

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»  
Институт новых материалов и технологий

Научная лаборатория перспективных технологий комплексной переработки  
минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов

Кафедра «Металлургия цветных металлов»



На правах рукописи

Головкин Дмитрий Игоревич

**ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА  
ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ ДВОЙНОЙ УПОРНОСТИ**

2.6.2. Metallurgy of black, colored and rare metals

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Научный руководитель –**  
д-р техн. наук, доцент,  
Рогожников Денис Александрович

Екатеринбург – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	12
1.1 Современное состояние золотодобывающего комплекса.....	12
1.2 Виды, классификация, минералогия руд двойной упорности.....	17
1.3 Анализ существующих технологий переработки сырья двойной упорности.....	21
1.3.1 Пирометаллургические методы.....	22
1.3.2 Бактериальное окисление.....	25
1.3.3 Автоклавное окисление.....	28
1.3.4 Сверхтонкое измельчение. Процессы Albion, Activox и Leachox ....	31
1.3.5 Азотнокислотное выщелачивание .....	33
1.3.6 Применение ПАВ и реагентов-депрессоров при переработке упорного золотосульфидного сырья.....	37
1.4 Выводы по главе 1 .....	40
2 ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТОСУЛЬФИДНОГО КОНЦЕНТРАТА ДВОЙНОЙ УПОРНОСТИ .....	42
2.1 Аналитические исследования исходного золотосульфидного сырья ....	42
2.2 Лабораторные исследования азотнокислотного выщелачивания золотосульфидного флотационного концентрата месторождения Маломыр .....	48
2.2.1 Общие принципы атмосферного окисления сульфидов азотной кислотой. Химизм протекающих реакций .....	48
2.2.2 Используемое оборудование и методика проведения экспериментов .....	50

2.2.3 Проведение экспериментов по азотнокислотному выщелачиванию исходного концентрата месторождения Маломыр .....	51
2.2.4 Кислотная обработка (отмывка) концентрата месторождения Маломыр .....	53
2.3 Определение оптимальных параметров азотнокислотного выщелачивания.....	54
2.4 Укрупненные лабораторные исследования азотнокислотного выщелачивания золотосульфидного флотационного концентрата месторождения Маломыр.....	62
2.4.1 Установка и методика проведения эксперимента .....	62
2.4.2 Результаты укрупненных экспериментов по азотнокислотному выщелачиванию .....	63
2.5 Кинетические исследования азотнокислотного выщелачивания золотосульфидного концентрата месторождения Маломыр.....	64
2.5.1 Расчёт кинетических характеристик процесса .....	67
2.5.2 Характеристика твердых остатков выщелачивания.....	73
2.6 Выводы по главе 2.....	79
<b>3 ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УПОРНОГО КОНЦЕНТРАТА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ .....</b>	<b>82</b>
3.1 Характеристика лигносульфоната натрия. Исследования поведения лигносульфоната в средах, моделирующих процессы азотнокислотного выщелачивания.....	83
3.2 Проведение экспериментов по азотнокислотному выщелачиванию золотосульфидного углистого концентрата в присутствии ЛС .....	96
3.3 Выводы по главе 3.....	99

4. КИНЕТИКА АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УПОРНОГО ЗОЛОТОСУЛЬФИДНОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАЛОМЫР В ПРИСУТСТВИИ ЛС .....	101
4.1 Кинетические исследования азотнокислотного выщелачивания золотосульфидного концентрата в присутствии ЛС .....	101
4.1.1 Расчёт кинетических характеристик процесса .....	104
4.1.2 Характеристика твердых остатков выщелачивания.....	110
4.2 Выводы по главе 4.....	115
5 ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УПОРНОГО ЗОЛОТОСУЛЬФИДНОГО ФЛОТАЦИОННОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАЛОМЫР	117
5.1 Состав сырья и методика проведения укрупненно-лабораторных исследований .....	117
5.2 Описание аппаратурно-технологической схемы.....	124
5.3 Материальный баланс и оценка экономической эффективности технологии атмосферного азотнокислого выщелачивания упорного золотосульфидного флотоконцентрата месторождения Маломыр .....	128
5.4 Выводы по главе 5.....	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	130
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	134
Приложение 1. Материальный баланс переработки упорного золотосульфидного флотоконцентрата месторождения Маломыр .....	148
Приложение 2. Расчет экономической эффективности переработки упорного золотосульфидного флотоконцентрата месторождения Маломыр .....	154

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность работы**

В настоящее время в России все больше возрастает интерес к эффективной комплексной переработке сульфидных золотосодержащих руд, а также вовлечению в разработку труднообогатимых и нетрадиционных видов сырья. Это связано не только с поиском новых месторождений, но и истощением запасов легко перерабатываемых первичных руд. Еще один значительный фактор - увеличение стоимости золота на мировых рынках, что обеспечивает рентабельность переработки сложных низкосортных руд, в том числе руд двойной упорности.

Упорные руды характеризуются наличием тонко вкрапленного субмикронного золота, ассоциированного в сульфидных минералах-носителях, химической депрессией золота на стадии металлургической переработки, присутствием цианисидов и углистого органического вещества. Руды, относящиеся к категории дважды упорных, могут сочетать в себе несколько критериев упорности. Наличие в руде углистого вещества, а особенно сорбционно-активного органического углерода по отношению к растворенному золоту, существенно усложняет выбор эффективной технологии и делает невозможным достижение высокой степени извлечения золота традиционными методами.

Актуальным является разработка нового гидрометаллургического способа переработки подобного золотосодержащего упорного сырья с применением интенсифицирующих добавок.

Работа выполнена в рамках Госзадания РФ по Гранту № 075-03-2024-009/1 (FEUZ-2024-0010).

## **Степень разработанности темы исследования**

Традиционные методы переработки упорного золотосульфидного сырья заключаются в окислении сульфидных минералов с целью разрушения (вскрытия) их кристаллической решетки и высвобождения ценных компонентов. В мировой золотоизвлекательной промышленности наиболее распространенными технологиями, применяемыми для вскрытия сульфидных концентратов, являются окислительный обжиг, бактериальное окисление и автоклавное выщелачивание. Для интенсификации гидрометаллургических процессов сырье также предварительно подвергают сверхтонкому измельчению. Применение данных технологий не лишено недостатков, связанных с высокой капиталоемкостью процессов, что приводит к увеличению себестоимости извлекаемого золота.

Вопросам переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов, в том числе содержащих углистое вещество (УВ), посвящены работы многих отечественных и зарубежных ученых, таких как Лодейщиков В.В., Меретуков М.А., Плаксин И.Н., Набойченко С.С., Шнеерсон Я.М., Воробьев-Десятовский Н.В., Петров Г.В., Седельникова Г.В., Adams M.D., Marsden, J.O., Miller J.D., Simmons G.L. и др.

Известны технологии, основанные на использовании азотной кислоты, такие как Arseno, Nitrox, Redox, NSC. Ранее отечественными научными коллективами, в том числе УрФУ, совместно с ТОО «КазГидроМедь» разработана технология переработки сульфидного медного сырья с последующим внедрением на опытном гидрометаллургическом заводе в г. Жезказган (Республика Казахстан). Вместе с тем, до настоящего времени практически не изученными остаются процессы азотнокислотного вскрытия дважды упорных золотосульфидных концентратов, в том числе содержащих УВ. Также не изучался процесс атмосферного азотнокислотного выщелачивания в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ), что указывает на необходимость проведения исследований, которые могли бы расширить имеющиеся данные и получить новые результаты.

**Целью работы** является разработка нового гидрометаллургического способа переработки золотосульфидного сырья двойной упорности, основанного на азотнокислотном вскрытии с применением ПАВ.

**Задачи исследования:**

1. Рассмотреть современные методы и технологии переработки золотосодержащих сульфидных руд двойной упорности с акцентом на применение дополнительных реагентов-окислителей и катализаторов, в том числе ПАВ.

2. Изучить химический, фазовый и гранулометрический составы исследуемого упорного золотосульфидного концентрата месторождения Маломыр, дать характеристику видам углистых веществ.

3. Исследовать физико-химические особенности азотнокислотного выщелачивания исследуемого концентрата, определить оптимальные параметры процесса, обеспечивающие максимальное вскрытие золотосодержащих сульфидных минералов для последующего эффективного извлечения золота.

4. Выявить кинетические закономерности и отличия механизмов растворения пирита и арсенопирита в азотной кислоте в присутствии и отсутствие лигносульфоната натрия.

5. Дать технико-экономическую оценку эффективности разработанного способа переработки упорного золотосодержащего концентрата.

**Научная новизна:**

1. Предложен новый подход к атмосферному азотнокислотному вскрытию упорного золотосульфидного концентрата, основанный на использовании анионноактивного полимерного ПАВ — лигносульфоната, позволяющего значительно интенсифицировать процесс выщелачивания за счет исключения пассивации частиц образуемыми продуктами растворения и адсорбционной активности углистого вещества.

2. Установлены кинетические закономерности процесса азотнокислотного выщелачивания пирита и арсенопирита, входящих в состав исследуемого концентрата, в присутствии ПАВ. Показано, что добавка лигносульфоната позволяет изменить механизм процесса, что проявляется в снижении энергии активации до 10,5 кДж/моль для арсенопирита и 14,1 кДж/моль для пирита (в сравнении с 38,7 и 38,1 кДж/моль без ПАВ), увеличении эмпирических порядков по концентрации азотной кислоты с 1,37 и 1,72 до 2,45 и 2,69 соответственно.

3. Обоснованы закономерности функционального действия лигносульфоната по адсорбционно-расклинивающему и эмульгирующему механизмам в процессе азотнокислотного выщелачивания упорного золотосульфидного концентрата.

### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Определены оптимальные параметры азотнокислотного выщелачивания концентрата месторождения Маломыр (концентрация  $\text{HNO}_3$  5 моль/дм<sup>3</sup>, соотношение Ж:Т = 6:1, продолжительность 60 мин) с целью максимального вскрытия сульфидной матрицы и высвобождения золота для последующего эффективного цианирования. При этом удалось достичь степени растворения пирита и арсенопирита более 96 %.

2. Показано положительное влияние добавки лигносульфоната ( $\text{C}_{\text{ЛС}} - 0,5 \text{ г/дм}^3$ ) в процессе азотнокислотного выщелачивания на последующее извлечение золота цианированием; степень извлечения золота возросла с 68 % до 90 %.

3. Предложена принципиальная технологическая схема переработки упорного золотосульфидного концентрата месторождения Маломыр, включающая в себя кислотную отмывку, вскрытие сульфидных золотоносных минералов азотной кислотой с добавлением лигносульфоната, что обеспечивает высвобождение золота из сульфидной матрицы для его последующего извлечения традиционными методами; осаждение железа и

мышьяка на 99,9 % из продуктивного раствора азотнокислотного выщелачивания. Выполнена технико-экономическая оценка переработки исследуемого концентрата по предложенной технологической схеме.

### **Методология и методы исследования**

Экспериментальные исследования проводились на базе научной лаборатории перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, а также кафедры МЦМ УрФУ. Исследования выполнены в лабораторных и укрупненных условиях с применением методов математического планирования эксперимента и компьютерных программ обработки информации и сбора данных (HSC Chemistry, Statgraphics, Origin, Microsoft Office и др.).

При анализе исходных материалов, промежуточных и конечных продуктов изучаемых процессов использовали аттестованные физико-химические методы: рентгенофлуоресцентной спектрометрии (ARL Advant'X 4200, Axios MAX Panalytical и др.), атомно-абсорбционной (AAS – Analytic Jena novAA-300), атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES EXPEC-6500), рентгенофазового анализа (D8 Advance Bruker, Panalytical, XRD 7000 Maxima), сканирующей микроскопии (SEM - Auriga CrossBeam) с энергодисперсионным микрорентгеноспектральным анализом (EDS - Inca X-Max 80), лазерного анализа размера частиц (Bettersizer ST), ИК-спектроскопии (FTS-175 FT-IR), анализа массовой доли углерода (CHN PE 2400) и т.д.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Способ переработки упорного углистого золотосульфидного концентрата.
2. Оптимальные параметры ведения азотнокислотного выщелачивания упорного золотосульфидного концентрата.

3. Кинетические закономерности взаимодействия сульфидных минералов пирита и арсенопирита, входящих в состав исследуемого концентрата, с растворами азотной кислоты в присутствии лигносульфоната.

4. Принципиальная технологическая схема атмосферного азотнокислотного выщелачивания упорного золотосульфидного концентрата месторождения Маломыр с добавлением лигносульфоната.

### **Достоверность и апробация работы**

Степень обоснованности и достоверности научных результатов подтверждается использованием современных сертифицированных методик исследования и методов анализа.

Основные положения и результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях. По теме диссертации опубликованы 12 работ, из них 4 в научных журналах, определенных ВАК РФ и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science (WoS); 1 патент Российской Федерации на изобретение.

**Личный вклад** автора в получении научных результатов заключается в постановке и реализации задач исследования, обосновании научных положений; получении адекватных математических моделей для прогнозирования основных технологических параметров процесса; разработке и обосновании эффективных технологических решений переработки упорных золотосодержащих руд.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа изложена на 165 страницах, состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 129 наименований, 2 приложений.

Автор диссертационной работы выражает глубокую благодарность коллективам научной лаборатории перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов и кафедры металлургии цветных металлов Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, в особенности научному руководителю, заведующему лабораторией, доктору технических наук Рогожникову Денису Александровичу, а также заведующему кафедрой металлургии цветных металлов, доктору технических наук Мамяченкову Сергею Владимировичу.

## **1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

В последние годы научно-исследовательские организации, инжиниринговые и производственные компании все большее внимание уделяют проблеме извлечения драгоценных металлов из упорных руд. Прежде всего это связано с истощением запасов легко перерабатываемых первичных руд, а также с открытием новых золоторудных месторождений, состоящих в основном из мультикомпонентного и сложного по структуре сырья.

Согласно анализу MineSpans [1], примерно четверть золота в геологических запасах и ресурсах приходится на долю упорного, при этом основная часть находится в регионах с продолжительной историей разведки и добычи золота, а также с более низким инвестиционным риском, например, в Северной Америке, странах СНГ и т.д. Стоит отметить, что дополнительные переделы, необходимые для переработки упорных руд, влекут за собой большие затраты по сравнению с традиционными технологиями. Однако содержание золота в таких рудах в среднем на 86 % выше, чем на месторождениях неупорного типа (в среднем 2,25 г/т против 1,21 г/т для неупорных руд), что может обеспечить рентабельность производства [1].

### **1.1 Современное состояние золотодобывающего комплекса**

Основным источником золота в мире являются коренные золоторудные месторождения. Важную роль также играют комплексные месторождения, в которых золото присутствует в качестве попутного компонента. Мировые запасы золота, локализованные в недрах более 100 стран мира, оцениваются более 54 тыс. т, которые сосредоточены, в основном, в России, Австралии, США, Китае, ЮАР и Перу. Согласно данным, опубликованным Всемирным советом по золоту (WGC), мировая добыча золота в 2023 году составила свыше 3600 т [2].

Китай сохраняет за собой позицию крупнейшего мирового производителя золота. В 2023 г. из минерального сырья произведено 375 т золота, что практически сопоставимо с показателями 2022 г. (372 т). В Австралии производство золота в 2023 г. также сопоставимо с предыдущим 2022 г., составляющее 310 т. Почти две трети добываемого в стране золота обеспечивают месторождения золотосульфидных руд архейских зеленокаменных поясов: Kalgoorlie, Sunrise Dam и др. Еще треть приходится на комплексные медно-порфиновые (Cadia Valley и др.) и железо-медно-золотые (Olympic Dam) месторождения.

Россия входит в тройку крупнейших стран производителей драгоценного металла. Производство аффинированного золота из минерального сырья в нашей стране ежегодно растет. За последние десять лет добыча золота из недр в России увеличилась в 1,3 раза, производство золота из минерального сырья на 35 %. Переработка вторичного сырья по сравнению с 2013 годом выросла почти в 2 раза, стимулом для этого послужил рост цен на золото, в том числе в национальной валюте. Однако в период 2021–2023 гг. показатели производства золота остаются примерно на одном уровне и составляют порядка 310 т. В структуре добычи золота преобладают коренные собственно золоторудные месторождения, на долю россыпных объектов приходится менее пятой части российской добычи. По качеству руд отечественные золоторудные месторождения в целом сопоставимы с мировыми [3].

Основные центры золотодобычи страны сосредоточены на Дальнем Востоке и в Сибири, суммарно в их недрах заключено почти 86 % российских запасов золота. Лидером по добыче золота является Красноярский край, обеспечивающий около 19 % показателя России. Здесь разрабатываются крупные месторождения золотосульфидных мышьяковистых руд (Олимпиадинское, Ведугинское) и золотокварцевых руд (Благодатное, Эльдorado). Содержание золота в рудах варьируется от 2 до 5 г/т. Золото-мышьяково-сульфидные руды по своим технологическим свойствам являются труднообогатимыми и для извлечения из них золота применяется технология

бактериального выщелачивания. Ведется добыча попутного золота на сульфидно-медно-никелевых месторождениях Норильского рудного района.

Вторым по значимости регионом в 2023 г. стала Республика Саха (Якутия) - более 16 % добычи. В пределах Центрально-Алданского рудного района разрабатываются следующие месторождения: Лунное (золотоурановые руды), Куранахская группа, Нижне-Якокитское рудное поле), а также многочисленные россыпи. На юге республики эксплуатируются золотокварцевые месторождения Таборное и Гросс, на востоке - золото-мышьяково-сульфидное Нежданинское месторождение.

В Магаданской области (порядка 14 % российской добычи) разрабатываются уникальное по количеству запасов золото-кварцевое месторождение Наталкинское и крупное Павлик, золото-серебряные месторождения (Лунное, Дукатское и др.). Ведется добыча из многочисленных россыпей, которые обеспечили 35 % показателя области.

В десятку крупнейших регионов входит Иркутская область (7 % добычи России), где основной вклад в добычу вносят следующие месторождения: золотосульфидное Вернинское, золотокварцевое Угахан, Невское и золото-кварц-сульфидные Голец Высочайший и Невское.

Уральский регион остается ведущим по добыче золота из руд медноколчеданных месторождений, при этом золото является попутным компонентом. Основные месторождения: Гайское в Оренбургской области, Узельгинское в Челябинской области, Юбилейное в Республике Башкортостан. Помимо этого, разрабатываются медно-порфиновые руды в Челябинской области - Михеевское и Томинское месторождения. Роль руд этого типа в добыче золота в перспективе продолжит расти.

Общая добыча золота в каждом из остальных 13 субъектов Российской Федерации составила менее 5 тонн, при этом в девяти из них менее 1 тонны. Ее основной объем был обеспечен разработкой собственно золоторудных, комплексных золотосодержащих и россыпных месторождений.

Около 70 % добычи и производства золота в стране обеспечивают 10 золотодобывающих компаний [3]. Крупнейшим производителем драгоценного металла является ПАО «Полюс» (26 % российского показателя). В его активах сосредоточено более 38 % балансовых запасов золота страны. Порядка 59 % производства холдинга обеспечивает входящее в его структуру АО «Полюс Красноярск», разрабатывающее уникальное по запасам месторождение Олимпиадинское. Компания согласовала проект отработки всех балансовых запасов месторождения, предназначенных для открытой отработки, в период 2022–2030 гг., годовая мощность предприятия по добыче руды составит более 24 млн тонн, по производству золота - до 27,5 тонн. В Магаданской области структурное подразделение холдинга АО «Полюс Магадан» эксплуатирует уникальное по запасам Наталкинское месторождение. Обеспеченность структурных подразделений компании запасами варьирует от 13 до 60 лет.

Второе место по объемам производства золота занимает компания Polymetal International plc — она обеспечивает более 9 % российского показателя. Предприятия компании разрабатывают крупные по запасам месторождения: Нежданинское (Якутия), Майское (Чукотский АО), Албазинское (Хабаровский край), Ведугинское (Красноярский край) и средние по запасам Дукатское, Лунное и др. (Магаданская обл.). Обеспеченность действующих предприятий запасами золотосодержащих серебряных руд составляет около 8 лет, собственно золоторудных от 5 до 30 лет.

Третью позицию разделили холдинг «Уральская горно-металлургическая компания» («УГМК»), объединяющий ОАО «УГМК» и АО «УГМК-Инвест», и Группа Highland Gold - у каждого более 7 % российского показателя. Активы холдинга «УГМК» представлены комплексными золотосодержащими месторождениями в основном медных руд (медноколчеданные и др.) на территории Урала, а с 2022 г. - собственно золоторудными и россыпными месторождениями. За счет приобретения активов Petropavlovsk plc (золоторудные месторождения Амурской области -

Маломырское, Албынское и др.) и АО «Сусуманзолото» (месторождения рудного (Ветренское, Штурмовское и др.) и россыпного золота Магаданской области) компания усилила свои позиции среди отечественных продуцентов золота.

Компания Nordgold S.E. в 2023 г. произвела порядка 13 тонн золота (4,3 %). Ее подразделения эксплуатируют месторождения Гросс, Таборное и Темное в Республике Саха (Якутия), разработка которых ведется открытым способом с применением технологии кучного выщелачивания. Предприятия компании АО «Южуралзолото ГК», обрабатывающие крупные Светлинское, Кочкарское (Челябинская обл.), Коммунарское (Республика Хакасия) и средние Эльдorado, Доброе, Ишмурат, Советское (Красноярский край), Березняковское, Южный и Западный Курасан (Челябинская обл.) месторождения, обеспечили 3,8 % выпуска золота России. На долю остальных крупных продуцентов суммарно приходится 10 % производства золота в стране.

Ежегодно требования со стороны государства к экспорту сырья, содержащего драгоценные металлы, становятся жестче и заставляют золотодобывающие компании обращать особое внимание на исследования и внедрения собственных технологий, направленных на переработку нестандартного полиметаллического сырья с получением товарной продукции. Наблюдается существенная модернизация в традиционной технологии извлечения золота. В разработку интенсивно вовлекаются месторождения с упорными и труднообогатимыми рудами. Усовершенствование пиро- и гидрометаллургических технологий по переработке упорных руд и концентратов делают рентабельной переработку низкосортных материалов и скопившихся отходов обогащения ЗИФ с содержанием золота до 1 г/т. При реализации всех проектов освоения добыча золота в стране может превысить 450 тонн в текущем десятилетии.

## 1.2 Виды, классификация, минералогия руд двойной упорности

Около 80 % мировых запасов золота сосредоточено на месторождениях восьми главных геолого-промышленных типов [4]: золото-серебряных и золото-теллуридных руд (16 %), золотосодержащих медно-порфировых руд (12 %), золотосульфидно-кварцевых руд (12 %), золото-кварцево-сульфидных руд в углеродсодержащих песчано-сланцевых толщах (12 %), золотоносных конгломератов (11,5 %), золото-полисульфидных руд (8 %), золотосодержащих месторождениях в хрупких геологических образованиях (5 %), на россыпных месторождениях (2 %). На остальные (второстепенные) геолого-промышленные типы, в том числе комплексные месторождения, где золото выступает в качестве попутного компонента (колчеданно-полиметаллические, сульфидные медно-никелевые и др.), приходится около 21 % запасов.

В России в собственно золотых рудах коренных месторождений заключено более 60 % разведанных запасов, в комплексных рудах – 26 %, в россыпях – 15 %. Порядка 30 % всех запасов коренных месторождений золота приходится на крупнейшие месторождения: Олимпиадинское, Сухой Лог, Нежданинское, Наталкинское, Майское. [5].

В мире, как правило, при переработке золотосодержащих руд коренных месторождений, основным технологическим процессом является цианирование. Поэтому упорными рудами считаются те, которые не поддаются переработке традиционными методами цианидного выщелачивания из-за низкого извлечения золота в раствор и/или высокого расхода цианида при выщелачивании [6].

Исходя из мирового опыта золотодобывающей промышленности выделяют 3 основные причины упорности золотосодержащих руд при цианировании [7-9]:

- Руды с тонко вкрапленным золотом (физическая депрессия золота в цианистом процессе) пользуются широким распространением в природе,

занимая в этом отношении ведущее место среди технологических типов упорного сырья. В данном типе руд тонко вкрапленное золото преобладает в сульфидах цветных металлов, кварце, арсенатах железа и т.д. Переработка такого сырья цианированием возможна после механического измельчения (сверхтонкое измельчение), химического воздействия (биовыщелачивание, автоклавное окисление) или термохимического (обжиг) с целью высвобождения золота, ассоциированного с минералами-носителями.

- Руды, цианистое выщелачивание которых сопровождается химической депрессией золота примесями. К данному типу отнесены медные, сурьмянистые, пирротиновые руды, содержащие минералы с цианисидными и восстановительными свойствами.

- Руды с содержанием углистых веществ, проявляющее повышенную сорбционную активность по отношению к растворенному золоту в цианистых растворах.

Существуют различные классификации самородного золота по крупности. В частности, выделяют микроскопическое или тонкодисперсное золото (менее 10 мкм), видимое золото (более 0,1 мм) и самородки (свыше 5 мм при массе не менее 10 г). Тонкодисперсное золото делится на собственно тонкодисперсное или микронное (1–10 мкм) и субмикронное (менее 1 мкм). Также отмечается нанозолото, кластерное и коллоидное золото.

Невидимым золотом (нанозолотом) считается то золото, которое невозможно обнаружить при помощи традиционных оптических методов анализа. Крупность такого золота может варьироваться от единиц до десятков нанометров. В подгруппу невидимого золота входят: твердый раствор золота, коллоидное золото и частицы самородного субмикронного золота. Невидимые наноформы золота, как правило, концентрируются в сульфидных минералах (пирите, арсенопирите, пирротине), кварце и т.п., в меньшей степени - в органическом веществе и карбонатах [10].

Твердый раствор золота характеризуется наличием золота, атомно распределенным в кристаллической решетке сульфидных минералов, и

концентрируется преимущественно в арсенопирите [11]. Также твердым раствором золота, как правило, обогащены тонкие фракции сульфидов, следовательно, процесс вскрытия происходит более затруднительно [11, 12]. Пирит также является носителем драгоценного металла и может содержать в своей кристаллической структуре золото в виде твердого раствора [13].

Коллоидное золото, включенное в сульфидные минералы, также невидимо для оптической микроскопии, но обнаружимо для ионного микронзонда [14]. Также, его можно обнаружить и проанализировать с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии [15]. Коллоидное золото может образовываться при окислении пирита в процессе обжига [16], а также в процессе автоклавного окисления и биовыщелачивания. Коллоидное золото, в отличие от золота, входящего в состав твердого раствора, ассоциировано преимущественно с пиритом и в меньшей степени с другими сульфидными минералами [17]. Помимо ассоциации с сульфидными минералами, коллоидное золото может присутствовать и в компонентах глинистых минералов [18].

Поверхностное золото чаще всего обнаруживают на поверхностях частиц вследствие адсорбции золота на углистом веществе [18]. Углистые вещества, представляющие собой природные органические продукты – битумены, керогены и т.п., способны адсорбировать золото и его соединения в процессе формирования месторождения - этот процесс является примером естественного прег-роббинга. Кроме того, природное углистое вещество также характеризуется способностью адсорбировать соединения золота из технологических растворов, например таких, как раствор после цианирования, автоклавного окисления или атмосферного выщелачивания [19, 20]. Это явление обуславливает вторичную упорность сырья к извлечению золота.

Различают прег-роббинг первого и второго рода [21]. Прег-роббинг первого рода наблюдается при прямом цианировании руд и концентратов, содержащих углистое вещество. Он связан с адсорбцией на поверхности углистых веществ анионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , переходящих в выщелачивающий

раствор при цианировании металлического золота. Несмотря на то, что применение сорбционного цианирования в вариантах CIL или RIL позволяет уменьшить потери золота от поглощения его золотоцианистого комплекса углистыми веществами, в подавляющем большинстве случаев извлечение золота из упорных материалов оказывается более низким, чем при цианировании аналогичных по минеральному составу материалов, не содержащих примесей природного сорбционно-активного вещества [21].

Прег-роббинг второго рода, или автоклавный прег-роббинг, происходит в случае автоклавного окисления золотосодержащих сульфидных материалов при температуре свыше 180 °С, имеющих в своем составе углистые вещества. Он связан с окислением в автоклаве металлического золота под действием растворенных соединений Fe (III) до соединений Au (III). Попавшие в жидкую фазу внутри автоклава анионы  $Cl^-$  [22], а также  $SCN^-$  и молекулы HCN [23] выполняют функцию транспортных реагентов, переносящих окисленные соединения золота (III) на поверхность углистых веществ, где происходит их адсорбция и восстановление комплекса до металлического золота. Если при прег-роббинге первого рода на поверхности углистых веществ золото находится только в виде адсорбированных комплексных анионов  $[Au(CN)_2]^-$ , то в случае прег-роббинга второго рода оно находится частично в виде металлического золота, а частично в виде адсорбированного дицианоауратного комплекса [24, 25].

На сегодняшний день золотосодержащие месторождения, для которых характерен прег-роббинг, достаточно распространены, например: Porgera (Папуа - Новая Гвинея); Donlin Creek и Goldstrike (США); Pueblo Viejo (Доминиканская Республика); Бакырчик (Казахстан); Маломыр, Наталкинское и Нежданинское (Россия) и т.д. [19, 26, 27]. Содержание углистого вещества в руде может изменяться в процессе выработки месторождения. Чаще всего, в рамках одного месторождения с ростом содержания углистого вещества, растут и потери золота [19, 28].

Как правило, углерод, присутствующий в упорных рудах, делят на карбонатный и органический. В свою очередь, в соответствие со степенью графитизации, органический углерод можно разделить на три основных формы [29-31]:

- природный углерод в виде различных модификаций: графит, антрацит и т.п.;
- органические кислоты, например, гуминовые;
- тяжёлые углеводороды, керогены.

Различные формы углистого вещества отличаются сорбционной способностью по отношению к золотоцианистому комплексу. Известно, что природный углерод, способный действовать как активированный уголь, сорбирует растворенное золото [19], при этом различные модификации природного углерода обладают различной сорбционной активностью. Гуминовые кислоты, содержащие функциональные группы, способны к комплексообразованию с растворенным золотом. Тяжёлые углеводороды не способны сорбировать золото [19], хотя могут инкапсулировать в себе золотины, замедляя процесс растворения [32].

Таким образом можно заключить, что наличие углистого вещества в сырье не обязательно приведет к низкому извлечению золота, так как углерод может существовать в руде в различных формах, которые имеют различное средство к золотоцианистому комплексу.

### **1.3 Анализ существующих технологий переработки сырья двойной упорности**

В связи вышесказанным очевидно, что переработка руд двойной упорности представляет собой сложную и нестандартную задачу. Извлечение золота при цианировании руд двойной упорности определяется минералогией исходного сырья и может составлять 5–80 % [19]. Повысить извлечение золота из подобного сырья можно путём его предварительной обработки,

направленной на устранение причин упорности, а именно: ассоциации тонко крапленного золота с сульфидными минералами и присутствием углистого сорбционно-активного вещества. На данный момент разработано множество способов и технологий, направленных на переработку такого сырья.

Традиционный метод извлечения золота из упорных руд заключается во флотационном обогащении, обжиге флотационного концентрата с последующим цианированием огарка [9]. С конца прошлого века произошло внедрение гидрометаллургических технологий, включающих автоклавное и бактериальное вскрытие руд и концентратов в кислой среде с последующим цианированием твердых остатков [33]. В меньшем масштабе применяют процессы Albion, Activox, Leachox, NSC и др. К перспективному способу переработки упорного золотосодержащего сырья может относиться атмосферное выщелачивание с использованием азотной кислоты и дополнительных интенсифицирующих процессы вскрытия добавок с последующим цианированием нерастворенных остатков [34].

### 1.3.1 Пирометаллургические методы

Наиболее изученным и применяемой для переработки упорного золотосульфидного сырья является окислительный обжиг. В процессе окислительного обжига железо, содержащееся в сырье, модифицируется в гематит, а мышьяк и сера переходят в газовую фазу в форме  $As_2O_3$ ,  $SO_2$ . За счет получаемой пористой структуры огарка обеспечивается проникновение цианистых растворов к высвобожденным включениям золота, следовательно достигается высокое извлечение золота.

Обжиг может использоваться для нейтрализации химических депрессоров золота, таких как сурьма, а также подавления сорбционной активности углистого вещества [35, 36]. В основном обжиг ведут при температуре 550–650 °С в печах кипящего слоя и многоподовых печах. Углистое вещество окисляется труднее и зачастую требует более высоких

температур. Однако, при увеличении температуры возможно спекание материала, что в последствии негативно влияет на степень извлечения золота цианированием. Таким образом, для эффективного извлечения золота нужно соблюдать оптимальные условия процесса, а именно: обеспечить условия нейтрализации сорбционно-активного углистого вещества с минимальным спеканием материала.

Обжиговый метод применяется в Китае, Австралии, Канаде, ЮАР и других странах. Разработаны такие способы термической переработки золотосодержащих сульфидных материалов как окислительно-хлорирующий, хлоридовозгонка, вакуум-термический способ, сульфидирующий обжиг [37-43]. Выбор способа во многом определяется особенностями состава перерабатываемого сырья, характером ассоциации золота с минералами, степенью извлечения целевого компонента, себестоимостью и экологической безопасностью.

Обжиг является относительно экономичным для переработки упорных золотосодержащих руд, однако его эффективность снижается при необходимости жесткого контроля за выбросами  $SO_2$  и  $As_2O_3$ , а также может отрицательно сказываться на извлечении золота из-за спекания материала. Например, применение окислительного обжига золотосодержащих концентратов с высоким содержанием мышьяка не соответствуют современным требованиям по охране окружающей среды, в связи с большим пылевыносом, образованием высокотоксичного триоксида мышьяка и нестабильностью мышьяксодержащих отвалов.

Не менее известным способом является плавка упорных золотосульфидных концентратов на железистый штейн. Технология основана на способности железного штейна накапливать и концентрировать благородные металлы при плавке концентратов. Для пиритных золотосодержащих концентратов (по 30–50 % Fe и S; 1–2 % сумма цветных металлов) применяют автогенную плавку с получением богатых цветными и благородными металлами штейнов и известковых шлаков [44]. Извлечение

серы в газы составляет порядка 95 % с дальнейшим получением серной кислоты. Штейны перерабатывают по методу сократительной плавки с получением медного золотосодержащего продукта, который может быть введен в шихту медеплавильного передела. Также возможна плавка на железистый штейн золото-мышьяковистых концентратов, однако требуется предварительный обжиг.

Способы совместной переработки золотосодержащих концентратов с медными и свинцовыми получили наибольшее распространение. При плавке золото переходит в черновой свинец или штейн, из которого благородный металл извлекается известными методами. В тех случаях, когда золотодобывающие предприятия расположены недалеко от медеплавильного или свинцового завода, данный метод совместной плавки концентратов может оказаться достаточно рентабельным, при наличии свободных мощностей предприятия. Если же в золотосодержащем концентрате присутствует мышьяк, преимущество этого варианта по сравнению с другими методами значительно снижается. Золотосодержащие концентраты в большинстве своем не являются самофлюсующимися и требуют подшихтовки флюсовых материалов, что приводит к снижению производительности плавильных агрегатов и к увеличению потерь меди в отвальных заводских шлаках [45]. Также недостатками этого способа являются повышенные расходы на логистику и значительные потери золота (до 10 %), связанные с транспортированием концентрата и многооперационностью медного и свинцового производств. В связи с этим предложен ряд методов, позволяющих организовать переработку концентратов непосредственно на золотоизвлекательном предприятии.

Один из них заключается в плавке концентрата на веркблей (золотосодержащий свинец) с предварительным окислительным обжигом. Для сокращения количества вводимой шихты, подлежащей плавке, концентрат целесообразно перечистить с получением обогащенного золотом продукта «золотой головки». Содержание золота в перечищенном концентрате может

достигать нескольких килограммов на 1 т материала [46]. В случае плавки золото-мышьяковистых концентратов, содержащих значительные количества мышьяка, серы и, при наличии, сурьмы, требуется предварительное удаление этих элементов. Данным способом извлечение золота в свинцовый сплав превышает 98 %.

Общим недостатком рассмотренных способов является получение газообразных соединений мышьяка, требующих особых мер предосторожности при улавливании и последующем их обезвреживании.

### 1.3.2 Бактериальное окисление

Первым промышленным предприятием, применившим биоокисление для вскрытия упорных золотосодержащих концентратов, был запущенный в эксплуатацию 1986 году завод Файервью (ЮАР) [47].

В России процесс бактериального выщелачивания с целью внедрения изучали на рудах различных месторождений, среди которых Майское, Дарасунское, Ведугинское, Нежданинское, Албазинское. В результате лабораторных и полупромышленных испытаний получены высокие показатели по извлечению золота на уровне 90–98 %. Несмотря на это, на сегодняшний момент единственной в России золотоизвлекательной фабрикой с использованием отечественной биогидрометаллургической технологии BIONORD® и применением ассоциации хемоавтотрофных микроорганизмов для переработки сложных пирротиновых золотомышьяковых концентратов, полученных при обогащении руд Олимпиадинского месторождения, является предприятие ПАО «Полюс» [48]. Первый промышленный цех по биоокислению упорных золотосодержащих руд был запущен на Олимпиадинской золотоизвлекательной фабрике (ОЗИФ) в 2001 году.

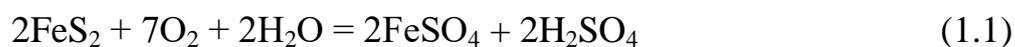
В настоящее время бактериальное окисление применяют в промышленности примерно в двадцати странах мира: осуществляется подземное, кучное и чановое выщелачивание меди, золота и урана из бедных

и забалансовых руд, из концентратов и продуктов, а также из отвалов обогатительной и горнодобывающей отраслей [49]. Технологии кучного и чанового выщелачивания предполагают дробление, измельчение, флотационное обогащение руды, бактериальное окисление флотоконцентрата, разделение твердой и жидкой фаз, нейтрализацию кислых растворов, цианирование твердого остатка по методу CIP, CIL или классическим методом.

Бактериальное окисление упорных руд и концентратов основано на том, что в присутствии микроорганизмов золотосодержащие сульфиды железа окисляются до сульфата, арсената железа и серной кислоты при атмосферном давлении и нормальной температуре, что обеспечивает выщелачивание золота цианистыми растворами.

Степень окисления сульфидов при биовыщелачивании зависит не только от минералогического состава концентрата, но и от особенностей кристаллического строения сульфидов. Из двух основных носителей золота (пирит и арсенопирит) – пирит является значительно более упорным. Поэтому окисление арсенопирита при биоокислении происходит достаточно полно, тогда как степень окисления пирита может изменяться в широких пределах 20–90 %. Причина столь значительного колебания окончательно не установлена. Одно из возможных объяснений заключается в том, что некоторые разновидности пирита содержат небольшое, но вполне ощутимое количество мышьяка. Известно, что такой мышьяковистый пирит отличается повышенной реакционной способностью, при этом его химическая активность увеличивается пропорционально увеличению содержания мышьяка. Возможно, различное содержание мышьяка в пирите является той причиной, которая определяет различную степень окисления пирита и, следовательно, различное извлечение золота при последующем цианировании, которое часто наблюдается при биохимическом методе вскрытия золотосодержащих концентратов.

Химизм протекающих при этом процессов может описываться реакциями:



Промежуточным продуктом окисления является элементарная сера. В присутствии бактерий она может окисляться кислородом до сульфат-иона. Во втором случае роль бактерий состоит в ускорении процесса окисления сульфата железа (II) до сульфата железа (III):



В обычных условиях этот процесс в отсутствие бактерий протекает очень медленно. Образующийся сульфат железа (III) вступает в химическое взаимодействие с сульфидами без участия бактерий, окисляя их до сульфатов. Скорость этих реакций достаточно высока. Таким образом, косвенное участие бактерий в окислении сульфидов состоит в регенерации сульфата железа (III) [50].

С целью интенсификации бактериального выщелачивания изучается возможность применения сверхтонкого измельчения концентрата [51], воздействием ультразвука [52] и другими методами. Предпринимаются попытки применить бактериальный способ к углистым концентратам путем проведения окисления в две стадии [53]. Первая стадия имеет целью окисление сульфидов и вскрытие золота и проводится известным методом с применением железо- и сероокисляющих бактерий (*A. ferrooxidans*, *A. Thiooxidans*, *L. Ferrooxidans*), вторая стадия предназначена для разрушения углистого вещества и осуществляется с помощью бактерий *Streptomyces setonii*. Из концентрата, содержащего 12 % серы, 6 % углистого вещества и 65

г/т золота, двойная обработка позволила поднять извлечение золота до 95 %, тогда как после первой стадии оно составило только 81 %.

Бактериальный метод характеризуется меньшими капитальными и эксплуатационными затратами в сравнении с автоклавными технологиями, в чем и заключается его главное достоинство. Вместе с тем метод имеет и некоторые недостатки. В зависимости от особенностей минералогического состава концентрата степень извлечения золота может колебаться в широких пределах. Это объясняется главным образом тем, что из двух основных золотосодержащих сульфидов – пирита и арсенопирита, бактериальное выщелачивание обеспечивает полное окисление лишь арсенопирита, тогда как пирит может окисляться несколько хуже [54]. Также недостатком бактериального метода является сложность соблюдения оптимальных условий ведения процесса и повышенный расход цианида при последующем цианировании биокека, ввиду присутствия в нем элементарной серы, являющейся цианисидом.

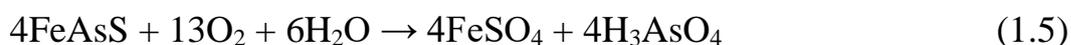
### 1.3.3 Автоклавное окисление

Автоклавный метод вскрытия упорного сырья заключается в окислении золотосульфидных концентратов в кислотной среде при повышенных температурах и давлении под действием кислорода. Ассоциированные с сульфидами частицы золота высвобождаются для последующего выщелачивания цианистыми растворами.

Первый патент на процесс автоклавного окисления золотосодержащих сульфидных руд был получен Хедли и Табачником в 1957 году [55]. В отечественной науке первые исследования автоклавных процессов принадлежат Плаксину И.Н. [56-58]. В 1958 году профессором Масленицким И.Н. была обоснована и экспериментально доказана возможность вскрытия золотомышьяковистых концентратов путем автоклавного окисления сульфидов в водной среде под давлением [59].

В последующих работах отечественных ученых была показана возможность применения этого метода для вскрытия концентратов различного состава, разработаны различные варианты этой технологии, в том числе для концентратов двойной упорности, содержащих углистое вещество [60, 61].

Основными золотосодержащими сульфидами, как говорилось выше, являются пирит ( $\text{FeS}_2$ ) и арсенопирит ( $\text{FeAsS}$ ) [62, 63]. Автоклавное окисление пирита и арсенопирита при температурах выше  $175^\circ\text{C}$  протекает по следующим реакциям [63-66]:



При температуре ниже  $175^\circ\text{C}$  окисление серы может протекать не до сульфата, а до элементарной серы [67]. Элементарная сера является цианисидом, а также может инкапсулировать сульфиды и золото в процессе автоклавного окисления, снижая степень извлечения драгоценного металла при цианировании.

По сравнению с арсенопиритом окисление пирита протекает значительно медленнее. Поэтому при выборе параметров автоклавного выщелачивания, в первую очередь, следует учитывать возможность полного окисления  $\text{FeS}_2$  как наиболее упорного сульфида.

Сульфат железа (II), образующийся по реакциям (1.4) и (1.5), окисляется до сульфата железа (III):



В присутствии иона  $\text{Fe}^{3+}$  и мышьяковой кислоты из раствора осаждается гидрат арсената железа  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , являющийся аналогом природного минерала скородита:



Степень осаждения мышьяка зависит от кислотности раствора, концентрации железа и мышьяка, температуры и других факторов.

Метод автоклавного окисления может применяться как к исходным рудам, так и к флотационным и гравитационным концентратам. Безусловными аргументами в пользу использования концентратов являются сокращение количества подлежащего автоклавному выщелачиванию материала, перевод карбонатов в хвосты, возможность проведения автоклавного выщелачивания в наиболее экономичном автогенном режиме. Однако сокращение объема автоклавной аппаратуры не пропорционально степени обогащения

Труднообогатимые руды, флотационное обогащение которых сопровождается значительными потерями золота с хвостами, целесообразно подвергать прямому автоклавному окислению. Многие золотосодержащие руды и получаемые из них концентраты содержат карбонаты. С целью недопущения карбонатов на автоклавный передел концентрат подвергают предварительной декарбонизации (кислотной обработке при  $\text{pH} = 2$ ). Последующее автоклавное вскрытие в этом случае проводят в кислой среде. Большинство золотодобывающих предприятий, применяющих автоклавный метод вскрытия, работают именно по этой технологии. Однако при высоком содержании карбонатов и низком содержании сульфидов целесообразным может оказаться автоклавное вскрытие в слабощелочной среде.

Нерастворенные остатки щелочного разложения сульфидов в автоклавах представляют собой легкоцианируемый материал, вследствие достижения полного вскрытия материала, удаления пленок с золотин, а также полного перевода мышьяка в раствор в виде арсената натрия. Извлечение золота цианированием нерастворенного остатка после автоклавного окисления составляет 97–99 %. Основным недостатком процесса является весьма высокий расход  $\text{NaOH}$ , образующий в последствии прочный сульфат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , сложный для регенерации [6867].

За рубежом первым промышленным предприятием, использующим автоклавное окисление золоторудного сырья, была фабрика Homestake Mac Langhlin (Мак Лафлин) в США, запущенная в эксплуатацию в 1985 г.

В России первым предприятием, работающим по автоклавной технологии, стала компания «Polymetal», запустившая в 2012 году «Амурский ГМК» в Хабаровском крае [69]. В 2018 году «Polymetal» запустил крупный проект «Кызыл» в Казахстане. Руду планируется перерабатывать на флотационной фабрике с получением двух видов концентратов: с высоким и низким содержанием углерода. Концентрат с низким содержанием углерода отправляется на Амурский гидрометаллургический комбинат для дальнейшей переработки, а высокоуглеродистый концентрат реализуется сторонним покупателям. Однако, после запуска АГМК-2 также будет направляться на переработку в Амурск.

Основными сдерживающими факторами внедрения автоклавных технологий являются высокие капитальные затраты, необходимость подготовки квалифицированного персонала для обслуживания высокотехнологичного оборудования, ограничения по содержанию сульфидной серы и органического углерода в сырье.

#### 1.3.4 Сверхтонкое измельчение. Процессы Albion, Activox и Leachox

С целью интенсификации переработки упорных золотосульфидных руд были разработаны технологии, направленные на предварительное сверхтонкое измельчение. Сверхтонкое (ультратонкое) измельчение относится к использованию механических или гидродинамических методов для преодоления внутренней силы сцепления твердых частиц для их измельчения. За счет интенсивных механических нагрузок частицы материала измельчаются от единиц мм до десятков мкм [70, 71]. Одной из первых и известных в промышленных масштабах мельницей тонкого измельчения является Vertimill, произведенной компанией Metso Minerals.

Один из них – «ActiveX», разработанная австралийской компанией «Western Minerals Technology». Данная технология используется для вскрытия золота субмикронного размера и включает в себя сверхтонкое измельчение сульфидного материала в мельнице «Metprotech» и его последующее низкотемпературное автоклавное окисление [72]. Благодаря окислению сульфидной серы до элементной уменьшается расход кислорода. Однако, с образованием элементной серы существенно повышается расход цианида, что снижает рентабельность производства.

Известной технологией, основанной на сверхтонком измельчении, и имеющей возможность использования предприятиями небольших масштабов, является «Albion». Технология разработана в 1993 г. австралийской компанией «Mount Isa Mines» для переработки концентратов, полученных из упорных руд цветных и благородных металлов.

Первой стадией процесса Albion является измельчение концентрата до класса 80 % 10–12 мкм с помощью мельницы IsaMill. В процессе измельчения создается сжимающее напряжение в кристаллической решетке сульфидного минерала, при этом количество межзеренных трещин в минерале увеличивается, позволяя эффективно вести процесс атмосферного выщелачивания. В процессе выщелачивания в реакционную пульпу подается кислород, происходит реакция окисления сульфидных минералов с выделением тепла [73, 74].

Очевидно, что одним из физических способов переработки упорных золотосодержащих руд является тонкое и сверхтонкое измельчение. Однако, нужно учитывать некоторые процессы, протекающие при измельчении такого сырья. С одной стороны, происходит раскрытие зерен золота, а с другой – увеличение поверхности углистого вещества и обволакивание (инкапсуляция) углистым веществом поверхность золотоносного минерала.

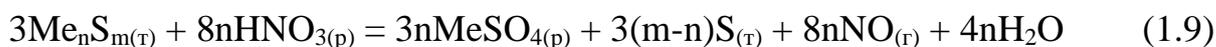
Таким образом, можно сделать вывод, что влияние степени измельчения на извлечение золота индивидуально и зависит от типа перерабатываемого

сырья, а также определяется совокупностью применяемых технологических приёмов.

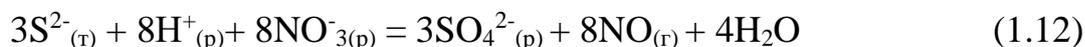
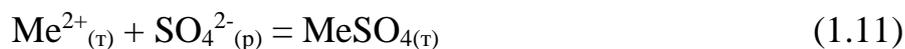
### 1.3.5 Азотнокислотное выщелачивание

Азотнокислотный способ вскрытия упорных золотосодержащих концентратов предусматривает их разложение в присутствии окислителя – кислорода, при этом азотная кислота действует как гомогенный катализатор. Применение азотной кислоты при выщелачивании сульфидных золотосодержащих минералов характеризуется высокими значениями окислительного потенциала относительно более распространенных серно- и солянокислых реагентов. При азотнокислотном выщелачивании в раствор переходят целевые компоненты сульфидных минералов (железо, мышьяк, сера), а золото концентрируется в кеке, высвобождаясь из сульфидной матрицы пирита и арсенопирита. Выделяющиеся оксиды азота направляются на регенерацию азотной кислоты [75].

В процессе азотнокислотного выщелачивания сульфидного сырья в общем виде протекают следующие типовые реакции:



в ионной форме на границе твердой и жидкой фаз:



При недостатке окислителя образуется элементарная сера, которая при контакте с азотной кислотой теоретически должна окисляться до сульфат-иона. Однако в реальном процессе это зависит от множества факторов и не всегда удается в полной мере избавиться от остаточного ее количества в нерастворенных остатках.

Использование азотной кислоты для извлечения цветных металлов из сульфидных руд было предложено еще в 1909 г. Кингсли [76]. Рэнкин [77], а позже Вестби [78, 79] использовали концентрированную азотную кислоту при температуре 100 °С для полного растворения сульфидных минералов, таким образом переводя сульфиды металлов в сульфатную форму. Кингсли в более позднем патенте попытался восстановить серу в элементарной форме, используя более мягкие условия, а именно 5 % раствор  $\text{HNO}_3$  и 80 °С. Этот процесс имеет свои преимущества, поскольку не возникнет проблем с утилизацией образовавшихся сульфатов, как если бы сырьё обрабатывалось методом Рэнкина. Однако Кингсли недостаточно полно вскрыл сульфидную матрицу, и, соответственно, большая часть серы осталась в нерастворённом остатке.

Одними из отечественных работ, направленных на исследования способа переработки полиметаллического сульфидного сырья цветных металлов с применением азотной кислоты, принадлежат Паздникову П.А. [80]. На основании выявленных теоретических предпосылок были рекомендованы условия окисления сульфидных медно-цинковых концентратов с целью максимального извлечения целевых компонентов в раствор (Cu, Zn, Cd и пр.). Также в работах Паздникова П.А. были предложены и описаны способы улавливания нитрозных газов с последующей утилизацией.

Наиболее известными зарубежными технологиями, основанными на азотнокислотном вскрытии золотосульфидных концентратов, являются процессы Nitrox, Redox и Arseno. Данные процессы были разработаны в масштабе пилотной установки для переработки пирита и арсенопирита, содержащего золото, не поддающееся прямому цианированию [81-84]. После

выщелачивания сульфидных минералов азотной кислотой золото высвобождалось и становилось доступным для цианирования. Общие реакции окисления пирита и арсенопирита следующие [85]:



Газы оксидов азота, образующиеся при выщелачивании, улавливаются и направляются для получения регенерированной  $\text{HNO}_3$  для повторного использования:



В процессе Nitrox окисление  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$  с последующей регенерацией азотной кислоты происходит в отдельной емкости (вне реактора). Также возможно выщелачивать и регенерировать азотную кислоту в одном и том же реакторе путем нагнетания кислорода, например, как в процессе Arseno. Таким образом, потребление кислоты будет уменьшено. Однако предпочтительно проводить выщелачивание таким образом, чтобы образовывался  $\text{NO}$ , а не  $\text{NO}_2$ , поскольку расход  $\text{HNO}_3$  в первом случае намного меньше, чем во втором.

Nitrox-процесс ведут при температуре  $90^\circ\text{C}$  и продолжительности около 2 часов. Окисленную пульпу нейтрализуют известняком до  $\text{pH} = 4$ , в результате чего практически все сульфаты и арсенаты металлов удаляются из раствора путем осаждения. В фильтрат, содержащий нитрат кальция, подают свежие порции концентрата для осаждения гипса, после чего нитратный раствор возвращают на выщелачивание [81]. Извлечение золота в процессе Nitrox достигало 90 %.

К преимуществам процесса относятся атмосферные условия, стабилизация мышьяка в виде арсената железа. Недостатки заключаются в

образовании элементарной серы и разубоживании растворов по нитратам [81, 82].

Arseno-процесс проводят в противоточном режиме в двух реакторах трубного типа с применением сжатого кислорода (700 кПа) и добавлением азотной кислоты при температуре 100 °С и продолжительности около 15 минут. За счет использования каталитических свойств, образующихся в процессе, оксидов азота и выбранных условий достигается полное вскрытие сульфидной матрицы, состоящей из железа, мышьяка и сульфидной серы. Золотоносный нерастворенный остаток направляют на цианирование, нитрозные газы – на регенерацию азотной кислоты, а раствор - на нейтрализацию. Извлечение золота достигало 95 %.

Redox Process отличается от вышеперечисленных процессов температурой выщелачивания, она превышает 180 °С, что обуславливается необходимостью устранения негативного влияния образования элементарной серы [83]. По окончании выщелачивания в реактор подают известняк с целью удаления образовавшихся сульфатов и арсенатов железа.

Азотнокислотное выщелачивание может рассматриваться как один из перспективных способов вовлечения в переработку упорного золотосульфидного сырья наряду с широко распространенными и используемыми в промышленности автоклавными, бактериальными, обжиговыми и прочими технологиями.

Обеспечивая высокую интенсивность процессов выщелачивания упорного золотосульфидного сырья в атмосферных условиях, удается эффективно высвободить золото из сульфидной матрицы вмещающих его минералов-носителей, при этом частично окислять и деактивировать органический углерод, снижая адсорбционные свойства относительно золото-цианистого комплекса, и утилизировать токсичные соединения мышьяка в пригодных для захоронения стабильных нерастворимых формах.

Важным преимуществом процесса является возможность многократного использования азотнокислых растворов за счет улавливания

образующихся нитрозных газов с последующей регенерацией азотной кислоты.

### 1.3.6 Применение ПАВ и реагентов-депрессоров при переработке упорного золотосульфидного сырья

Помимо основных вышеперечисленных технологий переработки упорных золотосодержащих концентратов в настоящее время разработаны дополнительные методы и подходы, направленные на уменьшение негативного влияния примесей, в частности - углистого вещества.

Одним из методов является депрессия углистого вещества при флотационном обогащении, позволяющий выделить золото во флотационный концентрат, а углерод в хвосты обогащения [86]. Для этого применяют различные реагенты-депрессоры: крахмал, декстрин, квебрахо, желатин, азокрасители, продукт пиролиза нафталинсульфоната натрия с лигносульфонатом натрия, смеси амилозы (24–34 %), амилопектина (62–72 %) и лигнина (4–6 %) и др. [87].

Выбор правильного типа и дозировки депрессанта имеет решающее значение, поскольку передозировка приводит как к потере свободного золота, так и золотосодержащих минералов. Анионные полимеры (гуаровые камеди, целлюлозные камеди, модифицированные сульфонаты лигнина) обычно обладают незначительной депрессорной способностью в отношении сульфидных минералов, в то время как катионные полимеры (крахмалы, декстрин, оксицеллюлоза) способны действовать как сульфидно-минеральные депрессанты. Сочетание собирателя и депрессора также важно, поскольку при флотации пирита, например, гуаровая камедь будет оказывать более неблагоприятное воздействие при использовании с меркаптобензотиазолом, чем с ксантогенатом [88].

Крахмал, декстрин, таннин, квебрахо и модифицированные лигносульфонаты – характеризуются большой молекулярной массой, а также

присутствием высокогидрированных полярных групп ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$  и т.д.) [89, 90].

В процессе флотации углистые золотосодержащие руды Ганы месторождений Престеа и Ашанти были подвергнуты депрессии с использованием пенообразователя Aero 633 и крахмала [91]. Американская компания «Cyanamid Company» использовала аналогичный прием при удалении углистых веществ из золотосодержащих руд в ЮАР [85]. При этом во флотоконцентрат переходило до 90 % золота.

Однако, крахмал является дорогостоящим пищевым продуктом, что ограничивает его применение. Также ограничение связано с проблемой его биодеструкции, в результате чего происходит уменьшение молекулярной массы крахмала и потеря флотационных свойств [92].

Известно, что в процессе флотации на канадском заводе Мак-Интайр, использовали консорциум реагентов-депрессоров JCM (смесь декстрина, растительного клея и золы лигнина) и Квибрачо (экстракт из дерева твердых пород), повлекшее увеличение степени извлечения золота на 8–10 %. Для норильских руд применяли депрессор пустой породы МЭЦ-2 (модифицированный эфир целлюлозы), представляющий смесь модифицированных полисахаридов, содержащих специальные добавки [92].

В работе [93] ученые исследовали действие некоторых реагентов-депрессоров (крахмал, декстрин, негрозин, нафталинсульфонат натрия) на углистой золотосодержащей руде месторождения Fosterville. Результаты исследований показали, что применение нафталинсульфонат натрия с расходом 250–275 г/т наиболее эффективно, вследствие снижения содержания углистых веществ в концентрате при этом не снижая извлечение золота [94, 95].

Очевидно, чтобы исключить влияние УВ на последующие стадии извлечения золота проводят флотацию, оставляя уголь в хвостах обогащения. Однако это не всегда удается, и УВ все же присутствуют в золотосодержащем флотоконцентрате. Применение флотации в полной мере не устраняет

трудностей при последующих стадиях извлечения золота, но позволяет сократить объем УВ и повысить содержание золота во флотоконцентрате.

В настоящее время ПАВ широко используются в автоклавной гидрометаллургии свинца, цинка, железа и никеля [96]. Особую роль в совершенствовании автоклавных технологий сыграли ПАВ, снижающие смачивание минералов расплавленной элементной серой. В процессе диссоциации продукты выщелачивания диспергируются до оптимальных размеров и стабилизируются. В этих процессах нашли применение ароматические аминопроизводные, высокомолекулярные тиоэфиры (сульфаны), ряд промежуточных продуктов переработки нефти и природного газа (низкотемпературные фракции ректификации, газовые конденсаты, циатим, экстракт селективной очистки масляных фракций) и технические лигносульфонаты [97, 98].

Реагенты-депрессоры также возможно применять при цианистом выщелачивании. Впервые способ, основанный на пассивации свободного углерода поверхностно-активными веществами при цианировании, был предложен в 1922 г зарубежным ученым А. Дорфманом. С целью пассивации углистого вещества при цианировании применяют: керосин, крезоловую кислоту, горючие масла, ацетофенол и др. Влияние перечисленных продуктов на процесс цианирования заключается в их избирательной сорбции на поверхности углистых частиц с образованием жирных пленок, препятствующих дальнейшему контакту этих частиц с цианистыми комплексами золота [85]. В некоторых случаях стадию обработки осуществляют совместно с механическим измельчением руды. Недостатком является отрицательное влияние перечисленных реагентов на скорость растворения золота при выщелачивании, а также на процесс последующего осаждения металла из растворов, в частности методами ионного обмена и угольной сорбции. Кроме этого, использование на любой стадии процесса реагентов, относящихся к категории пожаровзрывоопасных, требует наличия

специального оборудования, соответствующего необходимым нормам и требованиям.

Определенный положительный пассивирующий эффект по отношению к углисту веществу золотосодержащих концентратов наблюдался при использовании катионоактивных поверхностно-активных веществ (ПАВ) непосредственно на стадии цианирования [99]. Однако прямое добавление ПАВ при цианировании вызывает не контролируемое пенообразование.

Таким образом, для каждого золото-углеродсодержащего месторождения – депрессор органического углерода, присутствующего в руде, и его расход подбираются экспериментальным путем и зависят от структуры углерода и его ассоциации с минералами.

#### **1.4 Выводы по главе 1**

В связи с истощением запасов легко перерабатываемых россыпных месторождений золота все чаще вовлекаются в переработку руды с тонко вкрапленным золотом в породообразующие минералы. Такие руды занимают ведущее место среди всех технологических типов упорного сырья. Переработка такого сырья по наиболее распространенной технологии цианирования невозможна без предварительного вскрытия золотосодержащих минералов. Анализ литературных источников показал несомненный интерес исследователей к проблеме переработки упорного золотосодержащего сырья.

Вышеописанные методы предварительного вскрытия золотосодержащих минералов и сульфидов имеют свои преимущества и недостатки. Во многом выбор технологии зависит от физико-химических свойств руды и географии месторождения, которые определяют экономические затраты на отработку. Добыча золота из упорных сульфидных руд в Российской Федерации имеет свои специфические особенности, исходя из которых определяется выбор технологии. В настоящее время в РФ ведется

множество исследований и разработок в области золотодобычи с применением, в основном, автоклавного и бактериального окисления.

С целью интенсификации технологических процессов по переработке упорного золотосодержащего сырья актуальным направлением является применение ПАВ в процессе атмосферного азотнокислотного выщелачивания. Таким образом, на основании систематизации и анализа литературных данных обоснована актуальность основных исследований диссертационной работы, в том числе:

- Аналитические исследования сырья с целью выявления факторов упорности;

- Экспериментальные исследования оценки эффективности предварительного атмосферного вскрытия золотосульфидного флотоконцентрата для последующего извлечения золота;

- Оценка возможности и эффективности использования ПАВ в процессе азотнокислотного выщелачивания для увеличения показателей извлечения Au и подавления сорбционной активности углистого вещества.

## 2 ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТОСУЛЬФИДНОГО КОНЦЕНТРАТА ДВОЙНОЙ УПОРНОСТИ

### 2.1 Аналитические исследования исходного золотосульфидного сырья

Исследуемое сырьё представляло собой упорный золотосульфидный флотационный концентрат месторождения Маломыр. Химический анализ проводили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе ARL Advant'X 4200 («Thermo Fisher Scientific», Швейцария). Содержание золота в изучаемом концентрате определяли методом пробирного анализа. Анализ на содержание углерода проведен на элементном анализаторе CHN PE 2400, («Perkin Elmer Instruments», США) в двух параллельных измерениях с погрешностью  $\pm 0,3$  %. В таблице 2.1 представлен химический состав исследуемого концентрата.

Таблица 2.1 - Химический состав золотосульфидного флотационного концентрата месторождения Маломыр

Элемент	S	Fe	As	Si	Al	K	Ca	Mg	C <sub>общ</sub>	C <sub>орг</sub>	Au, г/т	Прочие
Масс. %	19,7	19,6	4,6	14,2	7,9	3,8	1,1	0,7	1,09	0,50	26,9	27,3

Идентификацию минеральных фаз, присутствующих в концентрате, проводили с помощью рентгенофазового анализа. Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 Advance Bruker («Bruker Elemental GmbH», Германия) с излучением  $\text{CuK}_\alpha$  и длиной волны  $1,5418 \text{ \AA}$  с шагом  $0,05^\circ$  и выдержкой 4'. Для анализа рентгенограмм использовали базы данных файла порошковой дифракции (PDF2).

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что основными минералами в изучаемом сырьё являются (рисунок 2.1): пирит ( $\text{FeS}_2$ ),

арсенопирит ( $\text{FeAsS}$ ), кварц ( $\text{SiO}_2$ ), доломит ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) и мусковит ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ).

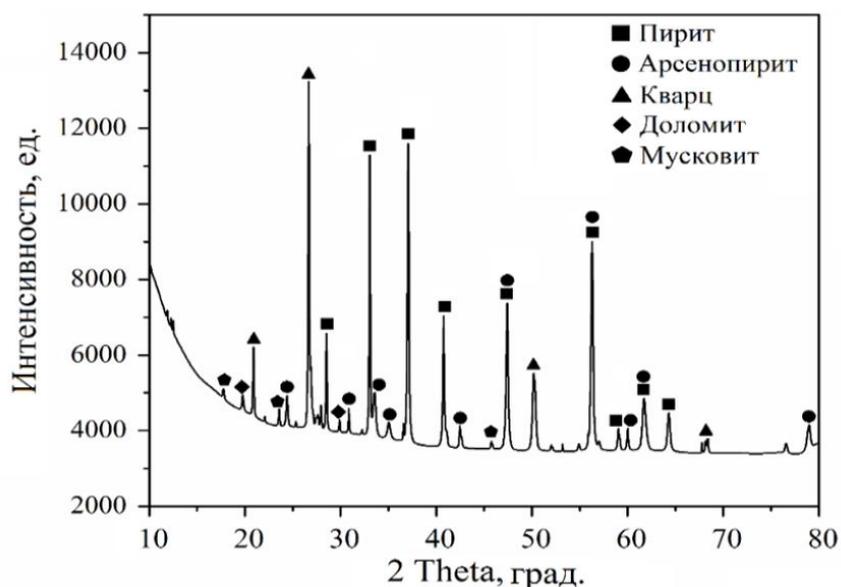


Рисунок 2.1– Рентгенограмма фазового состава изучаемого золотосульфидного концентрата месторождения Маломыр

С учетом проведенных аналитических исследований рассчитан рациональный состав флотационного концентрата месторождения Маломыр (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Рациональный состав пробы флотоконцентрата месторождения Маломыр, %

Элемент/Соединение	Fe	As	S	Ca	Al	Si	K	Mg	$\text{C}_{\text{Карб}}$	$\text{C}_{\text{Орг}}$	Прочее	Сумма
Пирит ( $\text{FeS}_2$ )	15,45		17,73									33,2
Арсенопирит ( $\text{FeAsS}$ )	3,44	4,61	1,97									10
Мусковит ( $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ )					7,69	8,08	3,8				18,17	37,7
Кварц ( $\text{SiO}_2$ )						5,98					6,83	12,8
Доломит ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )				0,98				0,60	0,59		2,3	4,5
$\text{C}_{\text{Орг}}$										0,50		0,5
Прочее	0,7			0,12	0,21	0,14		0,1				1,27
Сумма	19,6	4,61	19,7	1,1	7,9	14,2	3,8	0,7	0,59	0,50	27,3	100

Гранулометрический состав исходного флотоконцентрата определялся на лазерном анализаторе Bettersizer ST («Bettersize Instruments» Китай). Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по крупности показаны на рисунке 2.2.

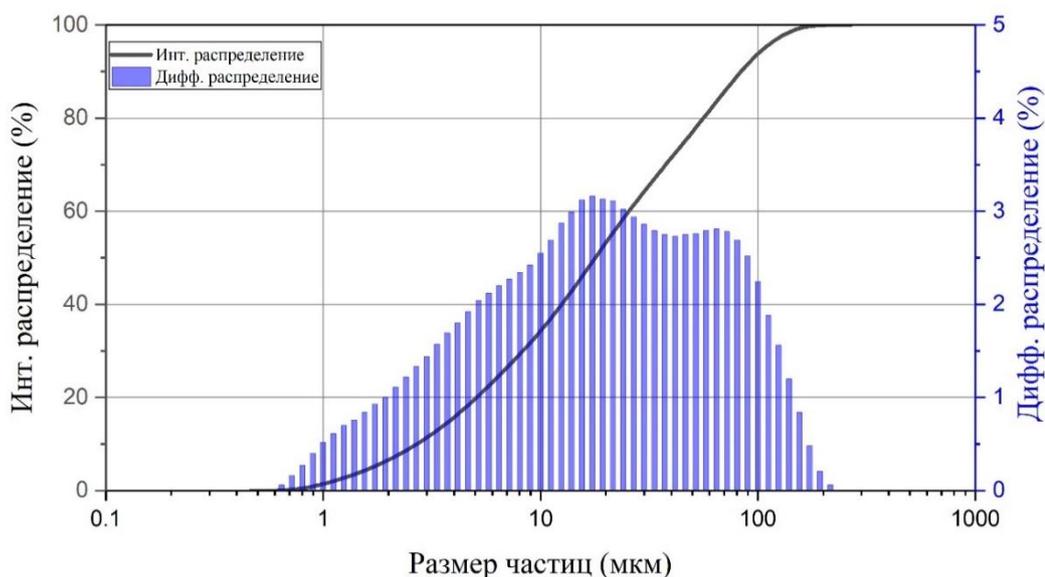


Рисунок 2.2 – Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по крупности исходного флотоконцентрата

В пробе преобладает мелкая фракция 0–30 мкм (65 %), остальные фракции (30–45, 45–70, 70–95, >95 мкм) достаточно равномерно распределены в исследуемом материале.

С целью уточнения локализации золота образец исходного флотоконцентрата исследован методом сканирующей электронной микроскопии (SEM-EDS) на двухлучевом электронно-ионном растровом микроскопе Zeiss Auriga CrossBeam («Carl Zeiss NTS», Германия) с аппаратно-программным комплексом для энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа Oxford Inca 350 с детектором Oxford X-Max 80. Условия съемки: ускоряющее напряжение  $U=20$  кВ, ток зонда 1.2 нА. Съемка проводилась в режиме обратнорассеянных электронов в

композиционном контрасте. Результаты SEM-EDS представлены на рисунке 2.3.

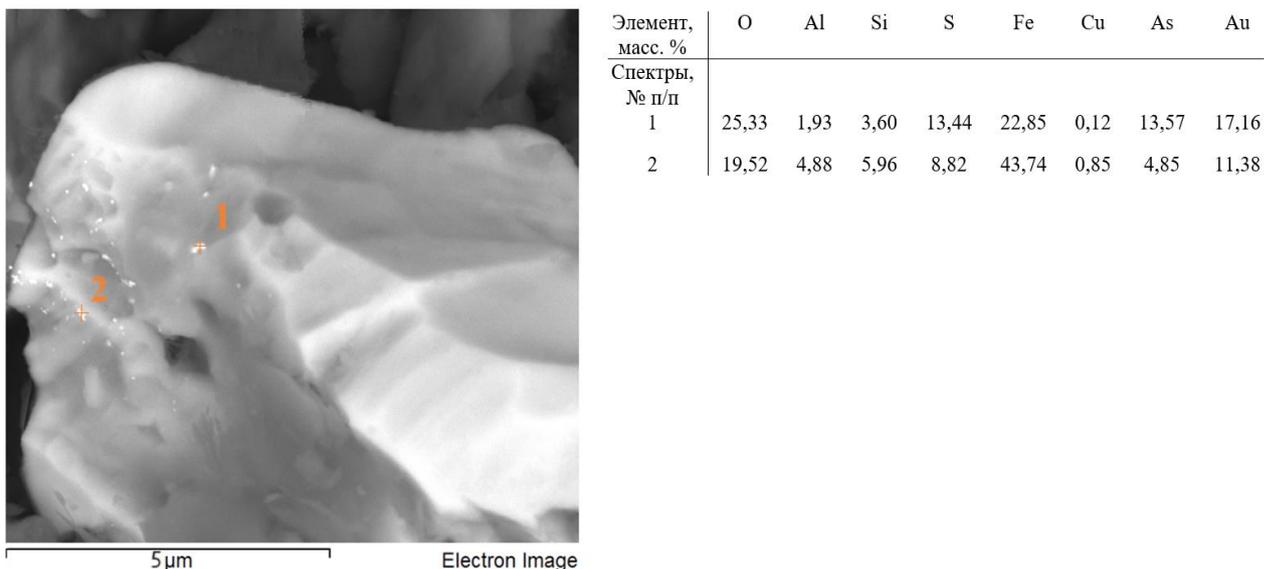


Рисунок 2.3 – Микрофотография частицы арсенопирита, входящей в состав исследуемого концентрата, с локализацией тонко вкрапленного субмикронного золота

Наличие тонко вкрапленного субмикронного золота, ассоциированного в минералах-носителях, в частности в арсенопирите, подтверждает первый критерий упорности. Вторым критерием упорности, по нашему мнению, является присутствие в концентрате органического углерода. Для подтверждения вышеприведенного проведены исследования:

- анализ пробы концентрата методом ИК-спектроскопии;
- прямое цианирование исходного концентрата.

Идентификация форм углеродистого вещества в концентрате является весьма сложной задачей и требует проведения множества дополнительных операций (дробное осаждение, флотация и т.д.), наличия специального оборудования и реактивов. Однако в ряде научных статей [100-101] для анализа исходных концентратов предлагается использовать метод ИК-спектроскопии. Поэтому проба концентрата была подвергнута анализу

методом ИК-спектроскопии, результаты которого позволяют предположить формы углистого вещества (рисунок 2.4). ИК-спектры концентрата регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре FTS-175 FT-IR («Bio-Rad», США) в диапазоне 400–5000  $\text{см}^{-1}$  со спектральным разрешением 0,5  $\text{см}^{-1}$  и абсолютной погрешностью  $\pm 0,1 \text{ см}^{-1}$ .

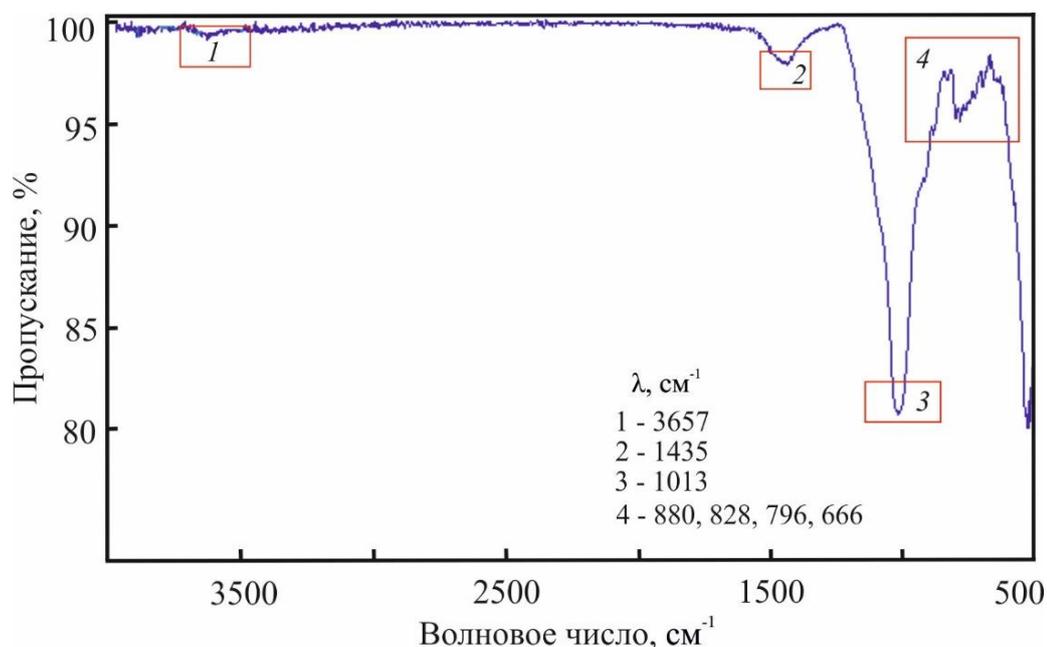


Рисунок 2.4 – ИК-спектры исходного золотосульфидного флотоконцентрата в области 500–4000  $\text{см}^{-1}$

Анализ ИК-спектра образца флотационного концентрата месторождения Маломыр свидетельствует о наличии чуть заметного пика в области 1 (3657  $\text{см}^{-1}$ ), который может соответствовать валентным колебаниям гидроксильных групп О–Н. Один из специфических пиков (1435  $\text{см}^{-1}$ ) в области 2 отвечает карбонатным группам. Отчетливый пик (1013  $\text{см}^{-1}$ ) в области 3, согласно работе [101], идентифицируется как элементный углерод. Специфические пики в области 4 (900–600  $\text{см}^{-1}$ ) соответствуют неорганическим ионам и группам: при 880  $\text{см}^{-1}$  –  $\text{CaCO}_3$ , 796  $\text{см}^{-1}$  – связь Si-O-Si [101].

Таким образом, наличие в образце гидроксильных групп может свидетельствовать о присутствии гуминовых кислот. Наличие гуминовых кислот, а также элементного углерода в образце позволяет прогнозировать их высокую адсорбционную активность (эффект прег-роббинга) по отношению к растворенному золоту при переработке исследуемого флотоконцентрата.

Для оценки сорбционной активности углистого вещества по отношению к золотоцианистому комплексу проведены параллельные тесты с исследуемым концентратом в режимах CIL (carbon in leach) и цианирование без сорбента при одинаковых условиях процесса. В процессе цианирования отбирали пробы и анализировали на содержание свободного цианида, при необходимости доукрепляли до заданных значений. Показатель pH поддерживали путём добавки известкового молока. По окончании цианирования сорбент отделяли на сите с размером ячейки 0,5 мм, пульпу фильтровали, твёрдый остаток промывали дистиллированной водой, сушили до постоянной массы и подвергали пробирному анализу на золото. Условия и результаты экспериментов представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Условия и результаты цианирования исходного концентрата месторождения Маломыр

Условия экспериментов					Извлечение Au, %	
Ж:Т	τ, час	pH	C <sub>NaCN</sub> , г/дм <sup>3</sup>	C <sub>акт. уголь</sub> , % об.	Цианирование без сорбента	CIL
3:1	24	10,5	4-5	10	19,6	22,8

Результаты пробирного анализа свидетельствуют о том, что углистое вещество в исходном концентрате проявляет сорбционную активность к золотоцианистому комплексу. Извлечение золота при сорбционном цианировании составило 22,8 %, что на 3,2 % больше, в сравнении с цианированием без сорбента.

В связи с проведенными аналитическими и экспериментальными исследованиями исходного флотационного концентрата месторождения Маломир, можно сделать вывод о высокой упорности изучаемого сырья. Тонко крапленое золото в породообразующие минералы (пирит, арсенопирит) и наличие углистых сорбционно-активных веществ (элементный углерод, гуминовые кислоты) в исследуемом флотоконцентрате относит сырьё к категории двойной упорности. Прямое цианирование такого сырья даёт низкое извлечение золота, что подтверждается проведенными экспериментами. Следовательно, необходима предварительная обработка исследуемого концентрата для достижения приемлемого извлечения золота на стадии цианирования. В данной главе, в качестве предварительной обработки перед цианированием, предложен способ атмосферного азотнокислотного выщелачивания исследуемого концентрата, а именно вскрытия сульфидной матрицы с целью высвобождения золота.

## **2.2 Лабораторные исследования азотнокислотного выщелачивания золотосульфидного флотационного концентрата месторождения Маломир**

### 2.2.1 Общие принципы атмосферного окисления сульфидов азотной кислотой. Химизм протекающих реакций

Азотная кислота выступает в процессах атмосферного вскрытия сульфидного золотосодержащего сырья не только сильным окислителем, но и катализатором реакций окисления. При этом наблюдается высокая степень извлечения мышьяка, железа и серы в раствор, а также концентрирование золота в кеке.

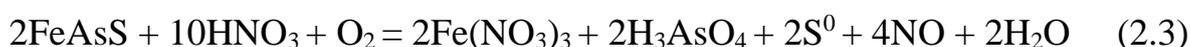
Пирит окисляется в обычных условиях (т.е. при нормальной температуре и атмосферном давлении) азотной кислотой по реакции:



При соблюдении определенных условий (повышение температуры, высокие концентрации азотной кислоты и т.д.) процесс окисления пирита азотной кислотой может протекать с частичным окислением сульфидной серы до сульфатной:



Аналогично происходит растворение в азотной кислоте и других сульфидов, например арсенопирита, образующих в данных условиях водорастворимые соли: нитраты, сульфаты и др.



Таким образом, азотная кислота может рассматриваться как эффективный растворитель сульфидных минералов и, следовательно, может быть использована для полного вскрытия золота, ассоциированного с указанными минералами.

Образующийся по приведенным выше реакциям оксид азота (II), благодаря своей низкой растворимости, переходит в основном в газовую фазу и в присутствии воздуха или кислорода подвергается окислению до оксида азота (IV). Последний обладает значительно более высокой растворимостью в воде и водных растворах. Это создает благоприятные предпосылки для регенерации азотной кислоты, которая может быть возвращена в технологический процесс на выщелачивание сульфидов, по реакции:



Регенерированную кислоту возвращают в процесс выщелачивания, что позволяет снизить себестоимость производства [102].

## 2.2.2 Используемое оборудование и методика проведения экспериментов

Лабораторные эксперименты по азотнокислотному выщелачиванию золотосульфидного флотоконцентрата проводили на установке, состоящей из боросиликатного стеклянного реактора с внешней рубашкой Lenz Minni-100 («Lenz Laborglas», Германия) объемом 1 дм<sup>3</sup> с отверстиями для добавления навески материала, контроля температуры и удаления нитрозных газов через стеклянный холодильник с водяным охлаждением (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Лабораторная установка для азотнокислотного выщелачивания упорного золотосульфидного флотоконцентрата

Термостатирование реактора осуществляли за счёт термостата-циркулятора Huber KISS K6 («Huber», Германия). Протекающие экзотермические реакции, при взаимодействии азотной кислоты с исследуемым сульфидным сырьем, могут повышать температуру пульпы выше заданного значения. За счет имеющихся функций термостата как нагрева, так и охлаждения, температуру во всем интервале выщелачивания поддерживали постоянной. Перемешивание осуществляли за счёт верхнеприводной мешалки IKA EUROSTAR 20 digital («IKA Werke», Германия) со скоростью 300 об/мин, что обеспечивало однородность пульпы.

Перед проведением эксперимента раствор азотной кислоты нагревали до заданной температуры, затем добавляли рассчитанную навеску концентрата и засекали время. После эксперимента пульпу фильтровали с помощью мембранного вакуумного насоса DIVAC 0.6 L («Leybold», Германия), колбы Бунзена и воронки Бюхнера через бумажные фильтры «синяя лента». По окончании фильтрации растворы анализировали с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ICP-OES Expec 6500 («Focused Photonics Inc», Китай), кек выщелачивания промывали дистиллированной водой, сушили при 80 °С до установления постоянной массы, взвешивали и анализировали на волнодисперсионном спектрометре ARL Advant'X 4200. Содержание золота в нерастворенном остатке определяли методом пробирного анализа.

### 2.2.3 Проведение экспериментов по азотнокислотному выщелачиванию исходного концентрата месторождения Маломыр

Проведена серия экспериментов по азотнокислотному выщелачиванию флотоконцентрата месторождения Маломыр. Концентрацию азотной кислоты варьировали от 2,5 до 9 моль/дм<sup>3</sup>, время выщелачивания 60–90 мин, соотношение Ж:Т = 6:1 и температуру 85 °С оставляли неизменными. Условия и результаты экспериментов представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Условия и результаты экспериментов по азотнокислотному выщелачиванию концентрата месторождения Маломыр

№ п/п	Условия эксперимента		Извлечение, %			
	$\tau$ , мин	$C_{\text{HNO}_3}$ , моль/дм <sup>3</sup>	Fe	As	S	Au
1	60	2,5	69,4	76,4	64,9	13,7
2	60	5,0	96,8	97,0	83,7	19,0
3	60	9,0	97,2	98,1	88,7	19,5
4	90	2,5	70,2	76,9	66,7	14,0
5	90	5,0	98,1	97,6	84,5	19,1
6	90	9,0	98,2	98,5	90,1	19,5

Согласно полученным результатам, представленным в таблице 2.4, зависимость продолжительности выщелачивания на степень извлечения целевых компонентов не значительная. В течение 60 мин, при концентрации азотной кислоты 5 моль/дм<sup>3</sup> наблюдается практически полное растворение пирита (95,4 %) и арсенопирита (96,2 %), при этом извлечение целевых компонентов в раствор составляет, %: Fe = 96,8; As = 97,0; S = 83,7. Нерастворенная сера в кеке находится в сульфидной форме (4,4 %) и элементной (11,7 %). При увеличении концентрации азотной кислоты до 9 моль/дм<sup>3</sup> отмечается прирост извлечения серы на 5 % и достигает 88,7 %, при этом увеличение показателей извлечения железа и мышьяка не существенно. Полученные данные позволяют перейти к поиску оптимальных параметров азотнокислотного выщелачивания с применением методов математического планирования эксперимента [103, 104].

Однако, перед проведением матрицы экспериментов по установлению оптимальных параметров азотнокислотного выщелачивания, нерастворенные остатки были подвергнуты пробирному анализу на золото. По результатам анализа выяснилось, что в процессе азотнокислотного выщелачивания золото переходит в раствор на 13,7–19,5 %. Потери золота, по нашему мнению, и

согласно литературным данным, могут быть связаны с присутствием в сырье хлоридов, образующих в дальнейшем хлоридный комплекс с золотом. Поэтому было принято решение о проведении предварительной отмывки исходного концентрата, с целью исключения потерь золота на стадии азотнокислотного выщелачивания. Поскольку исходный концентрат содержит не только хлориды, но и карбонаты, в частности доломит ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = 4,5 \%$ ), предложено провести отмывку раствором серной кислоты.

#### 2.2.4 Кислотная обработка (отмывка) концентрата месторождения Маломир

Кислотную отмывку проводили в реакторе, ранее использовавшемся для азотнокислотного выщелачивания, в течение 30 минут при постоянном механическом перемешивании. Перед добавлением серной кислоты материал распульповывали дистиллированной водой в соотношении Ж:Т = 3:1 и нагревали пульпу до температуры 50 °С. Концентрированную серную кислоту дозированно подавали в количестве достаточном для устойчивого поддержания рН на уровне 1,4–1,6 на протяжении всего процесса. По окончании отмывки - пульпу фильтровали, кек промывали горячей дистиллированной водой, при расходе воды к кеку 3:1, соответственно. В таблице 2.5 представлен химический состав промытого концентрата.

Таблица 2.5 - Химический состав промытого концентрата

Элемент	S	Fe	As	Si	Al	K	Ca	Mg	C <sub>общ</sub>	C <sub>орг</sub>	Au, г/т	Прочие
Масс. %	21,2	20,1	4,91	14,5	7,2	3,0	0,2	0,3	0,54	0,54	28,74	28,05

Далее промытый концентрат подвергался азотнокислотному выщелачиванию. Условия и результаты экспериментов представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 - Условия и результаты экспериментов по азотнокислотному выщелачиванию промытого концентрата с последующим цианированием нерастворенного остатка

№ п/п	Условия эксперимента		Извлечение, %			
	$\tau$ , мин	$C_{HNO_3}$ , моль/дм <sup>3</sup>	Fe	As	S	Au
1	60	2,5	67,7	72,1	62,8	0,1
2	60	5,0	96,3	96,8	83,8	0,2
3	60	9,0	97,2	98,1	88,9	0,2
4	90	2,5	67,6	72,3	62,7	0,1
5	90	5,0	98,1	97,4	84,5	0,2
6	90	9,0	98,0	98,1	90,0	0,2

Согласно полученным результатам, при азотнокислотном выщелачивании промытого концентрата - золото в раствор не переходит, а практически полностью концентрируется в кеке. Во всех дальнейших исследованиях использовали концентрат, подвергнутый предварительной кислотной обработке (отмывке).

### 2.3 Определение оптимальных параметров азотнокислотного выщелачивания

Для установления оптимальных параметров проведения азотнокислотного выщелачивания исследуемого концентрата применили метод математического планирования эксперимента.

С помощью ПО StatGraphics был построен центральный композиционный план с тремя изменяемыми параметрами (концентрация  $HNO_3$ , соотношение Ж:Т и продолжительность выщелачивания), для обработки результатов была выбрана полная квадратичная модель. Полученные результаты вскрытия сульфидной матрицы, состоящей из железа,

мышьяка и серы, обобщены в виде поверхностей отклика и диаграмм Парето. Для каждой модели были получены уравнения регрессии и значения коэффициентов множественной корреляции ( $R^2$ ). В таблице 2.7 представлены условия и результаты экспериментов по определению оптимальных параметров азотнокислотного выщелачивания.

Таблица 2.7 - Условия и результаты азотнокислотного выщелачивания

№ п/п	Ж:Т	Продолжительность, мин	Концентрация HNO <sub>3</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	Извлечение, %		
				Fe	As	S
1	5	60	5	97,5	97,4	83,5
2	5	60	1	37,9	61,9	32,1
3	3	90	2	33,6	42,3	28,1
4	8	90	8	99,1	99,2	93,8
5	3	15	2	30,6	39,3	25,1
6	3	90	8	96,5	92,9	55,7
7	8	90	2	78,9	82,6	63,8
8	5	60	9	98,9	99,1	90,3
9	3	15	8	82,4	84,6	79,6
10	8	15	2	76,9	81,0	49,8
11	5	5	5	72,0	82,1	43,7
12	5	100	5	97,8	98,1	75,6
13	9	60	5	98,3	98,2	86,6
14	2	60	5	73,8	77,8	69,2
15	8	15	8	98,8	99,6	85,5
16	5	60	5	97,3	97,2	83,6
17	5	60	5	97,5	97,4	83,5

Для определения статистически значимых параметров и оценки их влияния на азотнокислотное вскрытие сульфидной матрицы (Fe, As, S) исследуемого концентрата построены диаграммы Парето (рисунок 2.5).

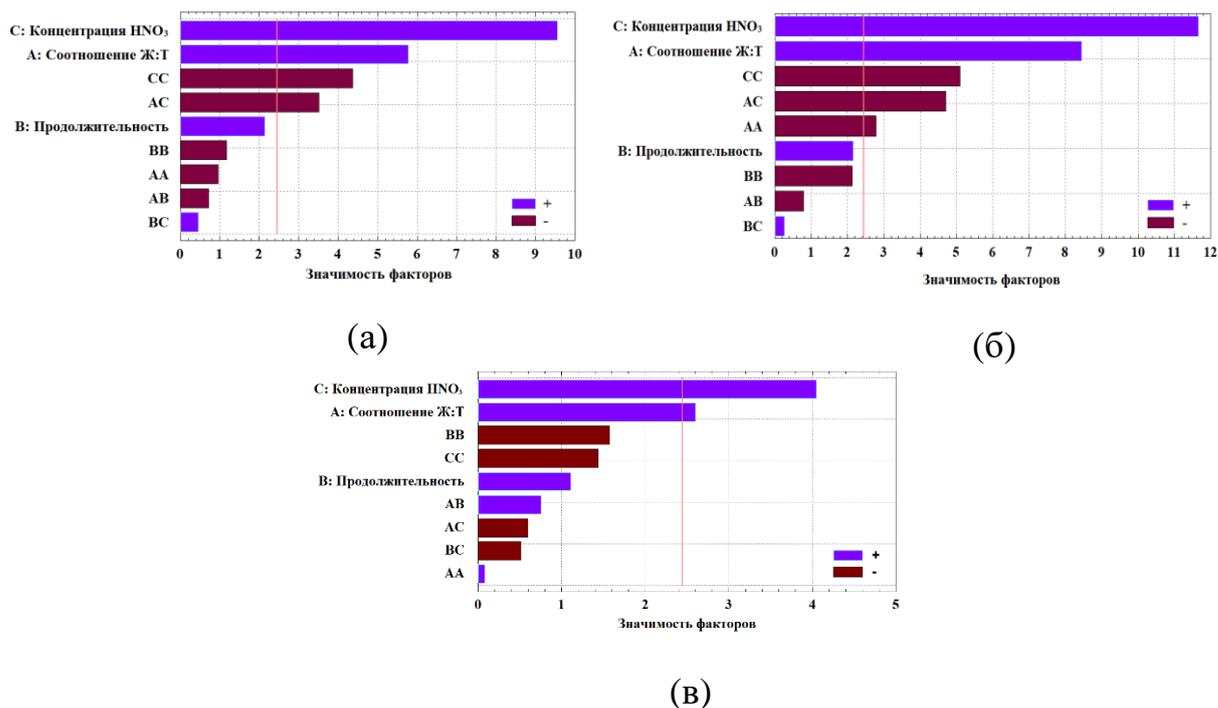


Рисунок 2.6 – Диаграммы Парето для извлечения Fe (а), As (б), S (в)

Исходя из результатов, представленных на рисунке 2.6, можно сделать вывод о степени статистической значимости изменяемых параметров, влияющих на выщелачивание железа, мышьяка и серы. Факторами, которые оказывают наибольшее влияние на извлечение целевых компонентов в раствор, являются - концентрация HNO<sub>3</sub> и соотношение Ж:Т. Продолжительность выщелачивания играет менее значимую роль относительно вышеперечисленных факторов, однако также является важным параметром при атмосферном окислении.

На рисунке 2.7 представлены диаграммы зависимости извлечения железа, мышьяка и серы в раствор от концентрации HNO<sub>3</sub> и соотношения Ж:Т при продолжительности процесса 60 мин.

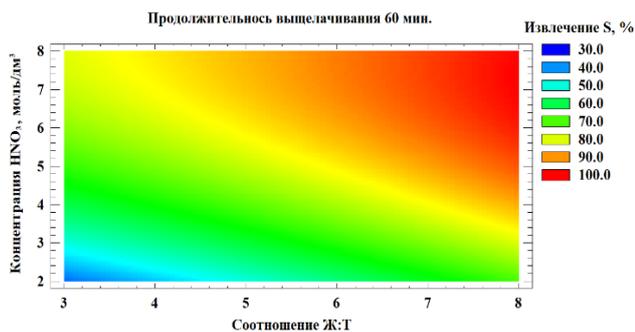
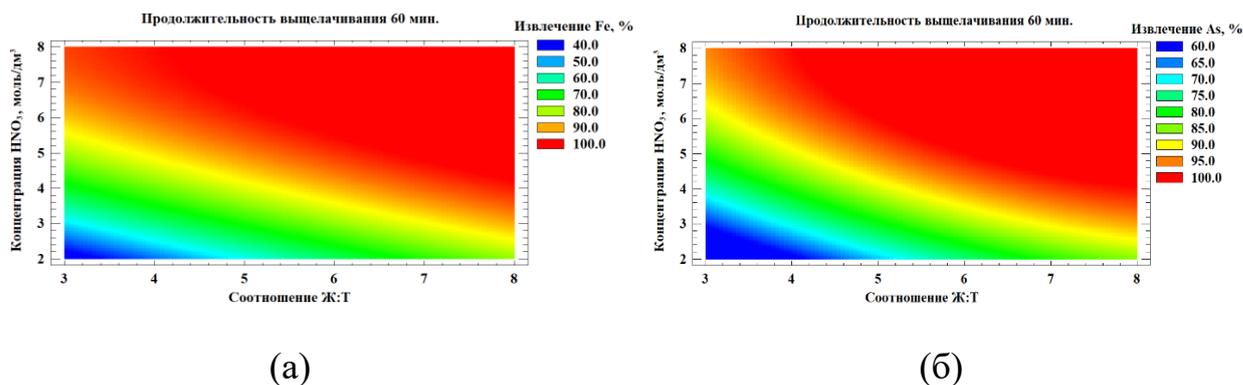
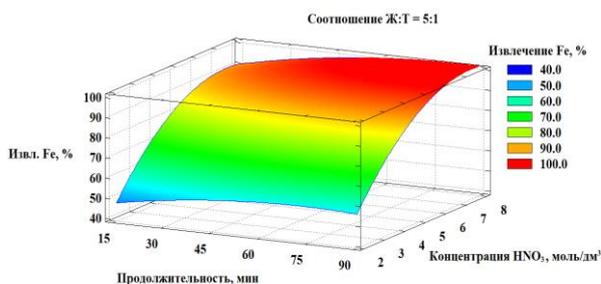


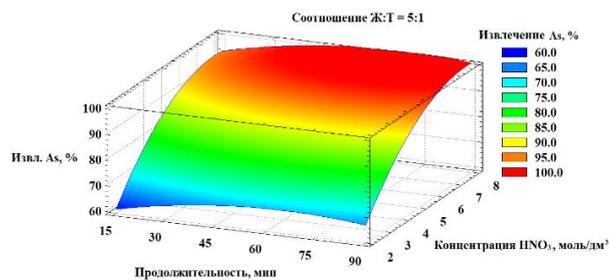
Рисунок 2.7 – Диаграммы зависимости извлечения Fe (а), As (б), S (в) от концентрации HNO<sub>3</sub> и соотношения Ж:Т

Построенные диаграммы (рисунок 2.7) иллюстрирует, что по мере увеличения значений концентрации HNO<sub>3</sub> и соотношения Ж:Т - степень извлечения целевых компонентов возрастает. При продолжительности выщелачивания 60 минут достигается максимальное извлечение железа и мышьяка в диапазоне концентраций HNO<sub>3</sub> 3–7 моль/дм<sup>3</sup> и соотношении Ж:Т во всем рассматриваемом диапазоне. Дальнейшее увеличение концентрации HNO<sub>3</sub> нецелесообразно. Однако, извлечение серы в раствор на уровне 90–98 % возможно при более жестких условиях, а именно в диапазоне концентраций HNO<sub>3</sub> 4–8 моль/дм<sup>3</sup> и соотношении Ж:Т = 5–8:1.

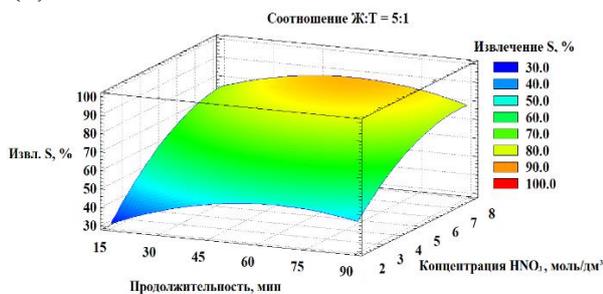
Далее построены диаграммы зависимости извлечения железа, мышьяка и серы в раствор от концентрации HNO<sub>3</sub> и продолжительности выщелачивания при постоянном значении Ж:Т = 5:1 (рисунок 2.8).



(a)



(б)



(в)

Рисунок 2.8 – Диаграмма зависимости извлечения Fe (а), As (б), S (в) от концентрации  $\text{HNO}_3$  и продолжительности

Исходя из результатов, представленных на рисунке 2.8, увеличение степени извлечения железа и мышьяка в раствор с 83 до 99 % достигается при продолжительности выщелачивания 15–60 минут и концентрации  $\text{HNO}_3$  более 5 моль/дм<sup>3</sup>. При дальнейшем выщелачивании (60–90 мин) степень извлечения железа и мышьяка практически не меняется. Увеличение степени извлечения серы в раствор с 69 до 90 % наблюдается при продолжительности выщелачивания 30–75 мин, концентрации  $\text{HNO}_3$  = 6–8 моль/дм<sup>3</sup>.

Следовательно, областью оптимальных параметров максимального извлечения целевых компонентов является:

- Fe (94–99 %): продолжительность выщелачивания 45-60 мин, концентрация  $\text{HNO}_3$  4-6 моль/дм<sup>3</sup>, соотношение Ж:Т = 4–7:1;
- As (95–99 %): продолжительность выщелачивания 30-60 мин, концентрация  $\text{HNO}_3$  5-8 моль/дм<sup>3</sup>, соотношение Ж:Т = 3–5:1;
- S (84–90 %): продолжительность выщелачивания 45-75 мин, концентрация  $\text{HNO}_3$  5-8 моль/дм<sup>3</sup>, соотношение Ж:Т = 5–8:1.

Также, при обработке результатов, выведены регрессионные уравнения для железа, мышьяка и серы (2.7–2.9), и получены коэффициенты множественной корреляции ( $R^2$ ).

$$\begin{aligned} \text{Fe} = & -71,16 + 17,42*A + 0,46*B + 28,245*C - 0,478*A^2 - \\ & 0,02*A*B - 1,217*A*C - 0,0026*B^2 + 0,01*B*C - 1,516*C^2 \end{aligned} \quad R^2 = 0,96 \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} \text{As} = & -51,16 + 19,86*A + 0,44*B + 21,68*C - 0,865*A^2 - \\ & 0,0135*A*B - 1,01*A*C - 0,003*B^2 + 0,0037*B*C - 1,1*C^2 \end{aligned} \quad R^2 = 0,98 \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \text{S} = & -35,87 + 3,80*A + 0,803*B + 20,63*C + 0,0826*A^2 + \\ & 0,044*A*B - 0,44*A*C - 0,007*B^2 - 0,025*B*C - 1,06*C^2 \end{aligned} \quad R^2 = 0,92 \quad (2.9)$$

где: А – соотношение Ж:Т;

В – продолжительность выщелачивания, мин;

С – концентрация  $\text{HNO}_3$ , моль/дм<sup>3</sup>.

Коэффициенты множественной корреляции ( $R^2$ ) для представленных уравнений (2.7–2.9) составили более 0,9, что говорит об адекватности выбранной квадратичной модели. Адекватность полученных зависимостей также подтверждается представленными нормальными вероятностными графиками (рисунок 2.9). Все полученные значения укладываются на прямую ожидаемых по уравнениям 2.7–2.9 нормальных значений.

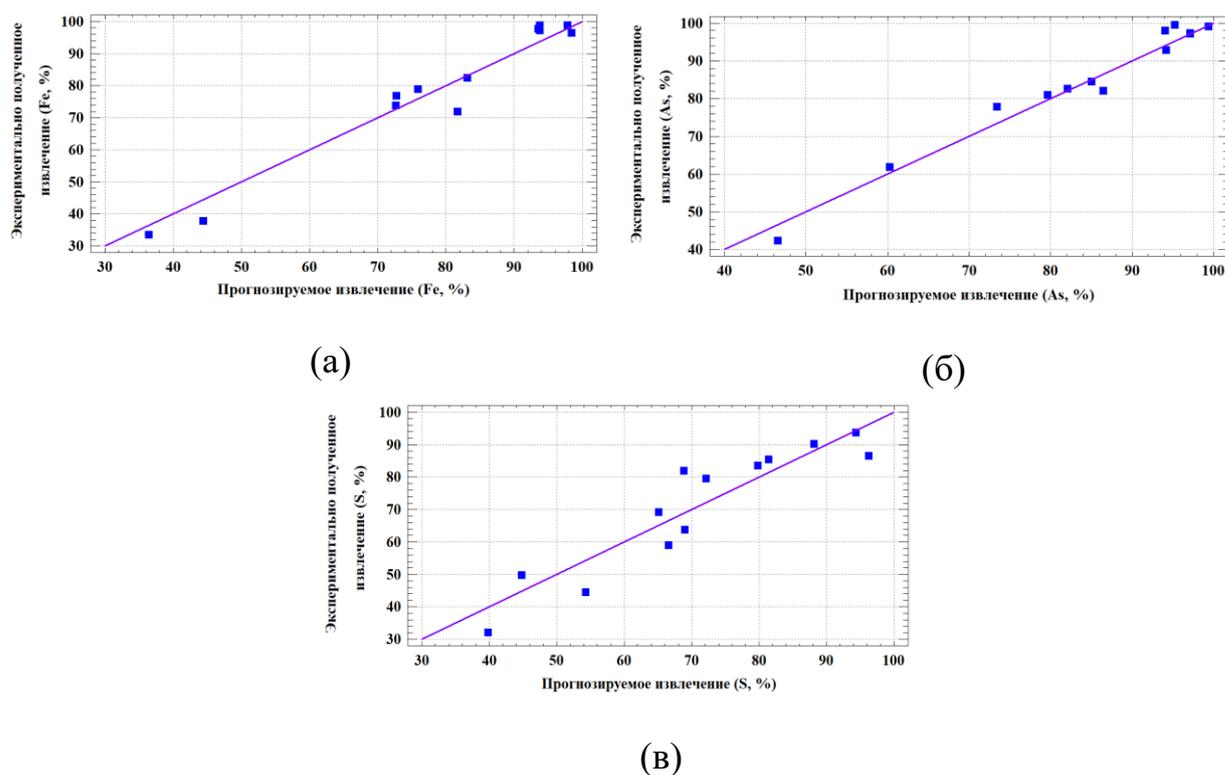


Рисунок 2.9 – Нормальные вероятностные графики извлечения Fe (а), As (б), S (в)

На основе выполненных расчетов и представленного математического анализа предложены следующие оптимальные параметры процесса азотнокислотного выщелачивания упорного золотосульфидного флотоконцентрата месторождения Маломыр: концентрация  $\text{HNO}_3$  5 моль/дм<sup>3</sup>, соотношение Ж:Т = 6:1, продолжительность 60 мин. При этом должны быть достигнуты показатели извлечения в раствор, %: Fe – 97,7; As – 97,5; S – 83,8.

Далее проведена серия экспериментов по цианированию кеков (пробы 1–5, таблица 2.7) азотнокислотного выщелачивания. Цианирование вели в режимах СІІ и цианирование без сорбента при одинаковых условиях процесса (Ж:Т = 3:1,  $C_{\text{NaCN}} = 5$  г/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{акт. уголь}} = 10$  % об., рН = 10,5–11,  $\tau = 24$  часа); методика проведения экспериментов описана на стр. 47. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Результаты цианирования кеков азотнокислотного выщелачивания

№ п/п	Извлечение, %				
	Азотнокислотное выщелачивание			СІЛ	Цианирование без сорбента
	Fe	As	S	Au	
1	97,5	97,4	83,5	74,0	67,5
2	37,9	61,9	32,1	41,3	37,8
3	33,6	42,3	28,1	38,8	37,0
4	99,1	99,2	93,8	76,2	70,6
5	30,6	39,3	25,1	26,3	25,1

По результатам пробирного анализа видно, что максимальное извлечение золота в раствор (76,2 %) достигается при практически полном вскрытии сульфидной матрицы с дальнейшим цианированием в режиме СІЛ. Большая часть недоизвлеченного золота, вероятно, адсорбируется на углистом веществе вследствие недостаточного извлечения и разницы между режимами цианирования, и следовательно, подтверждает свою сорбционную активность. Также, очевидно, что по мере увеличения растворения сульфидных минералов, увеличивается степень извлечения золота, поэтому требуется максимальное вскрытие сульфидной матрицы с целью высвобождения золота. Для уточнения полученных результатов проведены укрупненные лабораторные эксперименты.

## 2.4 Укрупненные лабораторные исследования азотнокислотного выщелачивания золотосульфидного флотационного концентрата месторождения Маломыр

### 2.4.1 Установка и методика проведения эксперимента

Для подтверждения полученных оптимальных параметров проведены укрупненные лабораторные эксперименты на установке, представленной на рисунке 2.10.



Рисунок 2.10 – Укрупненная лабораторная установка для азотнокислотного выщелачивания упорного флотоконцентрата

Установка состоит из круглодонного стеклянного реактора объемом 10 дм<sup>3</sup>, имеющего специальное дозирующее устройство для подачи азотной кислоты и сырья, отверстий для подачи воздуха для окисления образующегося монооксида азота, контроля температуры и вывода нитрозных газов через водоохлаждаемый обратный холодильник. Реактор находился в водяной бане для поддержания необходимой температуры. Перемешивание осуществляли при помощи верхнеприводной мешалки с регулируемой скоростью вращения импеллера. Скорость вращения поддерживали на уровне 200 об/мин, что достаточно для поддержания однородного состава пульпы по всему объему реактора. Методика проведения экспериментов идентична и описана ранее.

#### 2.4.2 Результаты укрупненных экспериментов по азотнокислотному выщелачиванию

Для уточнения и подтверждения ранее полученных результатов экспериментов было принято решение провести укрупненный эксперимент, согласно проведенному моделированию. Условия и результаты выполненного эксперимента представлены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 - Условия и результаты укрупненного эксперимента по азотнокислотному выщелачиванию

Ж:Т	Концентрация HNO <sub>3</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	Продолжительность, мин	Извлечение в раствор, %			
			Fe	As	S	Au, г/т
6:1	5	60	97,9	98,1	84,2	0,1

Согласно полученным результатам, представленным в таблице 2.9, наблюдается практически полное растворение пирита (96,5 %) и арсенопирита (97,1 %), при этом извлечение целевых компонентов в раствор составляет, %: Fe = 97,9; As = 98,1; S = 84,2. Нерастворенная сера в кеке находится в сульфидной форме (2,5 %) и элементной (13,3 %). Золото концентрируется в

нерастворенном остатке. Выход кека составил 39,6 %. В таблице 2.10 представлены результаты анализов кека выщелачивания.

Таблица 2.10 - Химический состав кека, полученного после укрупненного эксперимента по азотнокислотному выщелачиванию

Элемент	S	Fe	As	Si	Al	K	Ca	Mg	C <sub>орг</sub>	Au, г/т	Прочие
Масс. %	6,9	0,83	0,21	26,4	8,9	5,6	0,01	0,4	1,32	68,5	49,4

Далее нерастворенный остаток подвергался цианированию. Цианирование нерастворенного остатка проводили по методике, описанной в пункте 2.3, в сопоставимых условиях. По результатам пробирного анализа, извлечение золота в раствор в режиме CIL составило 74,2 %, без сорбента – 68,0 %. Таким образом, в ходе проведения укрупненных лабораторных экспериментов удалось подтвердить ранее полученные результаты.

## **2.5 Кинетические исследования азотнокислотного выщелачивания золотосульфидного концентрата месторождения Маломыр**

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что наибольшее положительное влияние на эффективность азотнокислотного выщелачивания концентрата имеет концентрация азотной кислоты. Для углубленного понимания влияния изменяемых параметров на растворение золотосульфидных минералов и установления механизмов протекающих процессов проведены кинетические исследования на флотационном концентрате месторождения Маломыр.

Кинетические исследования азотнокислотного выщелачивания проводили на установке, описанной в разделе 2.2. Навеску концентрата засыпали в заранее подготовленный раствор заданной температуры и требуемой концентрации азотной кислоты. Во всех экспериментах

соотношение Ж:Т принималось 20:1 для поддержания требуемых условий проведения эксперимента, следовательно точного определения влияния изменяемых параметров. С учетом результатов лабораторных исследований выбраны диапазоны исследуемых параметров процесса выщелачивания: температура 55–85 °С, концентрация азотной кислоты 2–5 моль/дм<sup>3</sup>. В течение эксперимента (60 мин) отбирали пробы для анализа целевых компонентов.

### *Влияние температуры на растворение пирита и арсенопирита*

Исследование влияния температуры на растворение пирита и арсенопирита, входящих в состав исходного концентрата, проводили при концентрации азотной кислоты 5 моль/дм<sup>3</sup>, температуре 55–85 °С и продолжительности 60 мин. Результаты представлены на рисунке 2.11.

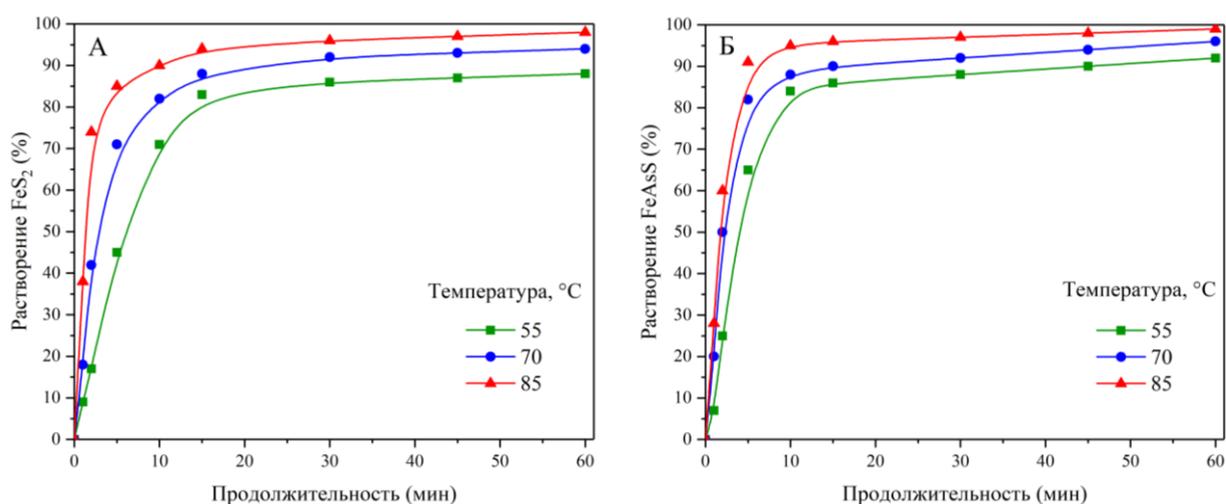


Рисунок 2.11 – Влияние температуры на степень растворения FeS<sub>2</sub> (а), FeAsS (б)

Согласно графикам, представленным на рисунке 2.11, очевидно, что увеличение температуры при азотнокислотном выщелачивании оказывает положительное влияние на степень растворения сульфидных минералов. Например, с ростом температуры с 55 до 85 °С степень растворения арсенопирита в первые 5 минут процесса значительно интенсифицируется,

далее степень растворения варьируется в пределах 3–5 % и в завершении процесса за 60 мин достигается увеличение степени растворения FeAsS с 91 % (при 55 °С) до 99 % (при 85 °С). При растворении пирита наблюдается схожая тенденция – в завершении процесса достигается увеличение с 88 % (при 55 °С) до 98 % (при 85 °С).

### *Влияние концентрации азотной кислоты на растворение пирита и арсенопирита*

Влияние концентрации азотной кислоты на растворение пирита и арсенопирита, входящих в состав исходного концентрата, при концентрации азотной кислоты 2–5 моль/дм<sup>3</sup>, температуре 70 °С, продолжительности 60 мин представлено на рисунке 2.12.

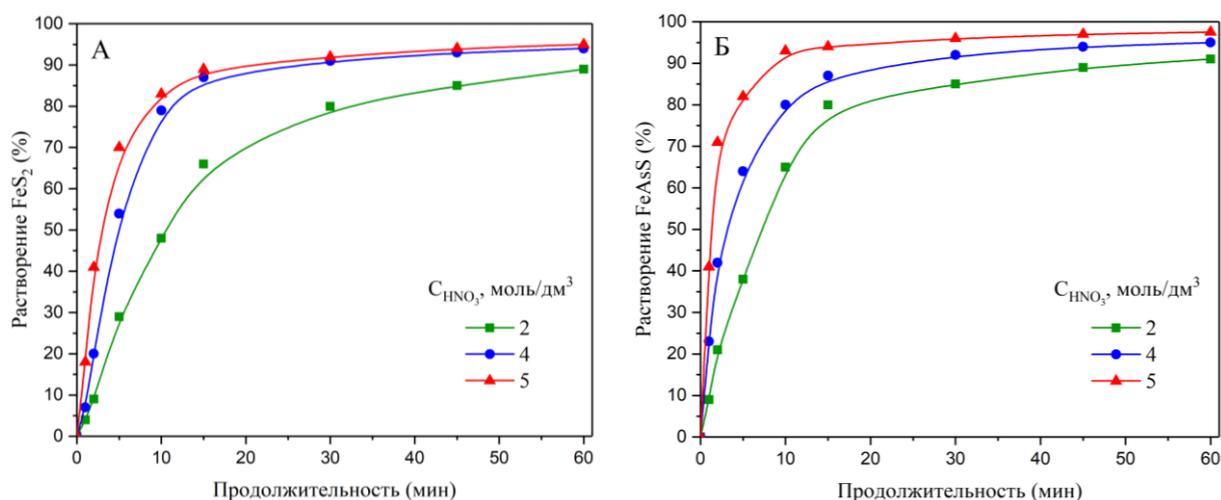


Рисунок 2.12 – Влияние концентрации азотной кислоты на степень растворения FeS<sub>2</sub> (а), FeAsS (б)

Из графиков, представленных на рисунке 2.12, следует, что с увеличением концентрации азотной кислоты с 2 до 5 моль/дм<sup>3</sup> степень растворения пирита и арсенопирита заметно возрастает в первые 10–15 минут выщелачивания. Однако по завершению процесса степень растворения пирита увеличивается с 88 % до 95 %, арсенопирита – с 91 % до 97 %.

### 2.5.1 Расчёт кинетических характеристик процесса

Для определения режима реакций и расчёта кинетических характеристик использовали модель сжимающегося ядра (МСЯ). МСЯ предполагает, что скорость процесса контролируется либо диффузией реагента к поверхности через диффузионный слой (жидкую пленку), либо диффузией через слой продукта, либо поверхностной химической реакцией. При этом в ходе выщелачивания твердое вещество сжимается к центру, вокруг ядра образуется инертная проницаемая пленка продукта реакции.

В таблице 2.11 приведены основные уравнения, описывающие стадии МСЯ. Исходя из результатов, представленных на рисунках 2.11–2.12, кинетические расчёты для пирита проводили в период времени 0–30 минут, арсенопирита - 0–15 минут.

Таблица 2.11 – Уравнения МСЯ

№ п/п	Лимитирующая стадия	Уравнение $kt = a$ , где $a$ :
1	Диффузия через слой продукта (сф)	$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$
2	Диффузия через слой продукта (пр)	$X^2$
3	Диффузия через слой продукта (кон)	$X + (1-X)\ln(1-X)$
4	Диффузия через жидкую пленку (сф)	$X$
5	Поверхностная химическая реакция (кон)	$1-(1-X)^{1/2}$
6	Поверхностная химическая реакция (сф)	$1-(1-X)^{1/3}$

Форма частиц: сф – сферические, пр – призматические, кон – конусные

Новый вариант МСЯ, предложенный Dickinson и Neal [129], может быть предпочтительней для описания кинетики реакций выщелачивания, регулируемых поверхностным переносом и диффузией через слой продукта (уравнение 2.10):

$$1/3\ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = kt, \quad (2.10)$$

где: X – степень извлечения компонента в раствор,

k – химическая константа,

t – продолжительность выщелачивания.

Согласно уравнению 2.10, если лимитирующей стадией является межфазный перенос и диффузия через слой продукта, то зависимость  $1/3\ln(1-X) + [(1-X)^{-1/3} - 1]$  от времени t – прямая с углом наклона k. Для анализа кинетики с использованием МСЯ были рассчитаны уравнения, представленные в таблице 2.11, а также уравнение 2.10 для выщелачивания пирита и арсенопирита при концентрации азотной кислоты 5 моль/дм<sup>3</sup>. По полученным данным был определен коэффициент корреляции ( $R^2$ ), показывающий среднее квадратичное отклонение экспериментальных данных от прямой линии. Результаты расчетов представлены в таблицах 2.12, 2.13.

Таблица 2.12 – Результаты  $R^2$  по уравнениям МСЯ для пирита

№ п/п	Уравнение $kt = a$ , где a:	$R^2$		
		55 °C	70 °C	85 °C
1	$1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$	0,927	0,903	0,821
2	$X^2$	0,903	0,844	0,739
3	$X + (1-X)\ln(1-X)$	0,921	0,884	0,792
4	$X$	0,846	0,761	0,665
5	$1 - (1-X)^{1/2}$	0,882	0,819	0,734
6	$1 - (1-X)^{1/3}$	0,894	0,842	0,764
7	$1/3\ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1]$	0,952	0,982	0,965

Таблица 2.13 – Результаты  $R^2$  по уравнениям МСЯ для арсенопирита

№ п/п	Уравнение $kt = a$ , где $a$ :	$R^2$		
		55 °С	70 °С	85 °С
1	$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$	0,968	0,931	0,914
2	$X^2$	0,954	0,900	0,875
3	$X + (1-X)\ln(1-X)$	0,965	0,922	0,901
4	$X$	0,919	0,842	0,817
5	$1-(1-X)^{1/2}$	0,945	0,883	0,869
6	$1-(1-X)^{1/3}$	0,953	0,896	0,887
7	$1/3\ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1]$	0,969	0,974	0,974

Исходя из результатов расчетов коэффициентов корреляции, представленных в таблицах 2.12, 2.13, уравнение (7) имеет наибольшее значение коэффициентов корреляции для исследуемых минералов во всем рассматриваемом температурном диапазоне (больше 0,95). Также очевидно, что кинетические данные лучше всего соответствуют новой модели сжимающегося ядра при всех температурах, что может указывать на диффузионные ограничения при протекании реакций выщелачивания.

Значения кажущейся энергии активации для сульфидных минералов были рассчитаны с помощью графиков зависимости  $\ln k_c$  от обратной температуры ( $1/T$ ), где  $k_c$  – угловой коэффициент (рисунок 2.14). Коэффициент «а», рассчитанный при построении в данных координатах прямой  $y = ax + b$ , определяет угол наклона кривой. Согласно уравнению 2.11, выведенному из закона Аррениуса, по углу наклона прямой определена кажущаяся энергия активации: для пирита – 38,1 кДж/моль, арсенопирита – 38,7 кДж/моль.

$$\ln k_c = \ln A - E_a/RT \quad (2.11)$$

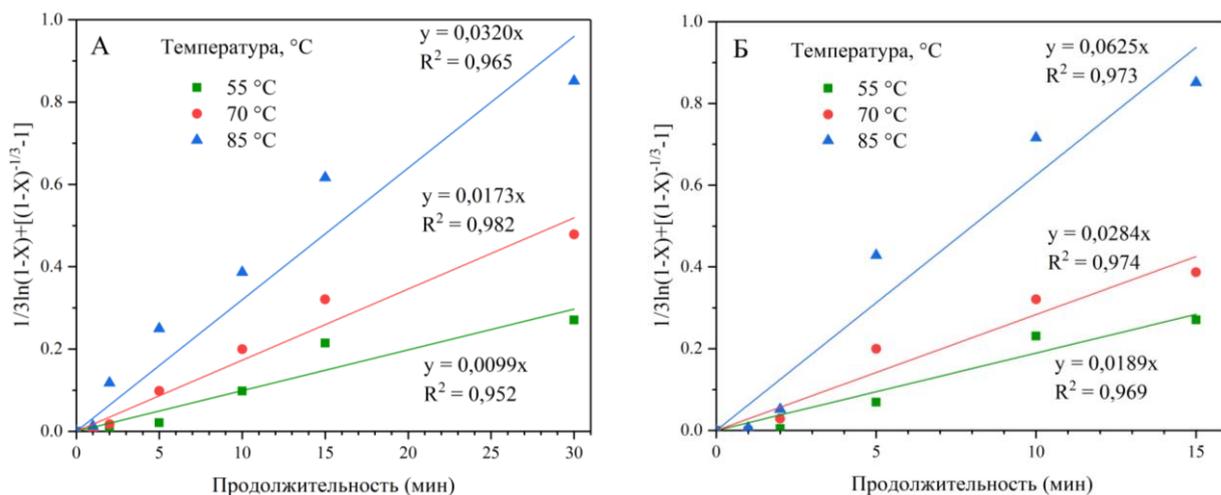


Рисунок 2.13 – Расчёт углового коэффициента  $k_c$  при различных температурах для FeS<sub>2</sub> (а), FeAsS (б)

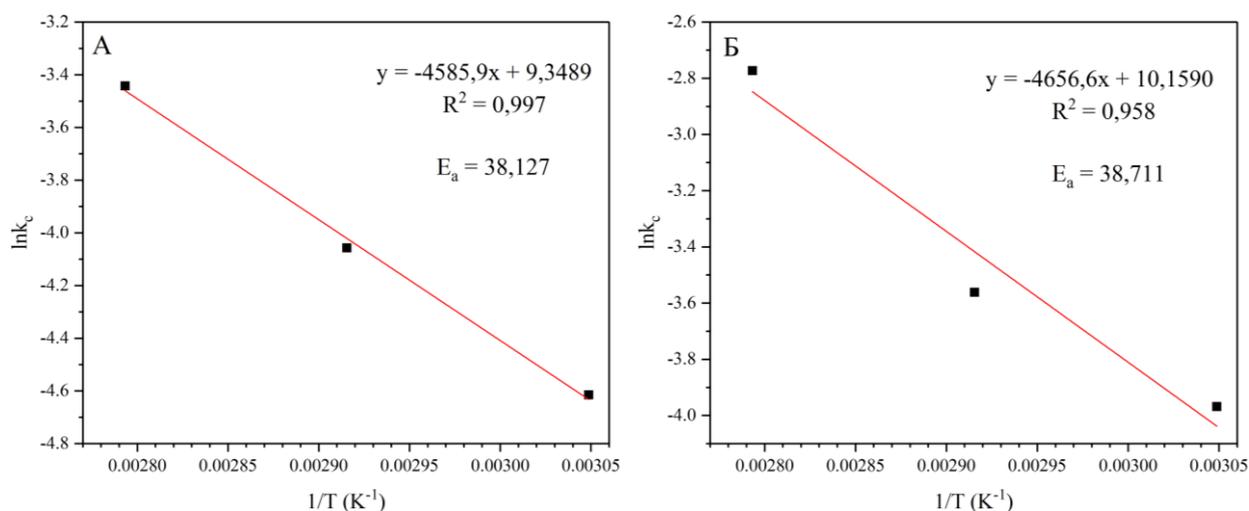


Рисунок 2.14 – Зависимость  $\ln k_c$  от обратной температуры для FeS<sub>2</sub> (а), FeAsS (б)

По углу наклона прямых, полученных при введении в уравнение новой модели сжимающегося ядра результатов выщелачивания пирита и арсенопирита при 70 °C и различных концентрациях азотной кислоты, был построен график зависимости  $\ln k_c$  от  $\ln \text{HNO}_3$  для определения порядка по азотной кислоте (рисунок 2.16).

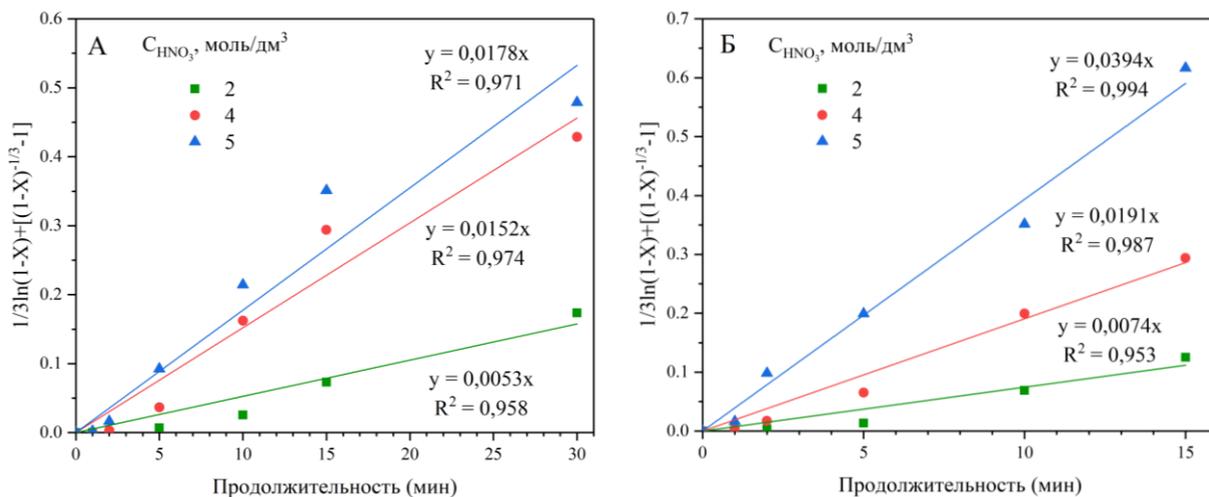


Рисунок 2.15 – Расчёт углового коэффициента  $k_c$  при различных концентрациях азотной кислоты для  $\text{FeS}_2$  (а),  $\text{FeAsS}$  (б)

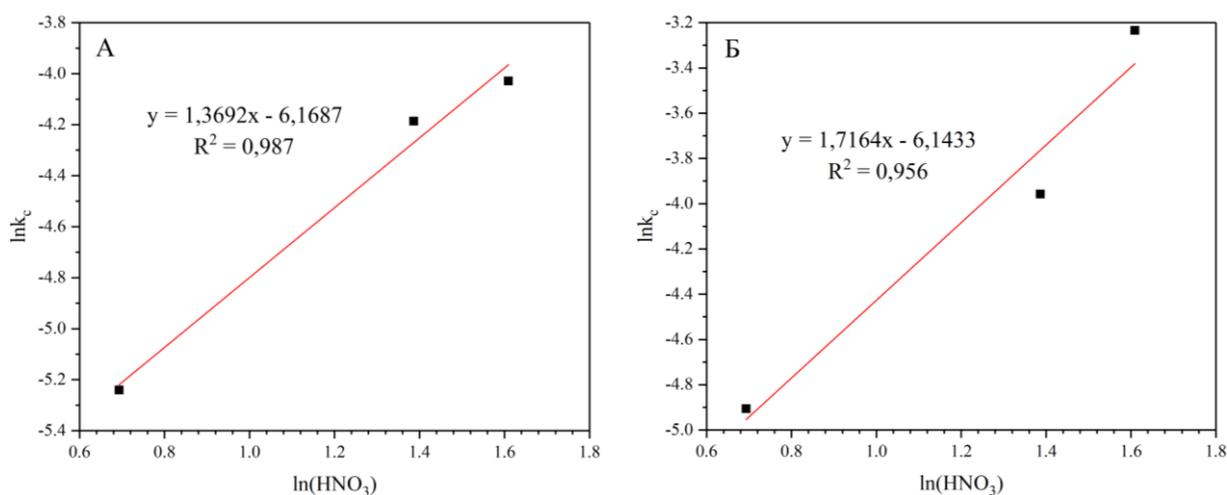


Рисунок 2.16 – Расчёт эмпирических порядков по концентрации азотной кислоты для  $\text{FeS}_2$  (а),  $\text{FeAsS}$  (б)

В результате получены эмпирические порядки для выщелачивания пирита и арсенопирита по концентрации азотной кислоты – 1,37 и 1,72, соответственно.

На основании полученных результатов расчёта энергии активации по МСЯ и эмпирических порядков по азотной кислоте можно сделать вывод о том, что растворение пирита и арсенопирита протекает в диффузионной области. Построены графики для всех температур и концентраций азотной

кислоты для вывода общих кинетических уравнений растворения пирита и арсенопирита (рисунок 2.17). Построенные графики позволили определить угол наклона  $\alpha$ , который соответствует  $k_0$ .

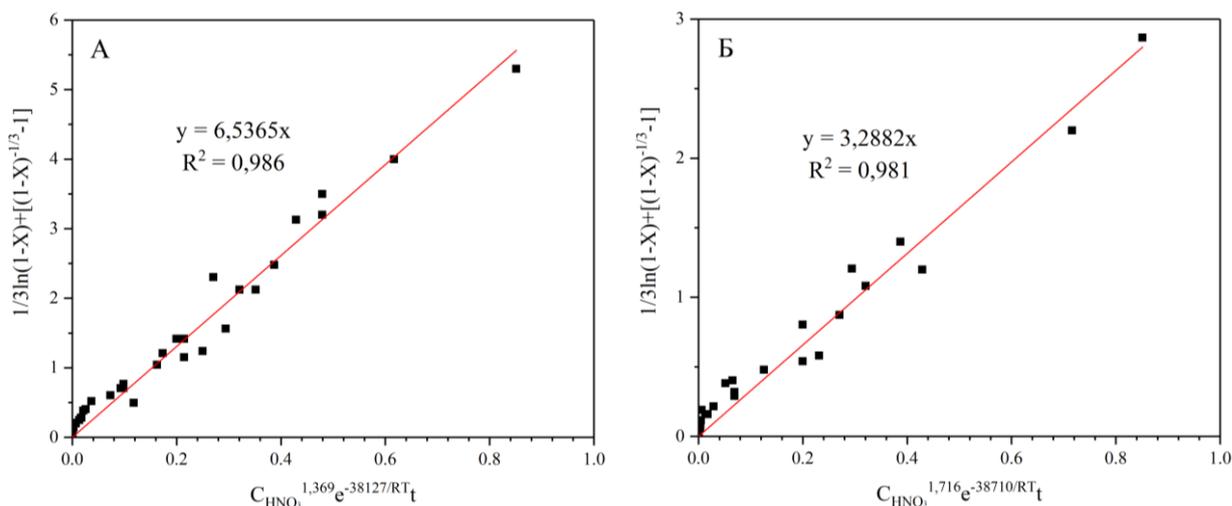


Рисунок 2.17 – Графическое определение коэффициента  $k_0$  для  $\text{FeS}_2$  (а),  $\text{FeAsS}$  (б)

Согласно полученным результатам, выведены обобщенные кинетические уравнения для азотнокислотного растворения пирита и арсенопирита в исследуемых условиях:

Для  $\text{FeS}_2$ :

$$1/3 \ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = 6,5365 C_{\text{HNO}_3}^{1,369} e^{-38127/RT} t \quad (2.12)$$

Для  $\text{FeAsS}$ :

$$1/3 \ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = 3,2882 C_{\text{HNO}_3}^{1,716} e^{-38710/RT} t \quad (2.13)$$

*Расчет  $E_a$  методом кинетической функции*

Для определения вероятности смены режима исследуемого процесса был использован метод кинетической функции, который позволяет рассчитать кажущуюся энергию активации в разные моменты протекания процесса.

Время, необходимое для достижения определенной степени выщелачивания и значение кажущейся энергии активации  $E_a$ , связаны согласно уравнению 2.14.

$$\ln t_x = \text{const} - \ln A + E_a/RT \quad (2.14)$$

На рисунке 2.18 приведены расчеты кажущейся энергии активации графическим методом при разных степенях окисления пирита и арсенопирита.

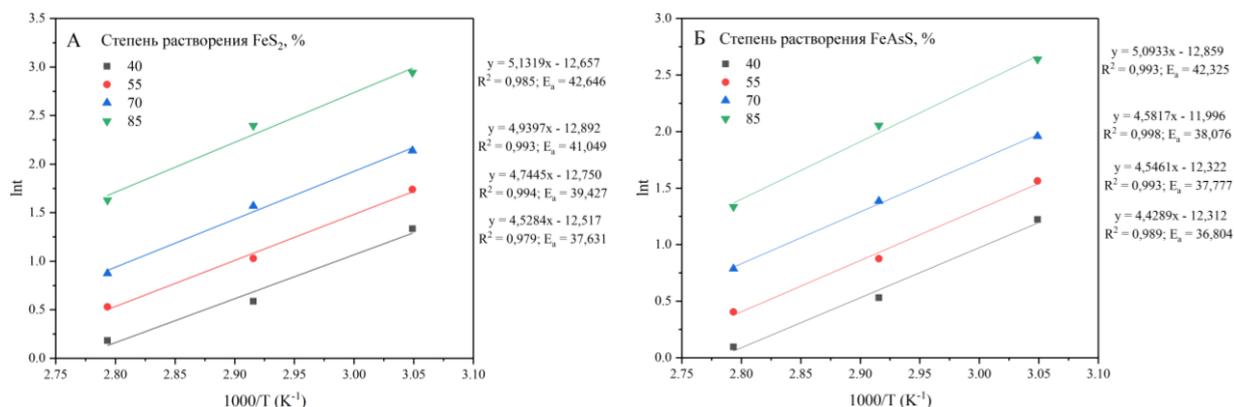


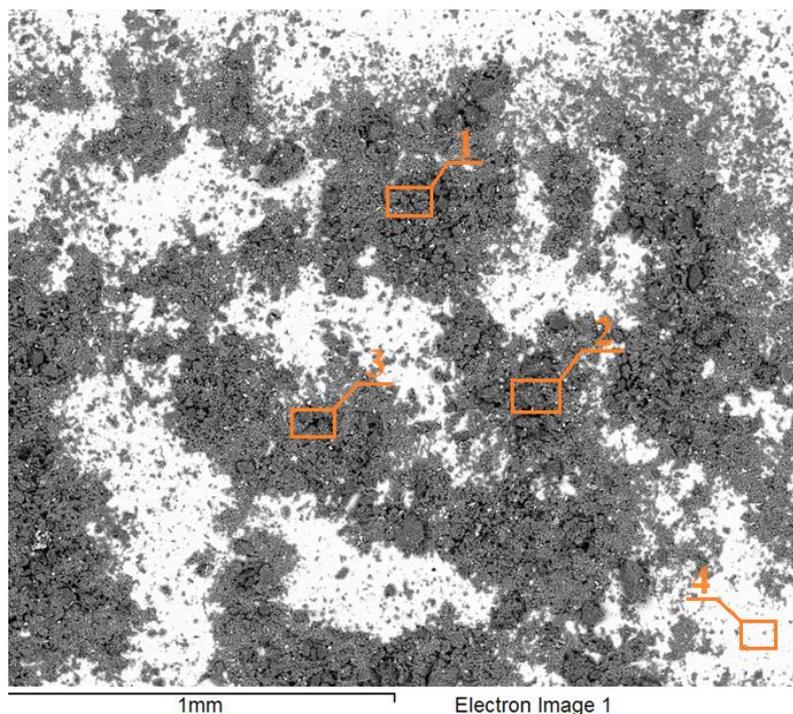
Рисунок 2.18 – Графики зависимости  $\ln t$  от  $1000/T$  для разных степеней растворения FeS<sub>2</sub> (а), FeAsS (б)

Согласно рисунку 2.18, рассчитаны значения кажущейся энергии активации: для пирита – с 37,63 до 42,65 кДж/моль и для арсенопирита – с 36,80 до 42,33 кДж/моль при увеличении степени растворения с 40 до 85 %. Для исследуемых минералов полученные значения близки со значениями кажущейся энергии активации, полученными по МСЯ, что подтверждает отсутствие смены механизма реакции в процессе выщелачивания.

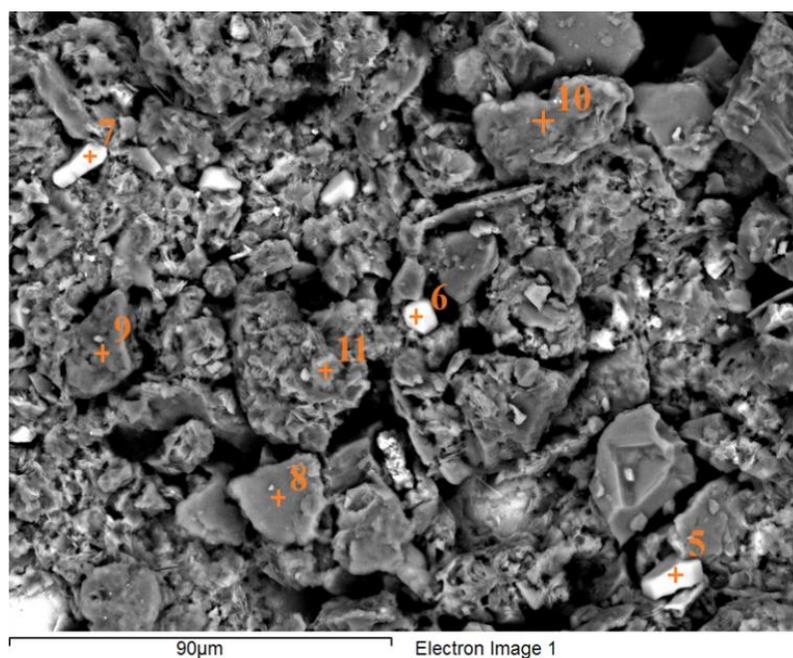
### 2.5.2 Характеристика твердых остатков выщелачивания

Нерастворенные остатки (кеки), полученные в результате кинетических исследований азотнокислотного выщелачивания флотоконцентрата месторождения Маломыр, были подвергнуты сканирующей электронной микроскопии (SEM-EDS) на двухлучевом электронно-ионном растровом

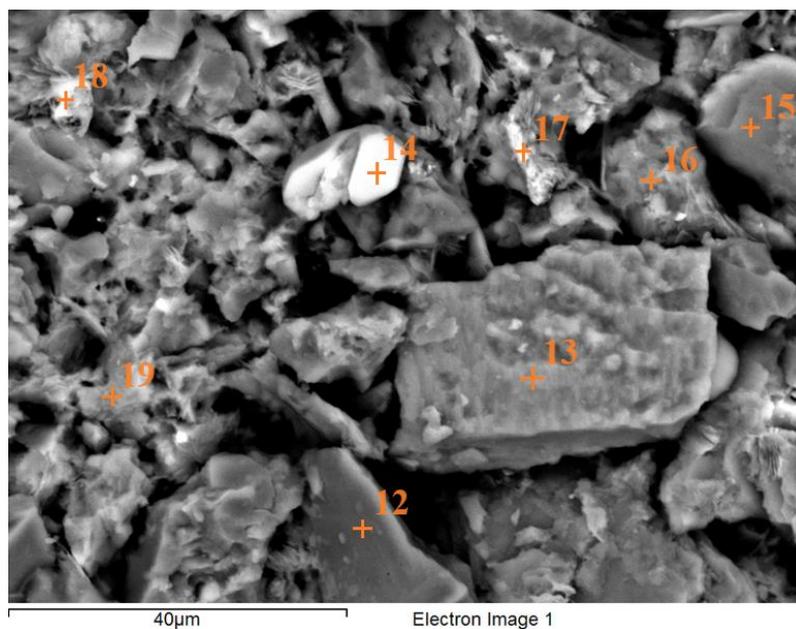
микроскопе Zeiss Auriga CrossBeam с аппаратно-программным комплексом для энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа Oxford Inca 350 с детектором Oxford X-Max 80. Результаты анализов кеков, полученных при концентрации  $\text{HNO}_3 = 5$  моль/дм<sup>3</sup>, температуре 85 °С, продолжительности 15 минут, представлены на рисунке 2.19 и в таблице 2.14.



а



б



В

Рисунок 2.19 – Микрофотографии (а – 1 мм; б – 90 мкм; в – 40 мкм) кеков азотнокислотного выщелачивания флотоконцентрата месторождения Маломыр

Таблица 2.14 – Результаты исследований спектров 1–19 на микрофотографии а, б, в (рисунок 2.19) кеков азотнокислотного выщелачивания

Элемент, масс. %	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	As	Pt	Cr	Mo	In	Cs	La	
Спектры, № п/п																		Всего
1	57,03	0,88		6,18	20,00	5,54	3,67		0,84	4,76	1,12							100,00
2	56,68	0,60	0,26	6,00	17,98	7,85	3,61		0,73	5,31	0,99							100,00
3	57,28	0,77		6,02	17,44	7,25	3,89		0,83	5,36	1,17							100,00
4	39,92	6,00	1,81	0,84	28,01	1,95	0,42	4,94		1,53		14,57						100,00
5	18,46			0,83	2,27	74,50	0,74			0,50						0,85	1,85	100,00
6	29,32			1,03	2,89	63,66	0,52			0,71						0,57	1,31	100,00
7	19,96			1,01	2,41	72,38	0,51			1,29						0,66	1,78	100,00
8	57,68	0,48	1,23	11,69	20,46		5,54			1,91				1,01				100,00
9	58,84			0,80	37,46	1,02				0,99	0,40				0,48			100,00
10	55,58		0,73	14,09	19,90	1,56	6,22			1,74			0,17					100,00
11	50,28		0,58	14,28	21,25	2,61	7,36			2,98	0,66							100,00
12	63,54	0,21			36,11					0,13								100,00
13	55,95			8,27	25,94		9,83											100,00
14	6,37			0,33	1,44	88,27				0,29						1,04	2,26	100,00
15	50,32		1,46	11,70	21,14	0,71	9,33		0,26	5,07								100,00
16	56,05		1,07	11,65	18,38	2,56	5,98		0,15	3,37	0,79							100,00
17	53,15			0,70	2,33	1,69	0,25		39,66	1,69	0,53							100,00
18	45,92	0,24		1,83	3,38	42,65	1,03			3,26	0,80					0,31	0,58	100,00
19	62,51	0,35		5,45	9,44	9,05	2,53		1,95	7,33	1,40							100,00

Согласно данным SEM-EDS, кек азотнокислотного выщелачивания имеет неоднородную шероховатую структуру с большим количеством каверн и углублений. Видны характерные чешуйчатые частицы, в состав которых входят непрореагировавшие в полной мере пирит и арсенопирит (спектры 16–19), поверхность которых покрыта слоем образуемой элементной серой. Также можно наблюдать локальное распределение элементной серы гексагональной формы (спектры 5–7), что подтверждает ее образование при окислении сульфидных минералов. Практически гладкую поверхность имеют частицы, относящиеся к алюмосиликатам и/или пустой породе, что соответствует спектрам 12, 13. Следовательно, нерастворенный остаток, в основном, состоит из пустой породы и элементной серы, что также подтверждается результатами химического и рентгенофазового анализов.

Химический анализ, представленный в таблице 2.15, проводили методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на приборе ARL Advant’X 4200. Идентификацию минеральных фаз проводили с помощью дифрактометра D8 Advance Bruker (рисунок 2.20).

Таблица 2.15 - Химический состав нерастворенного остатка

Элемент	S	Fe	As	Si	Al	K	Ca	Mg	C <sub>орг</sub>	Au, г/т	Прочие
Масс. %	6,8	0,82	0,20	26,6	8,9	5,6	0,01	0,4	1,32	68,5	49,3

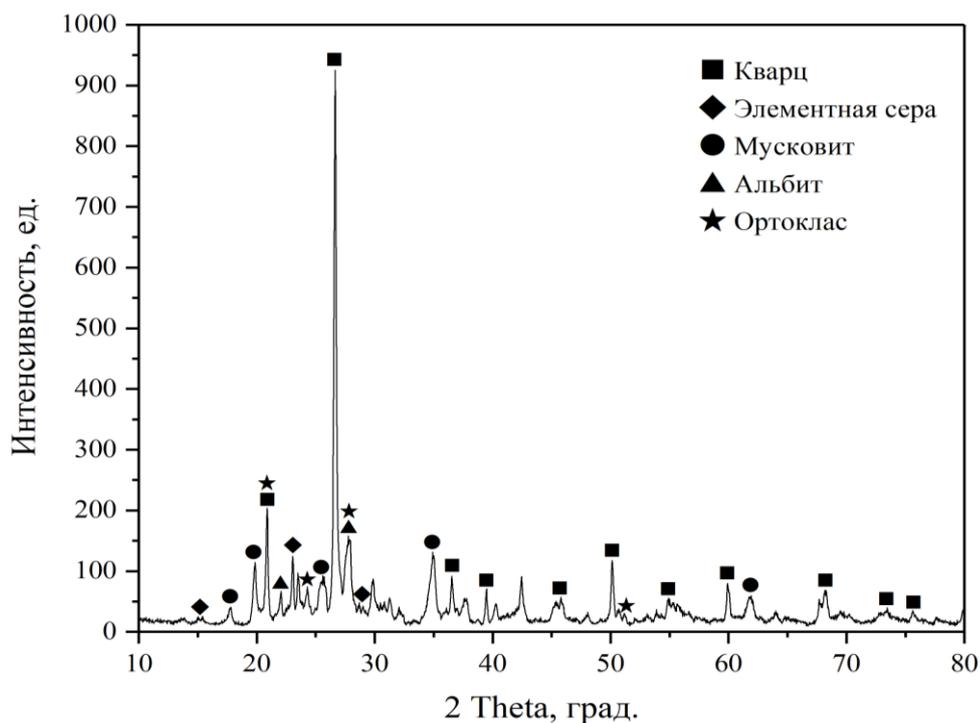


Рисунок 2.20 – Рентгенограмма фазового состава нерастворенного остатка

Дополнительно определяли гранулометрический состав нерастворенного остатка на лазерном анализаторе Bettersizer ST. Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по крупности показаны на рисунке 2.21.

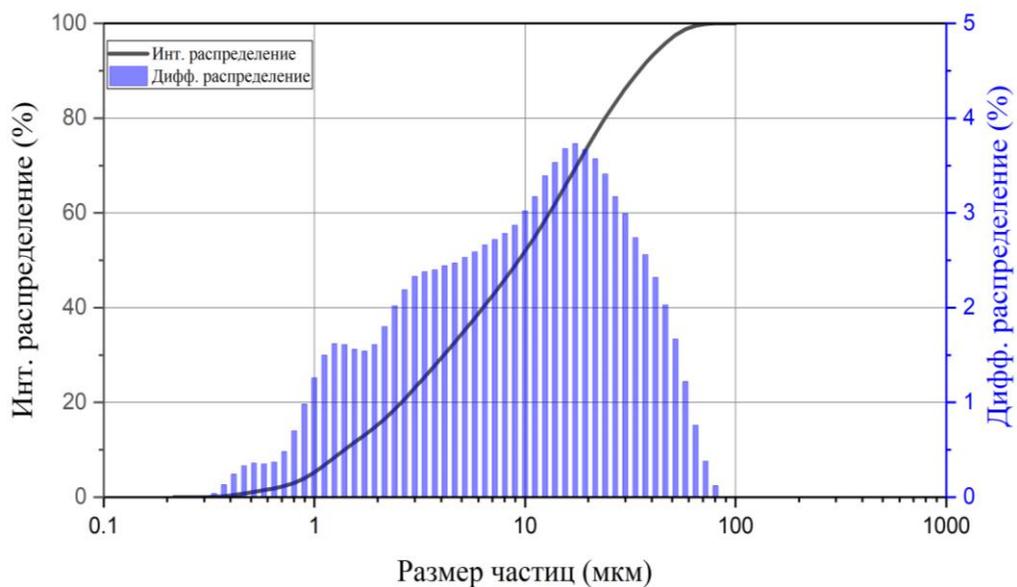


Рисунок 2.21 – Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по крупности нерастворенного остатка

В пробе преобладает мелкая фракция 0–20 мкм (75 %), остальные фракции распределены между 20–45 мкм (20 %) и 45–70 мкм (5 %), что характерно для материала, подвергнутого выщелачиванию.

## 2.6 Выводы по главе 2

1. Исследуемый флотационный концентрат месторождения Маломыр относится к прожилково-вкрапленному типу золотосульфидной формации. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что основными минералами в изучаемом сырье являются: пирит – 33,2 %, арсенопирит – 10 %, кварц – 12,9 %, мусковит – 38,7 %, доломит – 4,5 %. Наиболее ценным компонентом является золото при содержании 26,9 г/т.

2. Установлено, что ИК-спектры образцов концентрата представлены соединениями гидроксильных групп (гуминовые кислоты) и элементарным углеродом, что характеризует их сходство с промышленными активированными углями растительного происхождения, следовательно предопределяет их повышенную сорбционную активность по отношению к растворенному золоту.

3. По результатам SEM-EDS установлено наличие тонко вкрапленного субмикронного золота, ассоциированного в минералах-носителях, что подтверждает первый критерий упорности исследуемого концентрата. Для подтверждения второго критерия (прег-роббинга) проведены параллельные тесты с исходным концентратом в режимах СП и цианирования без сорбента. Извлечение золота при сорбционном цианировании составило 22,8 %, без сорбента – 19,6 %. Следовательно, проведенные аналитические и экспериментальные исследования концентрата месторождения Маломыр позволяют отнести сырьё к категории двойной упорности.

4. Вследствие содержания в исходном концентрате хлоридов, предложена предварительная стадия кислотной обработки (отмывки), позволяющая не допустить потерь золота на стадии азотнокислотного

выщелачивания. Экспериментально доказано, что золото при азотнокислотном выщелачивании в полной мере концентрируется в нерастворенном остатке при проведении кислотной отмывки, в отличие от выщелачивания исходного концентрата (потери золота составляют 19,6 %).

5. При проведении лабораторных экспериментов по азотнокислотному выщелачиванию исследуемого концентрата с использованием методов математического планирования установлены основные параметры процесса: концентрация азотной кислоты 5 моль/дм<sup>3</sup>, соотношение Ж:Т = 6:1, продолжительность 60 мин, температура 85 °С. При этом наблюдается практически полное растворение пирита (95,4 %) и арсенопирита (96,2 %), степень извлечения золота в раствор при цианировании в режиме СІІ составила 74,0 %, без сорбента – 67,5 %. Однако, по мере уменьшения растворения сульфидных минералов, уменьшается степень извлечения золота, следовательно, требуется максимальное вскрытие сульфидной матрицы с целью высвобождения золота.

6. В ходе проведения укрупненных лабораторных экспериментов удалось подтвердить ранее полученные результаты растворения пирита (96,5 %) и арсенопирита (97,1 %). Это позволяет утверждать об эффективности применения процесса азотнокислотного вскрытия исследуемого сырья с целью высвобождения золота. Степень извлечения золота в раствор при цианировании в режиме СІІ составила 74,2 %, без сорбента – 68,0 %, что является недостаточным. Вероятной причиной такого извлечения золота является присутствие в материале сорбционно-активной углистой составляющей, а также образующаяся элементная сера, вызывающая диффузионные затруднения.

7. Проведены кинетические исследования азотнокислотного выщелачивания золотосульфидного концентрата месторождения Маломыр. Рассчитаны значения кажущейся энергии активации по МСЯ: для арсенопирита 38,7 кДж/моль, пирита 38,1 кДж/моль; эмпирические порядки

по концентрации азотной кислоты для пирита и арсенопирита составили 1,37 и 1,72 соответственно.

8. Для описания кинетики растворения пирита и арсенопирита в исследуемых условиях выведены полуэмпирические уравнения, отражающие влияние изменяемых параметров (концентрация азотной кислоты и температура) на лимитирующую стадию процесса выщелачивания:

$$\text{Для FeS}_2: 1/3\ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = 6,5365C_{\text{HNO}_3}^{1,369}e^{-38127/RT}t$$

$$\text{Для FeAsS: } 1/3\ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = 3,2882C_{\text{HNO}_3}^{1,716}e^{-38710/RT}t$$

9. С использованием метода кинетической функции показано, что в ходе азотнокислотного растворения сульфидных минералов режим процесса остаётся неизменным.

10. Выполненными расчетами кинетики процесса, а также методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа установлено, что лимитирующей стадией процесса азотнокислотного растворения пирита и арсенопирита является диффузия реагентов через слой образуемых твердых продуктов реакций, преимущественно элементной серы.

### **3 ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УПОРНОГО КОНЦЕНТРАТА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Для интенсификации разрабатываемых процессов переработки упорного золотосодержащего сырья возможно применение ПАВ как непосредственно в процессе атмосферного азотнокислотного выщелачивания, так и на других стадиях переработки. Несмотря на то, что в настоящее время сведения о применении поверхностно-активных веществ в указанных процессах весьма ограничены (в отечественной литературе и вовсе отсутствуют), правильно подобранные ПАВ могут вызывать целый ряд поверхностных эффектов, способствующих повышению извлечения ценных компонентов из упорных руд, включая золото, а именно:

- улучшать смачивание рудных концентратов выщелачивающими растворами;
- диспергировать частицы рудного концентрата и, как следствие, увеличивать эффективную площадь поверхности частиц руд/концентратов;
- устранять диффузионные затруднения, препятствующие выщелачиванию концентрата, вызванные образованием элементарной серы или других нерастворимых продуктов по ходу процесса;
- образовывать адсорбционный слой на частицах углистого вещества, пассивирующий его поверхность и препятствующий адсорбции золотоцианистого комплекса;
- снижать расход растворителей на выщелачивание; в ряде случаев блокировать конденсацию и гидролиз ортокремниевой кислоты  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , образуемой в процессе растворения пустой породы и препятствующей последующей фильтрации пульпы выщелачивания.

По предварительным оценкам мировое производство ПАВ составляет 10 млн тонн в год [105]. Однако использование классических ПАВ в гидрометаллургической практике будет осложняться высокой окислительной

способностью среды ( $\text{HNO}_3$ ), многоионностью пульпы ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ), экзотермичностью реакций и гетерогенностью процессов. Кроме этого, поведение ПАВ в столь жестких условиях практически не освещено в научной литературе.

Учитывая вышеперечисленные условия, можно предположить, что в данном случае перспективными могут быть ПАВ полимерной природы, продукты деструкции которых частично сохраняют поверхностную активность.

Что касается ПАВ, используемых в металлургической практике, то самым востребованным, в частности в процессах автоклавной переработки руд и концентратов, являются технические лигносульфонаты [106, 107]. Природное происхождение (отсутствие токсичности), устойчивость к окислению, относительная дешевизна и некоторая изученность предопределили выбор этого ПАВ для дальнейших исследований и использования в процессах атмосферного азотнокислотного выщелачивания.

### **3.1 Характеристика лигносульфоната натрия. Исследования поведения лигносульфоната в средах, моделирующих процессы азотнокислотного выщелачивания**

Кратко остановимся на характеристике технических лигносульфонатов. Лигносульфонат натрия (ЛС) – крупнотоннажный побочный продукт, полученный в результате сульфитной делигнификации древесины. С химической точки зрения ЛС – это разветвленный ароматический биополимер, характеризующийся широким молекулярно-массовым распределением ( $M_w = 5000 - 80000$  Да), полифункциональностью (гидроксильные, метоксильные, карбоксильные, карбонильные, сульфоновые группы) и полидисперсностью (индекс полидисперсности PDI варьируется от 3 до 83) [108, 109]. Поверхностная активность ЛС обусловлена дифильным

строением макромолекул, которые наряду с ионогенными функциональными группами содержат поперечно-сшитые алифатические и ароматические углеродные цепи.

Известно, что ЛС способен адсорбироваться на поверхности твердых частиц [110-112]. Например, на поверхности сульфидных минералов ЛС адсорбируется в виде многослойного покрытия [113, 114]. Вероятно, аналогичным образом, ЛС образует пленку и на углероде. При этом, попадая в микропоры частицы, ЛС способен разрушить её. Предположительный процесс деструкции углистого вещества схематически представлен на рисунке 3.1.

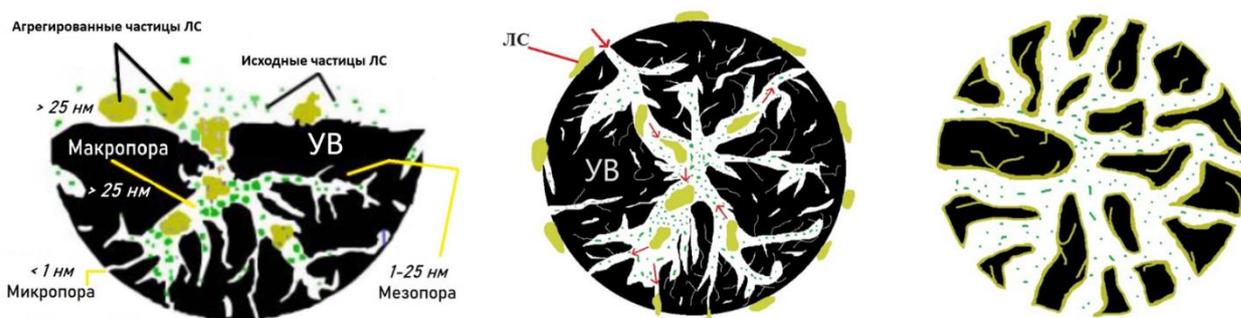


Рисунок 3.1 – Схема процесса деструкции углистого вещества

Дополнительное измельчение сульфидов и углистых веществ способствует извлечению инкапсулированного золота, а образующаяся пленка ЛС на поверхностях частиц препятствует покрытию элементной серой. Вероятно, в случае с углистым веществом, плотный слой ЛС позволяет снизить его адсорбционную активность.

Катионы переходных металлов, реагируя с ЛС, образуют комплексы, что приводит к изменению их конформации и функционального состава [115, 116]. В составе комплекса конформация макромолекул из гибкой структуры изменяется на жесткую, сетчатую.

При взаимодействии с азотной кислотой ЛС образует следующие соединения (рисунок 3.2) [117]:

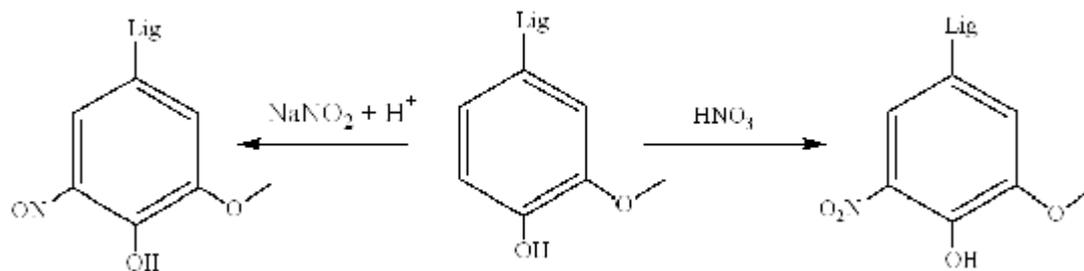


Рисунок 3.2 – Схема взаимодействия азотной кислоты с ЛС

Поверхностная активность лигносульфонатов согласуется с особенностями их молекулярно-массового, функционального, катионного составов и зависит от степени развития кислотнo-основных, ассоциативно-диссоциативных окислительно-восстановительных превращений.

Наибольшей поверхностной активностью в ряду низкомолекулярных лигносульфонатов характеризуются образцы с однозарядными катионами ( $H^+$ ,  $NH_4^+$ ), а из высокомолекулярных - сульфонаты железа, цинка и кальция. Вклад катионов  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в усиление поверхностной активности связан с локализацией функциональных групп лигносульфонатов в хелатных комплексах [118].

Далее будут приведены исследования поведения ЛС в гомогенных и гетерогенных средах, моделирующих процессы атмосферного азотнокислого выщелачивания.

В работе использовали ПАВ – лигносульфонат промышленного сульфитного щелока Соликамского целлюлозно-бумажного предприятия (ТУ 2455-028-00279580-2014), азотную кислоту  $HNO_3$  и гидроксид натрия  $NaOH$  квалификации “х.ч.”. Элементный анализ ЛС осуществляли на анализаторе Vario MICRO cube («Elementar», Германия). Погрешность определения составила  $\pm 0,5$  % масс. Определение содержания серы и метоксильных групп в ЛС проводили по стандартным методикам согласно [119]. Элементный, функциональный составы и среднемассовая молекулярная

масса ( $M_w$ ) ЛС представлены в таблице 3.1, структурная формула представлена на рисунке 3.4.

Таблица 3.1 - Элементный, функциональный составы и среднemasовая молекулярная масса лигносульфоната натрия

Образец	Элементный и функциональный состав, %								$M_w$
	C	H	O	S	Na	SO <sub>3</sub> H	OCH <sub>3</sub>	OH <sub>p</sub>	
ЛСNa	40,82	4,36	42,35	5,5	6,6	12,68	10,6	2,32	9250

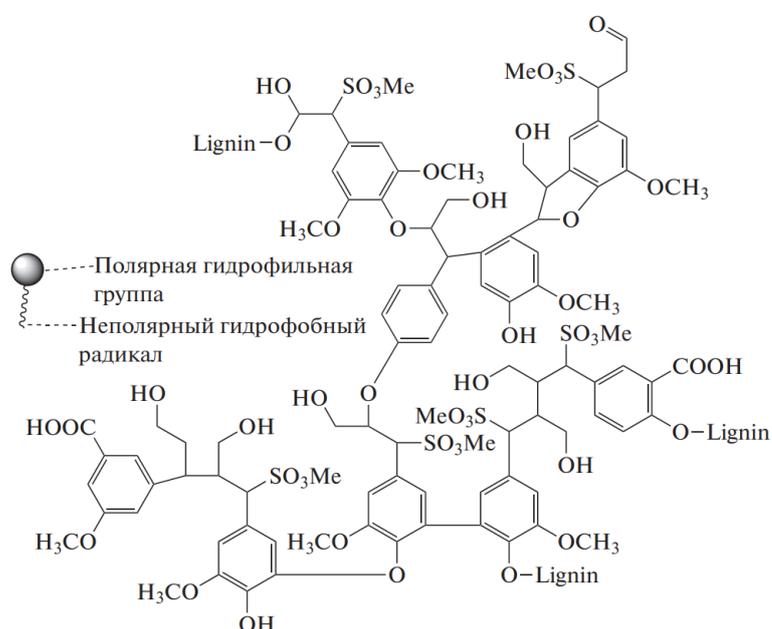


Рисунок 3.3 – Схематическое изображение строения лигносульфоната натрия

### *Приготовление растворов и суспензий*

Водные растворы ЛС с концентрацией  $C_{ЛС} = 0,02-1,28$  г/дм<sup>3</sup> готовили растворением навески полимера в дистиллированной воде, дополнительно очищенной на установке Smart 2 Pure. Растворы обеспыливали на фильтре Millipore с диаметром пор  $\leq 0,45$  мкм и оставляли на 24 часа до достижения адсорбционного равновесия. Растворы HNO<sub>3</sub> и NaOH (0,02–10 г/дм<sup>3</sup>) готовили по стандартным методикам. Поверхностную натяжение водных и водно-кислотных растворов ЛС определяли методом Вильгельми по стандартной методике.

Адсорбцию ЛС на поверхности концентрата исследовали из разбавленных водных растворов в зависимости от массы концентрата (0,1–4,0 г), температуры (20–80 °С), добавки азотной кислоты (рН – 1,5), продолжительности агитации суспензий (0–240 мин). Все опыты проводили в термостатируемом режиме при постоянном перемешивании и фиксированных количествах концентрата и ЛС. По завершении операций составляющие суспензии быстро разделяли центрифугированием. Остаточное содержание ЛС в растворе контролировали фотометрически на двухлучевом спектрофотометре Specord 250 (Analytik Jena, Германия) с использованием калибровочных зависимостей  $C(\text{ЛС})=f(D)$ .

Адсорбцию ( $\Gamma_{\text{уд}}$ , г/г) ЛС на поверхности концентрата определяли по формуле 3.1:

$$G_{\text{sp}} = ((C_0 - C) \cdot V) / m \quad (3.1)$$

где  $C_0$  – концентрация раствора ЛС до адсорбции, г/дм<sup>3</sup>;

$C$  – концентрация раствора ЛС после адсорбции, г/дм<sup>3</sup>;

$V$  – объем раствора, дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса адсорбента, г.

Дополнительно определяли удельную поверхность ( $S_{\text{уд}}$ , м<sup>2</sup>/г) и диаметр пор концентрата на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе поверхности и пористости TriStar 3020 («Micromeritics», США) после дегазации при 90 °С в течение 24 ч.  $S_{\text{уд}}$  определяли методом БЭТ, распределение пор по размерам – по десорбционной ветви изотермы по методу Барретта, Джоунера и Галенда (ВЖН).

Поскольку литературные данные о критической концентрации ассоциации (ККА) этого ПАВ весьма противоречивы [120-122] на первом этапе исследовали поверхностное натяжение  $\sigma_{\text{ж-г}}$  раствора ЛС в широком диапазоне концентраций ( $C_{\text{ЛС}} = 0,02\text{--}200$  г/дм<sup>3</sup>). Как видно из представленной изотермы (рисунок 3.4) с увеличением концентрации ЛСН в растворе поверхностное натяжение снижается и с некоторой концентрации выходит на

плато. ККА соответствует концентрации ЛСН  $\sim 28\text{--}30 \text{ г/дм}^3$  и согласуется с литературными данными, представленными в работе [120].

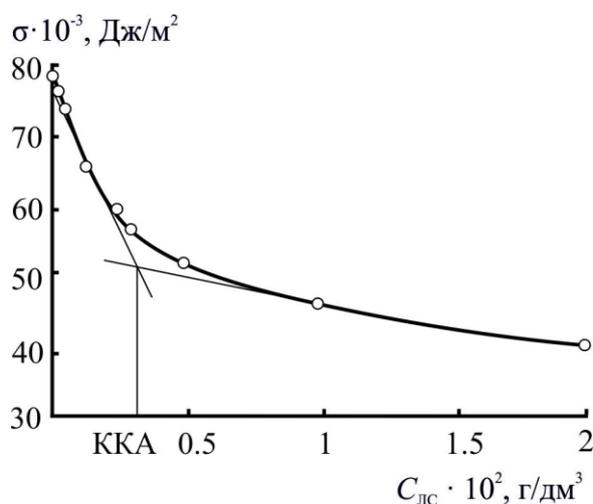


Рисунок 3.4 – Изотерма поверхностного натяжения раствора ЛС

Так как содержание органических ПАВ негативно влияют на все дальнейшие стадии переработки сырья и готовый товарный продукт, концентрация ПАВ в технологических процессах должна быть минимальной и в то же время эффективной. Поэтому далее исследовали растворы ЛС в домицеллярной концентрации (до  $1,5 \text{ г/дм}^3$ ).

Учитывая повышенные температуры азотнокислотного выщелачивания и многоионность пульпы, далее исследовали влияние температуры и концентрации азотной кислоты на изменение поверхностного натяжения раствора ЛС. С ростом температуры (рисунок 3.5 а) от  $20$  до  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  поверхностное натяжение водных растворов ЛС снижается в среднем на  $1,5 - 2 \times 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ . Такое изменение  $\sigma_{\text{ж-г}} = f(t)$  обусловлено несколькими конкурирующими процессами, одновременно влияющими на адсорбцию макромолекул ЛС.

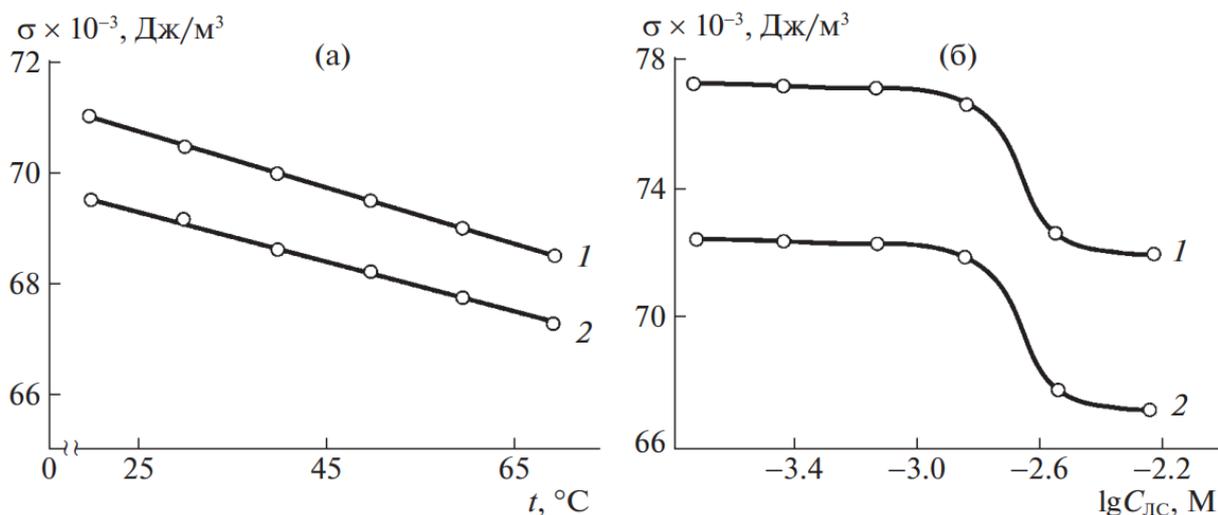


Рисунок 3.5 – Влияние температуры (а) и азотной кислоты (б) на поверхностное натяжение растворов ЛС:

$C_{\text{ЛС}}, \text{ г/дм}^3 = 0,08$  (1 а),  $0,64$  (2 а);  $C_{\text{HNO}_3}, \text{ г/дм}^3 = 0,6$  (1 б),  $5,0$  (2 б);  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$

Во-первых, с ростом температуры изменяется коэффициент диффузии макромолекул ЛС, а во-вторых, – интенсивность присущих для ЛС, как поверхностно-активного полиэлектролита, ассоциативно-диссоциативных процессов. Указанные процессы в целом способствуют компактизации (сворачиванию) макромолекулы ЛС, повышению гидрофобности и их быстрому перемещению в поверхностный слой.

Введение в водный раствор ЛС азотной кислоты также приводит к снижению  $\sigma_{\text{ж-г}}$ , причем это снижение тем интенсивнее, чем выше концентрация ЛС и добавленного электролита. Так, максимальное снижение  $\sigma_{\text{ж-г}}$  до  $67\text{--}66 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> наблюдается при  $C_{\text{ЛС}} = 0,60\text{--}0,64$  и  $C_{\text{HNO}_3} = 5,0$  г/дм<sup>3</sup> (рисунок 2 б). Более высокая адсорбционная способность макромолекулы ЛС в присутствии низкомолекулярного электролита обусловлена, как и при повышении температуры, изменением электростатических взаимодействий полианиона с противоионами вследствие возрастания ионной силы системы. По мере увеличения  $C_{\text{HNO}_3}$  гидрофобное ядро молекулы ЛС становится компактным вследствие электростатического экранирования (полной

конденсации противоионов на полианионе). Компактные частицы более гидрофобны и способны образовывать более плотный адсорбционный слой на границе жидкость-газ [123, 124].

Таким образом, поверхностная активность ЛС в гомогенной водно-кислотной среде «ЛС – вода –  $\text{HNO}_3$ » усиливается с ростом температуры и кислотности среды.

Далее исследовали процессы адсорбции ЛС в гетерогенной системе «ЛС – вода –  $\text{HNO}_3/\text{NaOH}$  – концентрат».

### *Процессы адсорбции ЛС на поверхности концентрата*

Прежде чем перейти к описанию процесса адсорбции ЛС на концентрате кратко остановимся на его поверхностных характеристиках. Гранулометрический состав концентрата (глава 2, рисунок 2.2) и, соответственно, формы дифференциальных кривых распределения частиц по размерам указывают на то, что, в пробе преобладает мелкая фракция размером 0–30 мкм (65 %), а остальные фракции (30–45, 45–70, 70–95, >95 мкм) достаточно равномерно распределены в исследуемом материале. Удельная поверхность концентрата, определенная методом БЭТ, составляет 2,29 м<sup>2</sup>/г, суммарный объем пор – 0,0045 см<sup>3</sup>/г, средний диаметр пор – 79,3 Å. Распределение пор по размерам колеблется от 50 до 400 Å.

Наличие такой неоднородной поверхности концентрата наряду с присутствием поверхностных функциональных групп (глава 2, рисунок 2.3) позволяет предположить, что ЛС, как ПАВ, будет легко проникать и адсорбироваться из жидкой фазы во внутренние полости (микротрещины, поры) частиц природного концентрата. Это приведет к возникновению положительного расклинивающего давления в направлении развития микротрещин и будет способствовать увеличению деформаций и механическому разделению агрегатов (Эффект Ребиндера) [125].

Изотерма адсорбции ЛС на поверхности порошка концентрата, представленная на рисунке 3.6 а, свидетельствует, что по мере увеличения

массы концентрата адсорбция увеличивается и достигает насыщения при массе концентрата 2–3 г на 25 мл раствора ( $\sim 80$  г/дм<sup>3</sup>). В дальнейших опытах массу адсорбента задавали постоянной на уровне 3 г (120 г/дм<sup>3</sup>).

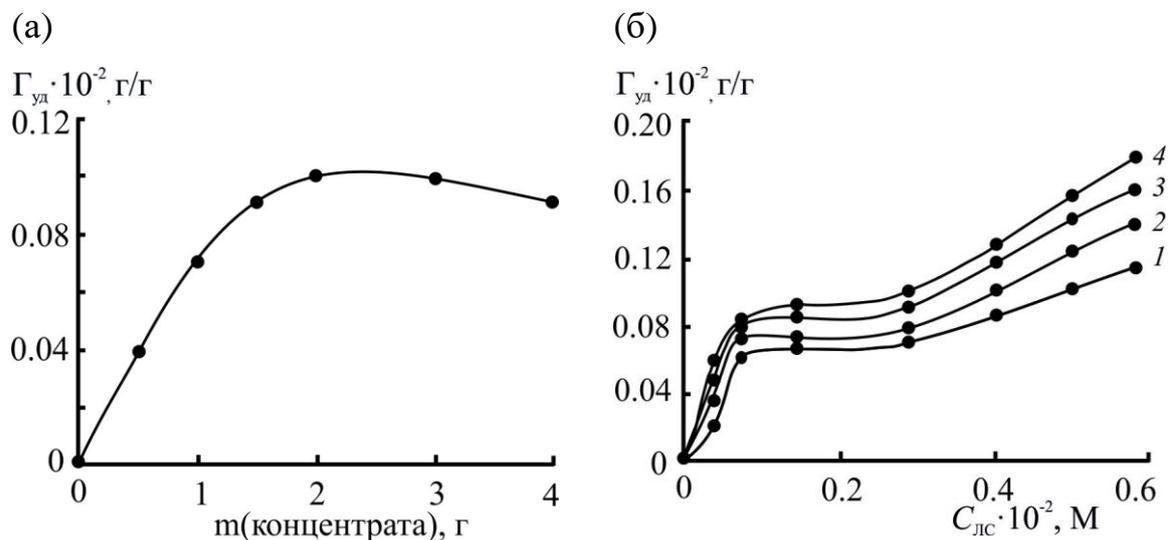


Рисунок 3.6 – Влияние массы концентрата  $m_k$  (а), концентрации ЛС и продолжительности (б) на процессы адсорбции:

(а):  $C_{ЛС} = 0,32$  г/дм<sup>3</sup>;  $\tau = 240$  мин,  $t = 25$  °С;

(б):  $t = 25$  °С;  $m_k = 3$  г (25 мл),  $\tau$ , мин: (1) 90, (2) 180, (3) 240, (4) 300

Влияние концентрации ЛС на адсорбцию представлено на рисунке 3.6 б. Как видно из представленных зависимостей  $\Gamma_{уд} = f(C_{ЛС})$  процесс адсорбции ЛС на исследуемом концентрате описывается S-образными изотермами или изотермами Ленгмюровского типа [126].

В данном случае, по нашему мнению, характер изотерм может быть обусловлен пористой структурой концентрата, которая заполняется не сразу, а поэтапно. Наличие восходящих участков с переходом на плато на изотермах адсорбции ЛС на концентрате в этом случае можно объяснить различными местами локализации молекул ЛС.

В соответствии с литературными данными [127, 128], адсорбция ПАВ на адсорбентах может происходить как в микро-, так и мезопорах материала. В

равновесных условиях при достаточно длительном контакте разбавленного раствора ПАВ с адсорбентом на первом этапе происходит преимущественное заполнение микропор адсорбента, мощное силовое поле которых, являющееся результатом наложения силовых полей противоположных стенок, «втягивает» гидрофобную часть молекул ПАВ и прочно удерживает ее в своем объеме. Гидратированная гидрофильная часть ПАВ (сульфогруппа в случае ЛС) при этом остается снаружи. На изотерме адсорбции заполнение микропористой структуры концентрата проявляется в виде плато при  $C_{ЛС} 0,07-0,30 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Мезопоры и внешняя поверхность концентрата в условиях равновесной адсорбции оказываются задействованными лишь при избыточной концентрации ПАВ в растворе уже после заполнения доступных для данного ПАВ микропор. Адсорбированные молекулы ЛС ориентированы в водную фазу полярной сульфогруппой, вследствие чего гидрофильность поверхности концентрата увеличивается, о чем и свидетельствует резкий скачок адсорбции ЛС.

В целом, не зависимо от механизма и этапов адсорбции ЛС можно заключить, что с ростом концентрации ЛС от 0,005 до 0,6 М и увеличением продолжительности процесса с 90 до 300 мин величина адсорбции возрастает. Максимальное значение адсорбции  $\Gamma_{уд} 1,8 \cdot 10^{-2}$  г/г наблюдали при продолжительности процесса 5 час и  $C_{ЛС} \sim 0,008$  моль/дм<sup>3</sup>.

Далее рассмотрим влияние температуры и рН на адсорбционные процессы. Адсорбция ЛС на концентрате при различных температурах во времени (рисунок 3.7 а, б) незначительно увеличивается и приближается к равновесному значению. Максимум адсорбции ЛС достигается за 3–5 мин продолжительности процесса (75–80 % проадсорбированных молекул). При дальнейшем увеличении продолжительности, во всем интервале исследуемых температур, значения  $\Gamma_{уд}$  незначительно увеличиваются и стабилизируются на уровне  $\approx 0,12 \cdot 10^{-2}$  г/г при  $C_{ЛС} 0,128$ ;  $0,09 \cdot 10^{-2}$  г/г –  $C_{ЛС} 0,64$ ;  $0,06 \cdot 10^{-2}$  г/г –  $C_{ЛС} 0,32$  г/дм<sup>3</sup>, соответственно.

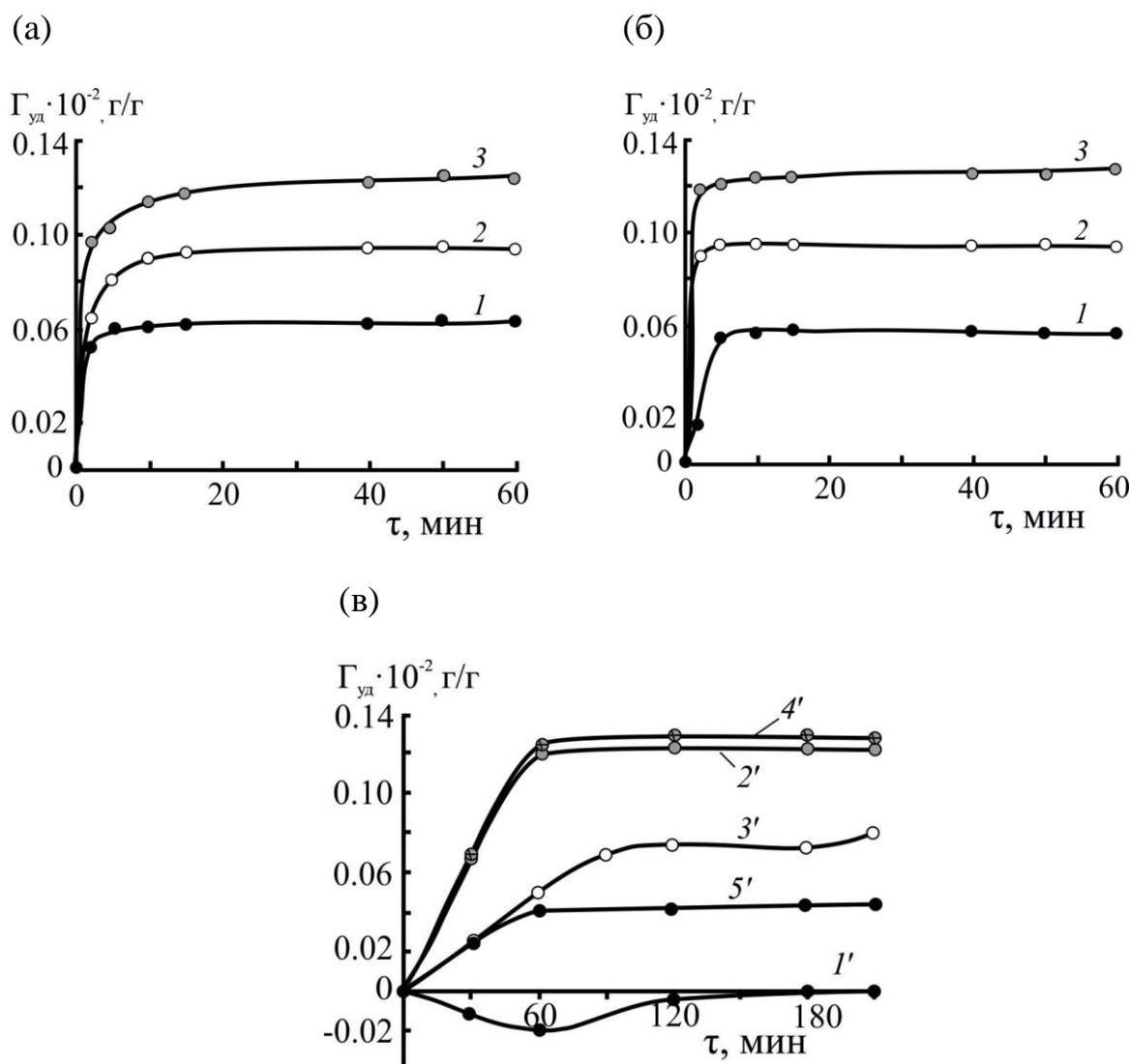


Рисунок 3.7 – Кинетические зависимости адсорбции ЛС на концентрате при различных температурах (а, б) и значениях рН – среды (в):

- а)  $m_{к-та} - 2,4 \text{ г.}, 35 \text{ }^\circ\text{C}, C_{ЛС}, \text{ г/дм}^3: 1 - 0,32; 2 - 0,64; 3 - 1,28;$   
 б)  $m_{к-та} - 2,4 \text{ г.}, 55 \text{ }^\circ\text{C}, C_{ЛС}, \text{ г/дм}^3: 1 - 0,32; 2 - 0,64; 3 - 1,28;$   
 в)  $m_{к-та} - 2.4 \text{ г.}, 25 \text{ }^\circ\text{C}, C_{ЛС}, 0,40 \text{ г/дм}^3, \text{ рН: } 1 - 1,0; 2 - 3,0; 3 - 4,5, 4 - 6,0, 5 - 9,0$

Для выяснения энергетических особенностей адсорбции ЛС на концентрате из кинетических кривых, полученных при 25–75 °С по уравнению Аррениуса [128], была рассчитана энергия активации процесса. Значение энергии активации адсорбции составило 62,2 кДж/моль, что может свидетельствовать о химической природе сил адсорбционного взаимодействия между молекулами ЛС и концентратом. Хемосорбционный

механизм адсорбции подтверждается и данными ИК-спектроскопии (рисунок 3.8). ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре FTS-175 FT-IR в диапазоне волновых чисел  $400\text{--}5000\text{ см}^{-1}$  со спектральным разрешением  $0,5\text{ см}^{-1}$ , и абсолютной погрешностью  $\pm 0,1\text{ см}^{-1}$ .

На ИК-спектре образца концентрата после адсорбции появляется широкая полоса поглощения в области  $3400\text{--}3420\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая о взаимодействии поверхности концентрата с фенольными гидроксильными группами макромолекул ЛС. Кроме этого, также наблюдается некоторое увеличение интенсивности полос в областях  $1027$  и  $800\text{ см}^{-1}$ , что является следствием необратимого взаимодействия поверхности концентрата с активными группами ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) молекул ЛС.

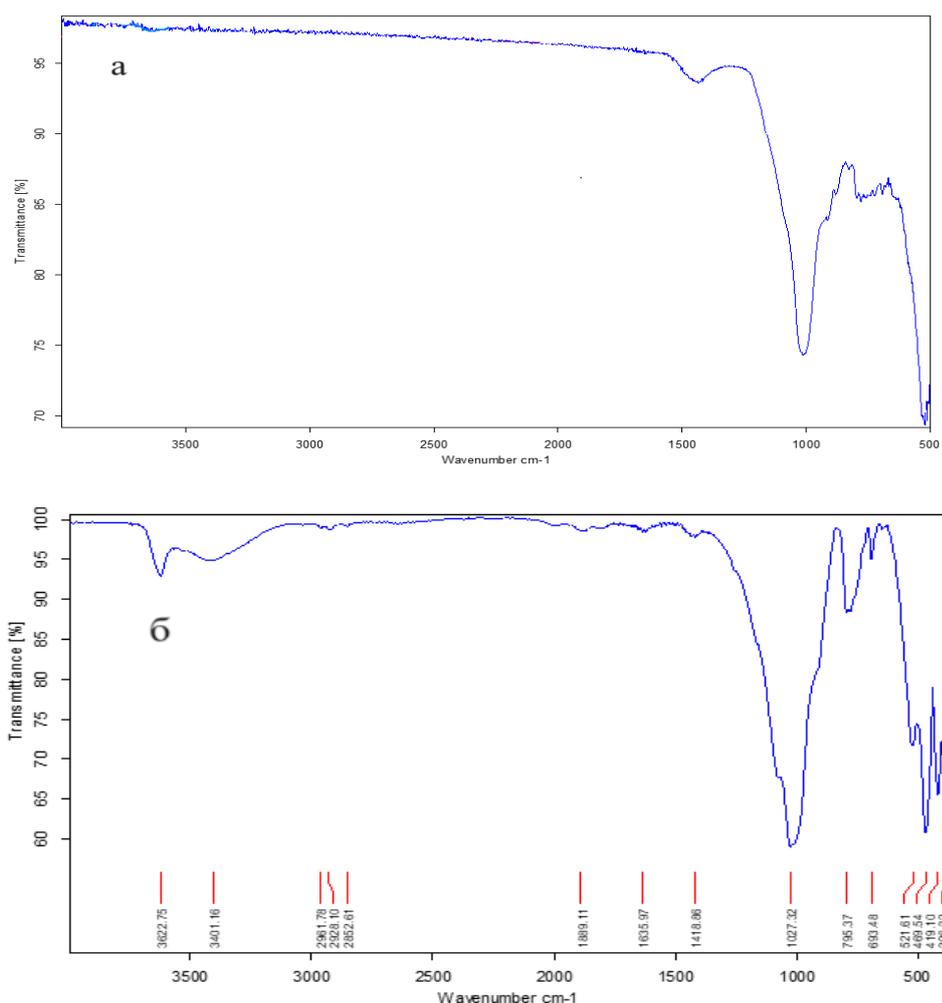


Рисунок 3.8 – ИК-спектры исходного концентрата (а) и концентрата после адсорбции ЛС (б)

Поскольку гидрометаллургические процессы, в частности процессы выщелачивания и цианирования протекают в кислой и щелочной средах, далее исследовали влияние рН на адсорбцию ЛС (рисунок 3.7 в).

При введении азотной кислоты в суспензию ЛС при рН  $\sim 1.0$  наблюдается экстремальный характер изменения величины адсорбции ЛС на концентрате (рисунок 3.7 в, кривая 1); в начале отрицательная, затем адсорбция становится положительной. Время перехода в положительную сорбцию составляет от 150 минут, при этом численное значение  $\Gamma_{уд}$  достигает не более  $0,005 \cdot 10^{-2}$  г/г.

Наблюдаемый в эксперименте переход отрицательной адсорбции ЛС в начале процесса к положительной адсорбции в конце, по-видимому, обусловлен преимущественной адсорбцией растворителя – азотной кислоты, которая выступает в качестве конкурента макроионам ЛС. Нитрат-ионы  $\text{NO}_3^-$  обладают большой адсорбционной способностью и очень быстро диффундируют к положительно заряженной поверхности концентрата, вследствие чего повышается концентрация раствора, и адсорбция принимает «отрицательные значения» [127]. В этом случае также возможна перезарядка поверхности концентрата и его частичное коллоидное растворение (солюбилизация). Последнее требует проведения дополнительных экспериментальных исследований. Отметим также, что ранее нами отмечался эффект отрицательной адсорбции для других концентратов в сернокислой среде [106].

Увеличение значений рН-среды интенсифицирует процессы адсорбции ЛС на концентрате. Наиболее интенсивно этот процесс протекает в диапазоне рН с 3 до 6.

Таким образом, по результатам выполненных исследований на модельных системах «ЛС – вода –  $\text{HNO}_3$ », «ЛС – вода –  $\text{HNO}_3/\text{NaOH}$  – концентрат» можно заключить, что ЛС способствует адсорбционному понижению поверхностной энергии (эффект Ребиндера), активации поверхности частиц концентрата и увеличению его эффективной площади поверхности, что в реальном процессе атмосферного азотнокислотного

выщелачивания будет способствовать интенсификации всего процесса с высокими показателями по извлечению ценных компонентов из сырья.

Для подтверждения эффективности действия ЛС по указанным направлениям далее был предпринят целенаправленный комплекс исследований атмосферного азотнокислотного выщелачивания углистого золотосодержащего концентрата в присутствии ЛС.

### 3.2 Проведение экспериментов по азотнокислотному выщелачиванию золотосульфидного углистого концентрата в присутствии ЛС

Процесс атмосферного азотнокислотного выщелачивания отмытого концентрата в присутствии ЛС проводили по методике, описанной в главе 2. Нерастворенные остатки после серии экспериментов по азотнокислотному выщелачиванию с добавлением ЛС направлялись на цианирование, предварительно отбирались пробы на анализ. Цианирование вели в режимах СІЛ и цианирование без сорбента при одинаковых условиях процесса (Ж:Т = 3:1,  $C_{\text{NaCN}} = 5 \text{ г/дм}^3$ ,  $C_{\text{акт. уголь}} = 10 \text{ \% об.}$ ,  $\text{pH} = 10,5\text{--}11$ ,  $\tau = 24 \text{ часа}$ ). Условия и результаты экспериментов представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Условия и результаты исследований процесса атмосферного азотнокислого выщелачивания золотосульфидного концентрата месторождения Маломыр в присутствии ЛС с последующим цианированием нерастворенного остатка.

№ п/п	Условия эксперимента					Показатели				
	С <sub>ЛС</sub> , г/дм <sup>3</sup>	С <sub>ННОЗ</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	t, °С	τ, мин	Ж:Т	Извлечение, %				
						Азотнокислотное выщелачивание			Цианиро- вание без сорбента	СІЛ
						Fe	As	S		
1	0	5	85	60	1:6	97,9	98,1	84,2	68,0	74,2

Продолжение таблицы 3.2

2	0,25	5	85	60	1:6	98,2	98,1	84,7	82,3	81,4
3	0,50	5	85	60	1:6	98,3	98,5	84,3	90,0	78,4
4	0,70	5	85	60	1:6	98,8	98,4	85,3	87,5	76,0
5	1,00	5	85	60	1:6	98,1	98,3	85,2	87,0	73,8
6	1,50	5	85	60	1:6	98,0	98,2	85,2	86,2	70,6

По результатам химического и пробирного анализов, представленных в таблице 3.2, очевидно, что дополнительное введение ЛС на стадии азотнокислотного выщелачивания положительно влияет на последующее извлечение золота, которое достигало 90 % при  $C_{\text{ЛСNa}} = 0,5 \text{ г/дм}^3$ . Однако в режиме СИЛ извлечение золота заметно ниже. Вероятной причиной такого результата является пассивация лигносульфонатом не только природного углистого вещества, но и вводимого угля (сорбента).

Дополнительно пробы № 1 и 3 подвергали анализу методом ИК-спектроскопии, результаты которого позволяют зафиксировать изменения функционального состава нерастворенных остатков (рисунок 2.4). ИК-спектры концентрата регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре FTS-175 FT-IR в диапазоне  $400\text{--}5000 \text{ см}^{-1}$  со спектральным разрешением  $0,5 \text{ см}^{-1}$  и абсолютной погрешностью  $\pm 0,1 \text{ см}^{-1}$ .

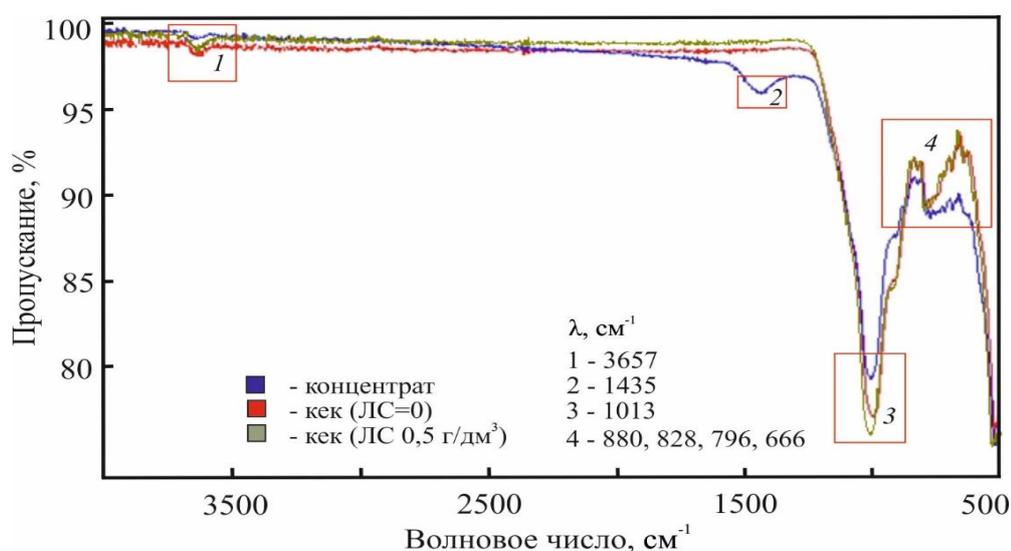


Рисунок 3.9 – ИК-спектры исходного концентрата и нерастворенных остатков № 1 и 3 в области  $500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$

Результаты ИК-спектра проб № 1 и 3 показали пики, аналогичные для образца исходного концентрата, однако их интенсивность и высота заметно изменяются. Также исчезает пик в области  $1440\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующий о растворении карбонатов. Более отчетливый пик в области  $3657\text{ см}^{-1}$  может свидетельствовать о наличии гуминовых кислот в составе концентрата, сорбционно-активных для растворенного золота, а также о появлении окисленных форм углистого вещества.

В данном случае введение ПАВ на стадии азотнокислотного выщелачивания способствует адсорбционному понижению поверхностной энергии (эффект Ребиндера) и активации поверхности частиц концентрата, удалению поверхностных пленок (элементарная сера и др. продукты реакций), увеличению эффективной площади поверхности частиц концентрата. ПАВ сорбируется на свободных поверхностях, создавая «расклинивающий эффект». Это способствует более быстрому и эффективному вскрытию упорной структуры частиц концентрата. В то же время углистое вещество, имеющее развитую площадь поверхности, сорбирует из выщелачивающей среды ПАВ. Результатом этих адсорбционных процессов, вероятно, является образование полимерной пленки на частицах углистого вещества, пассивирующей его поверхность и препятствующей адсорбции золотоцианистого комплекса.

Таким образом, в процессе азотнокислотного выщелачивания концентратов в присутствии ПАВ достигается более интенсивное вскрытие сульфидной матрицы, углистое вещество частично окисляется и пассивируется. В результате процесса наблюдаются и другие положительные эффекты, например: снижение диффузионных затруднений, препятствующих выщелачиванию концентрата, вызванных образованием элементарной серы по ходу процесса, что будет доказано в главе 4.

### 3.3 Выводы по главе 3

1. В настоящее время все большее внимание уделяется разработке новых гидрометаллургических методов извлечения ценных компонентов из упорных концентратов. Одним из таких направлений может являться использование наряду с сильными окислителями, такими как азотная кислота, поверхностно-активных веществ. Для условий атмосферного азотнокислого выщелачивания предложено использовать анионоактивное полимерное ПАВ – лигносульфонат технический;

2. ЛС снижает поверхностное натяжение на границе ж–г в широком диапазоне концентраций от 0,1 до 50 г/дм<sup>3</sup>. Повышение температуры от 20 до 70 °С, введение в раствор ЛС азотной кислоты усиливает их гидрофобные и, как следствие, поверхностные свойства, что подтверждается большей депрессией поверхностного натяжения;

3. В модельных условиях атмосферного азотнокислотного выщелачивания установлено, что ЛС адсорбируется на поверхности концентрата и способствуют процессам диспергирования (измельчения). На глубину этих поверхностных процессов оказывает влияние температура и рН-среды. Процессы адсорбции интенсифицируются с увеличением температуры и при низких значениях рН (~1). Энергия активации адсорбционных процессов составляет 62,2 кДж/моль, что в сочетании с данными ИК-спектроскопии свидетельствует о химической природе сил адсорбционного взаимодействия между молекулами ЛС и концентратом. Поверхностный эффект ЛС реализуется в рамках адсорбционно-расклинивающего механизма;

4. Эффективность использования ЛС на стадии процесса атмосферного азотнокислотного выщелачивания упорного золотосульфидного концентрата месторождения Маломыр подтверждена циклом лабораторных исследований и позволяет при сопоставимых условиях увеличить степень извлечения золота на 22 % (с 68 до 90 %).

5. Цианирование в режиме СП дает заметно более низкое извлечение золота, относительно цианирования без сорбента. Вероятной причиной такого результата является пассивация лигносульфонатом не только природного углистого вещества, но и вводимого угля (сорбента).

#### **4. КИНЕТИКА АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УПОРНОГО ЗОЛОТОСУЛЬФИДНОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАЛОМЫР В ПРИСУТСТВИИ ЛС**

По результатам исследований, показанных в главах 2 и 3, можно сделать вывод, что наибольшее положительное влияние на эффективность азотнокислотного выщелачивания концентрата имеют концентрации азотной кислоты и ЛС. Для углубленного понимания влияния изменяемых параметров на растворение золотосульфидных минералов и установления механизмов протекающих процессов проведены кинетические исследования на флотационном концентрате месторождения Маломыр.

Стоит отметить, что важной задачей является интенсификация процесса вскрытия золотосульфидных минералов, таких как пирит и арсенопирит, являющихся основными компонентами исследуемого упорного концентрата. С учетом отсутствия исследований атмосферного выщелачивания раствором азотной кислоты с добавлением ПАВ, представляется актуальным проведение кинетических исследований, вследствие которых получены новые данные.

##### **4.1 Кинетические исследования азотнокислотного выщелачивания золотосульфидного концентрата в присутствии ЛС**

Кинетические исследования азотнокислотного выщелачивания с добавлением ЛС проводили по идентичной методике на установке, описанной ранее. Во всех экспериментах соотношение Ж:Т принималось 20:1.

*Влияние концентрации лигносульфоната на растворение пирита и арсенопирита*

Исследования влияния концентрации лигносульфоната на растворение пирита и арсенопирита, входящих в состав исходного концентрата, проводили при температуре 70 °С, продолжительности 60 мин, концентрации азотной

кислоты 4 моль/дм<sup>3</sup> и ЛС 0–0,75 г/дм<sup>3</sup>. Результаты исследований представлены на рисунке 4.1.

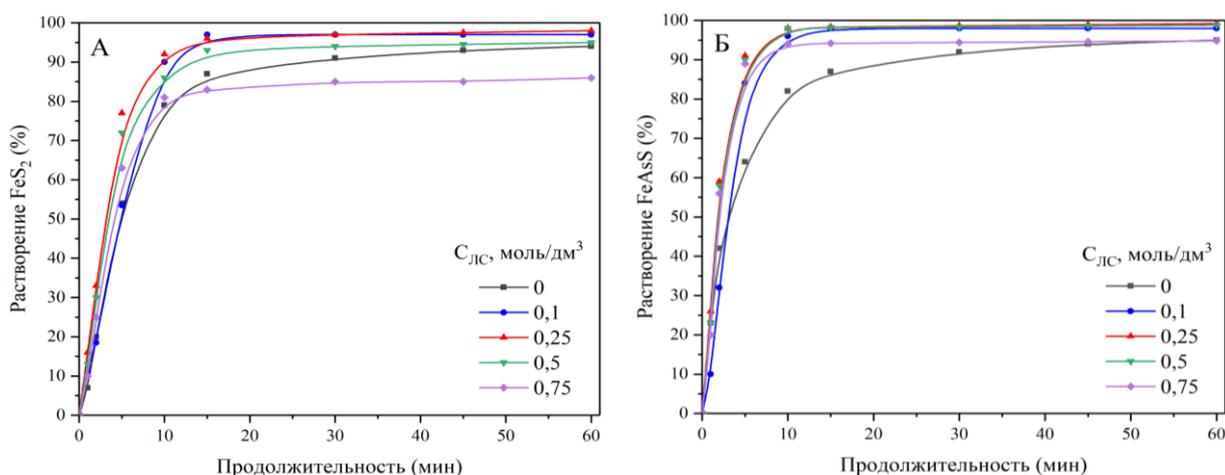


Рисунок 4.1 – Влияние концентрации лигносульфоната на степень растворения FeS<sub>2</sub> (а), FeAsS (б)

Полученные результаты, представленные на рисунке 4.1, свидетельствуют о положительном влиянии добавки ЛС с концентрацией не более 0,25 г/дм<sup>3</sup> на степень растворения исследуемых минералов. Максимальная эффективность ЛС с концентрацией 0,25 г/дм<sup>3</sup> наблюдается в первые 5 минут выщелачивания и достигает разницы в 23 % для пирита (при растворении без ЛС – 54 %, в присутствии ЛС – 77 %), 27 % для арсенопирита (при растворении без ЛС – 64 %, в присутствии ЛС – 91 %). По окончании процесса также удалось повысить степень растворения исследуемых минералов на 3 % (FeS<sub>2</sub> до 98,1 %, FeAsS до 98,8 %).

Очевидно, что введение ЛС в систему интенсифицирует процесс азотнокислотного выщелачивания вследствие наличия поверхностно-активных свойств. Во-первых, ЛС способствует быстрой деструкции минералов (расклинивающий эффект), что приводит к более эффективному окислению пирита и арсенопирита. Во-вторых, пассивационная способность ПАВ по отношению к элементарной сере также ускоряет процесс растворения минералов вследствие снижения диффузионных затруднений. Однако, при

повышении допустимых концентраций ЛС, в нашем случае более 0,25 г/дм<sup>3</sup>, наблюдается обратный эффект, а именно – снижение степени растворения минералов. Объясняется данный факт ингибированием процесса и согласуется с выводами работ [106]. Следовательно, для дальнейших исследований по кинетике азотнокислотного выщелачивания принимаем концентрацию ЛС – 0,25 г/дм<sup>3</sup>.

#### *Влияние температуры на растворение пирита и арсенопирита в присутствии ЛС*

Исследования влияния температуры на растворение пирита и арсенопирита, входящих в состав исходного концентрата, проводили при концентрации азотной кислоты 4 моль/дм<sup>3</sup>, температуре 55–85 °С и продолжительности 60 мин. Результаты исследований представлены на рисунке 4.2

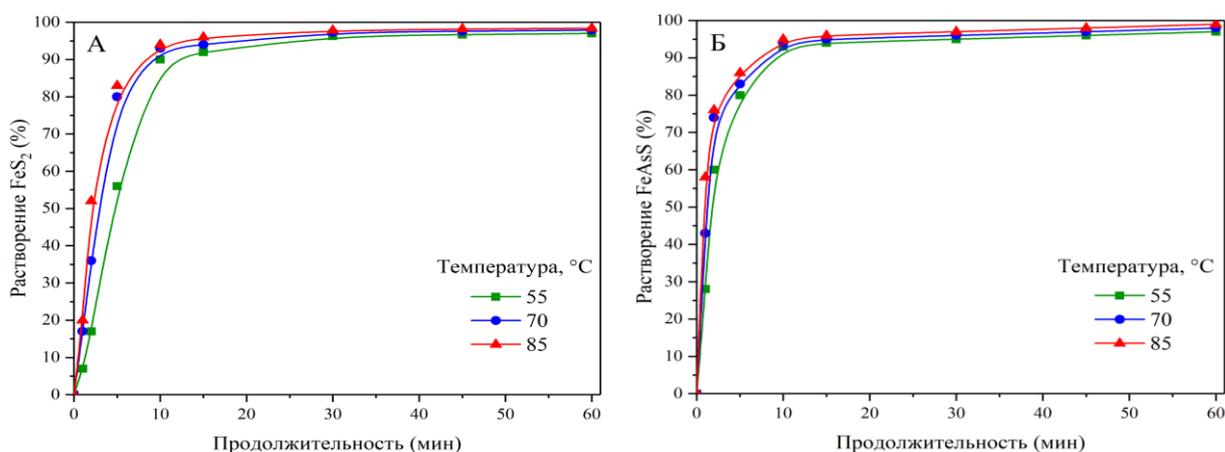


Рисунок 4.2 – Влияние температуры в присутствии ЛС на степень растворения FeS<sub>2</sub> (а), FeAsS (б)

Согласно графикам, представленным на рисунке 4.2, увеличение температуры при азотнокислотном выщелачивании в присутствии ПАВ практически не влияет на растворение сульфидных минералов. При растворении пирита и арсенопирита в течение 15–60 минут степень окисления примерно одинаковая и в завершении процесса достигает 97–99 %.

## Влияние концентрации азотной кислоты на растворение пирита и арсенопирита в присутствии ЛС

Влияние концентрации азотной кислоты на растворение пирита и арсенопирита, входящих в состав исходного концентрата, при температуре 70 °С, концентрации азотной кислоты 2–5 моль/дм<sup>3</sup> и продолжительности 60 мин представлено на рисунке 4.3.

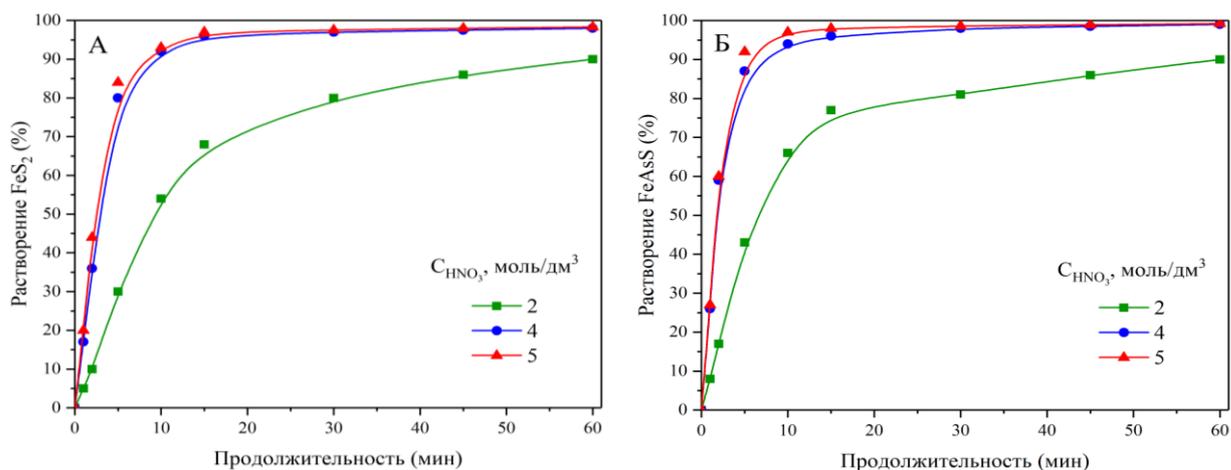


Рисунок 4.3 – Влияние концентрации азотной кислоты в присутствии ЛС на степень растворения FeS<sub>2</sub> (а), FeAsS (б)

Из графиков, представленных на рисунке 4.3, следует, что с увеличением концентрации азотной кислоты с 2 до 5 моль/дм<sup>3</sup> степень растворения пирита и арсенопирита заметно возрастает во всем рассматриваемом диапазоне. Однако при концентрации азотной кислоты 4 и 5 моль/дм<sup>3</sup> степень растворения исследуемых минералов практически одинакова.

### 4.1.1 Расчёт кинетических характеристик процесса

Для определения режима реакций и расчёта кинетических характеристик использовали модель сжимающегося ядра (МСЯ). В таблицах 4.1, 4.2 приведены уравнения и результаты, описывающие стадии МСЯ.

Исходя из результатов, представленных на рисунках 4.2, 4.3, кинетические расчёты для пирита проводили в период времени 0–30 минут, арсенопирита - 0–15 минут.

Таблица 4.1 – Результаты  $R^2$  по уравнениям МСЯ для пирита

№ п/п	Уравнение $kt = a$ , где $a$ :	$R^2$		
		55 °C	70 °C	85 °C
1	$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$	0,906	0,872	0,851
2	$X^2$	0,863	0,808	0,790
3	$X + (1-X)\ln(1-X)$	0,890	0,848	0,833
4	$X$	0,819	0,754	0,726
5	$1-(1-X)^{1/2}$	0,867	0,814	0,794
6	$1-(1-X)^{1/3}$	0,886	0,840	0,822
7	$1/3\ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1]$	0,980	0,984	0,978

Таблица 4.2 – Результаты  $R^2$  по уравнениям МСЯ для арсенопирита

№ п/п	Уравнение $kt = a$ , где $a$ :	$R^2$		
		55 °C	70 °C	85 °C
1	$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$	0,956	0,927	0,914
2	$X^2$	0,911	0,861	0,933
3	$X + (1-X)\ln(1-X)$	0,943	0,907	0,889
4	$X$	0,831	0,775	0,744
5	$1-(1-X)^{1/2}$	0,892	0,845	0,822
6	$1-(1-X)^{1/3}$	0,913	0,872	0,852
7	$1/3\ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1]$	0,976	0,983	0,987

Исходя из результатов расчетов коэффициентов корреляции, представленных в таблицах 4.1, 4.2, уравнение (7) имеет наибольшее значение коэффициентов корреляции для исследуемых минералов во всем рассматриваемом температурном диапазоне (больше 0,97).

Значения кажущейся энергии активации для сульфидных минералов были рассчитаны с помощью графиков зависимости  $\ln k_c$  от обратной температуры ( $1/T$ ), где  $k_c$  – угловой коэффициент (рисунок 4.5). Коэффициент «а», рассчитанный при построении в данных координатах прямой  $y = ax + b$ , определяет угол наклона кривой. Согласно уравнению 4.1, выведенному из закона Аррениуса, по углу наклона прямой определена кажущаяся энергия активации: для пирита – 14,1 кДж/моль, арсенопирита – 10,5 кДж/моль.

$$\ln k_c = \ln A - E_a/RT \quad (4.1)$$

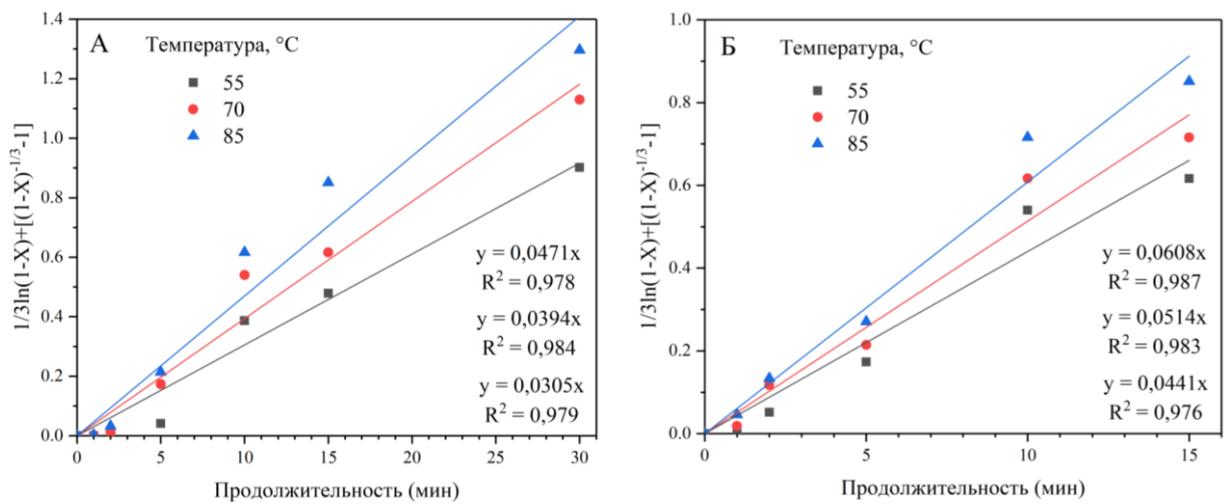


Рисунок 4.4 – Расчёт углового коэффициента  $k_c$  при различных температурах для FeS<sub>2</sub> (а), FeAsS (б)

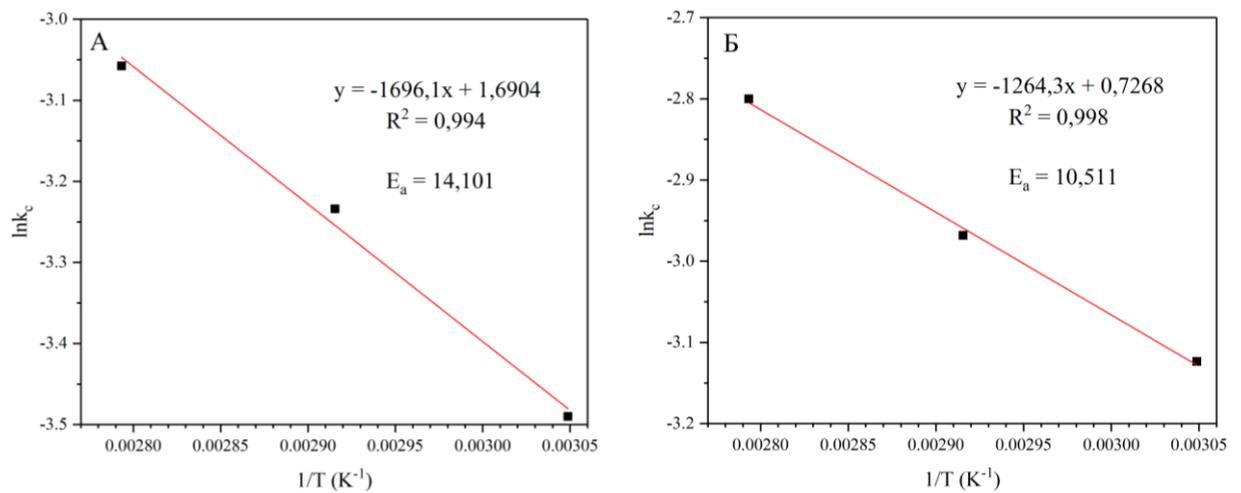


Рисунок 4.5 – Зависимость  $\ln k_c$  от обратной температуры для FeS<sub>2</sub> (а), FeAsS (б)

По углу наклона прямых, полученных при введении в уравнение новой модели сжимающегося ядра результатов выщелачивания пирита и арсенопирита при 70 °С, концентрации ЛС – 0,25 г/дм<sup>3</sup> и различных концентрациях азотной кислоты, был построен график зависимости  $\ln k_c$  от  $\ln \text{HNO}_3$  для определения порядка по азотной кислоте (рисунок 4.7).

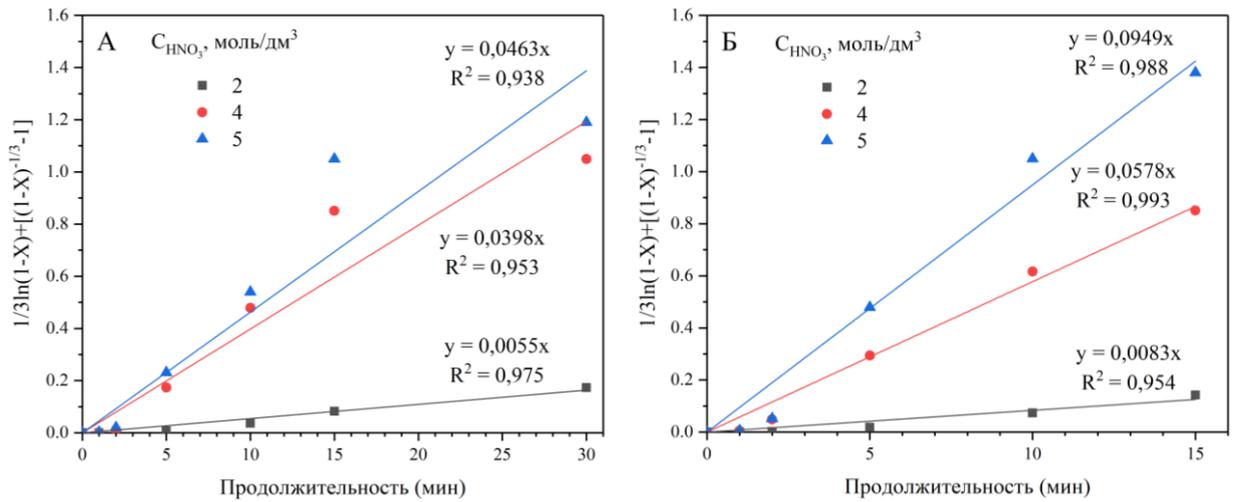


Рисунок 4.6 – Расчёт углового коэффициента  $k_c$  при различных концентрациях азотной кислоты для FeS<sub>2</sub> (а), FeAsS (б)

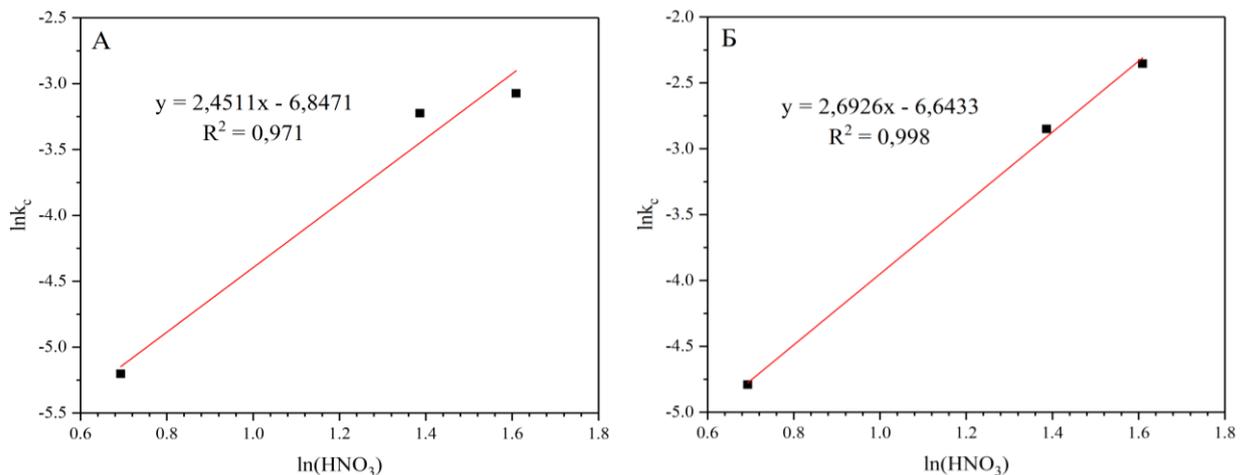


Рисунок 4.7 – Расчёт эмпирических порядков по концентрации азотной кислоты для FeS<sub>2</sub> (а), FeAsS (б)

В результате получены эмпирические порядки для выщелачивания пирита (2,45) и арсенопирита (2,69) по концентрации азотной кислоты.

На основании полученных результатов расчёта энергии активации по МСЯ и эмпирических порядков по азотной кислоте можно сделать вывод о том, что растворение пирита и арсенопирита протекает в диффузионной области. Построены графики для всех температур и концентраций азотной кислоты для вывода общих кинетических уравнений растворения пирита и арсенопирита (рисунок 4.8). Построенные графики позволили определить угол наклона  $\alpha$ , который соответствует  $k_0$ .

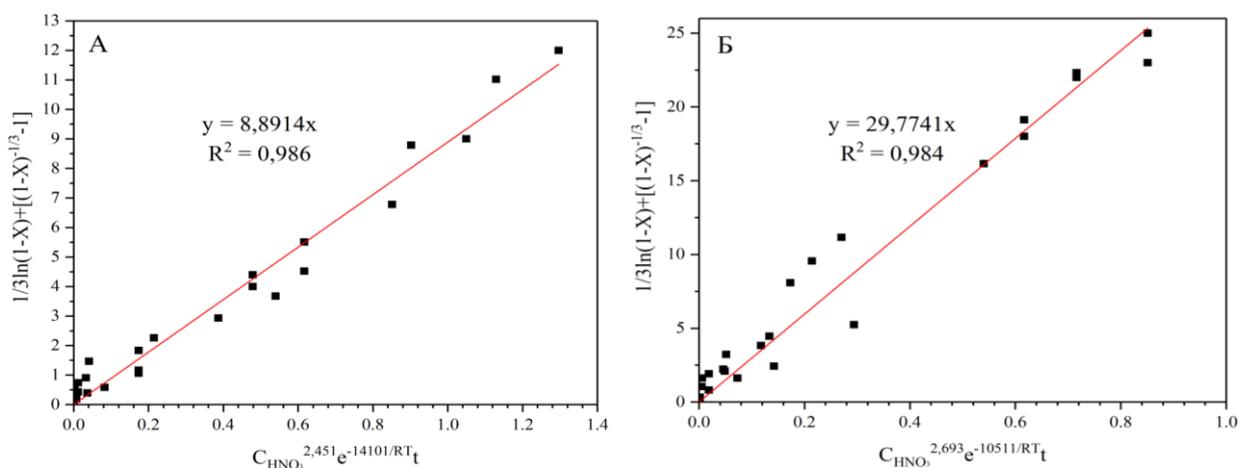


Рисунок 4.8 – Графическое определение коэффициента  $k_0$  для  $\text{FeS}_2$  (а),  $\text{FeAsS}$  (б)

Согласно полученным результатам, были выведены обобщенные кинетические уравнения для азотнокислотного растворения пирита и арсенопирита:

Для  $\text{FeS}_2$ :

$$\frac{1}{3}\ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = 8,8914C_{\text{HNO}_3}^{2,451}e^{-14101/RT_t} \quad (4.2)$$

Для  $\text{FeAsS}$ :

$$\frac{1}{3}\ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = 29,7741C_{\text{HNO}_3}^{2,693}e^{-10511/RT_t} \quad (4.3)$$

### Расчет $E_a$ методом кинетической функции

Для определения вероятности смены режима исследуемого процесса был использован метод кинетической функции, который позволяет рассчитать кажущуюся энергию активации в разные моменты процесса выщелачивания. Время, необходимое для достижения определенной степени выщелачивания и значение кажущейся энергии активации  $E_a$  связаны согласно уравнению 4.4. На рисунке 4.9 приведены расчеты кажущейся энергии активации графическим методом при разных степенях окисления пирита и арсенопирита.

$$\ln t_x = \text{const} - \ln A + E_a/RT \quad (4.4)$$

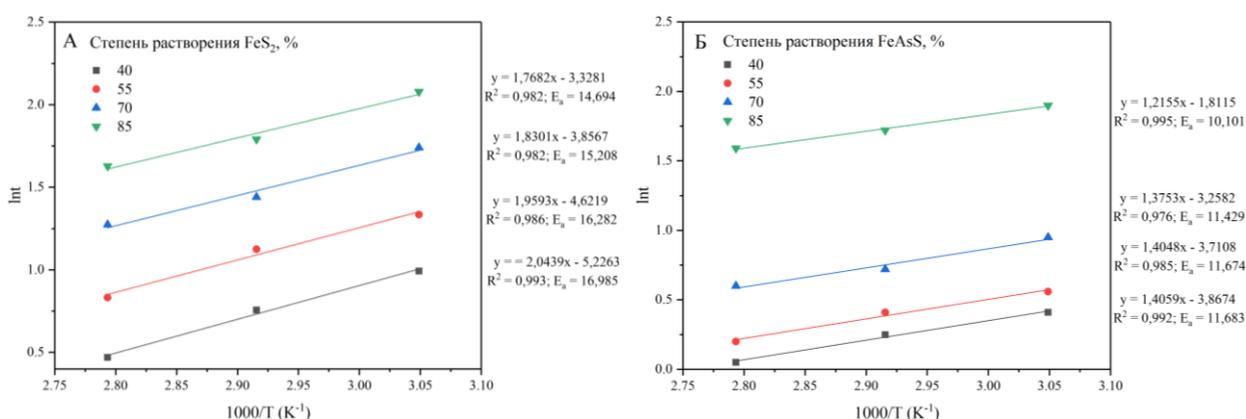
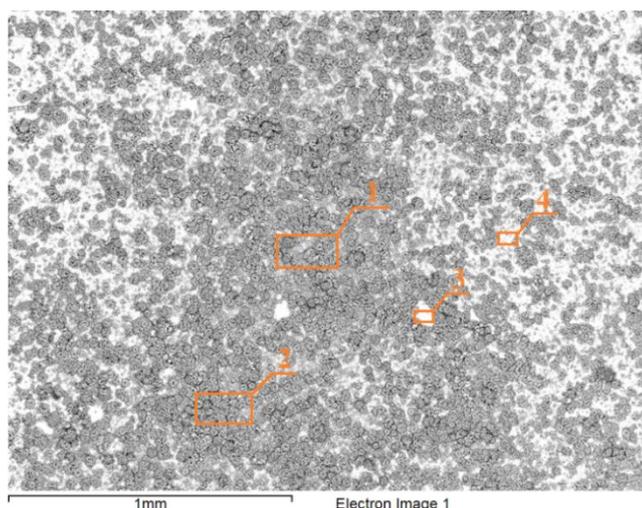


Рисунок 4.9 – Графики зависимости  $\ln t$  от  $1000/T$  для разных степеней растворения FeS<sub>2</sub> (а), FeAsS (б)

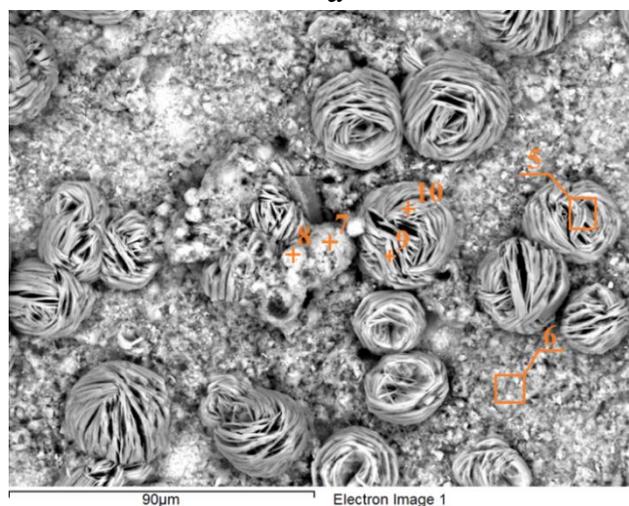
Согласно рисунку 4.9, рассчитаны значения кажущейся энергии активации: для пирита – с 14,69 до 16,99 кДж/моль и для арсенопирита – с 10,10 до 11,68 кДж/моль при увеличении степени растворения с 40 до 85 %. Для исследуемых минералов полученные значения сходятся со значениями кажущейся энергии активации, полученными по МСЯ, и подтверждают отсутствие смены механизма реакции в процессе выщелачивания.

#### 4.1.2 Характеристика твердых остатков выщелачивания

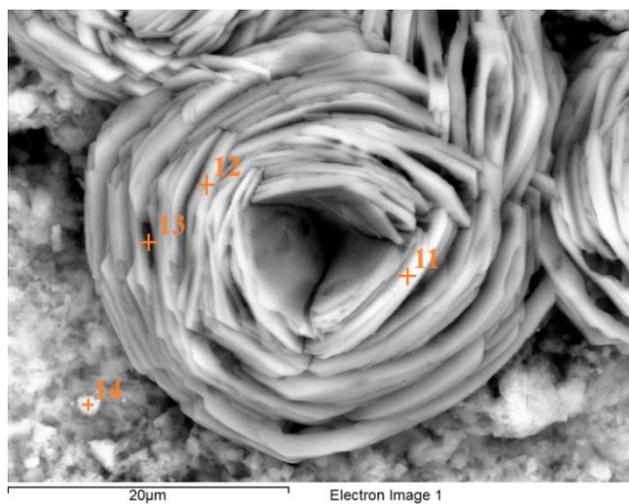
Нерастворенные остатки (кеки), полученные в результате кинетических исследований азотнокислотного выщелачивания флотоконцентрата месторождения Маломыр, были подвергнуты сканирующей электронной микроскопии (SEM-EDS) на двухлучевом электронно-ионном растровом микроскопе Zeiss Auriga CrossBeam с аппаратно-программным комплексом для энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа Oxford Inca 350 с детектором Oxford X-Max 80. Результаты анализов кеков, полученных при концентрации ЛС = 0,25 г/дм<sup>3</sup> и HNO<sub>3</sub> = 5 моль/дм<sup>3</sup>, температуре 85 °С, продолжительности 15 минут представлены на рисунке 4.10 и в таблице 4.3.



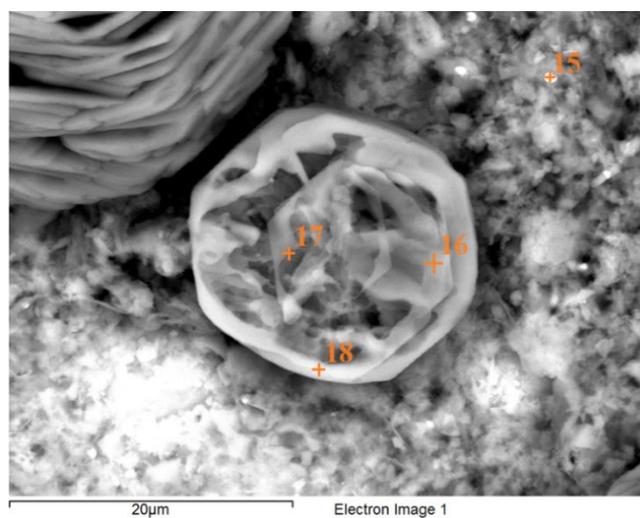
а



б



В



Г

Рисунок 4.10 – Микрофотографии (а – 1 мм; б – 90 мкм; в, г – 20 мкм) кеков азотнокислотного выщелачивания флотоконцентрата месторождения Маломыр в присутствии ЛС

Таблица 4.3 – Результаты исследований спектров 1–18 на микрофотографии а, б, в, г (рисунок 4.10) кеков азотнокислотного выщелачивания

Элемент, масс. %	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	As	Pt	Cs	La	
Спектры, № п/п															Всего
1	57,72	0,65		3,97	10,37	11,88	2,05	0,72	0,22	7,62	2,78	2,02			100,00
2	58,55	0,56		3,05	7,35	15,80	1,62	0,54		10,00	2,53				100,00
3	43,25	5,97	1,81	1,35	26,44	2,21	0,64	4,55		1,29		12,48			100,00
4	49,45	2,80	1,04	4,66	21,53	2,14	2,22	2,93	0,41	1,15	2,09	9,58			100,00
5	59,74			0,30	0,50	20,22	0,19			16,67	2,36				100,00
6	52,39	1,00	0,56	4,18	27,00	2,41	2,24	1,22	1,20	1,73	2,01	4,05			100,00
7	28,86			1,56	2,86	60,99	0,55			1,74	1,96		0,35	1,12	100,00
8	41,50	0,44		1,80	3,47	47,28	0,52			1,16	2,47		0,45	0,89	100,00
9	62,71					19,48				14,74	3,08				100,00
10	68,88	0,42		0,20	0,21	15,83	0,12			11,42	2,91				100,00
11	62,94				0,22	19,27				14,88	2,68				100,00
12	59,96				0,21	20,26				16,14	3,43				100,00
13	51,19			0,48	0,92	23,69	0,42			20,08	3,24				100,00
14	59,22	1,00	0,44	6,78	17,78	2,80	3,72	0,41		1,39	3,10	3,36			100,00
15	54,69	0,68		6,20	24,80	3,22	2,07	0,20		1,65	3,22			3,25	100,00
16	52,68			1,01	2,50	21,38	0,91			18,87	2,64				100,00
17	50,07			4,40	8,36	15,53	4,10			14,52	3,03				100,00
18	61,32	0,40		2,05	4,27	14,64	1,05	2,88		10,45	2,94				100,00

По результатам SEM-EDS видно, что частицы кека, полученного при атмосферном азотнокислотном выщелачивании в присутствии ЛС, имеют совершенно иную морфологию, чем при выщелачивании без ЛС (рисунок 2.19). Сфероидальные частицы (спектры 5, 9, 10) имеют сетчатую, волокнистую структуру и представлены в основном недорастворенными сульфидными минералами и продуктами реакций (спектры 11, 12, 13). Элементарная сера (спектры 7, 8) в присутствии ЛС локально находится в округлой губчатой форме. Ранее, в работе [106] показано, что в процессе гидрохимического окисления минералов ЛС также (помимо адсорбции на концентрате) обладает эмульгирующим действием по отношению к образуемой по ходу процесса элементарной сере. В результате формируемая элементарная сера образует не «сплошные» плавы и кристаллиты, а проницаемые для растворителя образования. Вследствие расклинивающего эффекта у применяемого ПАВа, можно наблюдать россыпи мелких частиц, относительно результатов SEM-EDS без ЛС, представленных пустой породой, что также подтверждается гранулометрическим анализом (рисунок 4.12). Диспергированные частицы пустой породы соответствуют спектрам 14, 15.

В целом, описанные поверхностные явления способствуют более интенсивному растворению минералов за счет снижения диффузионных затруднений, что подтверждают следующие результаты:

- кинетические расчеты показывают, что значения кажущейся энергии активации снижаются с 38,1 кДж/моль до 14,1 кДж/моль для пирита и с 38,7 кДж/моль до 10,5 кДж/моль для арсенопирита; эмпирические порядки по азотной кислоте увеличиваются с 1,37 до 2,45 для пирита и с 1,72 до 2,69 для арсенопирита.

- проведенные химический (таблица 4.4) и рентгенофазовый (рисунок 4.11) анализы, подтверждают, что нерастворенный остаток после азотнокислотного выщелачивания с добавлением ЛС состоит из пустой породы и/или алюмосиликатов и элементарной серы, как и в случае с кеком без ЛС. Однако, различная морфология частиц и уменьшение крупности

материала также позволяют сделать вывод о снижении диффузионных затруднений.

Таблица 4.4 - Химический состав нерастворенного остатка

Элемент	S	Fe	As	Si	Al	K	Ca	Mg	C <sub>орг</sub>	Au, г/т	Прочие
Масс. %	6,9	0,79	0,19	26,5	8,9	5,6	0,01	0,4	1,32	68,5	49,4

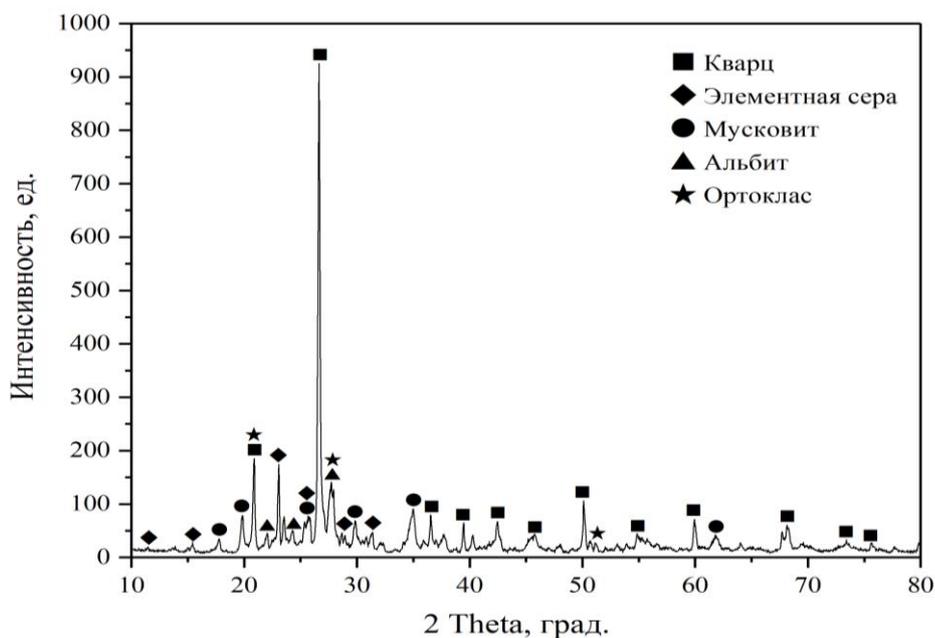


Рисунок 4.11 – Рентгенограмма фазового состава нерастворенного остатка

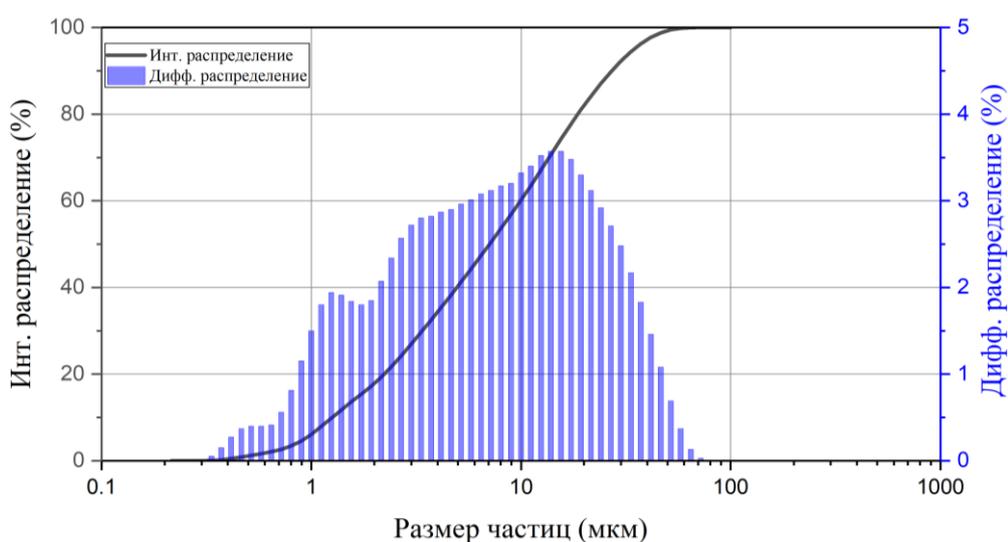


Рисунок 4.12 – Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по крупности нерастворенного остатка

В пробе преобладает мелкая фракция 0–20 мкм (82 %), остальные фракции распределены: 20–45 мкм (16 %) и фракция 45–70 мкм (2 %). По результатам гранулометрического анализа видно, что частицы нерастворенного остатка после выщелачивания азотной кислотой с добавлением ЛС более мелкие (диспергированные), в сравнении с кеком без ЛС (рисунок 2.21), что подтверждается адсорбционно-расклинивающим механизмом.

## 4.2 Выводы по главе 4

1. Проведены кинетические исследования азотнокислотного выщелачивания с добавлением ЛС золотосульфидного концентрата месторождения Маломыр. Рассчитаны значения кажущейся энергии активации по МСЯ: для арсенопирита 10,5 кДж/моль, пирита 14,1 кДж/моль. Эмпирические порядки по концентрации азотной кислоты составили для пирита – 2,45, арсенопирита – 2,69.

2. Для описания кинетики растворения пирита и арсенопирита в исследуемых условиях выведены полуэмпирические уравнения, отражающие влияние изменяемых параметров (концентрации ПАВ, азотной кислоты, температуры) на лимитирующую стадию процесса выщелачивания:

$$\text{Для FeS}_2: 1/3\ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = 8,8914C_{\text{HNO}_3}^{2,451}e^{-14101/RT}t$$

$$\text{Для FeAsS: } 1/3\ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = 29,7741C_{\text{HNO}_3}^{2,693}e^{-10511/RT}t$$

3. С использованием метода кинетической функции показано, что в ходе азотнокислотного растворения сульфидных минералов режим процесса остаётся неизменным.

4. Обоснованы закономерности функционального действия лигносульфоната по адсорбционно-расклинивающему и эмульгирующему механизмам в процессе азотнокислотного выщелачивания упорного

золотосульфидного концентрата. Проведенные расчеты кинетики процесса, а также аналитические исследования позволяют утверждать о снижении диффузионных затруднений, что подтверждают следующие результаты:

- значения кажущейся энергии активации снижаются с 38,1 кДж/моль до 14,1 кДж/моль для пирита и с 38,7 кДж/моль до 10,5 кДж/моль для арсенопирита; эмпирические порядки по концентрации азотной кислоты увеличиваются с 1,37 до 2,45 для пирита и с 1,72 до 2,69 для арсенопирита.

- химический и рентгенофазовый анализы показывают, что нерастворенный остаток после азотнокислотного выщелачивания с добавлением ЛС состоит из пустой породы и/или алюмосиликатов и элементарной серы, как и в случае с кеком без ЛС. Однако, различная морфология частиц и уменьшение крупности материала также позволяют сделать вывод о снижении диффузионных затруднений.

## **5 ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УПОРНОГО ЗОЛОТОСУЛЬФИДНОГО ФЛОТАЦИОННОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАЛОМЫР**

С учетом полученных в лабораторных условиях экспериментальных данных проведены укрупненно-лабораторные испытания по переработке флотоконцентрата месторождения Маломыр. Основными целями испытаний являлись:

- Отработка режимов азотнокислотного вскрытия сульфидных минералов с последующим цианированием нерастворенного остатка, регенерацией азотной кислоты и селективным осаждением Fe и As из продуктивного раствора.

- Составление материального баланса технологической схемы по всем стадиям с определением расхода реагентов и количества образующихся продуктов, установлением их составов. Подготовка исходных данных для оценки технико-экономической эффективности разрабатываемой технологии.

### **5.1 Состав сырья и методика проведения укрупненно-лабораторных исследований**

Сырьем для проведения укрупненно-лабораторных испытаний являлся упорный золотосульфидный флотационный концентрат месторождения Маломыр. Химический состав концентрата представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Химический состав золотосульфидного флотационного концентрата месторождения Маломыр

Элемент	S	Fe	As	Si	Al	K	Ca	Mg	C <sub>общ</sub>	C <sub>орг</sub>	Au, г/т	Про- чис
Масс. %	19,7	19,6	4,6	14,2	7,9	3,8	1,1	0,7	1,09	0,50	26,9	28

По результатам рентгенофазового анализа и рассчитанного рационального состава, фазовый состав концентрата представлен следующими минералами: пирит (33,2 %), арсенопирит (10 %), кварц (12,9 %), мусковит (38,7 %) и доломит (4,5 %).

Технологическая схема переработки упорного золотосульфидного концентрата, представленная на рисунке 5.1, включает в себя следующие основные стадии:

1. Кислотная обработка (отмывка) исходного концентрата, позволяющая удалить хлорид-ионы, влияющие на потери золота на последующих переделах.

2. Двухстадийное азотнокислотное выщелачивание в присутствии ЛС, позволяющее высвободить золото, ассоциированное с сульфидными минералами, и частично окислить и запассивировать органический углерод, снизив при этом его адсорбционные свойства по отношению к золотоцианистому комплексу.

3. Улавливание образующихся при выщелачивании нитрозных газов с последующей регенерацией азотной кислоты и возвратом ее на вторую стадию выщелачивания.

4. Выделение железа и мышьяка из фильтрата азотнокислотного выщелачивания в виде стабильного нерастворимого осадка (арсената железа).

5. Цианирование нерастворенного остатка.

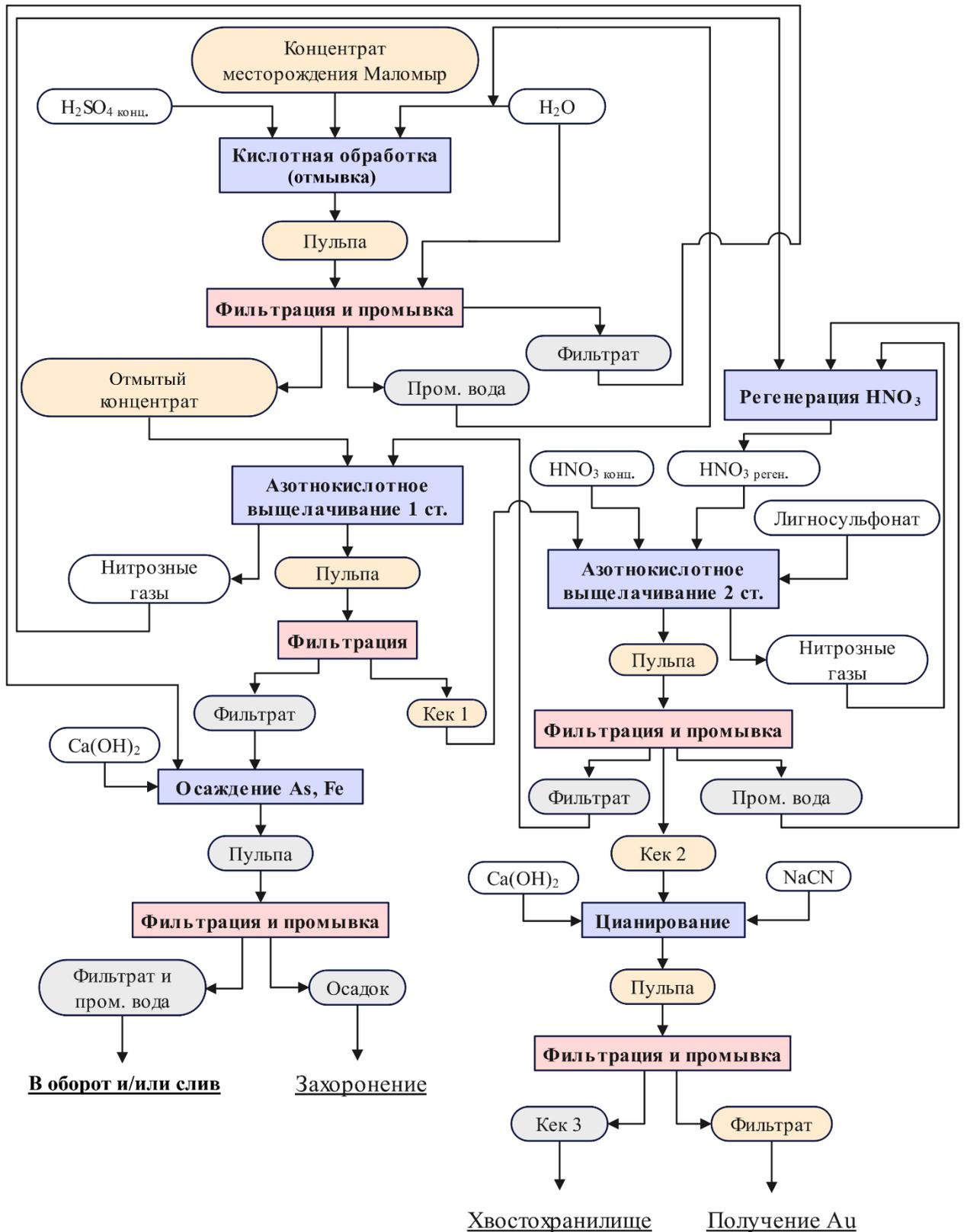


Рисунок 5.1 – Технологическая схема переработки упорного золотосульфидного концентрата месторождения Маломыр

### *Кислотная обработка исходного концентрата*

Кислотную обработку (отмывку) проводили с целью удаления хлорид-ионов, что исключало потери золота на последующих переделах. Для промывки использовали круглодонный стеклянный реактор объемом 10 дм<sup>3</sup>, имеющий специальное дозирующее устройство для подачи реагентов (серной кислоты), отверстий для загрузки сырья, вывода образующихся газов и контроля температуры. Реактор находился в водяной бане для поддержания необходимой температуры. Перемешивание осуществляли при помощи верхнеприводной мешалки.

Перед добавлением серной кислоты исходный концентрат массой 1 кг распульповывали дистиллированной водой в соотношении Ж:Т = 3:1 и нагревали пульпу до температуры 50 °С. Концентрированную серную кислоту подавали в количестве достаточном для устойчивого поддержания рН на уровне 1,5 на протяжении всего процесса кислотной обработки (30 мин.). Расход серной кислоты составил 1:10 по отношению к концентрату. Пульпу после кислотной обработки фильтровали, кеку промывали дистиллированной водой, при расходе воды к кеку 3:1, соответственно и анализировали. Выход кека составил 93,6 %. Далее влажный промытый концентрат подвергали азотнокислотному выщелачиванию.

### *Азотнокислотное выщелачивание*

Азотнокислотное выщелачивание промытого концентрата, химический состав которого представлен в таблице 5.2, проводили в том же реакторе:

Таблица 5.2 – Химический состав промытого концентрата

Элемент	S	Fe	As	Si	Al	K	Ca	Mg	C <sub>общ</sub>	C <sub>орг</sub>	Au, г/т	Прочие
Масс. %	21	20,2	4,9	14,9	8,2	4	0,2	0,4	0,54	0,54	28,74	25,66

Азотнокислотное выщелачивание проводили в двухстадийном противоточном режиме. На первой стадии - выщелачивание промытого концентрата проводили заранее приготовленным раствором, представляющим собой фильтрат второй стадии выщелачивания. Использование оборотного раствора в качестве выщелачивающего агента позволяет обеспечить эффективное использование свободных нитрат-ионов, оставшихся на второй стадии выщелачивания. При этом достигается частичное окисление сульфидных минералов, а также сокращение расхода азотной кислоты. Состав раствора представлен в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Химический состав выщелачивающего раствора

Элемент	S	Fe	As	Al	Ca	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
г/дм <sup>3</sup>	21,5	23,2	5,1	0,5	0,1	91

Промытый концентрат массой 1275 г (отн. влажность 27 %) загружали к реактор и распульповывали до соотношения Ж:Т = 2:1 дистиллированной водой объёмом 1,518 дм<sup>3</sup> при постоянном перемешивании. Далее нагревали пульпу до 85 °С и дозировали раствор (фильтрат второй стадии) объёмом 3,72 дм<sup>3</sup> до соотношения Ж:Т = 6:1. Выделяющиеся нитрозные газы выводили через водоохлаждаемый обратный холодильник в абсорбционные колонны, с последующей регенерацией азотной кислоты.

По окончании эксперимента (60 мин) пульпу фильтровали, фильтрат отправляли на осаждение железа и мышьяка, кек направляли на вторую стадию выщелачивания. Выход кека составил 82,6 % (768 г), растворение пирита – 31,7 %, арсенопирита – 34,2 %, золото количественно концентрировалось в кеке. Результаты первой стадии азотнокислотного выщелачивания представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Состав продуктов после первой стадии азотнокислотного выщелачивания

Наименование	Содержание										
	S	Fe	As	Si	Al	K	Ca	Mg	C <sub>орг</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Au, г/т
Кек 2, масс. %	19,8	17,1	4,1	17,8	9,7	4,8	0,2	0,5	0,65	н/д	34
Фильтрат 2, г/дм <sup>3</sup>	24,9	28,7	6,96	н/д	0,6	н/д	0,1	н/д	н/д	5	н/д

Для обеспечения полноты вскрытия оставшихся сульфидных минералов, и, следовательно, максимального высвобождения золота из сульфидной матрицы, частичного окисления углерода, а также пассивации и деструкции углистой составляющей, кек первой стадии подвергался выщелачиванию при следующих условиях: продолжительность 60 мин, температура 85 °С, Ж:Т = 6:1, концентрации азотной кислоты – 5 моль/дм<sup>3</sup> и ЛС – 0,5 г/дм<sup>3</sup>. Выделяющиеся нитрозные газы, как и в случае первой стадии выщелачивания, направлялись на регенерацию азотной кислоты.

После проведения эксперимента пульпу фильтровали, фильтрат (оборотный раствор) отправляли на первую стадию выщелачивания, кек промывали и подвергали цианированию. Промывную воду использовали в адсорбционных колоннах для регенерации азотной кислоты. Выход кека второй стадии выщелачивания составил 47,9 % (368 г), извлечение пирита – 97,3 %, арсенопирита – 97,7 %, золото количественно концентрировалось в кеке. Результаты второй стадии азотнокислотного выщелачивания представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Состав продуктов после второй стадии азотнокислотного выщелачивания

Наименование	Содержание										
	S	Fe	As	Si	Al	K	Ca	Mg	C <sub>орг</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Au, г/т
Кек 3, масс. %	6,9	0,83	0,21	26,4	8,9	5,6	0,01	0,4	1,35	н/д	70
Фильтрат 3, г/дм <sup>3</sup>	21,5	23,2	5,1	н/д	0,5	н/д	0,1	н/д	н/д	91	н/д

### *Осаждение мышьяка и железа*

Выделение железа и мышьяка из продуктивного раствора, полученного после удаления свободных нитрат-ионов на первой стадии азотнокислотного выщелачивания (с концентрацией, г/дм<sup>3</sup> : Fe – 28,7; As – 6,96), проводили при следующих условиях: в реактор заливали раствор (фильтрат 1 ст.), нагревали до 90 °С при постоянном перемешивании и дозировали Са(ОН)<sub>2</sub>, до значения рН 1,5-2,0. Далее выдерживали полученную пульпу в течение 4 часов, и повышали рН до значения 3,5, дополнительно выдерживая пульпу 2 часа. Изменение рН системы фиксировали с помощью универсального рН-метра HANNA HI9125. По окончании эксперимента пульпу фильтровали, полученный раствор анализировали, осадок промывали и также анализировали. Результаты анализов показали, что осаждение мышьяка и железа достигает 99,9 %.

### *Цианирование золотосодержащего остатка*

Нерастворенный остаток после второй стадий азотнокислотного выщелачивания подвергали цианированию. Цианирование проводили в стеклянном реакторе с механическим перемешиванием при температуре 25 °С, концентрации NaCN - 5 г/дм<sup>3</sup>, Ж:Т = 3:1, в течении 24 часов. Показатель рН поддерживали 10,5–11 путём добавки известкового молока. По окончании цианирования пульпу фильтровали, кек промывали дистиллированной водой, сушили до постоянной массы и подвергали пробирному анализу на золото. По результатам пробирного анализа извлечение золота в раствор составило 89 %.

В результате проведенных лабораторно-укрупненных испытаний подтверждена возможность переработки золотосульфидного концентрата месторождения Маломир с получением золотосодержащего остатка. Извлечение золота при цианировании – 90 %. Степень осаждения мышьяка и железа из продуктивного раствора азотнокислотного выщелачивания составило более 99 %.

## 5.2 Описание аппаратурно-технологической схемы

Полученные при проведении укрупненно-лабораторных исследований данные позволили выбрать основные технологические параметры и рассчитать материальный баланс технологической схемы, а также предложить аппаратурно-технологическую схему переработки упорного золотосульфидного концентрата месторождения Маломыр (рисунок 5.2).

Исходный концентрат из бункера (1) по транспортерной ленте и вода из буферной емкости (2) поступают на распульповку в реактор (4), пульпа перекачивается насосом (5) в реактор (6) на кислотную обработку (отмывку). Также в реактор (6) поступает (9) концентрированная серная кислота (8) и при необходимости дозируется вода (2). Продолжительность кислотной обработки составляет 30 мин при температуре 50 °С и рН около 1,5. Далее с помощью насоса (7) пульпу перекачивают на пресс-фильтр (10). По окончании фильтрации и промывки золотосодержащий концентрат поступает по транспортерной ленте в емкость для приготовления пульпы (16), где дозируется (19) вода (18) для распульповки. Пульпу перекачивают (17) в реактор первой стадии азотнокислотного выщелачивания (20). Фильтрат после отмывки поступает (11) в буферные емкости (13, 14) и перекачивается (15) в реактор (65), промывные воды перекачиваются (12) в реактор для распульповки (4).

Азотнокислотное выщелачивание протекает в двухстадийном противоточном режиме в реакторах (20) и (22). На первой стадии происходит выщелачивание промытого концентрата слабым раствором (фильтрат второй стадии) с концентрацией азотной кислоты 80–90 г/дм<sup>3</sup>, тем самым обеспечивается эффективное использование свободных нитрат-ионов с целью первичного окисления золотосульфидных минералов, также достигается повышение количества регенерируемой азотной кислоты. После первой стадии выщелачивания пульпа подается насосом (21) на барабанный фильтр (24), полученный фильтрат, с остаточной концентрацией  $\text{HNO}_3 = 5\text{--}8 \text{ г/дм}^3$ ,

поступает (25) на осаждение железа и мышьяка. Кек первой стадии выщелачивания поступает в реактор для приготовления пульпы (26), дозируется (32) промывная (31) и/или свежая (47) вода для распульповки. Далее насосом (27) пульпа перекачивается на вторую стадию выщелачивания. В реактор (22) также поступает (38) приготовленный (37) раствор ЛС, регенерированная азотная кислота (56) и дозируется (35) с емкости (34) концентрированная азотная кислота для поддержания заданной концентрации реагента.

На второй стадии азотнокислотного выщелачивания с добавлением ЛС проходит процесс доокисления сульфидных минералов, частичного окисления и пассивации углерода. Процесс протекает при продолжительности 60 мин, температуре 85 °С, Ж:Т = 6:1, концентрации азотной кислоты – 5 моль/дм<sup>3</sup> и ЛС – 0,5 г/дм<sup>3</sup> с выделением нитрозных газов, направляемых в кожухотрубчатый теплообменник (52). Далее пульпу перекачивают (23) на пресс-фильтр (28). По окончании фильтрации и промывки полученный фильтрат является оборотным и насосом (29) перекачивается на первую стадию выщелачивания, промывные воды подаются (30) в буферную емкость (31), откуда дозируются (32) на распульповку (26) и/или на адсорбционные колонны (59). Нерастворенный золотосодержащий остаток поступает по транспортной ленте на цианирование.

Цианирование проходит в реакторе (39) в течение 24 часов, температуре 25 °С, Ж:Т = 3:1, рН = 10,5 и концентрации NaCN = 5 г/дм<sup>3</sup>. Растворы NaCN и известкового молока готовятся в реакторах (45) и (42) соответственно и дозируются в количестве необходимом для устойчивого поддержания условий процесса. Далее полученная пульпа перекачивается (40) на пресс-фильтр (49). По окончании фильтрации и промывки кек цианирования является отвальным и поступает на хвостохранилище, промывные воды перекачиваются насосом (51) в емкость (45) для приготовления раствора NaCN. Полученный золотоносный раствор ( $C_{Au} = 18,1$  мг/дм<sup>3</sup>) направляется на получение золота по стандартной технологии.

Образующаяся в реакторах выщелачивания газовой смесь (ГВС) с температурой 70–75 °С под действием разрежения, создаваемого водокольцевым вакуумным насосом (60), поступает в коллектор ГВС и далее в систему улавливания оксидов азота и регенерации азотной кислоты. При охлаждении ГВС в кожухотрубчатом теплообменнике (52) образуется конденсат, представляющий собой раствор азотной кислоты, собирается в емкости (53) и насосом (54) перекачивается в буротаежный скруббер (55). В скруббере происходит абсорбция части диоксида азота раствором азотной кислоты с емкостей (54) и (63), а также доокисление монооксида азота до диоксида в свободном объеме скруббера. Образующийся в скруббере раствор азотной кислоты поступает в сборник (56), откуда подается (57) в реактор второй стадии выщелачивания (22). Газовоздушная смесь из скруббера (55) поступает последовательно в абсорберы (58) и (59), орошаемые промывными водами с буферной емкости (31). Промывная вода подается на орошение абсорбера (59), образовавшийся раствор азотной кислоты поступает на орошение абсорбера (58) и далее в скруббер (55). Таким образом, в цепочке аппаратов (55), (58), (59) организовано противоточное движение ГВС и оборотного раствора.

Полученный фильтрат с первой стадии выщелачивания, содержащий Fe – 28,7 г/дм<sup>3</sup>, As – 6,96 г/дм<sup>3</sup>, поступает (25) в реактор (65) для осаждения железа и мышьяка. В нагретый до 90 °С продуктивный раствор дозируется (72) из реактора (70) известковое молоко до значений pH = 1,5–3,5. По истечении 6 часов пульпа поступает (66) на пресс-фильтр (67). Фильтрат перекачивается (69) в оборот для приготовления известкового молока и/или слив. Полученный осадок отправляется на захоронение.

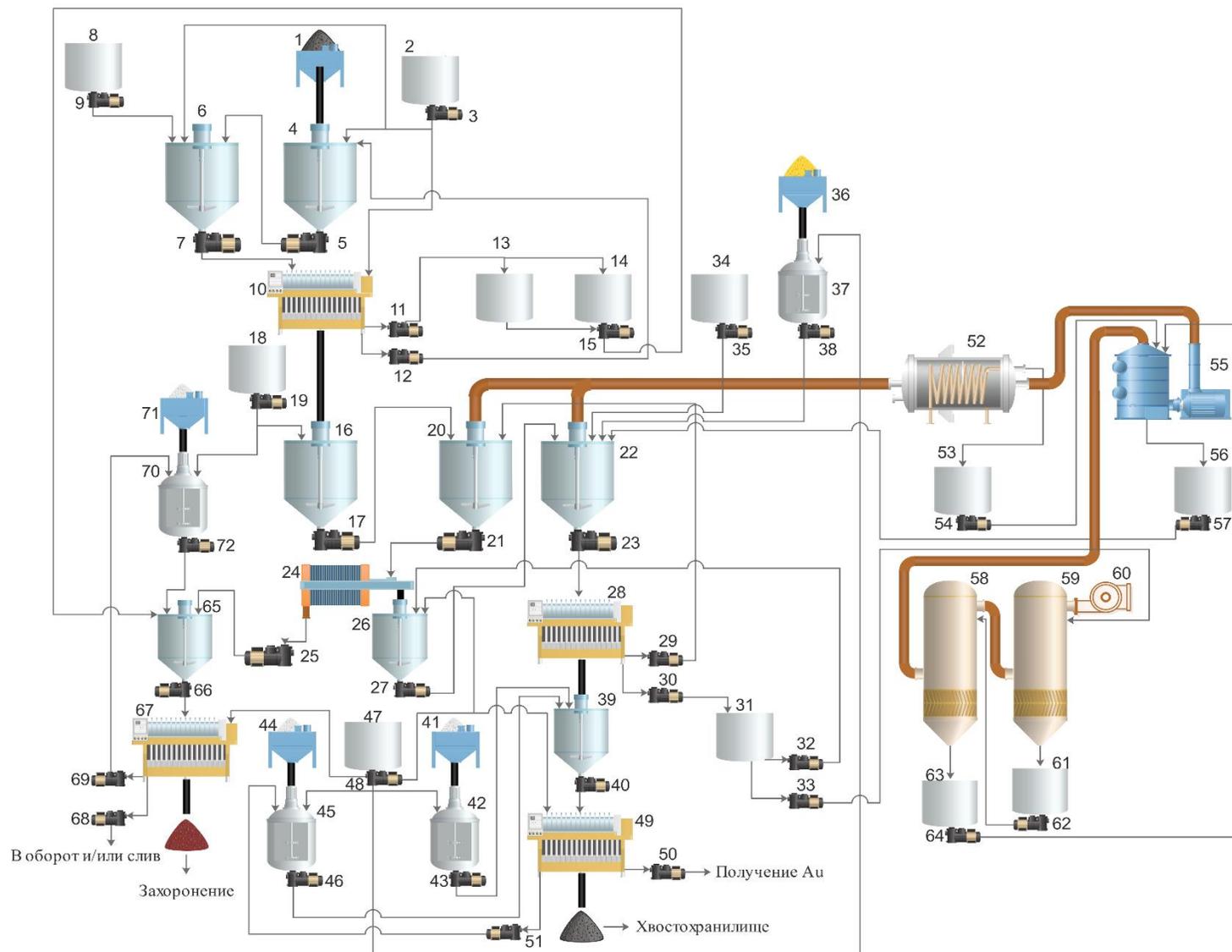


Рисунок 5.2 – Аппаратурная схема переработки упорного золотосульфидного концентрата месторождения Маломыр

### **5.3 Материальный баланс и оценка экономической эффективности технологии атмосферного азотнокислого выщелачивания упорного золотосульфидного флотоконцентрата месторождения Маломыр**

В приложении 1 приведены параметры расчета и материальный баланс переработки флотоконцентрата месторождения Маломыр. Для рассчитанного материального баланса и основного технологического оборудования приведен расчет себестоимости. Оценка экономической эффективности проведена для переработки 100 тыс. т концентрата в год (приложение 2). Себестоимость переработки 100 тыс. тонн флотоконцентрата составляет 15 325 млн. руб./год. Цена золота – 6 675 руб. за грамм принята по усредненным данным ГОХРАНа за май 2024 г. Выручка от реализации золота составила 15 800 млн. руб./год, при содержании целевого компонента в концентрате 26,7 г/т и извлечении в раствор – 90 %. Интегральный экономический эффект составил 616 млн. руб., срок окупаемости проекта – 7 лет.

### **5.4 Выводы по главе 5**

1. Проведены укрупненно-лабораторные испытания по переработке упорного золотосульфидного флотоконцентрата месторождения Маломыр. При азотнокислотном выщелачивании с ЛС достигается степень извлечения в раствор целевых компонентов, составляющих сульфидную матрицу, %: железа – 98,3, мышьяка – 98,5, серы – 84,3. Степень извлечения золота в раствор при цианировании составила 90 %.

2. Предложена технологическая схема переработки упорного золотосульфидного флотоконцентрата месторождения Маломыр, включающая кислотную обработку (отмывку) исходного флотоконцентрата, азотнокислотное выщелачивание отмытого концентрата, регенерацию азотной кислоты, цианирование нерастворенных остатков с последующим получением золота, осаждение железа и мышьяка из фильтрата и его захоронение в виде труднорастворимых стабильных арсенатов железа.

3 Выполнены расчеты постадийного материального баланса переработки исследуемого концентрата. Произведены расчеты технико-экономических показателей предлагаемой технологической схемы. Выручка от реализации золота составила 15 800 млн руб./год при переработке 100 тыс. т концентрата. Интегральный экономический эффект составил 616 млн руб., дисконтированный срок окупаемости проекта – 7 лет.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Одним из перспективных способов переработки упорных золотосульфидных концентратов является азотнокислотное выщелачивание. С целью интенсификации технологических процессов переработки такого сырья актуальным направлением является применение ПАВ.

2. Аналитическими и экспериментальными исследованиями установлено, что концентрат месторождения Маломир относится к сырью двойной упорности. При проведении лабораторных экспериментов по азотнокислотному выщелачиванию исследуемого концентрата с использованием методов математического планирования установлены основные параметры процесса: концентрация азотной кислоты 5 моль/дм<sup>3</sup>, соотношение Ж:Т = 6:1, продолжительность 60 мин, температура 85 °С. При этом наблюдается практически полное растворение пирита (95,4 %) и арсенопирита (96,2 %), степень извлечения золота в раствор при цианировании в режиме СИЛ составила 74,0 %, без сорбента – 67,5 %. Однако, по мере уменьшения растворения сульфидных минералов, снижается и степень извлечения золота, следовательно, требуется максимальное вскрытие сульфидной матрицы с целью высвобождения золота.

3. В ходе проведения укрупненных лабораторных экспериментов подтверждены результаты по азотнокислотному растворению пирита (96,5 %) и арсенопирита (97,1 %), что позволило утверждать об эффективности применения процесса азотнокислотного вскрытия исследуемого сырья с целью высвобождения золота. Степень извлечения золота в раствор при цианировании в режиме СИЛ составила 74,2 %, без сорбента – 68,0 %. Вероятной причиной невысокого извлечения золота является присутствие в материале углистой составляющей, проявляющей сорбционные свойства к растворенному золоту, а также образующаяся элементная сера, вызывающая диффузионные затруднения.

4. Установлено, что в модельных условиях атмосферного азотнокислотного выщелачивания ЛС адсорбируется на поверхности концентрата и способствуют процессам диспергирования (измельчения). На глубину этих поверхностных процессов оказывает влияние температура и рН-среды. Процессы адсорбции интенсифицируются с увеличением температуры, в том числе при низких значениях рН (~1). Энергия активации адсорбционных процессов составляет 62,2 кДж/моль, что в сочетании с данными ИК-спектроскопии свидетельствует о химической природе сил адсорбционного взаимодействия между молекулами ЛС и исследуемым концентратом.

5. Подтверждена эффективность использования ЛС на стадии процесса атмосферного азотнокислотного выщелачивания упорного золотосульфидного концентрата месторождения Маломыр: в сопоставимых условиях при введении ЛС удалось увеличить степень извлечения золота на 22 % (с 68 до 90 %).

6. Проведены кинетические исследования азотнокислотного выщелачивания с добавлением ЛС золотосульфидного концентрата месторождения Маломыр. Рассчитаны значения кажущейся энергии активации по МСЯ: для арсенопирита 10,5 кДж/моль, пирита 14,1 кДж/моль. Эмпирические порядки по концентрации азотной кислоты составили для пирита – 2,45, арсенопирита – 2,69.

7. Для описания кинетики растворения пирита и арсенопирита в исследуемых условиях выведены полуэмпирические уравнения, отражающие влияние изменяемых параметров (концентрации ПАВ, азотной кислоты, температуры) на лимитирующую стадию процесса выщелачивания:

$$\text{Для FeS}_2: \frac{1}{3} \ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = 8,8914 C_{\text{HNO}_3}^{2,451} e^{-14101/RT} t$$

$$\text{Для FeAsS: } \frac{1}{3} \ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = 29,7741 C_{\text{HNO}_3}^{2,693} e^{-10511/RT} t$$

8. С использованием метода кинетической функции показано, что в ходе азотнокислотного растворения сульфидных минералов режим процесса остаётся неизменным.

9. Обоснованы закономерности функционального действия лигносульфоната по адсорбционно-расклинивающему и эмульгирующему механизмам в процессе азотнокислотного выщелачивания упорного золотосульфидного концентрата. Проведенные расчеты кинетики процесса, а также аналитические исследования позволяют утверждать о снижении диффузионных затруднений, что подтверждают следующие результаты:

- значения кажущейся энергии активации снижаются с 38,1 кДж/моль до 14,1 кДж/моль для пирита и с 38,7 кДж/моль до 10,5 кДж/моль для арсенопирита; эмпирические порядки по концентрации азотной кислоты увеличиваются с 1,37 до 2,45 для пирита и с 1,72 до 2,69 для арсенопирита.

- химический и рентгенофазовый анализы показывают, что нерастворенный остаток после азотнокислотного выщелачивания с добавлением ЛС состоит из пустой породы и/или алюмосиликатов и элементной серы, как и в случае с кеком без ЛС. Однако, различная морфология частиц и уменьшение крупности материала также позволяют сделать вывод о снижении диффузионных затруднений.

10. Укрупненно-лабораторные испытания позволили предложить принципиальную технологическую схему переработки упорного золотосульфидного флотоконцентрата месторождения Маломыр с извлечением золота 90 %.

11. Выполнены расчеты постадийного материального баланса переработки исследуемого концентрата. Произведены расчеты технико-экономических показателей предлагаемой технологической схемы. Выручка от реализации золота составила 15 800 млн руб./год при переработке 100 тыс. т концентрата. Интегральный экономический эффект составил 616 млн руб., дисконтированный срок окупаемости проекта – 7 лет.

### **Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы**

Дальнейшие исследования по обозначенной тематике диссертационной работы будут связаны с идентификацией, определением возможных форм и структур и выявлением природы сорбционной активности углистых веществ, а также изучением поведения их при контакте с поверхностно-активными веществами в атмосферных условиях.

Исследования, разработка способов и технологий, направленных на применение ПАВ в гидрометаллургии, в частности при атмосферном окислении руд и концентратов цветных металлов, могут значительно повлиять на промышленное вовлечение в переработку упорного углистого сырья с целью достижения высоких показателей извлечения целевых компонентов и уменьшения негативного воздействия на окружающую среду.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Motta, G., Polcyn M., Saragosa E. Refractory gold ores: Challenges and opportunities for a key source of growth. [Электронный ресурс] // URL: <https://clck.ru/3DEucS>.
- 2 «Производство золота в странах мира»: [Электронный ресурс] // URL: <https://clck.ru/3DEvb6>.
- 3 Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2022»: [Электронный ресурс]. URL: [https://vims-geo.ru/media/documents/00\\_Книга\\_ГД-2022.pdf](https://vims-geo.ru/media/documents/00_Книга_ГД-2022.pdf).
- 4 «Сырьевая база и мировой рынок золота»: [Электронный ресурс]. URL: [https://zolteh.ru/regions/syrevaya\\_baza\\_i\\_mirovoy\\_rynok\\_zolota/](https://zolteh.ru/regions/syrevaya_baza_i_mirovoy_rynok_zolota/).
- 5 Мировые запасы и динамика добычи золота / И.И. Лютова // Вестник Национального института бизнеса. – 2019. – №. 35. – С. 118-123.
- 6 Воробьев-Десятовский, Н.В. Упорные и дважды упорные золотосодержащие руды. Российская проблема настоящего и будущего и пути ее решения / Н.В. Воробьев-Десятовский // Материалы Международной научно-практической конференции «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование». – Санкт-Петербург, 2018. – С. 18-19.
- 7 Adams, M.D. (Ed.) *Advances in Gold Ore Processing*, 1st ed. / M.D. Adams // *Developments in mineral processing*. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. – 2005.
- 8 Marsden, J.; House, I. *The Chemistry of Gold Extraction* / J. Marsden, I. House // Littleton, CO, USA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, – 2006. – Т. 2.
- 9 Лодейщиков, В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд / В.В. Лодейщиков. Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999. Вып. 2. – 452 С.

- 10 Богинская, А.С. Автоклавное окисление высокосернистых пиритно-арсенопиритных золотосодержащих флотационных концентратов: дис. канд. тех. наук: 05.16.02. / Богинская Анна Станиславовна. – Санкт-Петербург, 2014. – 14 с.
- 11 Cook, N. J. Concentrations of invisible gold in the common sulfides / N. J. Cook, S. L. Chryssoulis // *The Canadian Mineralogist*. – 1990. – Vol. 28, № 1. – P. 1-16.
- 12 Novgorodava, M.I. Finely dispersed gold from gold deposits of various genetic types. / M.I. Novgorodava, W. Petruk, A.R. Rule // *Process Mineralogy XII. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA*. – 1993. – P. 119-130.
- 13 Thomas, K.G. Barrick and gold characterization by SIMS and related techniques. / K.G. Thomas // *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XI)*. J. Wiley & Sons, Chichester. – P. 793-797.
- 14 Chryssoulis, S.L. Significance of gold mineralogical balances in mineral processing / S.L. Chryssoulis, L.J. Cabri // *Trans. Instn. Min. Metall, Sec. C: Mineral Process. Extr. Metall.* – 1990. – Vol. 99. – P. 1-10.
- 15 Bakken, B.M. High-resolution microscopy of gold in unoxidized ore from the Carlin mine. / B.M. Bakken, M.F. Hochella Jr., A.F. Marshall, A.M. Turner // *Nevada Econ. Geol.* – 1989. – Vol. 84. – P. 171-179.
- 16 Stephens, J.D., Bryan, S.R., Rothbard, D.R., Characterization of solid solution gold in pyrite and metallurgical treatment products by SIMS. / J.D. Stephens, S.R. Bryan, D.R. Rothbard, // *Proceedings of Gold'90 Symposium*. – 1990. – P. 333-339.
- 17 Набойченко, С.С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С. Набойченко, Я.М. Шнеерсон, М.И. Калашникова, Л.В. Чугаев. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ – УПИ, 2009. Т.1. С. 52.
- 18 Adams, M. D. Characterization and blinding of carbonaceous preg-robbbers in gold ores / M. D. Adams, A. M. Burger // *Minerals Engineering*. – 1998. – Vol. 11, № 10. – P. 919-927.

- 19 Miller, J. D. Preg-robbing gold ores / J. D. Miller, R. Wan, X. Diaz // *Developments in Mineral Processing*. – 2005. – Vol. 15. – P. 937-972.
- 20 Simmons, G. L. Pressure oxidation problems and solutions: Treating carbonaceous gold ores containing trace amounts of chlorine (halogens) / G. L. Simmons [et al.] // *Mining Engineering*. – 1998. – Vol. 50. – P. 69-73.
- 21 Федюкевич, В.А. Использование ионообменных смол для борьбы с явлением прег-роббинга золота в процессе цианидного выщелачивания / В. А. Федюкевич, С. А. Кубышкин, А. А. Блохин, С. М. Сухаржевский, Н. В. Воробьев-Десятовский // *Журнал прикладной химии*. – 2015. – Т. 88, № 2. – С. 246-254.
- 22 Qing Liu J., Nicol M.J. / J Qing Liu., M.J Nicol. // *Canad. Metallurg. Quarterly*. – 2002. – Vol. 41, № 4. – P. 409-416.
- 23 Axenov B., Vorob'ev-Desyatovskii N., Kaplan S. et al. // *Proc. of XXVII Int. Mineral Processing Congr.* – 2014. – Vol. 19. – P. 244-251.
- 24 Dimov, S., Hart B.R. // *Surf. Interface Anal.* – 2011. – Vol. 43, № 1-2. – P. 446-448.
- 25 Dimov, S., Hart B. // *Proc. of XXVII Int. Mineral Processing Congr.* – 2014. – Vol. 14. – P. 82-93.
- 26 Zaytsev, P. Pokrovskiy pressure oxidation (POX) hub / P. Zaytsev [et al.] // *Proceedings of ALTA 2013 Gold Session*. – 2013. – P. 33-71.
- 27 Zaytsev, P. V. Process development for refractory gold concentrates treatment on Pokrovsky POX hub / P. V Zaytsev [et al.] // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. – 2014. – Vol. 5, № 7. – P. 533–543.
- 28 Stenebråten, J. F. Characterization of Goldstrike ore carbonaceous material. Part 2: Physical characteristics / J. F. Stenebråten, W. P. Johnson, J. McMullen // *Minerals and Metallurgical Processing*. – 2000. – P. 7-15.
- 29 Abotsi, G. M. K. Surface chemistry of carbonaceous gold ores I. Characterization of the carbonaceous matter and adsorption behavior in aurocyanide solution / G. M. K. Abotsi, K. Osseo-Asare // *International Journal of Mineral Processing*. – 1986. – Vol. 18. – P. 217-236.

- 30 Radtke, A. S. Studies on hydrothermal gold deposition (I). Carlin gold deposit, Nevada: the role of carbonaceous materials in gold deposition / A. S. Radtke, B. J. Scheiner // *Economic Geology*. – 1970. – Vol. 65. – P. 87-102.
- 31 Tan, H. The behaviour of carbonaceous matter in cyanide leaching of gold / H. Tan [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2005. – Vol. 78. – P. 226-235.
- 32 Rees, K. L. Preg-robbing phenomena in the cyanidation of sulphide gold ores / K. L. Rees, J. S. J. van Deventer // *Hydrometallurgy*. – 2000. – Vol. 58. – P. 61-80.
- 33 Goode, J.R. “Refractory gold ore: causes, processes, testing and plants”, in *Proceedings Annual SME Conference* / J.R. Goode, // *Society for Mining, Metallurgy and Exploration*. – 1993. – P. 121
- 34 Dizer, O.A. Hydrochemical investigation of dissolving sulfide gold-bearing raw material of uderey deposit / O.A. Dizer, D.A. Rogozhnikov, S.S. Naboichenko // *Materials Science and Metallurgical Technology*. – 2019. – Vol. 946. – P. 535- 540.
- 35 Lodeishchikov, V.V. Nekotorye vozmozhnosti pererabotki upornykh zolotykh rud (Some features of processing refractory gold ores) // *Zolotodobycha*. – 2008. – Vol.8, №117. – P. 8-12.
- 36 Dunne, R. Keynote Address: Newmont’s contribution to gold technology / R. Dunne, M. Levier, S. Acar, R. Kappes // *World Gold Conference 2009. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. – 2009. – P. 221-230.
- 37 Balikov, S.V. Obzhig zolotosoderzhashchikh kontsentratov / S.V. Balikov, V.E. Dement'ev, G.G. Mineev // *Irgiredmet*. – 2002. – P. 416.
- 38 Fedulov, I.O. Vakuum-termicheskaya pererabotka zolotomys'h'yakovogo kontsentrata (Vacuum-thermal processing of gold-arsenic concentrate) / I.O. Fedulov, V.E. Khrapunov, R.A. Isakova // *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. – 1990. – № 8. – P. 62-65.
- 39 Isabaev, S.M. Fiziko-khimicheskie osnovy geterogennogo vzaimodeistviya v sistemakh Fe-As-S, Co-As-S, Ni-As-S, Cu-As-S v neravnovesnykh usloviyakh sul'fidirovaniya (Physico-chemical principles of heterogeneous interaction in

- the system FeAs-S, Co-As-S, Ni-As-S, Cu-As-S in non-equilibrium conditions sulfatirovnie) / S.M. Isabaev, Kh. Kuzgibekova // Tsvetnye metally. – 2002. – № 4. – P. 33-35.
- 40 Kopylov, N.I. Mysh'yak (Arsenic) / N.I. Kopylov, Yu.D. Kaminskii // Sib. un-  
t. – 2004. – P. 367.
- 41 Luganov, V.A. Snizhenie emissii mysh'yaka v okruzhayushchuyu sredu pri  
pererabotke zolotomyshevykh kontsentratorov (Reduction emissions of  
arsenic in the environment while processing gold-arsenic concentrates) / V.A.  
Luganov, E.N. Sazhin, E.O. Kilibaev // Gornyi zhurnal. – 2008. – № 3. – P. 92-  
96.
- 42 Paleev, P.L. Termodinamicheskoe modelirovanie protsessa dearsenizatsii  
trudnoobogatimoi zoloto-kvarts-mysh'yakovistoi rudy v atmosfere vodyanogo  
para (Thermodynamic modeling of the process of diarsenides refractory gold-  
quartz-arsenic ore in the atmosphere of water vapor) / P.L. Paleev, P.A.  
Gulyashinov, A.N. Gulyashinov // FTPRPI. – 2016. – № 2. – P. 155-160.
- 43 Meretukov, M.A. Zoloto: khimiya dlya metallurgov i obogatitelei (Gold:  
chemistry for metallurgists and dressers) / M.A. Meretukov, K.S. Sanakulov,  
A.V. Zimin, M.A. Arustamyan // Ruda i metally. – 2014. – P. 412.
- 44 Бочаров, В.А. Технология переработки золотосодержащего сырья / В.А.  
Бочаров, В.А. Игнаткина, Д.В. Абрютин // Москва: МИСиС, 2011. 328 с.
- 45 Гучетль, И.С. Переработка упорных золотосодержащих руд и  
концентратов / И.С. Гучетль, К.Н. Друкер, И.Ф. Барышников // Москва:  
ЦНИИИиТЭИЦМ, 1972. 60 с.
- 46 Лобанов, В.Г. Плавка гравитационных концентратов на внутренний  
коллектор / В.Г. Лобанов, Н.Г. Агеев, В.А. Меньщиков, Ф.М. Набиуллин,  
В.Б. Начаров // Известия Вузов. Цветная Metallургия. 2015. – С 35-39.
- 47 Van Aswegen, P.C. Design and operation of a commercial bacterial oxidation  
plant at Fairview / P.C. Van Aswegen, M.W. Godfrey, D.M. Miller, A.K.  
Haines // Randol Perth International Gold Conference '89. – 1989.  
– P. 127–144.

- 48 Совмен, В.К. Переработка золотоносных руд с применением бактериального окисления в условиях Крайнего Севера / В.К. Совмен, В.Н. Гуськов, А.В. Белый // Новосибирск: Наука, 2007. 144 с.
- 49 Полькин, С.И. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов / С.И. Полькин, Э.В. Адамов, В.В. Панин // Москва.: Недра, 1982. 288 с.
- 50 Полькин, С.И. Безобжиговая схема извлечения золота из упорных мышьяксодержащих руд и концентратов с применением бактериального выщелачивания / С.И. Полькин, И.Н. Юдина, В.В. Панин // Гидрометаллургия золота. Москва: Наука, 1980. – С. 67-71.
- 51 Miller, P. The bacterial oxidation (BACOX) plant at Laizhou, Shandong Province, China—the first three years of operation / P. Miller, F. Jiao, J. Wang // *Bas-Min 2004: Conference Proceedings*. – 2004. – P. 8-10.
- 52 Панин, В.В. Интенсификация бактериального выщелачивания пирита из золотосодержащих концентратов вибрационным перемешиванием / В.В. Панин // *Цветные металлы*. – 2004. – №2. – С. 55-58.
- 53 Amankwah, R.K. A two-stage bacterial pretreatment process for double refractory gold ores / R.K. Amankwah, W.-T. Yen, J.A. Ramsay // *Miner. Eng.* – 2005. – Vol. 18, № 1. – P. 103-108.
- 54 Olson, G.J., Brierley J.A., Brierley C.L. Bioleaching review part B // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2003. – Vol. 63, № 3. – P. 249-257.
- 55 Tabachnick, H., Hedley N. (1957) U.S. Patent No. 2777764. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- 56 Плаксин, И.Н. Автоклавный метод переработки сульфидных полиметаллических золотосодержащих концентратов / И.Н. Плаксин, А.И. Синельникова // *Металлургия цветных металлов*. Московский институт цветных металлов и золота. – 1958. – №31. – С. 298-300.
- 57 Плаксин, И.Н. Изучение процесса окисления арсенопирита кислородом под давлением при повышенной температуре в щелочной среде / И.Н.

- Плаксин, А.А. Мазурова // Изв. Вузов. Цветная металлургия. – 1959. – №4. – С. 97- 105.
- 58 Мазурова, А.А. О применении автоклавного выщелачивания под давлением кислорода для переработки золотосодержащих пиритомышьяковых концентратов / А.А. Мазурова, И.Н. Плаксин // Изв. Вузов. Цветная металлургия. – 1958. – №2. – С. 100-107.
- 59 Масленицкий, И.Н. // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1958. – №4. – С. 103-108.
- 60 Синельникова, А.И. Автоклавное выщелачивание золота и серебра из продуктов сложного состава / А.И. Синельникова, И.Н. Плаксин // Изв. Вузов. Цветная металлургия. – 1960. – №5. – С. 95-98.
- 61 Набойченко, С.С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2009. – Т. 2. – С 612.
- 62 Chryssoulis, S. L. Mineralogical investigation of gold ores / S. L. Chryssoulis, J. McMullen // *Developments in Mineral Processing*. – 2005. – Vol. 15. – P. 21-72.
- 63 McMullen, J. Gold roasting, autoclaving or bio-oxidation process selection based on benchscale and pilot plant test work and costs / J. McMullen, K. G. Thomas // *Mineral Processing Plant Design, Practice, and Control*. – 2002. – P. 211-250.
- 64 Thomas, K. G. Pressure oxidation overview / K. G. Thomas // *Developments in Mineral Processing*. – 2005. – Vol. 15. – P. 346-369.
- 65 Papangelakis, V. G. Acid pressure oxidation of pyrite: reaction kinetics / V. G. Papangelakis, G. P. Demopoulos // *Hydrometallurgy*. – 1991. – Vol. 26. – P. 309-325.
- 66 Papangelakis, V. G. Acid pressure oxidation of arsenopyrite / V. G. Papangelakis, G. P. Demopoulos // *Scientific Survey*. – 1991. – P. 26.
- 67 Mackiw, V. N. Current trends in chemical metallurgy / V. N. Mackiw // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1968. – Vol. 46. – P. 3-15.

- 68 Перфильева, Н.С. *Металлургия благородных металлов* / Н.С. Перфильева / Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2007. 134 с.
- 69 «Амурский ГМК» [Электронный ресурс]. URL: <https://www.polymetalinternational.com/ru/assets/where-we-operate/amursk-rox-hub/>.
- 70 Молчанов, В.И. *Активация минералов при измельчении* / В.И. Молчанов, О. Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов // Москва: Недра, 1988. 208 с.
- 71 Перов В.А. *Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых* / В.А. Перов, Е.Е. Андреев, Л.Ф. Биленко // Москва: Недра, 1990. 301 с.
- 72 Johnson, G. *The Activox process for refractory gold ores* / G. Johnson, I. Corrans, J. Angove // *Randol Gold Forum - Beaver Creek '93. Proceedings.* – 1993. – P. 183–189.
- 73 «Технология Albion» [Электронный ресурс] // URL: <http://www.albionprocess.com/RU/Pages/default.aspx>.
- 74 «Технология Альбион для извлечения золота из концентратов упорных руд» [Электронный ресурс] // URL: <http://zolotodb.ru/articles/metallurgy/factory/11172>.
- 75 Рогожников, Д.А. *Азотнокислотная переработка полиметаллического упорного сульфидного сырья цветных металлов: дис. ... док. техн. наук: 05.16.02.* / Рогожников Денис Александрович. – Екатеринбург, 2020.
- 76 Kingsley, G.E. *Process for Treating Complex Sulfide Ores.* (1915) U.S. Patent No.1144480.
- 77 Rankin, H.D. *Method of Treating Metalliferous Materials and Recovering Solvents Used.* (1915) U.S. Patent No. 1150787.
- 78 Westby, G.C. *Treating Sulfide Ores of Copper, Zinc, or Other Metals.* (1918) U.S. Patent No. 1244811.
- 79 Westby, G.C. *Nitric Acid and Copper Ores* / G.C. Westby // *Metallurgical & Chemical Engineering.* – 1918. – Vol. 18 (6), – P. 290–296.
- 80 Паздников, П.А. *Научные труды Института металлургии Уральского филиала АН СССР.* Вып. 6. 1959. 121 с.

- 81 Van Weert, G. Prochem's NITROX Process / G. Van Weert, K.J. Fair, J.C. Schneider // CIM Bulletin. – 1986. – Vol. 79 (895). – P. 84–85.
- 82 Van Weert, G. Capital and operating costs of the nitrox process for auriferous arsenopyrites / / G. Van Weert, K.J. Fair // Extraction Metallurgy '89. Institution of Mining & Metallurgy. London, – 1989.
- 83 Beattie, M.J. Applying the redox process to arsenical concentrates / M.J. Beattie, A. Ismay // JOM. – 1990. – Vol. 42(1). – P. 31–35.
- 84 Anderson, C.G. The Application of Sunshine Nitrous–Sulfuric Acid Pressure Leaching to Sulfide Materials Containing Platinum Group Metals / C.G. Anderson, S.M Nordwick // Precious Metals 1994. Proceedings of the 18th Annual IPMI Conference, Vancouver. – 1994. – P. 223–234.
- 85 Захаров, Б.А. Золото: упорные руды / Б.А. Захаров, М.А. Меретуков. Москва: Руда и металлы, 2013. 451 с.
- 86 Сосипаторов, А.И. Исследование и разработка технологии флотационного обогащения золото-углеродсодержащих руд с применением реагента-депрессора углеродистого вещества: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.13. / Сосипаторов Андрей Игоревич. – Иркутск, 2019.
- 87 Schlitt, W.J. Gold and silver leaching, recovery, and economics / W.J. Schlitt, W.C. Larson, J.B Hiskey // Proceedings from the 110th AIME meeting. Chicago, Illinois. – 1981. – P. 148.
- 88 Li, Y. Advances in depressants used for pyrite flotation separation from coal/minerals / Y. Li [et al.] /. Int J Coal Sci Technol. – 2022. – Vol. 9. – P 54.
- 89 Алексеева, Л. И. Выбор оптимального реагентного режима с использованием депрессора пустой породы для норильских руд / Л. И. Алексеева, З. И. Матвиенко, Р. И. Исмагилов, Г. Р. Погосян. // Цветные металлы. № 11. 2004. – С. 22-24.
- 90 Пат. № 2179480 Р. Ф. МПК В03D 1/016, В03D 1/004. Флотационный реагент. // Медведева Л. В., Хуршудов В. А., Дудко М. П., Лыгач В. Н., Лалыгина Г. В. Заявитель и патентообладатель Медведева Л. В.,

- Хуршудов В. А., Дудко М. П.; № 2001125470/03; заявлен 28.02.2001. Оpubл. 20.02.2002. Бюл. № 5.
- 91 Afenya, P.M. Treatment of carbonaceous refractory gold ores / P.M. Afenya / Minerals Engineering. – 1991. – Vol. 4. – P. 1043–1055.
- 92 Эйгельс, М.А. Реагенты-регуляторы во флотационном процессе. Москва: Недра, 1977. 216 с.
- 93 Pyke, B.L. The characterisation and behaviour of carbonaceous material in a refractory gold bearing ore / B.L. Pyke, R.F. Johnston, P. Brooks // Minerals Engineering. – 1999. – Vol. 12., – P. 851-862.
- 94 Пат. № 2496583 РФ Модифицированный реагент для флотации цинксодержащих руд цветных металлов. // А. В. Авербух, С. Л. Орлов, М. И. Стихина; опубл. 27.10.2013. Бюл. № 30.
- 95 Пат. № 2630073 Р.Ф, МПК С22В, В03D 1/002, В03D 101/06. Способ флотационного обогащения золото-углеродсодержащих руд. // Кузина З. П. Малыхин Д. В. Елизаров Р. Г. Малыхин Д. В. Ковалев Н. В. Заявитель и патентообладатель: АО «Полюс Красноярск». № 2015133424; заявлен 10.08.2015; опубл. 05.09.2017. Бюл. № 25.
- 96 Нафталь, М.Н. Развитие автоклавной гидрометаллургии никель-пирротиновых концентратов / М.Н. Нафталь, Ю.Я. Сухобаевский, В.А. Полосухин // Цветные металлы. – 1999. – № 11. – С. 68–72.
- 97 Шнеерсон, Я.М. Закономерности поведения расплавленной серы при автоклавном выщелачивании никель-пирротиновых концентратов / Я. М. Шнеерсон [и др.] // Цветные металлы. – 1995. – № 11. – С. 11–17.
- 98 Кязимов, Р.А. Автоклавная технология переработки колчеданных полиметаллических руд / Р.А. Кязимов // Руды и металлы. – 1998. – № 5. – С. 58–64.
- 99 Zhou, Q. Surfactant blinding agents for refractory carbonaceous gold ores in cyanide leaching / Q. Zhou [et al.] // Materials Science, Chemistry. – 2015. – P. 9.

- 100 Sahoo, P.R. Indicator'carbonaceous phyllite/graphitic schist in the Archean Kundarkocha gold deposit, Singhbhum orogenic belt, eastern India: Implications for gold mineralization vis-a-vis organic matter / P.R. Sahoo, A.S. Venkatesh / Journal of Earth System Science. – 2014. – Vol. 123. – P. 1693-1703.
- 101 Kiefer, J. Infrared spectroscopic analysis of the inorganic deposits from water in domestic and technical heat exchangers / J. Kiefer [et al.] // Energies. – 2018. – Vol. 11(4). – P. 798.
- 102 Рогожников, Д.А. Азотнокислотная переработка сульфидного сырья цветных металлов : монография / Д.А. Рогожников и др.; под редакцией С. С. Набойченко. – Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2020. – 242 с.
- 103 Dobrosz-Gómez, I. Kinetic study on HCN volatilization in gold leaching tailing ponds / I. Dobrosz-Gómez [et al.] // Minerals Engineering. – 2017. – Vol. 110. – P. 185-194.
- 104 Innocenzi, V.A. Hydrometallurgical process for the recovery of terbium from fluorescent lamps: Experimental design, optimization of acid leaching process and process analysis / V. Innocenzi [et al.] // Journal of Environmental Manageme. – 2016. – Vol. 184. – P. 552-559.
- 105 Michael, A. Handbook of Industrial Surfactants: An International Guide to More Than 16000 Products by Tradename, Application, Composition and Manufacturer / A. Michael, A. Irene. New York.: Routledge, 2019. 924 p.
- 106 Lugovitskaya, T. Surface Phenomena with the Participation of Sulfite Lignin under Pressure Leaching of Sulfide Materials, / T. Lugovitskaya, D. Rogozhnikov // Langmuir. – 2023. – Vol. 39. №16. – P. 5738-5751.
- 107 Kolmachikhina, E.B. Surfactants and their mixtures under conditions of autoclave sulfuric acid leaching of zinc concentrate: Surfactant selection and laboratory tests / E.B. Kolmachikhina, T.N. Lugovitskaya, M.A. Tretiak, D.A. Rogozhnikov // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2023. – Vol. 33 (11). – № 23. – P. 3529-3543.

- 108 Gonçalves, S. Lignosulphonates as an Alternative to Non-Renewable Binders in Wood-Based Materials / S. Gonçalves [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – № 23. – P. 4196.
- 109 Subramanian, S. Aqueous carbon black dispersions stabilized by sodium lignosulfonates / S. Subramanian, G. Øye // *Colloid and Polymer Science*. – 2021. – Vol. 299. – № 7. – P. 1223.
- 110 Chong, A.S. Readiness of lignosulfonate adsorption onto montmorillonite / A.S. Chong, M.A. Manan, A.K. Idris // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – Vol. 628. – № 127318.
- 111 Zhang, W. Adsorption and dispersion effect of sodium lignosulfonate on fine sic particles in aqueous media / W. Zhang [et al.] // *Langmuir*. – 2023. – Vol. 39 (45). – P. 16151-16162.
- 112 Liu, Q. Effect of lignosulfonate on the adsorption performance of hematite for Cd (II) / Q. Liu [et al.] // *Science of The Total Environment*. – 2020. – Vol. 738. – № 139952.
- 113 Su, C. Effect of lead ions on accidental adsorption of Calcium Lignosulphonate on chalcopryrite surface / C. Su [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2023. – Vol. 378. – № 121564.
- 114 Chen, Y. The role of oxidizer in the flotation separation of chalcopryrite and galena using sodium lignosulfonate as a depressant / Y. Chen [et al.] // *Minerals Engineering*. – 2021. – Vol. 172. – № 107160.
- 115 Zhang, L.M. Preparation of a new lignosulfonate-based thinner: introduction of ferrous ions / L.M. Zhang, D.Y. Yin // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2002. – Vol. 210 (1). – P. 13-21.
- 116 Wang, Z. Nitrogen fixation and chelating property of wheat ammonium sulfite pulping spent liquor / Z. Wang, J. Xue, W. Liu // *BioResources*. – 2012. – Vol. 7 (1). – P. 777-788.
- 117 Хабаров, Ю.Г. Получение и применение комплексов лигносульфоновых кислот с катионами железа / Ю.Г. Хабаров, В.А. Вешняков, Н.Ю. Кузяков // *Известия Вузов. Лесной журнал*. – 2019. – №5. – С 167-187.

- 118 Carrasco, J. Influence of pH, iron source, and Fe/ligand ratio on iron speciation in lignosulfonate complexes studied using Mossbauer spectroscopy. Implications on their fertilizer properties / J. Carrasco [et al.] // Journal of agricultural and food chemistry. – 2012. – Vol. 60 (13). – P. 3331-3340.
- 119 Закис, Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных / Г.Ф. Закис, Л.Н. Можейко, Г.М. Тельшева. Монография: Рига, 1987. 232 с.
- 120 Ge, Y. Effects of lignosulfonate structure on the surface activity and wettability to a hydrophobic powder / Y. Ge, D. Li, Z. Li // Bio Resources. – 2014. – Vol. 9 (4). – P. 7119-7127.
- 121 Qiu, X. Aggregation behavior of sodium lignosulfonate in water solution / X. Qiu, Q. Kong, M. Zhou, D. Yang // The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – Vol. 114 (48). – P. 15857–15861.
- 122 Li, B. Structure and properties of Lignosulfonate with different molecular weight isolated by gel column chromatography / B. Li, X. P. Ouyang // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 554–556). – P. 2024–2030.
- 123 Quyang, X. Adsorption characteristics of lignosulfonates in salt-free and salt-added aqueous solutions / X. Quyang [et al.] // Biomacromolecules. – 2011. – Vol. 12 (9). – P. 3313–3320.
- 124 Yang, D. Physicochemical properties of calcium lignosulfonate with different molecular weights as dispersant in aqueous suspension / D. Yang [et al.] // J. Dispersion Sci. Technol. – 2008. – Vol. 29 (9). – P. 1296–1303.
- 125 Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды / П.А. Ребиндер. Москва: Наука, 1979. – 384 С.
- 126 Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. Монография. Изд. 2. Москва: Мир, 1984. – 312 С.
- 127 Липатов, Ю.С. Адсорбция полимеров / Ю.С. Липатов, Л.М. Сергеева. Киев: Наукова думка, 1972. – 196 С.

- 128 Курочкина, Г.Н. Адсорбция полиэлектролитов на синтетических алюмосиликатах заданного состава / Г.Н. Курочкина, Д.Л. Пинский // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 6. – С. 1113-1118.
- 129 Dickinson, C.F. Solid-liquid diffusion controlled rate equations / C.F. Dickinson, G.R. Heal // *Thermochimica Acta*. – 1999. – V. 340–341. – P. 89–103.

**Приложение 1. Материальный баланс переработки упорного золотосульфидного флотоконцентрата месторождения Маломыр**

Таблица 1 – Параметры расчета материального баланса

Параметр	Значение	Ед. изм.
<b>Кислотная обработка (отмывка)</b>		
Ж:Т	3	-
Расход H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	т/т к-та
Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> техн.	92,5	%
<b>Фильтрация и промывка 1</b>		
Расход H <sub>2</sub> O для промывки	3	т/т к-та
Выход отмытого концентрата	93,6	%
Извлечение Fe в фильтрат	3,5	%
Извлечение Ca в фильтрат	83	%
Извлечение Mg в фильтрат	52	%
Извлечение C <sub>общ</sub> в фильтрат	54	%
<b>Азотнокислотное выщелачивание 1 стадии</b>		
Ж:Т	6	-
Концентрация HNO <sub>3</sub> в оборотном растворе	1,43	моль/дм <sup>3</sup>
Молярная масса HNO <sub>3</sub>	63,01	г/моль
Степень регенерации HNO <sub>3</sub>	90	%
Молярная масса NO	30,01	г/моль
Концентрация HNO <sub>3</sub> в 1,43 М растворе HNO <sub>3</sub>	8,6	%
Извлечение NO в нитрозные газы	99	%
<b>Фильтрация 2</b>		
Выход кека 2	82,6	%
Извлечение Fe в фильтрат	30	%
Извлечение As в фильтрат	31	%
Извлечение S в фильтрат	20	%
<b>Азотнокислотное выщелачивание 2 стадии</b>		
Ж:Т	6	-
Концентрация HNO <sub>3</sub> в исходном растворе	5	моль/дм <sup>3</sup>
Молярная масса HNO <sub>3</sub>	63,01	г/моль
Степень регенерации HNO <sub>3</sub>	90	%
Концентрация HNO <sub>3</sub> в HNO <sub>3</sub> тех.	56	%
Молярная масса NO	30,01	г/моль

Продолжение таблицы 1

Концентрация $\text{HNO}_3$ в 5 М растворе $\text{HNO}_3$	27,14	%
Извлечение $\text{NO}$ в нитрозные газы	99	%
<b>Фильтрация и промывка 3</b>		
Ж:Т	6	-
Выход кека 3	47,9	%
Извлечение $\text{Fe}$ в фильтрат	98	%
Извлечение $\text{As}$ в фильтрат	98	%
Извлечение $\text{S}$ в фильтрат	86	%
<b>Регенерация <math>\text{HNO}_3</math></b>		
Коэфф. избытка кислорода при окислении $\text{NO}$	2	-
Стехиом. расход кислорода на окисление $\text{NO}$	0,75	моль/моль
Содержание кислорода в воздухе	23,15	масс. %
Молярная масса кислорода	32	г/моль
<b>Цианирование</b>		
Ж:Т	3	-
Концентрация $\text{NaCN}$ в исходном растворе	5	г/дм <sup>3</sup>
Концентрация $\text{CaO}$ в исходном растворе	0,02	%
Минимальное содержание осн. в-ва в $\text{CaO}$	90	%
<b>Фильтрация и промывка 4</b>		
Ж:Т	3	-
Выход кека 4	99,8	%
Извлечение $\text{Au}$ в фильтрат	89	%
<b>Осаждение мышьяка</b>		
Расход $\text{Ca(OH)}_2$	80	г/кг
Минимальное содержание осн. в-ва в $\text{Ca(OH)}_2$	90	%
Коэфф. избытка $\text{Ca(OH)}_2$ при осажд. мышьяка	2	-

Таблица 2 – Материальный баланс

Операции, реагенты, продукты	Масса, т	Fe		As		S		Ca		Mg		Au		NO		CO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O		Сквозн. извлеч. Au, %
		т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	г	г/т	т	%	т	%	т	%	
<b>Кислотная обработка (отмывка)</b>																				
<b>Поступило</b>																				
Концентрат	1,000	0,183	18,34	0,042	4,15	0,177	17,73	0,010	0,99	0,006	0,63	24,21	24,21	0,000	0,00	0,020	1,98	0,100	10,00	100,00
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,100	0,000	0,00	0,000	0,00	0,030	30	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,008	7,50	0,00
H <sub>2</sub> O	2,900	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	2,900	100	0,00
<b>Всего</b>	4,000	0,183	4,58	0,042	1,05	0,207	5,18	0,010	0,25	0,006	0,15	24,21	6,05	0,000	0,00	0,020	0,50	3,008	75,18	100,00
<b>Получено</b>																				
Пульпа 1	3,978	0,183	4,60	0,042	1,06	0,207	5,20	0,010	0,26	0,006	0,16	24,21	6,09	0,000	0,00	0,000	0,00	3,008	75,60	100,00
Газы	0,020	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,020	100	0,000	0,00	0,00
<b>Всего</b>	4	0,183	4,58	0,042	1,05	0,207	5,18	0,010	0,25	0,006	0,15	24,21	6,05	0,000	0,00	0,020	0,50	3,008	75,18	100,00
<b>Фильтрация и промывка 1</b>																				
<b>Поступило</b>																				
Пульпа 1	3,978	0,183	4,60	0,042	1,06	0,207	5,20	0,010	0,26	0,006	0,16	24,21	6,09	0,000	0,00	0,000	0,00	3,008	75,60	100,00
H <sub>2</sub> O	2,527	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	2,527	100,00	0,00
<b>Всего</b>	6,505	0,183	2,81	0,042	0,65	0,207	3,18	0,010	0,15	0,006	0,09	24,21	3,72	0,000	0,00	0,000	0,00	5,535	85,09	100,00
<b>Получено</b>																				
Кек 1	1,154	0,177	15,34	0,042	0,04	0,178	15,42	0,002	0,17	0,003	0,26	24,21	20,98	0,000	0,00	0,000	0,00	0,312	27,00	100,00
Фильтрат 1	2,824	0,006	0,20	0,000	0,00	0,028	0,99	0,008	0,27	0,003	0,10	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	2,721	96,35	0,00
Пром. вода 1	2,527	0,000	0,01	0,000	0,00	0,001	0,04	0,000	0,02	0,000	0,01	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	2,502	99,00	0,00
<b>Всего</b>	6,505	0,183	2,81	0,042	0,65	0,207	3,18	0,010	0,15	0,006	0,09	24,21	3,72	0,000	0,00	0,000	0,00	5,535	85,09	100,00

Продолжение таблицы 2

<b>Азотнокислотное выщелачивание 1 ст.</b>																				
<b>Поступило</b>																				
Кек 1	1,154	0,177	15,34	0,042	0,04	0,178	15,42	0,002	0,17	0,003	0,26	24,21	20,98	0,000	0,00	0,000	0,00	0,312	27,00	100,00
Раствор (фильтрат 3)	4,146	0,121	2,92	0,028	0,67	0,120	2,89	0,001	0,02	0,001	0,03	0,000	0,00	0,277	6,68	0,000	0,00	3,169	76,43	0,00
H <sub>2</sub> O	0,594	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,594	100,00	0,00
<b>Всего</b>	<b>5,896</b>	<b>0,298</b>	<b>5,05</b>	<b>0,070</b>	<b>1,19</b>	<b>0,298</b>	<b>5,05</b>	<b>0,003</b>	<b>0,05</b>	<b>0,004</b>	<b>0,07</b>	<b>24,21</b>	<b>4,11</b>	<b>0,277</b>	<b>4,68</b>	<b>0,000</b>	<b>0,00</b>	<b>4,075</b>	<b>69,11</b>	<b>100,00</b>
<b>Получено</b>																				
Пульпа 2	5,766	0,298	5,17	0,070	1,21	0,298	5,1	0,003	0,05	0,004	0,07	24,21	4,20	0,150	2,60	0,000	0,00	4,072	70,62	100,00
Нитрозные газы 1	0,130	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,127	98,00	0,000	0,00	0,003	2,00	0,00
<b>Всего</b>	<b>5,896</b>	<b>0,298</b>	<b>5,05</b>	<b>0,070</b>	<b>1,19</b>	<b>0,298</b>	<b>5,05</b>	<b>0,003</b>	<b>0,05</b>	<b>0,004</b>	<b>0,07</b>	<b>24,21</b>	<b>4,11</b>	<b>0,277</b>	<b>4,68</b>	<b>0,000</b>	<b>0,00</b>	<b>4,075</b>	<b>69,11</b>	<b>100,00</b>
<b>Фильтрация 2</b>																				
<b>Поступило</b>																				
Пульпа 2	5,766	0,298	5,17	0,070	1,21	0,298	5,1	0,003	0,05	0,004	0,07	24,21	4,20	0,150	2,60	0,000	0,00	4,072	70,62	100,00
<b>Всего</b>	<b>5,766</b>	<b>0,298</b>	<b>5,17</b>	<b>0,070</b>	<b>1,21</b>	<b>0,298</b>	<b>5,1</b>	<b>0,003</b>	<b>0,05</b>	<b>0,004</b>	<b>0,07</b>	<b>24,21</b>	<b>4,20</b>	<b>0,150</b>	<b>2,60</b>	<b>0,000</b>	<b>0,00</b>	<b>4,072</b>	<b>70,62</b>	<b>100,00</b>
<b>Получено</b>																				
Кек 2	0,953	0,124	13,01	0,029	3,04	0,142	13,85	0,001	0,10	0,003	0,31	24,21	25,40	0,026	2,73	0,000	0,00	0,257	27,00	100,00
Фильтрат 2	4,813	0,174	3,62	0,041	0,85	0,156	3,24	0,002	0,04	0,001	0,02	0,000	0,00	0,124	2,58	0,000	0,00	3,815	79,26	0,00
<b>Всего</b>	<b>5,766</b>	<b>0,298</b>	<b>5,17</b>	<b>0,070</b>	<b>1,21</b>	<b>0,298</b>	<b>5,1</b>	<b>0,003</b>	<b>0,05</b>	<b>0,004</b>	<b>0,07</b>	<b>24,21</b>	<b>4,20</b>	<b>0,150</b>	<b>2,60</b>	<b>0,000</b>	<b>0,00</b>	<b>4,072</b>	<b>70,62</b>	<b>100,00</b>
<b>Азотнокислотное выщелачивание 2 ст.</b>																				
<b>Поступило</b>																				
Кек 2	0,953	0,124	13,01	0,029	3,04	0,142	13,85	0,001	0,10	0,003	0,31	24,21	25,40	0,026	2,73	0,000	0,00	0,257	27,00	100,00
HNO <sub>3</sub> конц.	0,626	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,167	26,67	0,000	0,00	0,275	44,00	0,00
HNO <sub>3</sub> реген.	2,885	0,006	0,30	0,001	0,05	0,003	0,15	0,000	0,00	0,000	0,01	0,000	0,00	0,373	12,93	0,000	0,00	2,102	72,86	0,00
H <sub>2</sub> O	0,408	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,408	100,00	0,00
<b>Всего</b>	<b>4,872</b>	<b>0,130</b>	<b>2,67</b>	<b>0,030</b>	<b>0,62</b>	<b>0,145</b>	<b>2,98</b>	<b>0,001</b>	<b>0,02</b>	<b>0,003</b>	<b>0,06</b>	<b>24,21</b>	<b>4,97</b>	<b>0,566</b>	<b>11,62</b>	<b>0,000</b>	<b>0,00</b>	<b>3,042</b>	<b>62,44</b>	<b>100,00</b>
<b>Получено</b>																				
Пульпа 3	4,603	0,130	2,82	0,030	0,65	0,145	3,15	0,001	0,02	0,003	0,06	24,21	5,26	0,303	6,58	0,000	0,00	3,036	65,96	100,00
Нитрозные газы 2	0,269	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,263	98,00	0,000	0,00	0,006	2,00	0,00
<b>Всего</b>	<b>4,872</b>	<b>0,130</b>	<b>2,67</b>	<b>0,030</b>	<b>0,62</b>	<b>0,145</b>	<b>2,98</b>	<b>0,001</b>	<b>0,02</b>	<b>0,003</b>	<b>0,06</b>	<b>24,21</b>	<b>4,97</b>	<b>0,566</b>	<b>11,62</b>	<b>0,000</b>	<b>0,00</b>	<b>3,042</b>	<b>62,44</b>	<b>100,00</b>

Продолжение таблицы 2

<b>Фильтрация и промывка 3</b>																				
<b>Поступило</b>																				
Пульпа 3	4,603	0,130	2,82	0,030	0,65	0,145	3,15	0,001	0,02	0,003	0,06	24,21	5,26	0,303	6,58	0,000	0,00	3,036	65,96	100,00
H <sub>2</sub> O	1,999	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	1,999	100,00	0,00
<b>Всего</b>	6,602	0,130	1,97	0,030	0,45	0,145	2,20	0,001	0,01	0,003	0,05	24,21	3,667	0,303	4,59	0,000	0,00	5,035	76,26	100,00
<b>Получено</b>																				
Кек 3	0,457	0,003	0,66	0,001	0,22	0,022	4,81	0,00	0,01	0,002	0,36	24,21	52,98	0,005	1,09	0,000	0,00	0,123	27,00	100,00
Фильтрат 3	4,146	0,121	2,92	0,028	0,67	0,120	2,89	0,001	0,02	0,001	0,03	0,000	0,00	0,277	6,68	0,000	0,00	3,169	76,43	0,00
Пром. вода 3	1,999	0,006	0,30	0,001	0,05	0,003	0,15	0,000	0,00	0,000	0,01	0,000	0,00	0,021	1,05	0,000	0,00	1,989	95,5	0,00
<b>Всего</b>	6,602	0,130	1,97	0,030	0,45	0,145	2,20	0,001	0,01	0,003	0,05	24,21	3,667	0,303	4,59	0,000	0,00	5,035	76,26	100,00
<b>Регенерация HNO<sub>3</sub></b>																				
<b>Поступило</b>																				
Нитрозные газы 1 и 2	0,399	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,391	98,00	0,000	0,00	0,008	2,00	0,00
Воздух	2,704	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,00
Пром. вода 3 (оборотный р-р)	1,999	0,006	0,30	0,001	0,05	0,003	0,15	0,000	0,00	0,000	0,01	0,000	0,00	0,021	1,05	0,000	0,00	1,989	95,5	0,00
H <sub>2</sub> O	0,119	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,119	100,00	0,00
<b>Всего</b>	5,221	0,006	0,12	0,001	0,02	0,003	0,06	0,000	0,00	0,000	0,01	0,000	0,00	0,412	7,89	0,000	0,00	2,116	40,53	0,00
<b>Получено</b>																				
HNO <sub>3</sub> реген. (5 моль/дм <sup>3</sup> )	2,885	0,006	0,30	0,001	0,05	0,003	0,15	0,000	0,00	0,000	0,01	0,000	0,00	0,373	12,93	0,000	0,00	2,102	72,86	0,00
Отходящие газы	2,336	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,039	1,67	0,000	0,00	0,014	0,59	0,00
<b>Всего</b>	5,221	0,006	0,12	0,001	0,02	0,003	0,06	0,000	0,00	0,000	0,01	0,000	0,00	0,412	7,89	0,000	0,00	2,116	40,53	0,00
<b>Цанирование</b>																				
<b>Поступило</b>																				
Кек 3	0,457	0,003	0,66	0,001	0,22	0,022	4,81	0,000	0,01	0,002	0,36	24,21	52,98	0,005	1,09	0,000	0,00	0,123	27,00	100,00
NaCN	0,000	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	00,00	0,00
CaO	0,000	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	00,00	0,00
H <sub>2</sub> O	0,879	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,879	100,00	0,00
<b>Всего</b>	1,336	0,003	0,22	0,001	0,08	0,022	1,65	0,000	0,00	0,002	0,15	24,21	18,12	0,005	0,37	0,000	0,00	1,002	75,00	100,00

Продолжение таблицы 2

<b>Получено</b>																					
Пульпа 4	1,336	0,003	0,22	0,001	0,08	0,022	1,65	0,000	0,00	0,002	0,15	24,21	18,12	0,005	0,37	0,000	0,00	1,002	75,00	100,00	
<b>Всего</b>	1,336	0,003	0,22	0,001	0,08	0,022	1,65	0,000	0,00	0,002	0,15	24,21	18,12	0,005	0,37	0,000	0,00	1,002	75,00	100,00	
<b>Фильтрация и промывка 4</b>																					
<b>Поступило</b>																					
Пульпа 4	1,336	0,003	0,22	0,001	0,08	0,022	1,65	0,000	0,00	0,002	0,15	24,21	18,12	0,005	0,37	0,000	0,00	1,002	75,00	100,00	
H <sub>2</sub> O	0,990	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,990	100,00	0,00	
<b>Всего</b>	2,326	0,003	0,13	0,001	0,04	0,022	0,95	0,000	0,00	0,002	0,09	24,21	10,41	0,005	0,21	0,000	0,00	1,992	85,64	100,00	
<b>Получено</b>																					
Кек 4	0,452	0,003	0,66	0,001	0,22	0,020	4,42	0,000	0,01	0,002	0,36	2,66	5,88	0,005	1,09	0,000	0,00	0,122	27,00	11,00	
Фильтрат 4	0,884	0,000	0,00	0,000	0,00	0,002	0,23	0,000	0,00	0,000	0,00	21,50	24,32	0,000	0,00	0,000	0,00	0,881	99,66	88,95	
Пром. вода 4	0,990	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,05	0,05	0,000	0,00	0,000	0,00	0,989	99,90	00,05	
<b>Всего</b>	2,326	0,003	0,13	0,001	0,04	0,022	0,95	0,000	0,00	0,002	0,09	24,21	10,41	0,005	0,21	0,000	0,00	1,992	85,64	100,00	
<b>Осаждение мышьяка и железа</b>																					
<b>Поступило</b>																					
Фильтрат 2	4,813	0,174	3,62	0,041	0,85	0,156	3,24	0,002	0,04	0,001	0,02	0,00	0,00	0,124	2,58	0,000	0,00	3,815	79,26	0,00	
Ca(OH) <sub>2</sub>	8,969	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	1,894	21,12	0,000	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	6,319	70,45	0,00	
<b>Всего</b>	13,782	0,174	1,26	0,041	0,30	0,156	1,13	1,896	13,76	0,001	0,01	0,00	0,00	0,124	0,90	0,000	0,00	10,134	73,53	0,00	
<b>Получено</b>																					
Пульпа 5	13,782	0,174	1,26	0,041	0,30	0,156	1,13	1,896	13,76	0,001	0,01	0,00	0,00	0,124	0,90	0,000	0,00	10,134	73,53	0,00	
<b>Всего</b>	13,782	0,174	1,26	0,041	0,30	0,156	1,13	1,896	13,76	0,001	0,01	0,00	0,00	0,124	0,90	0,000	0,00	10,134	73,53	0,00	
<b>Фильтрация 5</b>																					
<b>Поступило</b>																					
Пульпа 5	13,782	0,174	1,26	0,041	0,30	0,156	1,13	1,896	13,76	0,001	0,01	0,00	0,00	0,124	0,90	0,000	0,00	10,134	73,53	0,00	
<b>Всего</b>	13,782	0,174	1,26	0,041	0,30	0,156	1,13	1,896	13,76	0,001	0,01	0,00	0,00	0,124	0,90	0,000	0,00	10,134	73,53	0,00	
<b>Получено</b>																					
Осадок 1	4,985	0,174	3,49	0,041	0,82	0,156	3,13	1,458	29,25	0,000	0,00	0,00	0,00	0,124	2,49	0,000	0,00	1,346	27,00	0,00	
Фильтрат 5	8,797	0,000	0,01	0,000	0,00	0,000	0,00	0,438	4,98	0,001	0,01	0,00	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	8,788	99,90	0,00	
<b>Всего</b>	13,782	0,174	1,26	0,041	0,30	0,156	1,13	1,896	13,76	0,001	0,01	0,00	0,00	0,124	0,90	0,000	0,00	10,134	73,53	0,00	

**Приложение 2. Расчет экономической эффективности переработки  
упорного золотосульфидного флотоконцентрата месторождения  
Маломыр**

Таблица 1 – Исходные данные для расчета экономической эффективности

<b>Параметр</b>	<b>Значение</b>	<b>Ед. изм.</b>
Объем переработки концентрата за одну загрузку	2,5	т
Содержание Au в концентрате	26,9	г/т
Стоимость концентрата (от стоимости Au в нем)	60	%
Стоимость Au за грамм	6 675	руб.
Извлечение Au	90,0	%
Норма амортизации по вновь введенному оборудованию	10	%
Налог на имущество организаций	2,2	%
Срок жизни проекта	10	годы
Шаг расчетного периода	1	годы
Налог на прибыль	20	%
Ставка дисконтирования	18	%
Расходы на извлечение Au	17	%
Количество человек в бригаде	20	чел.
Количество бригад	5	шт.

Таблица 2 – Список основных средств

Оборудование	Характеристики	Назначение	Количество, шт.	Цена, руб.	Сумма, руб.	Расход э/энергии, кВт·ч
<b>Здания и сооружения</b>	-	-	-	-	350 000 000	-
				<b>Итого</b>	<b>350 000 000</b>	-
<b>Кислотная обработка (отмывка)</b>						
Реактор	V = 36 м <sup>3</sup> , РР	Отмывка концентрата	3	70 800 000	212 400 000	64
Емкость	V = 4 м <sup>3</sup> , 12X18Н9ТЛ	Хранение H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> конц.	1	4 800 000	4 800 000	-
Реактор	V = 36 м <sup>3</sup> , РР	Распульповка кека	3	70 800 000	212 400 000	64
Фильтр-пресс	S = 200 м <sup>2</sup> , РР	Фильтрование пульпы	2	31 000 000	62 000 000	1
Емкость	V = 24 м <sup>3</sup>	Напорная (для оборотн. р-ра)	2	5 800 000	11 600 000	-
Насос	Q = 12 м <sup>3</sup> /ч, 12X18Н12МЗТЛ	Дозирование H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> конц.	2	900 000	1 800 000	0,3
Насос	Q = 24 м <sup>3</sup> /ч, 12X18Н12МЗТЛ	Дозирование H <sub>2</sub> O (для обратного р-ра)	2	1 800 000	3 600 000	0,5
Насос	Q = 48 м <sup>3</sup> /ч, 12X18Н12МЗТЛ	Перекачивание пульпы	6	3 100 000	18 600 000	2
Насос	Q = 36 м <sup>3</sup> /ч, 12X18Н12МЗТЛ	Перекачивание фильтрата и промывной воды	4	2 970 000	11 880 000	1,2
				<b>Итого</b>	<b>539 080 000</b>	<b>133</b>

Продолжение таблицы 2

<b>Азотнокислотное выщелачивание</b>						
Реактор	V = 36 м <sup>3</sup> , PP	Выщелачивание концентрата	3	70 800 000	212 400 000	64
Реактор	V = 24 м <sup>3</sup> , PP	Охлаждение пульпы	2	42 000 000	84 000 000	26
Реактор	V = 36 м <sup>3</sup> , PP	Распульповка кека	4	70 800 000	283 200 000	60
Насос	Q = 48 м <sup>3</sup> /ч, 12X18H12M3TЛ	Перекачивание пульпы	14	3 100 000	43 400 000	3,6
Теплообменник	F = 35 м <sup>2</sup> , графитопласт	Конденсация ПГС	1	9 400 000	9 400 000	-
Емкость	V = 4 м <sup>3</sup> , 12X18H9TЛ	Хранение HNO <sub>3</sub> конц.	1	4 800 000	4 800 000	-
Реактор	V = 4 м <sup>3</sup> , 12X18H9TЛ	Приготовление р-ра ЛС	1	4 800 000	4 800 000	4
Насос	Q = 12 м <sup>3</sup> /ч, 12X18H12M3TЛ	Дозирование HNO <sub>3</sub> конц.	2	900 000	1 800 000	0,75
Насос	Q = 12 м <sup>3</sup> /ч, 12X18H12M3TЛ	Дозирование р-ра ЛС	2	900 000	1 800 000	0,75
Фильтр-пресс	S = 200 м <sup>2</sup> , PP	Фильтрование пульпы	2	31 000 000	62 000 000	1
Барабанный фильтр	S = 200 м <sup>2</sup>	Фильтрование пульпы	2	21 400 000	42 800 000	1
				<b>Итого</b>	<b>750 400 000</b>	<b>161,1</b>
<b>Регенерация HNO<sub>3</sub></b>				-		
Абсорбер	Змеевик ЭИ-448	Абсорбция нитрозных газов	2	31 400 000	62 800 000	-
Теплообменник	Графитопласт	Поглощение ПГС	1	4 900 000	4 900 000	-
Емкость	V = 24 м <sup>3</sup>	Для HNO <sub>3</sub> реген.(5 М)	2	5 800 000	11 600 000	-

Продолжение таблицы 2

Насос	Q = 24 м <sup>3</sup> /ч, 12X18H12M3TЛ	Перекачивание HNO <sub>3</sub> регенер. (5 М)	2	1 800 000	3 600 000	1,4
Насос	Q = 24 м <sup>3</sup> /ч, 12X18H12M3TЛ	Циркуляция оборотного р-ра	2	1 800 000	3 600 000	1,4
Колонна окислительная	12X18H9TЛ	Окисление NO до NO <sub>2</sub>	2	19 400 000	38 800 000	-
Насос	Q = 24 м <sup>3</sup> /ч, 12X18H12M3TЛ	Циркуляция HNO <sub>3</sub> регенер. (5 М)	2	1 800 000	3 600 000	1,4
Емкость	V = 24 м <sup>3</sup>	Напорная (для оборотн. р-ра)	2	5 800 000	11 600 000	-
Емкость	V = 4 м <sup>3</sup>	Напорная (HNO <sub>3</sub> конц.)	1	2 100 000	2 100 000	-
Скруббер	-	Санитарная очистка газов	2	18 750 000	37 500 000	1,6
Насос	Q = 24 м <sup>3</sup> /ч, 12X18H12M3TЛ	Орошение скрубберов	2	1 800 000	3 600 000	1,4
Емкость	V = 2.7 м <sup>3</sup>	Буферная (для сбора оборотного р-ра)	1	1 940 000	1 940 000	-
Насос	Q = 12 м <sup>3</sup> /ч, 12X18H12M3TЛ	Перекачивание отработ. р-ра	1	900 000	900 000	0,5
Ловушка	-	Улавливание брызг и капель	1	325 000	325 000	-
Емкость	V = 2.7 м <sup>3</sup>	Для растворов Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> и H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	1 940 000	3 880 000	-
Вентилятор	-	-	2	345 000	690 000	2,4
Вентшахта	РР	-	1	350 000	350 000	-
				<b>Итого</b>	<b>191 785 000</b>	<b>10,1</b>

Продолжение таблицы 2

<b>Цианирование</b>				-		
Реактор	$V = 9 \text{ м}^3$	Цианирование	2	15 300 000	30 600 000	3
Емкость	$V = 24 \text{ м}^3$ , РР	Буфер	3	5 950 000	17 850 000	-
Насос	$Q = 36 \text{ м}^3/\text{ч}$ , 12X18H12M3TL	Перекачивание пульпы	2	2 970 000	5 940 000	2
Насос	$Q = 36 \text{ м}^3/\text{ч}$ , 12X18H12M3TL	Перекачивание фильтрата и промывной воды	4	2 970 000	11 880 000	4
Фильтр-пресс	$F = 200 \text{ м}^2$ , РР	Фильтрация пульпы	2	31 000 000	62 000 000	1
				<b>Итого</b>	<b>128 270 000</b>	<b>10</b>
<b>Осаждение мышьяка и железа</b>				-		
Реактор	$V = 24 \text{ м}^3$ , 12X18H9TL	Сбор бросовой пульпы	4	19 500 000	78 000 000	48
Насос	$Q = 48 \text{ м}^3/\text{ч}$ , 12X18H12M3TL	Перекачивание бросовой пульпы	5	3 100 000	15 500 000	2,2
Реактор	$V = 6,0 \text{ м}^3$ , РР	Буфер пульпы для осаждения	4	11 200 000	44 800 000	12
Реактор	$V = 6,0 \text{ м}^3$ , 12X18H9TL	Буфер для известкового молока	4	7 850 000	31 400 000	12
Реактор	$V = 24 \text{ м}^3$ , РР	Осаждение	4	23 740 000	94 960 000	48
Насос	$Q = 48 \text{ м}^3/\text{ч}$ , 12X18H12M3TL	Перекачивание пульпы в буфер	5	2 950 000	14 750 000	2,2
Реактор	$V = 1,0 \text{ м}^3$ , РР	Приямочная емкость	2	2 320 000	4 640 000	0,5
Насос	$Q = 20 \text{ м}^3/\text{ч}$ , 12X18H12M3TL	Откачка из приямка	2	1 970 000	3 940 000	1

Продолжение таблицы 2

Реактор	V = 24 м <sup>3</sup> , РР	Буфер пульпы перед фильтрацией	4	23 240 000	92 960 000	48
Насос	Q = 48 м <sup>3</sup> /ч, 12X18H12M3TL	Перекачка пульпы на фильтр-прессы	5	2 950 000	14 750 000	2,2
Фильтр-пресс	F = 200 м <sup>2</sup> , РР	Фильтрация пульпы	4	31 000 000	124 000 000	2
Реактор	V = 24 м <sup>3</sup> , 12X18H9TL	Реактор для распульповки	4	19 500 000	78 000 000	48
Насос	Q = 48 м <sup>3</sup> /ч, 12X18H12M3TL	Перекачивание пульпы	5	2 950 000	14 750 000	2,2
Емкость	V = 24 м <sup>3</sup> , РР	Сбор фильтрата и промывной воды после фильтрации	5	13 833 000	69 165 000	-
Насос	Q = 48 м <sup>3</sup> /ч, 12X18H12M3TL	Перекачивание фильтрата после осаждения	3	2 950 000	8 850 000	2,2
				<b>Итого</b>	<b>690 465 000</b>	<b>230,5</b>
				<b>ВСЕГО</b>	<b>2 650 000 000</b>	<b>544,7</b>

Таблица 3 – Результаты расчёта налога на имущество

Показатели	Годы											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Первоначальная стоимость вновь введенных осн. средств, млн. руб.	2 650,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Амортизация вновь введенных основных средств, млн. руб.	265,0	265,0	265,0	265,0	265,0	265,0	265,0	265,0	265,0	265,0	265,0	-
Остаточная стоимость вновь введенных основных средств на 1 число месяца, млн. руб.	2 650,0	2 385,0	2 120,0	1 855,0	1 590,0	1 325,0	1 060,0	795,0	530,0	265,0	0	
Налоговая база при исчислении налога на имущество организаций для вновь введенных основных средств, млн. руб.	2 517,5	2 252,5	1 987,5	1 722,5	1 457,5	1 192,5	927,5	662,5	397,5	132,5	-	
Сумма налога на имущество организаций для вновь введенных основных средств, млн. руб.	55,4	49,6	43,7	37,9	32,1	26,2	20,4	14,6	8,7	2,9	-	
Сумма налога на имущество организаций для вновь введенных основных средств нарастающим итогом, млн. руб.	55,4	105	148,7	186,6	218,7	244,9	265,3	279,9	288,6	291,5	-	

Таблица 4 – Калькуляция себестоимости

Статьи затрат	Доля пост. затрат, %	Ед. изм.	На 1 т			На годовой объем			
			кол-во	цена, руб.	сумма, руб.	кол-во	цена, руб.	сумма, руб.	доля, %
1. Сырье и основные материалы									
1.1. Концентрат	0	т	1,00	107 734,50	107 734,50	100 000	107 734,50	10 773 450 000	70,32
1.2. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> конц.	0	т	0,1	2 814,00	281,40	10 000	2 814,00	28 140 000	0,18
1.3. HNO <sub>3</sub> конц.	0	т	0,63	23 860,00	15 031,80	63 000	23 860,00	1 503 180 000	9,71
1.4. Лигносульфонат натрия	0	т	0,003	68 000,00	204,00	300	68 000,00	20 400 000	0,13
1.5. NaCN	0	т	0,005	230 000,0	1 150,00	500	230 000,0	115 000 000	0,75
1.6. CaO	0	т	0,0004	8 753,00	3,500	40	8 753,00	350 120	0,00
1.7 Ca(OH) <sub>2</sub>	0	т	2,507	2 456,00	6 157,20	250 700	2 456,00	615 719 200	4,02
1.7. H <sub>2</sub> O	0	т	13,6	5,75	78,20	1 360 000	5,75	7 820 000	0,05
<b>Итого по статье 1</b>	-	-	-	-	<b>130 640,60</b>	-	-	<b>13 064 059 320</b>	<b>85,27</b>
2. Энергозатраты									
2.1. Электроэнергия	0	кВт·ч	544,7	5,15	2 805,20	54 470 000	5,15	280 520 500	1,83
<b>Итого по статье 2</b>	-	-	-	-	<b>2 805,20</b>	-	-	<b>280 520 500</b>	<b>1,83</b>

Продолжение таблицы 4

3. ФОТ осн. произв. рабочих	60	руб.	-	-	720,00	-	-	72 000 000	0,47
4. Страховые взносы	60	руб.	-	-	216,00	-	-	21 600 000	0,14
5. Общепроизв. расходы									
5.1. Амортизация	100	руб.	-	-	2 650,00	-	-	265 000 000	1,73
5.2. Прочие расходы	100	руб.	-	-	463,00	-	-	46 300 000	0,30
<b>Итого по статье 5</b>	-	руб.	-	-	<b>3 113,00</b>	-	-	<b>311 300 000</b>	<b>2,03</b>
Расходы по переделу	-	руб.	-	-	6 854,20	-	-	685 420 000	4,47
Цеховая себестоимость	-	руб.	-	-	137 494,80	-	-	13 494 979 320	88,06
6. Общехоз. расходы	100	руб.	-	-	2 592,00	-	-	259 200 000	1,69
Производ. себестоимость	-	руб.	-	-	140 086,80	-	-	14 008 679 320	91,41
7. Расходы на переработку промпродуктов	0	руб.	-	-	13 159,20	-	-	1 315 920 000	8,59
<b>Полная себестоимость</b>	-	руб.	-	-	<b>153 246,00</b>	-	-	<b>15 324 599 320</b>	<b>100,00</b>

Таблица 5 – Чистые денежные потоки

Показатели	Ед. изм.	Шаг, годы										Итого
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1. Выручка от реализации	млн. руб.	15 800,0	15 800,0	15 800,0	15 800,0	15 800,0	15 800,0	15 800,0	15 800,0	15 800,0	15 800,0	158 000,0
2. Полная себестоимость без амортизации	млн. руб.	15 059,6	15 059,6	15 059,6	15 059,6	15 059,6	15 059,6	15 059,6	15 059,6	15 059,6	15 059,6	150 596,0
3. Налог на имущество	млн. руб.	55,4	49,6	43,7	37,9	32,1	26,2	20,4	14,6	8,7	2,9	291,5
4. EBITDA	млн. руб.	685,0	690,8	696,7	702,5	708,3	714,2	720,0	725,8	731,7	737,5	7 112,5
5. Рентабельность по EBITDA	%	4,34	4,37	4,41	4,45	4,48	4,52	4,56	4,59	4,63	4,67	4,50
6. Амортизация	млн. руб.	265,0	265,0	265,0	265,0	265,0	265,0	265,0	265,0	265,0	265,0	2 650,0
7. Налог на прибыль	млн. руб.	84	85,16	86,34	87,5	88,66	89,84	91	92,16	93,34	94,5	892,5
8. Чистая прибыль	млн. руб.	336,00	340,6	345,4	350,0	354,6	359,4	364,0	368,6	373,4	378,0	3 570,0
9. Сальдо операц. денеж. потока	млн. руб.	601,00	605,6	610,4	615,0	619,6	624,4	629,0	633,6	638,4	643,0	6 220,0
10. Денежный поток по инвест. деятельности	млн. руб.	2 650,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2 650,0
11. Сальдо денеж. потока	млн. руб.	-2 049,0	605,6	610,4	615,0	619,6	624,4	629,0	633,6	638,4	643,0	3 570,0
12. То же нараст. итогом	млн. руб.	-2 049,0	-1 443,4	-833,0	-218,0	401,6	1 026,0	1 655,0	2 288,6	2 927,0	3 570,0	3 570,0
13. Коэффициент дисконтирования	ед.	1,00	0,85	0,72	0,61	0,52	0,44	0,37	0,31	0,27	0,23	0,53
14. Дисконтированный чистый денежный поток	млн. руб.	-2 049,0	513,3	438,4	374,3	319,6	272,9	233,0	198,9	169,8	145,0	616,1
15. То же нараст. итогом	млн. руб.	-2 049,0	-1 535,7	-1 097,4	-723,1	-403,5	-130,6	102,4	301,3	471,2	616,1	616,1

Таблица 6 – Ключевые показатели

Показатель	Ед. изм.	Значение	Целевое значение
Срок жизни проекта	годы	10	-
Шаг расчетного периода	годы	1	-
Число шагов	ед.	10	-
Интегральный экономический эффект (ИЭЭ)	млн. руб.	616,14	$> 0$
Внутренняя норма доходности (ВНД)	%	0,27	-
Срок окупаемости проекта	годы	5	$\leq 10$
Дисконтированный срок окупаемости проекта	годы	7	$\leq 10$
Рентабельность инвестиций	ед.	0,23	$> 0$
Индекс доходности инвестиций	ед.	1,23	$> 0$

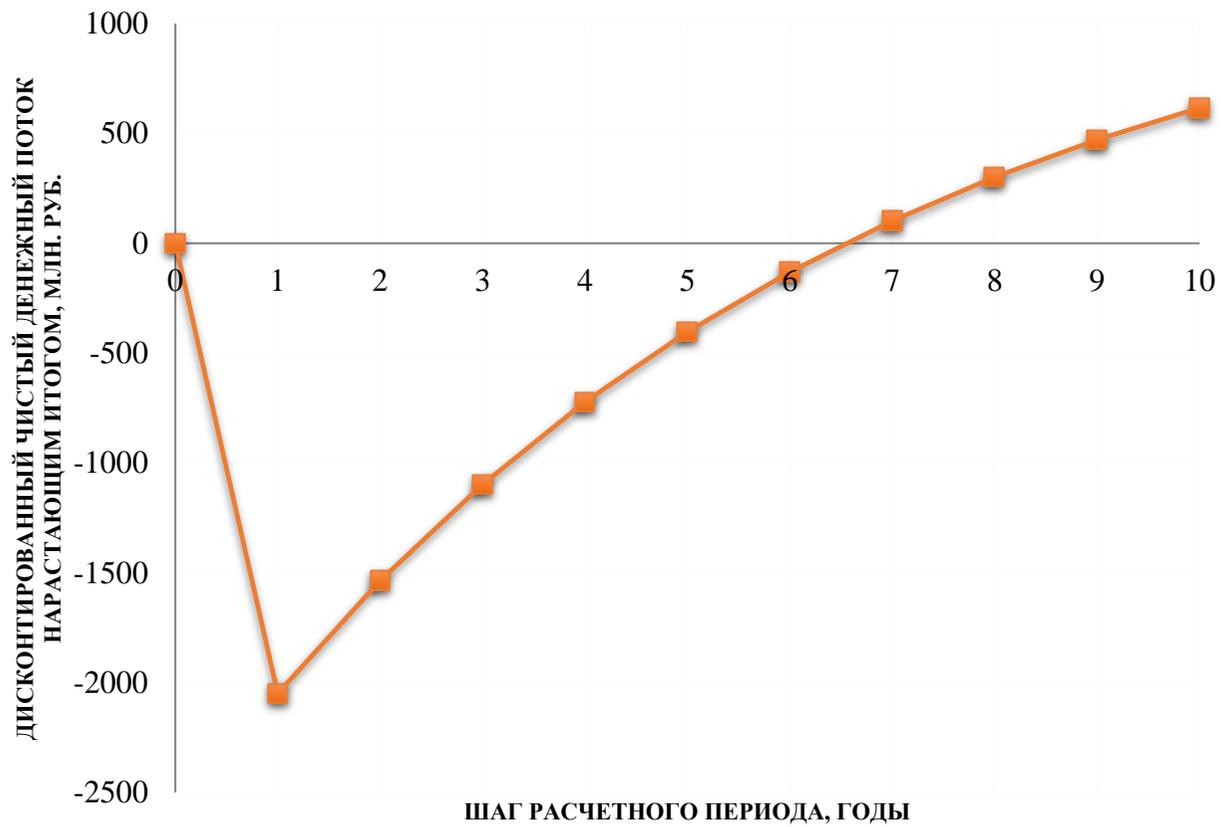


Рисунок 1 – Финансовый профиль инвестиционного проекта