилось в главную область конечного применения олова, опередив ранее доминировавший сектор - производство белой жести. Производство белой жести все еще остается основной областью применения олова в Европе, но, по мнению экспертов ITRI, именно колоссальный рост электронной промышленности в Азии и является основным фактором увеличения потребления припоя в целом.

Благоприятная конъюнктура мирового рынка олова подталкивает производителей этого металла на увеличение производства и расширение мощностей. Но будущее олова – металла, несомненно, полезнейшего – неясно. Несколько лет назад американское Горное бюро опубликовало расчеты, из которых следовало, что разведанных запасов олова хватит миру самое большое на 35 лет. Вполне возможно, что основным источником этого металла в скором времени станут техногенные месторождения, вторичные ресурсы, включающие также хвосты обогащения и шлаки переработки богатого сырья.

На территории ОАО «Новосибирский оловокомбинат» в условных отвалах центральной доводочной фабрики комбината накоплено около 130 тыс. тонн хвостов со средним содержанием олова 0,5-1,5%. Таким образом, запасы олова в отвалах кварцевых, шламовых и сульфидных хвостов комбината составили более 1500 т.

На исследования поступили лежалые сульфидно-кварцевые хвосты обогатительной фабрики ОАО «Новосибирский оловокомбинат», содержащие, %: 0,7-0,8 Sn; 0,9-1,2 Cu; 1,2-1,3 Pb; 0,8-1,3 Zn; 9-10 As; 12-14 S, 26-28 Fe, 12-15 CaO, 18-20 SiO<sub>2</sub>, 4-5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; прочие. Основными минералами хвостов являются сульфиды – Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, FeS<sub>2</sub>, CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, FeAsS, ZnS, PbS и пустая порода SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Олово в хвостах присутствует в виде минерала – касситерита SnO<sub>2</sub>.

В лабораторных условиях была исследована технология гидрометаллургического обогащения этих хвостов с получением обогащенного по олову продукта

Исследования включали два этапа:

- 1) окислительный обжиг хвостов с целью удаления серы и мышьяка;
- 2) выщелачивание полученного огарка с переводом металлов-примесей в раствор и получением обогащенного по олову нерастворимого остатка.

Окислительный обжиг материала проводили в муфельной электропечи при T=800-850<sup>0</sup>C при регулярном перемешивании обжигаемого материала помещенного в металлический противень.

При выборе температуры обжига учитывали температуру воспламенения входящих в состав материала минералов (табл.2).

Таблица 2

Температура воспламенения некоторых сульфидов (при крупности -0,063мм)

Минерал (сульфид)	Температура воспламенения в воздухе, °C	Температура воспламенения в кислороде, °C
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	325	-
FeS <sub>2</sub>	360	350
Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	448	-
CuFeS <sub>2</sub>	380	-
Cu <sub>2</sub> S	435	380
ZnS	755	615
PbS	755	755

Наиболее низкую температуру воспламенения имеют сульфиды сурьмы, железа, меди, а наиболее высокую сульфид цинка и сульфид свинца.

На скорость окисления сульфидов влияют следующие факторы: температура процесса, величина обжигаемых материалов, концентрация кислорода в газовой фазе.

Повышение температуры обжига ускоряет процесс окисления сульфидов, но повышение температуры обжига ограничено возможностью образования легкоплавких смесей сульфидов, которые приводят к спеканию или частичному оплавлению материалов при обжиге. Спекание или частичное оплавление приводит к замедлению процесса обжига и неполному окислению сульфидов.

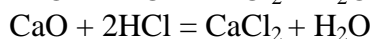
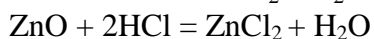
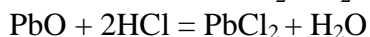
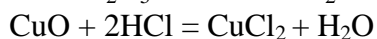
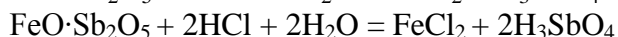
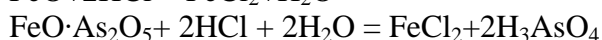
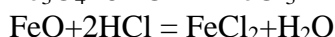
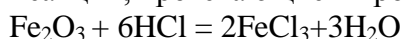
После окислительного обжига, полученный огарок отправляли на анализ атомно-абсорбционным методом, для определения остаточного содержания серы и мышьяка в полученном продукте. Степень десульфуризации при обжиге составила 80-82%, деарсенизации – 89-90%. Основными соединениями огарка были оксиды железа, цинка, меди, свинца, олова и элементы пустой породы.

Основной минерал олова – касситерит (SnO<sub>2</sub>) – исключительно стойкий к действию водных растворов кислот, щелочей и солей. Он практически нерастворим даже в концентрированных горячих растворах сильных кислот, сильных оснований, окислителей и восстановителей. Предварительный окислительный обжиг

оловосодержащего материала позволяет перевести примеси (As, Cu, Pb, Zn, Fe, Bi, Sb) в оксиды, растворение которых может осуществляться при использовании специальных растворителей. Наилучшими, из числа известных реагентов-растворителей, можно считать соляную и серную кислоты, которые весьма энергично реагируют с оксидами металлов-примесей. При этом они переходят в раствор, а олово остаётся в нерастворимом остатке.

Исследования выщелачивания проводили на солянокислом растворе с концентрацией кислоты от 200 г/л до концентрированной в интервале температур 50-95<sup>0</sup>С. Пульпу, полученную при выщелачивании, фильтровали. Твёрдый продукт после выщелачивания промывали свежей соляной кислотой и затем водой, промытый кек просушивается, анализировали

Реакции, протекающие в процессе выщелачивания:



Результаты проведенных исследований представлены в табл.3

Таблица 3

Результаты лабораторных исследований

№ опыта	Концентрация соляной кислоты, г/л	Температура процесса, <sup>0</sup> С	Выход кека, %	Содержание олова в кеке, %
1	200	50	90	1,4
2	250	60	85	1,8
3	300	70	84	2,3
4	350	80	70	3,6
5	400	95	68	4,0
6	Конц.	95	62	4,8
7	Конц.	50	84	3,8
8	Конц.	60	78	4,0
9	Конц.	70	74	4,1
10	Конц.	80	72	4,5

Экспериментально было установлено, что для более быстрого и полного выщелачивания примесей лучше использовать концентрированную кислоту и температуру пульпы в процессе выщелачивания поддерживать более высокой – 95-98<sup>0</sup>С.

Расчеты показали, что при выщелачивании горячей концентрированной соляной кислотой в раствор переходит до 90% мышьяка. Медь удаляется несколько труднее – на 75-80%. Свинец и цинк переходит в раствор на 80-90%, оксид кальция на 90%. Железо, находящееся в обожженном материале в формах Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и FeO, при обработке концентрированной горячей соляной кислотой, на 80-90% переходит в раствор. Оксид алюминия переходит в раствор на 50%.

Содержание олова в полученном кеке составило 4-5%, что в 3,5-4 раза больше чем в исходном. Такой материал уже может быть использован в качестве оборота в основном оловянном производстве – поступать на электроплавку или фьюмингование шлаков.