

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

На правах рукописи



Рогожников Денис Александрович

**АЗОТНОКИСЛОТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО
УПОРНОГО СУЛЬФИДНОГО СЫРЬЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

05.16.02 – Metallurgy of black, colored and rare metals

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Екатеринбург – 2020

Работа выполнена на кафедре «Металлургия цветных металлов» Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный консультант – доктор технических наук, старший научный сотрудник,
Мамяченков Сергей Владимирович

Официальные оппоненты: **Немчинова Нина Владимировна,**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск, заведующая кафедрой металлургии цветных металлов;

Лебедь Андрей Борисович,
доктор технических наук, старший научный сотрудник, Негосударственное частное образовательное учреждение высшего образования «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма Свердловской обл., заведующий кафедрой металлургии;

Мальцев Геннадий Иванович,
доктор технических наук, старший научный сотрудник, АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма Свердловской обл., главный специалист Исследовательского центра.

Защита диссертации состоится «19» февраля 2021 г. в 17:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 05.08.19 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=1742>

Автореферат разослан «_____» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сулицин Андрей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Расширение минерально-сырьевой базы обусловлено не только поиском новых месторождений, но и переоценкой запасов, подготовкой к освоению резервных месторождений, вовлечением в разработку труднообогатимых и нетрадиционных видов сырья, ранее считавшихся неперспективными, разработкой новых более экологически безопасных схем комплексной переработки сырья и утилизации отходов производства, обеспечивающих извлечение всех полезных компонентов с минимальными потерями в целях рационального природопользования.

Известно большое количество месторождений, содержащих значительные количества цветных, благородных и редких металлов, но состоящих из упорных компонентов, в которых эти ценные металлы находятся в труднодоступном виде – тонкая вкрапленность в сульфидную матрицу минералов и пустую породу, наноразмерные частицы, наличие в составе руд высокотоксичных соединений и т.д.

В первую очередь к таким материалам относятся сульфидные труднообогатимые концентраты и полупродукты флотации полиметаллических руд, концентраты упорных сульфидных руд.

Особое место занимают руды, содержащие благородные металлы. Золотоносные руды цветных металлов, где Au играет роль попутного ценного компонента, составляют 18 % общемировых запасов. При этом из отдельных видов такого сырья золото не извлекается даже после сверхтонкого измельчения.

В этой связи приобретает особую научную значимость поиск способов вскрытия подобных упорных материалов и дальнейшего выделения ценных металлов с целью сокращения их потерь на различных стадиях технологического процесса.

Для разработки новых технологий необходимо проведение исследований, включающих изучение строения и составов подобного упорного сырья, исследование кинетических закономерностей и механизмов протекающих процессов гидрохимического растворения, как на модельных моносulfидах, так и на реальных производственных объектах. Это позволит достичь практической значимости планируемых исследований и применить их в реальном секторе экономики – на металлургических предприятиях.

Работа выполнена в рамках исследований, включенных в следующие государственные программы:

— Грант РФФИ № 16-38-60095 «Разработка новых процессов гидрохимического выщелачивания труднообогатимых полиметаллических сульфидных материалов с последующим селективным выделением ценных компонентов в отдельные высококачественные продукты»;

— Грант РФФИ № 16-38-00536 «Исследование гидрометаллургических процессов комплексной переработки полиметаллических сульфидных промпродуктов»;

— Грант Президента РФ для молодых российских ученых-кандидатов наук № МК-1661.2019.8 «Исследование гидрометаллургических процессов окисления упорных сульфидных минералов, содержащих цветные и благородные металлы»;

— Грант РНФ № 18-19-00186 «Разработка новых гидрометаллургических процессов комплексной переработки медьсодержащего сырья».

Степень разработанности темы исследования

Традиционные методы переработки полиметаллического упорного сырья заключаются в окислении сульфидных минералов с целью разрушения их кристаллической решетки и высвобождения ценных компонентов. Наибольшее распространение получили исследования процессов автоклавного и бактериального окисления, операций термического разложения, гидрометаллургического вскрытия с предварительным тонким измельчением.

Наиболее известными в мире технологиями, основанными на использовании азотной кислоты, являются NSC®, Nitrox®, Arseno®, Redox® и др. Общим недостатком их является относительно низкая степень улавливания и регенерации кислоты из нитрозных газов, а также недостаточная степень вскрытия упорных минералов.

Работы, посвященные теоретическим аспектам азотнокислотного выщелачивания сульфидных золотосодержащих концентратов, ограничены, что показывает необходимость проведения дополнительных исследований, которые могли бы углубить полученные ранее данные.

Целью работы является разработка и уточнение сведений о физико-химических основах процесса гидрохимического растворения полиметаллического упорного сульфидного сырья цветных металлов в азотнокислых средах и создание комплексной гидрометаллургической технологии переработки подобных материалов, отвечающей современным требованиям экологической и экономической эффективности.

Объекты исследования. Сульфидные труднообогатимые концентраты и полупродукты флотации полиметаллических медьсодержащих руд, получение из которых монометаллических концентратов является многостадийным и нерентабельным, вместе с тем содержащих значимые количества благородных металлов. Концентраты и полупродукты обогащения упорных сульфидных золотосодержащих руд, в которых золото находится в тонковкрапленном наноразмерном виде и не поддается традиционным способам переработки без предварительных операций дезинтеграции.

Задачи исследования:

1. Уточнить теоретические закономерности поведения сульфидных минералов цветных металлов в исследуемых гетерогенных системах: химизм и термодинамику процесса азотнокислотного выщелачивания, условия

протекания тех или иных реакций и стабильного состояния образующихся продуктов окисления сульфидов, равновесное распределение компонентов изучаемых систем в зависимости от расхода азотной кислоты.

2. Исследовать строение и составы полиметаллического упорного сульфидного сырья, выявить особенности взаимного прорастания сульфидов, в минералах пустой породы, распределения и локализации благородных металлов в сульфидной матрице изучаемого сырья.

3. Установить параметры разрабатываемого процесса азотнокислотного выщелачивания полиметаллического сырья цветных металлов, обеспечивающие максимальное вскрытие сульфидных минералов. С применением методов математического планирования эксперимента выявить наиболее значимые параметры, влияющие на показатели извлечения целевых компонентов.

4. Исследовать кинетические закономерности азотнокислотного вскрытия моносulfидных минералов (в дисперсной и компактной формах) и реальных концентратов, получить основные кинетические характеристики реакций взаимодействия этих соединений с азотной кислотой, определить лимитирующие стадии процессов. Разработать кинетические модели, позволяющие прогнозировать поведение исследуемых минералов, находящихся совместно в изучаемых гетерогенных системах в различных сочетаниях. Изучить влияние наличия одних минералов на другие, на скорость их окисления, другие кинетические параметры.

5. Обосновать технологические аспекты процесса улавливания образующихся при азотнокислотном выщелачивании сульфидного сырья нитрозных газов и регенерации азотной кислоты, обеспечивающие ее рецикл.

6. Разработать и научно обосновать предлагаемые способы осаждения мышьяка из растворов азотнокислотного выщелачивания в виде труднорастворимых экологически безопасных соединений – арсенатов железа и сульфидов мышьяка.

7. Установить термодинамические и кинетические закономерности и механизм селективного разделения меди и мышьяка из растворов азотнокислотного выщелачивания сульфидных медно-мышьяковистых концентратов, влияние фазового состава осаждаемого кека трисульфида мышьяка на скорость протекания процесса.

8. Предложить наиболее эффективные способы переработки твердых остатков азотнокислотного выщелачивания, обеспечивающие высокие показатели извлечения золота. Разработать способы повышения степени извлечения золота из концентратов повышенной упорности.

9. Разработать комплексную азотнокислотную технологию переработки полиметаллического упорного сульфидного сырья цветных металлов и подтвердить ее экономическую эффективность и целесообразность внедрения в реальном производственном секторе.

Научная новизна

1. Разработаны термодинамические модели физико-химических превращений в изучаемых гетерогенных системах, определяющие окислительно-восстановительные условия протекания реакций сульфидов с азотной кислотой и образования искоемых продуктов при ее термодинамически необходимом расходе, обеспечивающем требуемую очередность растворения компонентов.

2. Установлено, что при азотнокислотном выщелачивании полиметаллических упорных концентратов наибольшее влияние на кинетику процесса и пассивацию поверхности растворяемого вещества оказывает начальное содержание сульфидной серы, что подтверждено впервые выведенным полуэмпирическим уравнением.

3. Впервые установлены кинетические закономерности и обоснован механизм азотнокислотного растворения минерала арсенопирита в присутствии ионов Fe (III). Показано, что увеличение концентрации азотной кислоты и ионов Fe (III) за счет повышения окислительного потенциала системы позволяет интенсифицировать процесс выщелачивания; скорость процесса постепенно снижается и лимитируется внутренней диффузией вследствие пассивации растворяемых частиц образующейся элементной серой.

4. Доказано, что при совместном азотнокислотном растворении арсенопирита и пирита, последний позволяет значительно интенсифицировать процесс за счет каталитического действия в начальный период, которое обусловлено ролью альтернативной поверхности для восстановления нитрат-ионов в электрохимическом контакте с арсенопиритом, что позволяет снизить пассивирующее влияние пленки элементной серы. Впервые выведено полуэмпирическое уравнение для описания кинетики выщелачивания арсенопирита в исследуемых условиях.

5. Впервые получены кинетические уравнения, с высокой точностью описывающие процесс азотнокислотного растворения компактного образца арсенопирита. Показано, что при любых сочетаниях основных влияющих параметров процесс имеет тенденцию к переходу в режим внутренней диффузии, что связано с образованием сплошных пассивирующих слоев элементной серы на поверхности растворяемого минерала.

6. Получена математическая модель процесса абсорбции нитрозных газов в динамике путем построения кривых проскока, позволяющая рассчитать максимальную концентрацию окислителя в оборотных растворах при изменении основных параметров процесса.

7. Впервые обоснован механизм протекания обменной реакции между трисульфидом мышьяка и катионами меди (II). Предложено полуэмпирическое уравнение, позволяющее описать кинетику процесса выщелачивания трисульфида мышьяка в присутствии катионов меди (II).

8. Впервые показана возможность осаждения мышьяка из растворов азотнокислотного выщелачивания в виде хорошо окристаллизованных частиц

скородита крупностью более 10 мкм с остаточным содержанием мышьяка в растворе не более 20 мг/дм³.

Теоретическая и практическая значимость работы

Совокупность полученных в работе научных и практических результатов позволила расширить и углубить фундаментальные основы процессов гидрохимического растворения полиметаллического упорного сульфидного сырья цветных металлов с использованием азотной кислоты.

Полученные результаты работы дают научно обоснованное представление о физико-химических особенностях взаимодействия сульфидных минералов с азотной кислотой, о влиянии различных поверхностных и пассивационных явлений на скорость и полноту протекания исследуемых процессов.

Разработана и апробирована в опытно-промышленных масштабах комплексная азотнокислотная технология переработки полиметаллического упорного сульфидного сырья цветных металлов, обеспечивающая высокие показатели извлечения целевых компонентов в готовую продукцию, получение труднорастворимых стабильных мышьяксодержащих соединений, пригодных для захоронения, высокую степень улавливания нитрозных газов и регенерации азотной кислоты. Полученные результаты использованы при проектировании и освоении опытного гидрометаллургического завода на территории Жезказганского медеплавильного завода ТОО «Казахмыс Смэлтинг».

Методология и методы исследования

Исследования выполнены в лабораторном, укрупненно-лабораторном и опытно-промышленном масштабах. Использованы методы планирования эксперимента, математического моделирования, пакеты компьютерных программ управления, сбора данных и обработки результатов.

Для описания кинетики гетерогенных реакций с участием непористых сульфидных материалов применены модели сжимающегося ядра. Для оценки вероятности смены режимов в процессе растворения использовали метод кинетической функции.

Исследование процесса абсорбции нитрозных газов в динамических условиях проводили с использованием моделей Бохарта-Адамса, Томаса, Юна-Нельсона и модели «доза-реакция».

При анализе исходных материалов, промежуточных и конечных продуктов изучаемых процессов использовали аттестованные физико-химические методы: рентгенофлуоресцентной спектроскопии (XRF 1800 Shimadzu, Axios MAX Panalytical и др.), рентгенофазового анализа (XRD - XPert PRO MPD, Panalytical, XRD 7000 Maxima), атомно-абсорбционной (AAS - AnalyticJena novAA-300), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS - NexION 300S, PerkinElmer Elan 9000), с лазерной абляцией пробы (LA-ICP-MS - с приставкой NWR 213), сканирующей микроскопии (SEM - Jeol JSM 6390LV, JEM 2100 и др.) с электронно-зондовым микроанализом (EDS - приставка INCA Energy 450 X-Max 80), лазерного

анализа дисперсности частиц (Laser Diffraction Particle Size Analyzer, Shimadzu SALD-2201) и т.д.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных сертифицированных физико-химических методик исследования и методов анализа, непротиворечивостью полученных результатов и выводов, сходимостью теоретических и экспериментальных результатов, подтверждённых испытаниями в опытно-промышленном масштабе, применением методов математической статистики для систематизации экспериментальных данных.

На защиту выносятся:

1. Результаты термодинамических исследований процесса гидрохимического окисления сульфидных минералов полиметаллического сырья цветных металлов в азотнокислых средах.

2. Установленные в ходе лабораторных экспериментов параметры азотнокислотного выщелачивания исследованных сульфидных материалов по концентрации азотной кислоты, плотности пульпы, продолжительности и температуре процесса.

3. Новые данные о кинетике и механизмах процессов азотнокислотного выщелачивания полиметаллических сульфидных концентратов, отдельных природных сульфидных минералов (в дисперсной и компактной формах) и их взаимное влияние на скорость и полноту протекания изучаемых взаимодействий.

4. Результаты исследования процессов улавливания нитрозных газов и регенерации азотной кислоты.

5. Результаты исследований переработки растворов и твердых остатков азотнокислотного выщелачивания с целью разработки эффективных способов осаждения мышьяка в виде труднорастворимых экологически безопасных соединений и достижения высоких показателей извлечения золота.

6. Технологическая схема азотнокислотной переработки полиметаллического упорного сульфидного сырья цветных металлов, обеспечивающая экономическую и экологическую эффективность производства.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований (Техноген)», г. Екатеринбург, 2014, 2017, 2019 гг.; «Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения)», г. Алматы, 2014 г., Иркутск, 2015 г., С-Петербург, 2016 г., Красноярск, 2017 г.; «Инновации в материаловедении и металлургии», г. Екатеринбург, 2015, 2016 гг.; «Эффективное использование ресурсов и охрана окружающей среды – ключевые вопросы развития горно-металлургического комплекса», г. Усть-Каменогорск, 2015 г.; «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов», г. Алматы, 2015 г.; «Инновации в

материаловедении», г. Екатеринбург, 2015, 2016 гг.; «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья», г. Екатеринбург, 2016, 2017, 2018, 2019 гг.; «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых», г. Москва, 2016 г.; «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование», г. С-Петербург, 2018 г.; «Цветные металлы и минералы», г. Красноярск, 2018, 2019 гг.; Международная научно - техническая конференция, посвященная 100-летию со дня рождения С.И. Кузнецова, г. Екатеринбург, 2018 г.

Личный вклад автора заключается в научно-теоретическом обосновании, постановке целей и задач, планировании и проведении экспериментальных исследований, интерпретации полученных результатов, участии и руководстве при проведении всего комплекса исследований, формулировании выводов, подготовке научных публикаций и их апробации. Непосредственное участие в проведении опытно-промышленных испытаний разработанной технологии переработки полиметаллического упорного сульфидного сырья.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 53 работах. Из них 26 опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК и Аттестационным советом УрФУ, включая 22 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus, WoS; получен патент РФ на изобретение; издана монография.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 311 страницах, состоит из введения, 7 глав, заключения, списка литературы из 281 наименования, 3 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведены сведения о современном состоянии медного и золотодобывающего комплекса России, дана характеристика объектов исследований.

Показано, что переработка полиметаллических упорных сульфидных руд и концентратов традиционными методами отличается низким извлечением ценных компонентов, повышенным расходом реагентов и сложностями в связи с высоким содержанием в них токсичных соединений мышьяка и сурьмы. Тонкая вкрапленность ценных металлов в порообразующих минералах и взаимное прорастванье сульфидных соединений – наиболее распространенные причины их упорности.

Необходимость усложнения флотационных схем обогащения полиметаллического сульфидного сырья с целью снижения потерь цветных и благородных металлов приводит к удорожанию и увеличению энерго- и материалоемкости применяемых технологий.

Упорное золото, как правило, в наноразмерной форме, может находиться в дефектах кристаллической решетки сульфидов, на границе между

сульфидными минералами или растворено в самой сульфидной матрице в виде твердого раствора, что не позволяет обнаружить его оптическими методами и извлекать традиционными способами.

Приведены наиболее распространенные методы пирометаллургической переработки подобного сырья: обжиг (окислительный, хлорирующий, сульфатизирующий и др.), вакуумтермия, хлоридовозгонка, различные виды плавки и т.д. В последние годы возникают трудности при их применении в промышленности, что связано с высоким содержанием токсичных примесей в отходящих газах, значительными капитальными затратами, невысоким извлечением металлов из-за спекания материала при обжиге.

В России и за рубежом возросло внимание к применению способов автоклавного окисления и биовыщелачивания, однако в силу ограничивающих факторов, таких как сложность ведения процесса и капиталоемкость, внедрение их в настоящее время остается ограниченным.

Интересны методы, основанные на операциях сверхтонкого измельчения (Albion, Leachox, Activox). Основные сложности и ограничения этих технологий заключаются в высоких энергетических затратах, связанных с необходимостью получения высокодисперсных материалов для последующей гидрометаллургической переработки.

За рубежом в разное время для переработки сульфидного сырья цветных металлов испытывались процессы, предполагающие использование хлорсодержащих реагентов. До настоящего времени их промышленная реализация остается ограниченной по причине агрессивности хлорных соединений и жестких требований по выбросам хлора в атмосферу.

Известны процессы Galvanox, Ferric Leaching, магнитно-импульсная обработка, использование микроволновой энергии, щелочные методы и др. В силу разных причин они также пока не нашли применения в промышленности.

В главе показано, что технологии с использованием азотнокислотного выщелачивания за счет создаваемого высокого окислительного потенциала системы позволяют значительно интенсифицировать процессы разложения сырья. Вследствие протекания экзотермических реакций взаимодействия азотной кислоты с сульфидами создаются условия для нагревания раствора до требуемых температур; выделяющиеся при этом нитрозные газы в смеси с кислородом используют для окисления сульфидов до сульфатов и последующей регенерации азотной кислоты.

Среди наиболее известных технологий, основанных на использовании азотной кислоты: Nitrox® (в атмосфере воздуха), Arseno® (использование сжатого кислорода), Redox® (при температурах выше 180 °C), НМС-процесс (смесь солей азотной и соляной кислот), NSC® (автоклавное сульфатно-нитритное растворение). Данные процессы были исследованы в опытно-промышленных масштабах, достигнуты высокие показатели извлечения целевых компонентов; NSC-процесс был реализован в промышленных масштабах (Sunshine, США). Это указывает на перспективность применения азотнокислых методов для переработки сложного сульфидного сырья.

Сделан вывод, что остаются нерешенными вопросы, касающиеся полноты вскрытия сульфидных минералов, образования элементарной серы, влияния различных сульфидов друг на друга при совместном окислении, улавливания нитрозных газов и др., что в настоящее время не позволяет использовать азотнокислотные процессы в промышленности.

Обоснована актуальность проведения обобщающих исследований физико-химических закономерностей процессов азотнокислотного вскрытия сульфидных минералов цветных металлов и разработки энергосберегающей и экологически эффективной технологии гидрохимического окисления полиметаллического сульфидного сырья с последующей переработкой кеков выщелачивания для извлечения драгоценных металлов, с получением продукции цветных металлов и утилизацией токсичных отходов.

Во **второй** главе приведены исследования термодинамических закономерностей гидрохимического окисления изучаемых сульфидных соединений азотной кислотой. Показан химизм протекающих реакций между сульфидами меди, цинка, свинца, железа, мышьяка, сурьмы и азотной кислотой. Рассчитаны значения изменения энергии Гиббса и констант равновесия рассматриваемых реакций для температур 20, 50 и 90 °С, что позволило выявить наиболее вероятные из них с термодинамической точки зрения.

Посредством построения диаграмм Пурбэ разработаны термодинамические модели физико-химических превращений в изучаемых гетерогенных системах, определяющие окислительно-восстановительные условия протекания рассматриваемых взаимодействий и образования искомых продуктов. Показано (рис. 1), что для перевода сульфидной серы в сульфатную форму (соответственно, вскрытия золота из сульфидной матрицы минералов), цветных металлов – в соответствующие водорастворимые соединения, мышьяка – в арсенат-ионы (для последующего осаждения в виде труднорастворимых арсенатов) необходимо придерживаться значений окислительно-восстановительного потенциала системы не менее 0,7 В в кислых средах.

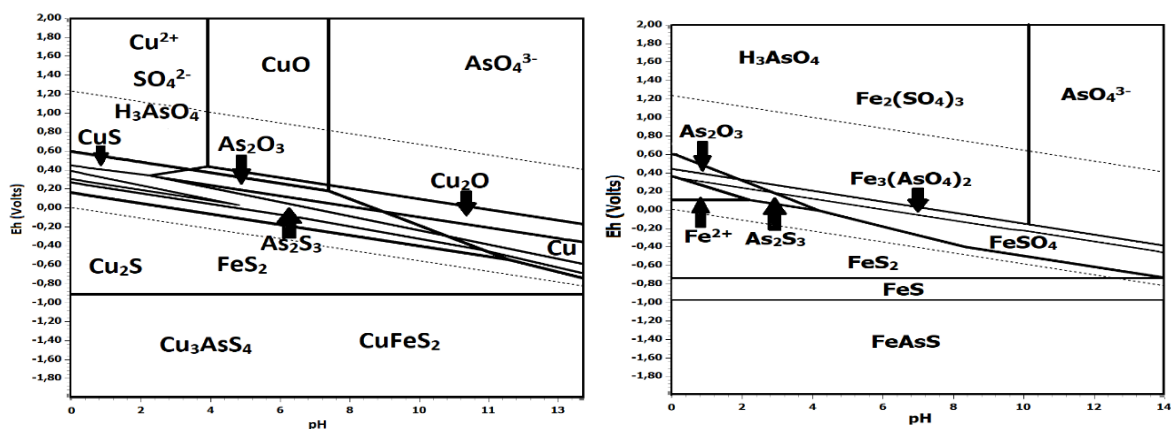


Рисунок 1 – Совместные диаграммы Пурбэ для сульфидных минералов меди, железа и мышьяка

Приведены результаты исследований равновесного распределения компонентов изучаемых систем для подтверждения результатов термодинамических расчетов, привязки их к реальным гидрохимическим условиям процесса по расходу азотной кислоты и установления очередности разложения сульфидных минералов в ходе их совместного выщелачивания.

Третья глава посвящена аналитическим исследованиям подвергаемого азотнокислотному выщелачиванию сульфидного сырья цветных металлов. Объекты исследований подобраны таким образом, чтобы охватить весь видовой состав исследуемых сульфидных минералов, наиболее часто встречающихся в природном сырье такого типа.

Показана сложность минералогического строения изучаемых материалов – тонкая вкрапленность сульфидов друг в друга и в минералах пустой породы, что не позволяет перерабатывать их традиционными методами. Исследования локализации благородных металлов показали наличие сразу в нескольких объектах мелкодисперсных частиц золота и серебра размером менее 10 мкм в тесной ассоциации с пиритом и арсенопиритом. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией пробы (LA-ICP-MS - квадрупольный масс-спектрометр NexION 300S, приставка NWR 213, рисунок 2) для концентрата Удерейского месторождения показала почти полное отсутствие золота в антимоните. Золото достаточно равномерно распределено в пирите, его концентрация не превышает 16 г/т. Распределение в арсенопирите неравномерное – содержание колеблется от 1 до 172 г/т. Золото сконцентрировано в виде субмикронных включений.

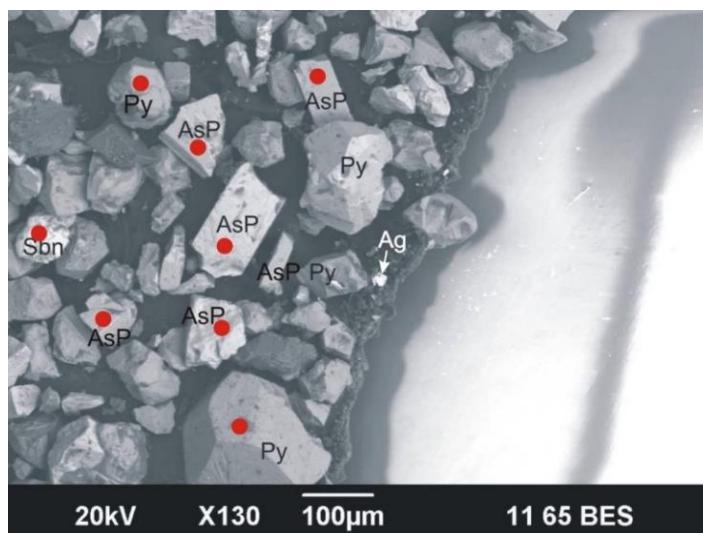


Рисунок 2 – Результаты анализа LA-ICP-MS концентрата Удерейского месторождения

Полученные результаты подтвердили необходимость разрушения сульфидов для высвобождения благородных металлов с их последующим концентрированием в твердых остатках азотнокислотного выщелачивания. Для этого проведены лабораторные эксперименты и оптимизация параметров разрабатываемого процесса выщелачивания с использованием методов математического планирования.

Для экспериментов использовали сульфидный золотосодержащий концентрат «Акжал» крупностью 90 % -74 мкм. Был построен центральный композиционный план с тремя изменяемыми параметрами (соотношение Ж:Т, концентрация азотной кислоты, продолжительность) в семнадцати экспериментах, для обработки результатов выбрали полную квадратичную модель. Полученные результаты извлечения железа, мышьяка и серы в раствор обобщены в виде поверхностей отклика (рис. 3), диаграмм Парето. Для каждой модели выведены уравнения регрессии и рассчитаны значения коэффициентов множественной корреляции R^2 .

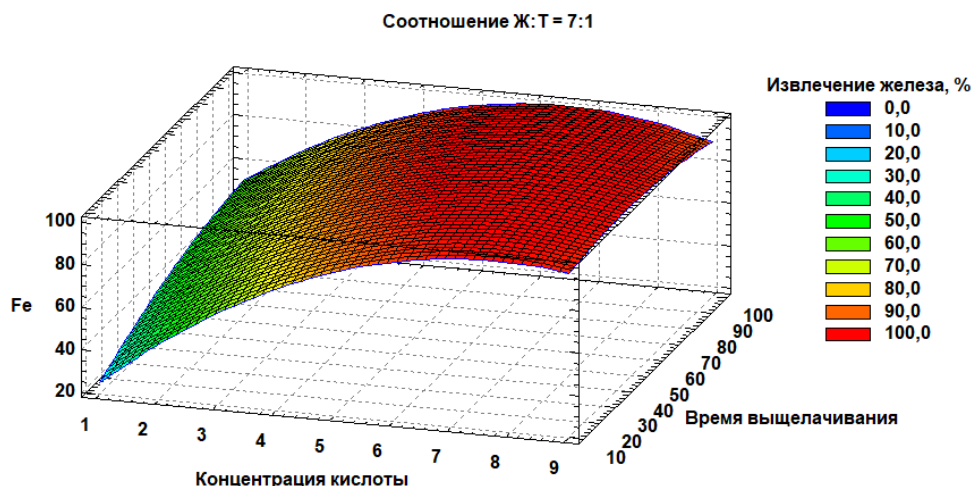


Рисунок 3 – Диаграмма зависимости извлечения железа от концентрации кислоты и продолжительности выщелачивания

$$Fe = -69,96 + 33,37X_1 + 10,72X_2 + 0,47X_3 - 1,64X_1^2 - 1,08X_1X_2 - 0,05X_1X_3 - 0,24X_2^2 + 0,02X_2X_3 - 0,002X_3^2, \quad (1)$$

где X_1 – концентрация азотной кислоты, X_2 – соотношение жидкого к твёрдому, X_3 – продолжительность выщелачивания.

Коэффициент множественной корреляции для данного уравнения составил 0,97, что говорит об адекватности выбранной квадратичной модели.

Рекомендованы параметры процесса: концентрация азотной кислоты 6 моль/дм³, соотношение жидкого к твёрдому 6:1, продолжительность 55 мин, температура 85 °С. При этом достигнуты следующие показатели по извлечению в раствор выщелачивания, %: Fe – 99,5, As – 97,3, S – 91,5.

Показаны результаты укрупненных лабораторных экспериментов азотнокислотного выщелачивания сульфидного золотосодержащего концентрата «Акжал», позволившие без снижения показателей извлечения целевых компонентов в раствор добиться уменьшения требуемой концентрации азотной кислоты до 5 моль/дм³, соотношения жидкого к твёрдому Ж:Т=5:1 при продолжительности 1 ч.

Аналогичные исследования для других сульфидных материалов (таблица 1) показали схожие результаты полученных параметров и показателей извлечения основных компонентов в целевые продукты: высокая степень извлечения металлов в раствор выщелачивания – более 96 %, извлечение золота из кеков – более 92 %, что дало возможность утверждать об

эффективности применения процесса азотнокислотного вскрытия для высвобождения цветных и благородных металлов из изучаемого упорного сырья.

Таблица 1 – Основные показатели азотнокислотной переработки полиметаллического сульфидного сырья цветных металлов

| Основные характеристики | Карагайлы | ОАО «Святогор» | Майкаин | Удереysкое | Олимпиадинское |
|--|---|--|---|--|--|
| Вмещающие Au минералы | ZnS FeS ₂ CuFeS ₂ | ZnS FeS ₂ CuS CuFe ₂ S ₃ Cu ₈ Fe ₄ S ₈ | ZnS FeS ₂ CuFeS ₂ | FeS ₂ FeAsS | FeS ₂ FeAsS Sb ₂ S ₃ |
| Содержание Au, г/т | 15,0 | 1,2 | 11,5 | 30,0 | 64,0 |
| Параметры процесса | Ж:Т=5:1; C _{HNO3} =10 моль/дм ³ ; 60 мин | Ж:Т=6:1; C _{HNO3} =6 моль/дм ³ ; 80 мин | Ж:Т=5:1; C _{HNO3} =9,8 моль/дм ³ ; 120 мин | Ж:Т=8:1; C _{HNO3} =6 моль/дм ³ ; 75 мин | Ж:Т=9:1; C _{HNO3} =8 моль/дм ³ ; 90 мин |
| Извлечение основных компонентов в раствор, % | Cu-99,0; Zn-99,8; Fe-98,6; S-88,5 | Cu-96,2; Zn-97,4; Fe-97,6; S-92,0 | Cu-99,1; Zn-99,5; Fe-99,7; S-90-92,0 | Fe-97,0; As-92,0; S-85,0 | Fe-98,0; As-92,2; S-78,0 |
| Извлечение Au из кеков, % | 98,0 | н/о | 96,0 | 97,0 | 92,0 |

В четвертой главе приведены результаты исследований кинетики азотнокислотного растворения упорного сульфидного сырья цветных металлов. Использовали три образца упорных золотосодержащих флотационных концентратов месторождений Олимпиадинское (концентрат-1), Акжал (концентрат-2) и Удереysкое (концентрат-3) крупностью 90 % -74 мкм, различающихся содержанием сульфидной серы в основных золотовмещающих минералах – пирите и арсенопирите.

Показано, что повышение температуры с 70 до 85 °С позволяет увеличить степень извлечения железа из концентрата-1 с 35,53 до 48,52 % после 1 ч выщелачивания 10 % раствором азотной кислоты; аналогичное влияние температуры показано и для двух других концентратов. Повышение концентрации азотной кислоты с 10 до 40 % для всех температур и концентратов позволяет повысить степень извлечения железа в среднем на 20 %. Наибольший эффект оказывает содержание серы в исходном концентрате: увеличение ее содержания с 8 % (концентрат-1) до 22 % (концентра-3) позволяет повысить извлечение железа в раствор на 45 % для всех исследуемых диапазонов температур и концентраций азотной кислоты. Наибольшая степень извлечения железа за 1 ч для высокосернистого концентрата-3 составила 98,1 %, тогда как из низкосернистого концентрата-1 при тех же условиях – 67,8 %.

В остатке выщелачивания концентрата-1 при помощи сканирующей электронной микроскопии с микрозондовым энергодисперсионным анализом

(JSM-6390LV, Jeol, с приставкой INCA Energy 450 X-Max 80) обнаружена элементная сера и невыщелоченный арсенопирит, тогда как основными фазами в остатке от выщелачивания высокосернистого концентрата-3 были кварц и алюмосиликаты, что подтвердил рентгенофазовый анализ (рисунок 4).

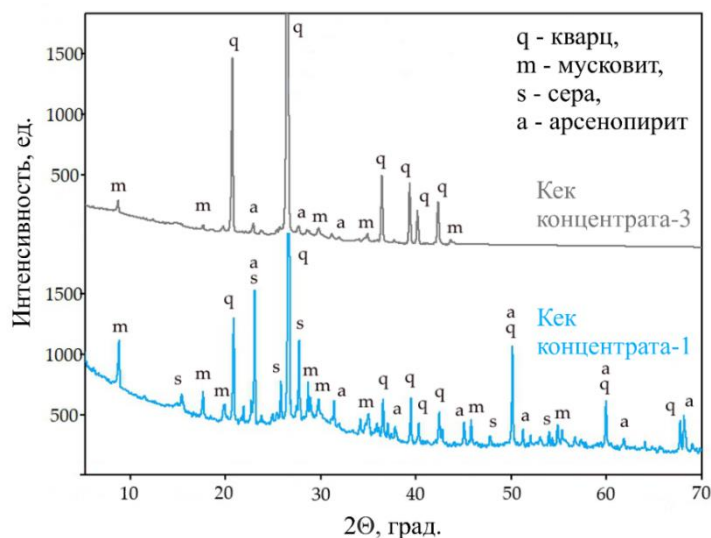


Рисунок 4 – Рентгенограммы кеков выщелачивания концентрата-3 и концентрата-1

Для описания кинетики исследуемых гетерогенных реакций с участием непористых материалов использовали модель сжимающегося ядра (МСЯ), предполагающую, 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 и вокруг ядра образуется инертная проницаемая пленка продукта реакции. Для расчетов использовали уравнения, описывающие различные лимитирующие стадии МСЯ (таблица 2). Для выщелачивания концентрата-1 при 10 % концентрации азотной кислоты по полученным данным были определены коэффициенты корреляции (R^2), показывающие достоверность линейной аппроксимации.

Таблица 2 – Результаты расчетов R^2 для уравнений МСЯ

| Уравнение | R^2 | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 70 °C | 75 °C | 80 °C | 85 °C |
| $1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$ | (2) | 0,976 | 0,935 | 0,922 | 0,954 |
| X^2 | (3) | 0,962 | 0,905 | 0,883 | 0,918 |
| $X + (1 - X)\ln(1 - X)$ | (4) | 0,973 | 0,928 | 0,913 | 0,946 |
| X | (5) | 0,559 | 0,334 | 0,259 | 0,348 |
| $1 - (1 - X)^{1/2}$ | (6) | 0,624 | 0,436 | 0,374 | 0,477 |
| $1 - (1 - X)^{1/3}$ | (7) | 0,645 | 0,461 | 0,410 | 0,517 |
| $1/3\ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1]$ | (8) | 0,990 | 0,969 | 0,963 | 0,984 |

Рассчитанные кинетические данные лучше всего соответствуют уравнению (8) – новому варианту МСЯ, предложенному Dickinson и Heal*, применяемому для описания кинетики реакций выщелачивания, регулируемых поверхностным переносом и диффузией через слой продукта.

* Dickinson, C.F., Heal, G.R. Solid-liquid diffusion controlled rate equations. Thermochim. Acta 1999, 340–341, 89–103.

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 (рис. 5). Для каждой прямой, полученной при подставлении экспериментальных данных выщелачивания концентрата-1 10 % раствором азотной кислоты в уравнение новой модели сжимающегося ядра, были рассчитаны углы наклона k . Затем были построены графики Аррениуса зависимости $\ln k$ от обратной температуры, определена кажущаяся энергия активации – 60,3 кДж/моль.

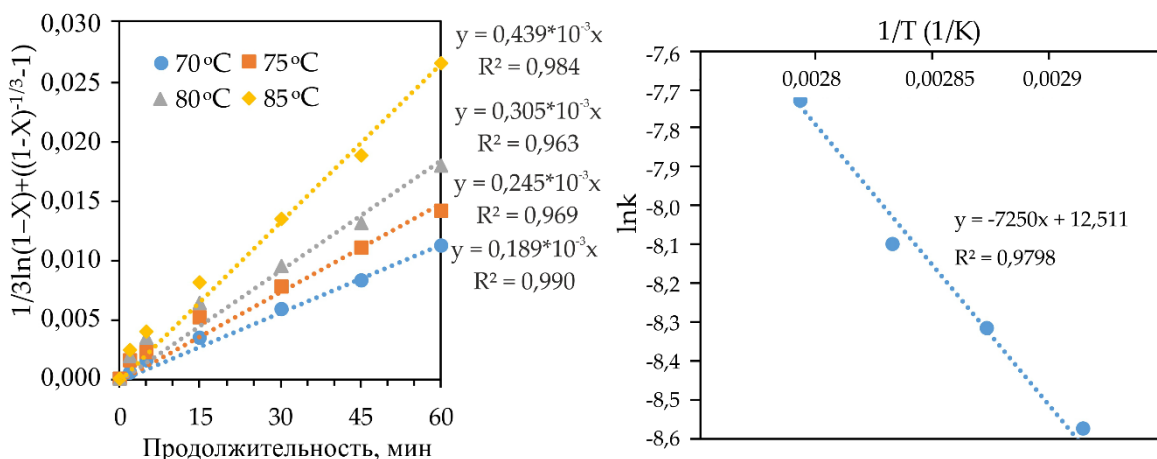


Рисунок 5 – Расчет угла наклона k (а) и зависимости $\ln k - 1/T$ (б) для концентрата-1 при 10% HNO_3

Построением графика зависимости « $\ln k - \ln \text{HNO}_3$ » определен эмпирический порядок по концентрации азотной кислоты – 0,837, что также характерно для определяющей роли диффузионных ограничений.

Аналогично определен общий эмпирический порядок по начальному содержанию серы в концентрате путем построения зависимости « $\ln k - \ln S$ » при выщелачивании всех трех концентратов 10 % раствором азотной кислоты при 70 °C (рис. 6). Полученное значение общего порядка по сере (2,95) подтверждает выводы о значительном влиянии содержания сульфидов в концентрате на степень извлечения железа.

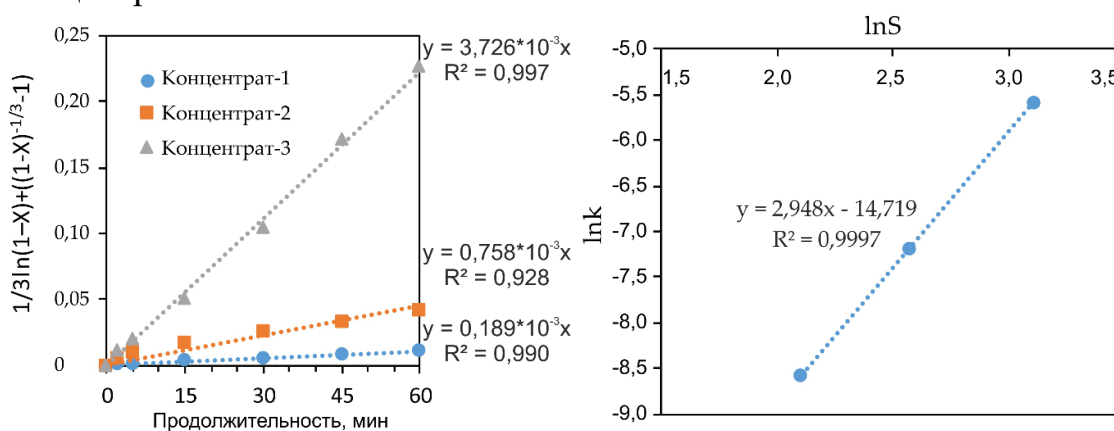


Рисунок 6 – Зависимость угла наклона k (а) и « $\ln k - \ln S$ » (б) для всех концентратов (70 °C, 10 % HNO_3)

При подстановке уравнения Аррениуса (9) в уравнение новой модели сжимающегося ядра (8) получено уравнение (10):

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (9)$$

$$1/3 \ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = k_0 e^{-E_a/RT} t \quad (10)$$

В уравнении (10) k_0 зависит от многих факторов, в том числе от начального содержания серы в концентрате и концентрации азотной кислоты в исходном растворе, поэтому его можно представить в следующем виде:

$$1/3 \ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = k_0 C_{\text{HNO}_3}^n S^m e^{-E_a/RT} t, \quad (11)$$

где n и m – порядки по концентрации азотной кислоты и содержанию серы в исходном концентрате, соответственно.

Построением графиков Аррениуса для всех температур, концентраций кислоты и исследуемых концентратов выведено полуэмпирическое уравнение для описания кинетики исследуемого процесса выщелачивания:

$$1/3 \ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = 87,811 C_{\text{HNO}_3}^{0,837} S^{2,948} e^{-60276/RT} t \quad (12)$$

В главе также приведены кинетические исследования азотнокислотного выщелачивания природных минералов арсенопирита и пирита. Оценивали влияние присутствия пирита и ионов железа (III) на кинетику выщелачивания арсенопирита. Показано, что температура оказывает значительное влияние на извлечение мышьяка и, соответственно, вскрытие арсенопирита: повышение с 50 до 80 °C позволяет увеличить извлечение мышьяка с 71 до 85 % за 1 ч выщелачивания 10 % раствором азотной кислоты. Влияние добавок пирита и сульфата железа (III) имеет аналогичный положительный эффект и способствует увеличению степени извлечения мышьяка с 80 до 95-97 % при 10 % HNO_3 . Повышение концентрации азотной кислоты с 10 до 25 % для всех температур позволяет увеличить степень извлечения мышьяка в среднем на 15-18 %.

Показано, что добавление ионов железа (III) и увеличение концентрации азотной кислоты имеют схожее влияние на азотнокислотное растворение арсенопирита, которое связано с увеличением окислительного потенциала системы. Показатели окисления сульфидной серы до элементной и выходы кека со схожим значением окислительного потенциала для растворов HNO_3 и Fe^{3+} – HNO_3 идентичны.

Добавка пирита практически не влияет на окислительный потенциал системы, но значительно увеличивает степень вскрытия арсенопирита в процессе азотнокислотного выщелачивания.

Эти данные подтверждены в ходе микроскопических исследований (SEM) и энергодисперсионного анализа (EDS) кеков азотнокислотного выщелачивания. Показано, что при выщелачивании 10 % азотной кислотой, $t = 70$ °C, продолжительности 1 ч степень вскрытия арсенопирита составила 84 %, содержание элементной серы в кеке – 44 %. Мышьяк, железо, сера равномерно распределены в кеке (рис. 7).

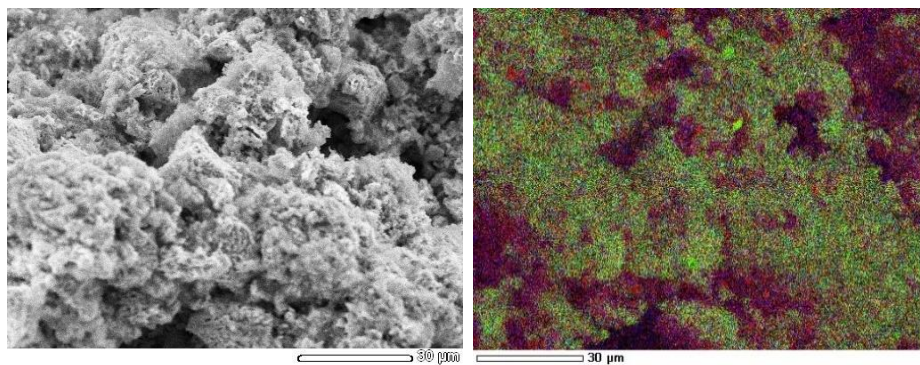


Рисунок 7 – SEM-изображение кека и совместное EDS-картирование для мышьяка, железа и серы при выщелачивании 10 % азотной кислотой, $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительности 1 ч

При аналогичных условиях выщелачивания, но с добавлением Fe^{3+} в количестве 0,4 М, содержание элементной серы в кеке достигало 88 % при степени вскрытия арсенопирита – 99,7 %. Кек практически полностью состоял из элементной серы с небольшим количеством непрореагировавших частиц арсенопирита (рис. 8).

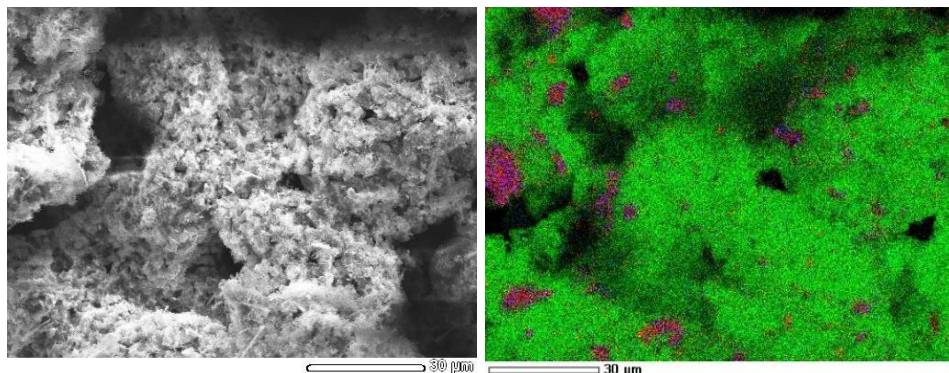


Рисунок 8 – SEM-изображение кека и совместное EDS-картирование для мышьяка, железа и серы (показана зеленым) при добавлении $\text{Fe}^{3+} = 0,4\text{ М}$

Добавление пирита при соотношении $\text{FeS}_2/\text{FeAsS} = 1$ и тех же условиях выщелачивания позволило достичь степени окисления сульфидной серы арсенопирита до элементной – 88,5 % при степени вскрытия арсенопирита – 94 %. Кек представлен двумя видами частиц (рис. 9): первые имеют неоднородную волокнистую структуру, вторые – правильную геометрическую форму с гладкой поверхностью; они связаны друг с другом, образуя конгломераты. Частицы с гладкой поверхностью являются зернами пирита, так как согласно EDS-картированию практически не содержат мышьяка, но имеют в составе железо и серу, при этом на их поверхности отсутствуют заметные образования элементной серы, тогда как в областях, где обнаружен мышьяк, содержится значительное ее количество (80-95 %).

Полученные результаты также подтверждены рентгенофазовым анализом (рис. 10). Кек выщелачивания при $\text{FeS}_2/\text{FeAsS} = 1$ в основном представлен пиритом и элементной серой, пики арсенопирита имеют низкую интенсивность на рентгенограмме.

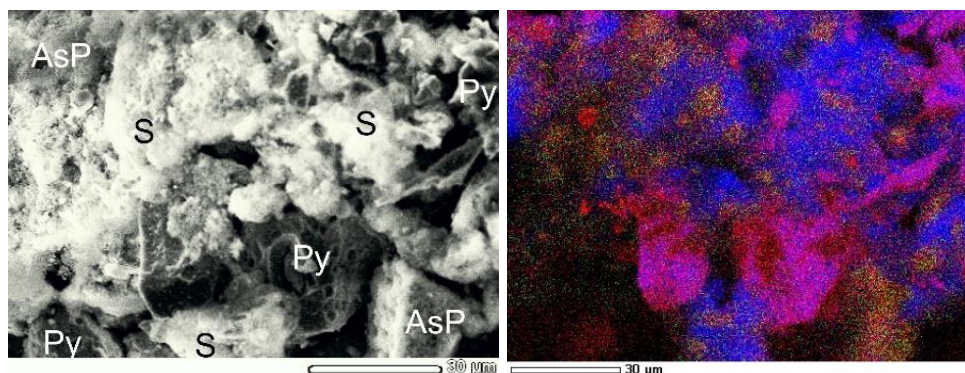


Рисунок 9 – SEM-изображение кека и совместное EDS-картирование для мышьяка (зеленый), железа (красный) и серы (синий) при добавлении FeS_2

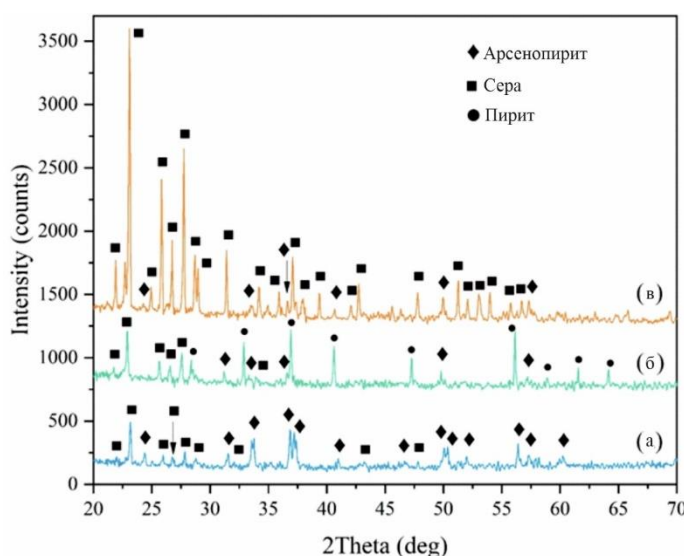
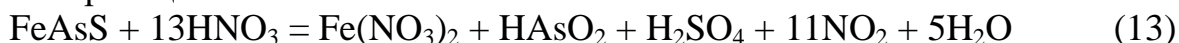


Рисунок 10 – Рентгенограммы кеков после азотнокислотного выщелачивания арсенопирита без добавок (а), с добавлением пирита (б), с ионами железа (III) в количестве 0,4 М (в)

Действие пирита и эквивалентного количества ионов железа (III) в растворе на процесс азотнокислотного выщелачивания отличается. Арсенопирит является полупроводником, поэтому растворяется в окислительных условиях предпочтительно электрохимически.

В азотнокислотных растворах арсенопирит растворяется по следующим типовым реакциям:



Реакция (14) может быть представлена как система анодных и катодных полуреакций:

Анодная полуреакция:



Катодная полуреакция:



При азотнокислотном выщелачивании поверхность арсенопирита со временем пассивируется образуемой элементной серой, ограничивая доступ окислителя к зоне реакции. Наличие альтернативной каталитической поверхности для восстановления нитрат-ионов в электрохимическом контакте с арсенопиритом снижает пассивирующее влияние пленки элементной серы (рис. 11).

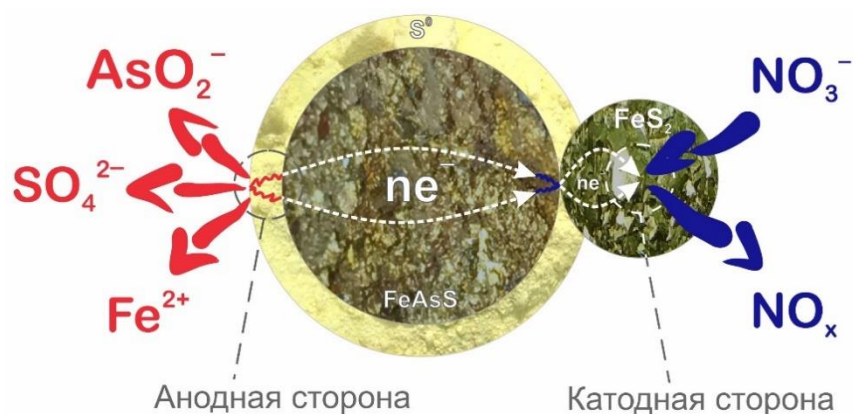


Рисунок 11 – Схема электрохимического азотнокислотного выщелачивания арсенопирита и пирита в гальванической связи

Показано, что пирит может образовывать гальванические связи с другими сульфидами, проявляющими полупроводниковые свойства, и является эффективным источником альтернативной поверхности, так как его окисление в процессе азотнокислотного выщелачивания происходит практически без образования элементарной серы.

На основе полученных данных сделан вывод о различных механизмах растворения арсенопирита в присутствии пирита и ионов железа (III), поэтому процесс окисления арсенопирита может протекать как в кинетической области (реакция на поверхности), так и во внутридиффузионной (диффузия реагента через слой элементарной серы).

Для оценки вероятности смены режима использовали метод кинетической функции, который позволяет рассчитать кажущуюся энергию активации для разных стадий процесса выщелачивания. Время, необходимое для достижения определенной степени выщелачивания, и кажущаяся энергия активации E_a связаны согласно уравнению:

$$\ln t_x = \text{const} - \ln A + E_a/RT \quad (17)$$

На рисунке 12 приведены результаты расчета кажущейся энергии активации графическим методом при разных степенях извлечения мышьяка и, следовательно, вскрытия арсенопирита.

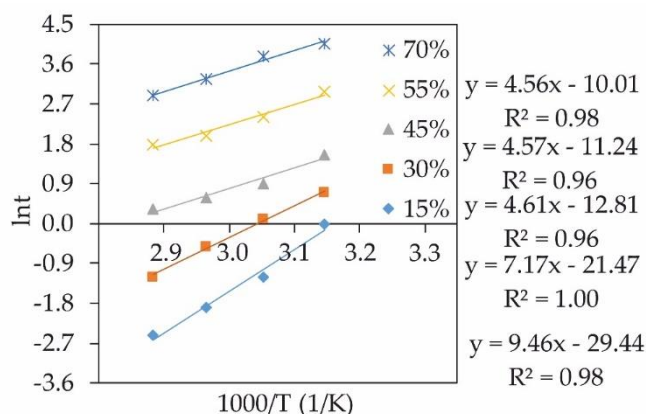


Рисунок 12 – График зависимости $\ln t$ от $1/T$ для разных степеней извлечения мышьяка в раствор

Рассчитанные значения кажущейся энергии активации по методу кинетической функции изменяются от 78,1 до 37,9 кДж/моль при увеличении степени извлечения мышьяка в раствор с 15 до 70 % (рис. 12). Высокие

значения энергии активации наблюдаются в начальный период выщелачивания в течение 2 мин, что характерно для протекания процесса в кинетической области. В ходе растворения арсенопирита на его поверхности образуется элементарная сера, и режим постепенно меняется на внутридиффузионный, при этом значения энергии активации уменьшаются.

Для подтверждения того, что протекание азотнокислотного выщелачивания арсенопирита происходит в две стадии и расчета кинетических характеристик, использовали модель сжимающегося ядра (МСЯ). Согласно результатам, полученным с применением метода кинетической функции, высокие значения энергии активации наблюдаются в начальный период выщелачивания, поэтому моделирование процесса азотнокислотного вскрытия арсенопирита с использованием уравнений МСЯ (табл. 2) проводили для временных диапазонов 0 - 2 мин и 5 - 60 мин.

Рассчитанные по МСЯ коэффициенты корреляции R^2 показали, что уравнение (7) лучше других описывает полученные зависимости на начальной стадии процесса (0 - 2 мин), а новый вариант МСЯ (уравнение 8) имеет наивысшие значения R^2 для изучаемых температур в период 5 - 60 мин, что характерно для смещения процесса выщелачивания из кинетической области во внутридиффузионную (рис. 13). По построенным зависимостям « $\ln k_c - 1/T$ » рассчитана кажущаяся энергия активации – 29,1 кДж/моль, сопоставимая со значением, полученным по методу кинетической функции. Аналогично получены эмпирические порядки по концентрации азотной кислоты – 2,1, добавке ионов железа (III) – 0,5, добавке пирита – 0,41, отличные от 1, что также может указывать на роль внутридиффузионных ограничений.

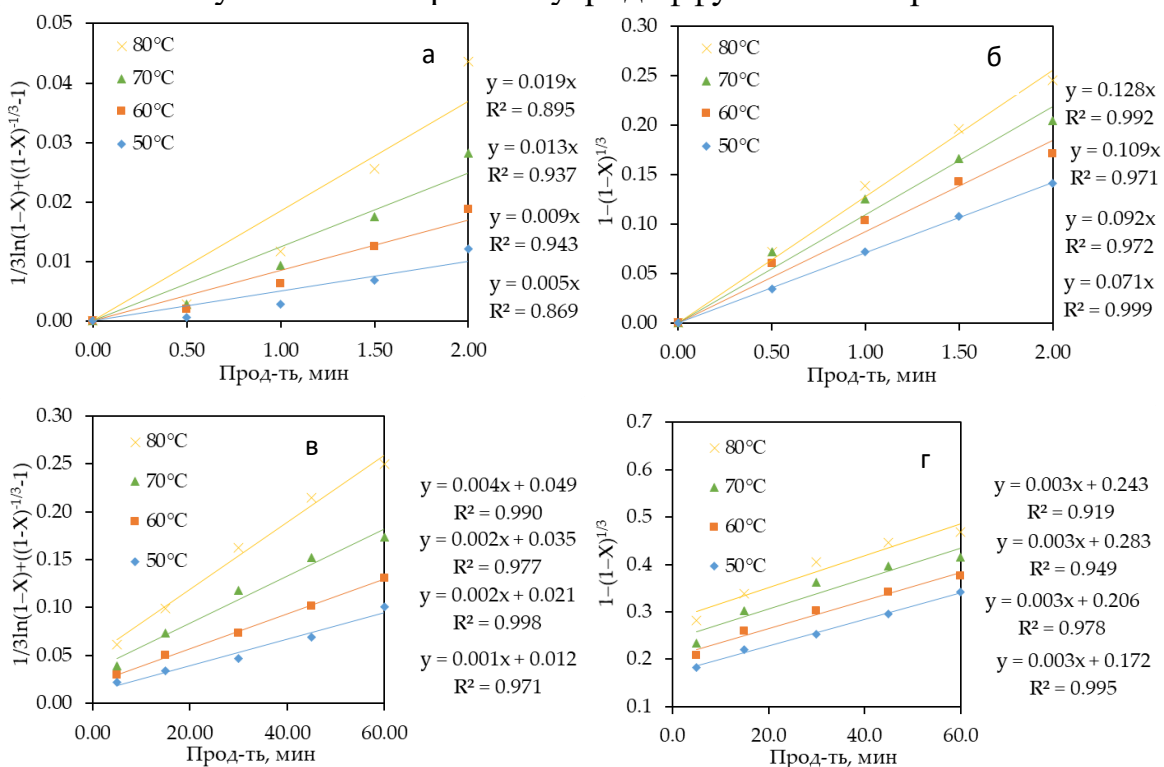


Рисунок 13 – Моделирование процесса азотнокислотного выщелачивания в периоды 0 – 2 мин (а, б) и 5 – 60 мин (в, г)

С учетом полученных результатов предложено обобщенное полуэмпирическое уравнение для азотнокислотного выщелачивания арсенопирита в присутствии пирита:

$$1/3 \ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = 1,073 C_{HNO_3}^{2,1} (FeS_2/FeAsS)^{0,41} e^{-29100/RT} t \quad (18)$$

В главе показаны результаты кинетических исследований азотнокислотного выщелачивания арсенопирита методом вращающегося диска. Исследовали влияние концентрации азотной кислоты (3 - 5 моль/дм³), температуры (303 - 333 К) и частоты вращения диска (3,33 - 10 об/с) на количество железа, переходящего в раствор в интервале времени 0 - 3000 с. С использованием модели полного факторного эксперимента (ПФЭ) типа 2³ и пакета Statgraphics получены полиномиальные и кинетические уравнения, которые с высокой точностью описывают процесс растворения арсенопирита в исследуемых условиях. Для полученных кинетических уравнений определены значения коэффициентов режима реакции по концентрации азотной кислоты, свидетельствующие о протекании процесса растворения арсенопирита в диффузионном режиме во всем диапазоне влияющих факторов и продолжительности опытов. Показано снижение данных коэффициентов при увеличении температуры, что может объясняться образованием на поверхности диска пассивирующей пленки, препятствующей подводу азотной кислоты к поверхности арсенопирита, и свидетельствовать о переходе процесса в режим внутренней диффузии.

На это также указывает снижение коэффициентов режима реакции по частоте вращения диска при повышении температуры: увеличение скорости перемешивания приводит к интенсификации массообменных процессов на границе раздела фаз, росту и уплотнению пассивирующей пленки.

По данным SEM и EDS установлено (рис. 14), что для любых сочетаний влияющих факторов процесс растворения арсенопирита в азотной кислоте имеет тенденцию к переходу в режим внутренней диффузии. Это подтверждается наличием на поверхности дискового образца сплошного пассивирующего слоя элементной серы.

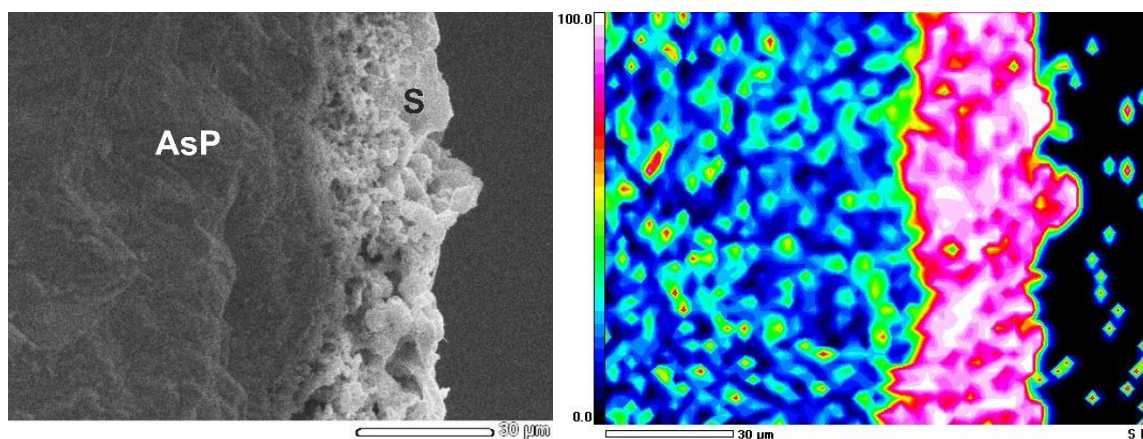


Рисунок 14 – Микрофотография излома диска и распределение S при $C_{HNO_3} = 5$ моль/дм³; $T = 333$ К; $\omega = 10$ об/с; $\tau = 3000$ с

Полученные результаты сходятся с данными кинетических исследований порошковых образцов.

В пятой главе приведены результаты исследований улавливания нитрозных газов, образующихся при азотнокислотном выщелачивании сульфидного сырья, с последующей регенерацией азотной кислоты. Показано, что наиболее распространенным в промышленности способом утилизации отходящих нитрозных газов является их переработка в неконцентрированную азотную кислоту посредством поглощения из газовой фазы водой или разбавленной азотной кислотой. Для обеспечения наиболее эффективных условий улавливания нитрозных газов необходимо предварительно окислить их с получением высших оксидов азота, пригодных для абсорбции.

Лимитирующей стадией процессов окисления низших оксидов азота и последующей абсорбции высших оксидов с образованием азотной и азотистой кислот является окисление кислородом монооксида азота, происходящий в газовой фазе. При этом скорость образования азотной кислоты определяется диффузионным сопротивлением газов. При снижении концентрации монооксида азота основная величина диффузионного сопротивления приходится на жидкую фазу. Достижимое равновесие смещается при интенсивном перемешивании обеих фаз.

Приведены некоторые особенности технологического оформления процесса абсорбции оксидов азота. Перспективно применение азотистой кислоты в качестве окислителя при выщелачивании сульфидных материалов. Показано, что за четыре стадии очистки – исходной рудной пульпой, серной кислотой (с образованием и повторным использованием нитрозилсерной кислоты), растворами едкого натра и санитарной очисткой водой – при азотнокислотном выщелачивании низкосернистого медного концентрата Жезказганской обогатительной фабрики удалось достичь следующих показателей: суммарная степень улавливания оксидов азота составила в среднем более 99 %, содержание аммиака на выходе из установки не превышало 0,01 мг/м³.

При азотнокислотном выщелачивании концентрата «Акжал» установлено значительное влияние процесса окисления оксида азота на эффективность абсорбции. Включение аппарата доокисления в аппаратную схему позволило повысить концентрацию азотной кислоты в поглотительном растворе более чем в 2,5 раза. Установлено, что эффективность улавливания оксидов азота снижается по мере насыщения поглотительных растворов азотной кислотой.

Для определения максимальной абсорбционной емкости оборотного раствора выполнено моделирование процесса в динамических условиях. Использовали четыре математических модели, применяемые для адсорбции в колоннах с неподвижным слоем: Бохарта-Адамса, Томаса, Юна-Нельсона и модель «доза-реакция». Оценку экспериментальных данных осуществляли путем построения кривых проскока при различном начальном содержании оксидов азота в диапазоне от 90 до 200 г/м³ и объемной скорости газовой смеси в системе в диапазоне от 3 до 7,5 дм³/мин (табл. 3).

Установлено, что наиболее подходящей для описания кривых проскока при абсорбции нитрозных газов обратным раствором является модель «доза-реакция», предполагающая, что процесс лимитируется кинетикой сорбции.

Таблица 3 – Результаты расчетов параметров моделей

| Q | дм ³ мин ⁻¹ | | 3 | 5 | 7,5 |
|-----------------------|-----------------------------------|--------------------|-------|-------|-------|
| Модель Бохарта-Адамса | q_0 | г дм ⁻³ | 268,9 | 205,1 | 183,4 |
| | R^2 | | 0,836 | 0,765 | 0,754 |
| Модель Томаса | q_0 | г дм ⁻³ | 218,9 | 213,1 | 204,3 |
| | R^2 | | 0,836 | 0,765 | 0,754 |
| Модель Юна-Нельсона | Θ | мин | 114,3 | 78,5 | 55,3 |
| | R^2 | | 0,836 | 0,765 | 0,754 |
| Модель «доза-реакция» | q_0 | г дм ⁻³ | 299,3 | 213,5 | 172,7 |
| | R^2 | | 0,990 | 0,987 | 0,995 |

Результаты исследования показали, что снижение скорости потока газоз-воздушной смеси, а также подбор оптимальной концентрации газов позволяют достигать концентрации обратного раствора около 300 г/дм³. Использование более совершенных абсорбционных аппаратов и организация доокисления монооксида азота перед и между абсорбционными колоннами позволит получать еще более концентрированные растворы с высокой степенью улавливания газов.

Шестая глава посвящена переработке растворов и кеков азотнокислотного выщелачивания упорного сульфидного сырья цветных металлов. Показано, что перспективным направлением иммобилизации мышьяка из азотнокислых растворов является осаждение в форме скородита при атмосферных условиях, что позволяет получить осадки, достаточно богатые по мышьяку, стабильные в кислых условиях.

Прямая нейтрализация мышьяк- и железосодержащих растворов способствует резкому возрастанию их пересыщения по мышьяку и железу, что приводит к образованию большого количества мелких зародышей, в результате чего начинается массовая кристаллизация арсената железа в виде мелкодисперсных аморфных частиц, являющихся легкорастворимыми и непригодными для хранения в атмосферных условиях.

Путем контролируемой нейтрализации известью при температуре 90 °С, наличии затравки 60 г/дм³ и 4 стадий процесса по 1 ч при различных начальных значениях рН (0,8; 1; 1,25; 1,5) удалось снизить концентрацию мышьяка в растворе до 20 мг/дм³, достигнув общего извлечения 99,9 %, при этом образовывался хорошо фильтруемый окристаллизованный осадок скородита, что подтверждает рентгенофазовый анализ (рисунок 15).

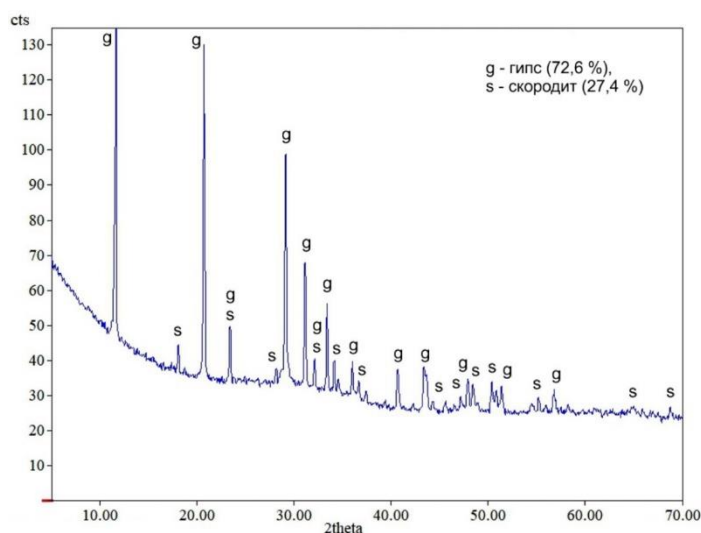


Рисунок 15 –
Рентгенограмма кека
атмосферного осаджения
скородита методом дробной
нейтрализации

Основным соединением в кеке является гипс, образуемый при нейтрализации сульфатного раствора азотнокислотного выщелачивания сульфидов.

В качестве альтернативного варианта осаждения арсенатов железа в атмосферных условиях предложено использовать гематит как источник ионов железа (III), что исключает образование H^+ , позволяя стабилизировать pH раствора и концентрацию железа (II) в ходе процесса. Концентрация ионов железа (II) в начальный момент времени играет существенную роль на эффективность осаждения скородита – при отсутствии железа (II) скородит осаждается очень медленно. Добавка 25 г/дм^3 железа (II) позволяет значительно ускорить процесс, а при добавке 50 г/дм^3 наблюдается наибольшая эффективность осаждения скородита.

Микрофотография осадка скородита (рис. 16) показывает, что при добавлении Fe (II) в количестве 50 г/дм^3 удается получить хорошо окристаллизованные частицы. Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие скородита с небольшим количеством гематита (рис. 17).

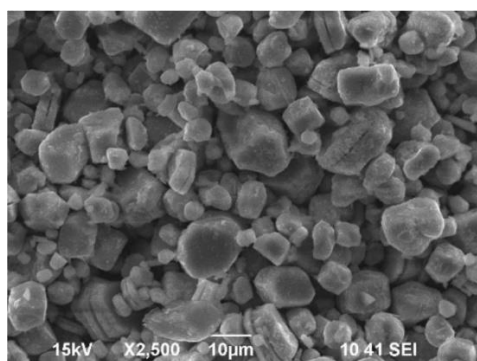


Рис. 16 – Микрофотография осадка
скородита

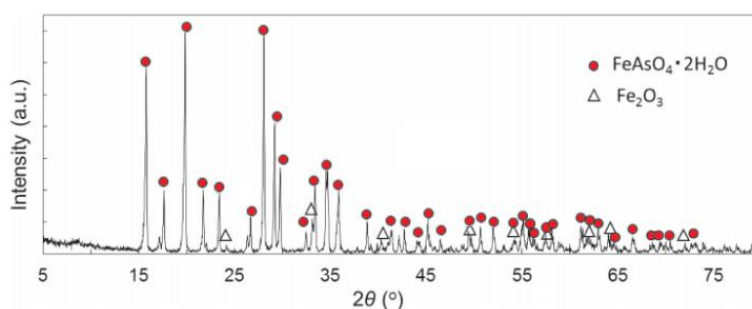


Рис. 17 – Рентгенограмма осадка скородита

Таким образом, при установленных условиях (температура 95°C , продолжительность 6 ч, количество затравки 20 г/дм^3 , концентрация ионов железа (II) в растворе 50 г/дм^3) удалось получить хорошо фильтруемый осадок скородита со средним размером частиц более 10 мкм .

Еще одним эффективным способом выделения мышьяка из растворов является осаждение его гидросульфидом натрия. При помощи методов математического планирования эксперимента установлены оптимальные параметры (стехиометрический расход NaHS/As 1,6, pH 1,96), при которых осаждали более 99 % мышьяка. Полученный аморфный осадок As_2S_3 содержит элементную серу, которая образуется при окислении сульфидной серы NaHS ионами железа (III).

Показано, что при азотнокислотном выщелачивании медно-мышьяковистых сульфидных концентратов возникают трудности с селекцией меди и мышьяка из образующихся растворов. В связи с большим количеством аморфной фазы осаждаемого трисульфида мышьяка, в присутствии ионов меди (II) протекает реакция обмена с образованием сульфида меди и различных растворимых оксидных соединений мышьяка. Достижение стехиометрического состава сульфида меди в конечном продукте возможно только при избытке катионов меди (II) и при повышенной температуре.

На рисунке 18 представлены рентгенограммы исходного трисульфида мышьяка и продуктов его выщелачивания в растворе CuSO_4 с различной степенью извлечения мышьяка – 60 и более 98 %. Исходный материал содержит большое количество аморфной фазы, а также трисульфид и триоксид мышьяка совместно с элементной серой. Продукты выщелачивания в основном представлены сульфидом меди, элементной серой, при этом с увеличением степени завершенности процесса сокращается количество аморфной фазы и осадки становятся более окристаллизованными.

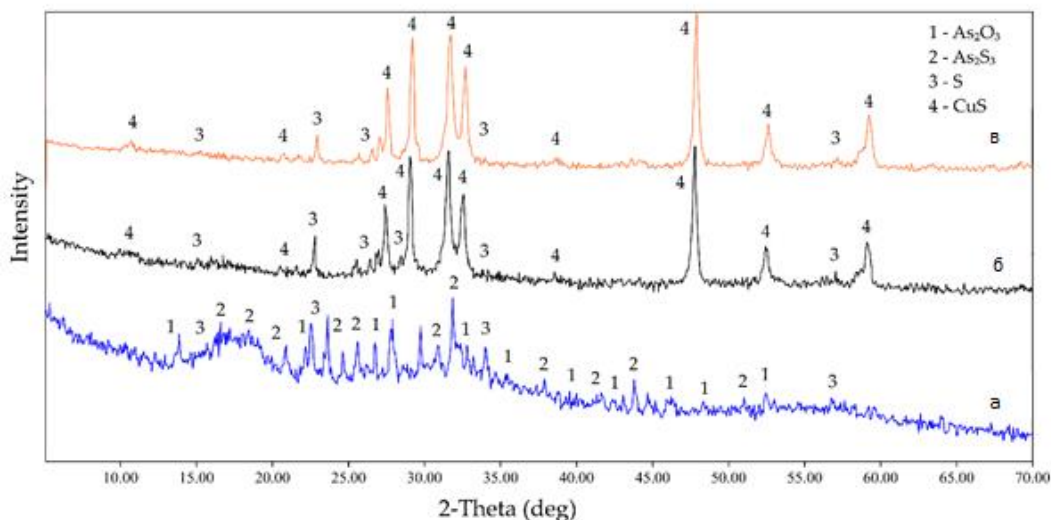


Рисунок 18 – Рентгенограммы исходного трисульфида мышьяка (а) и продуктов его выщелачивания сульфатом меди (II) при 60 % извлечения мышьяка (б) и более 98 % (в)

SEM и EDS-анализ (рис. 19) подтвердил эти данные: в процессе взаимодействия трисульфида мышьяка с ионами меди (II) образуются пластинчатые или игольчатые частицы CuS на поверхности As_2S_3 , содержание меди в процессе выщелачивания увеличивается.

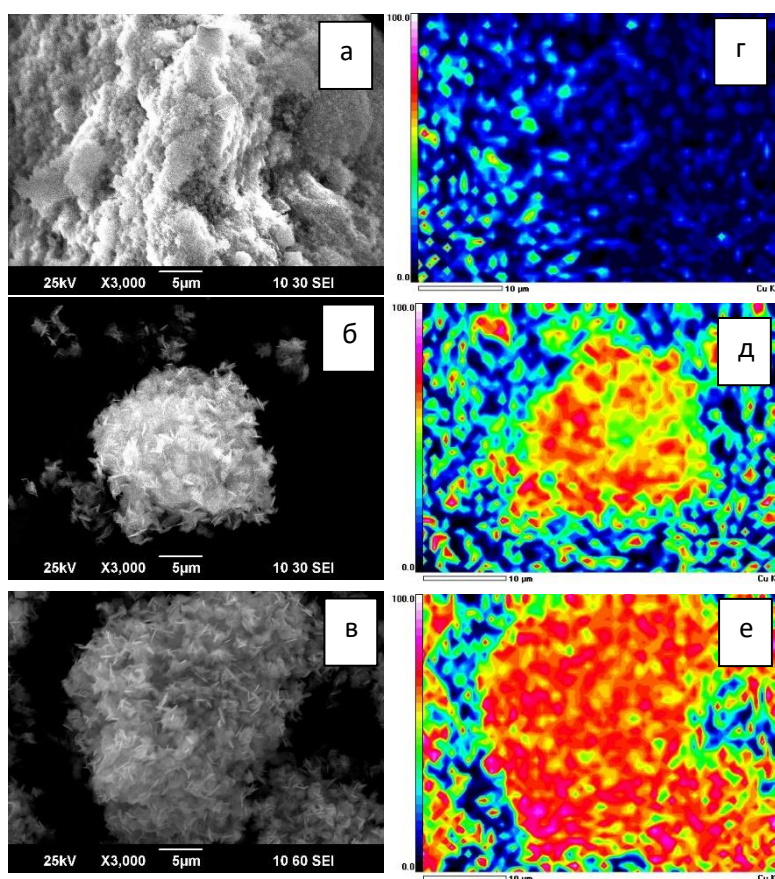
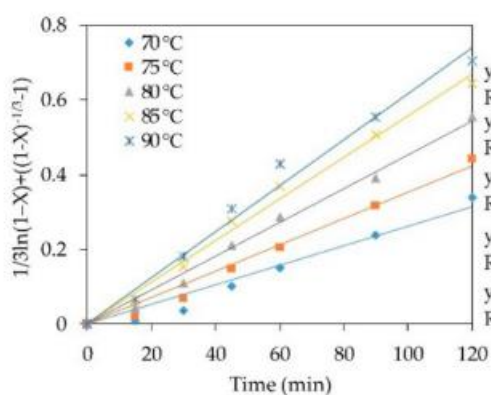


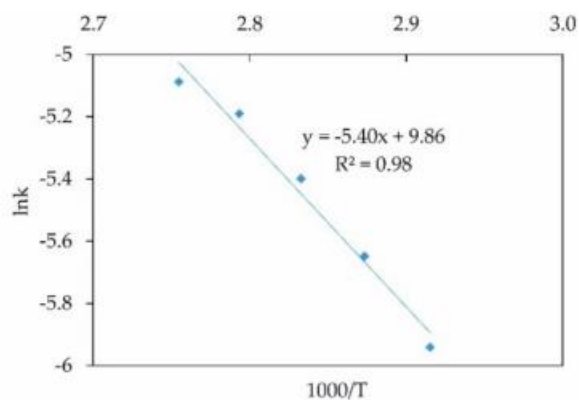
Рисунок 19 –
Микрофотографии
исходного трисульфида (а),
кека после выщелачивания
60 % мышьяка (б), кек
после полного вскрытия (в)
и EDS-картирование для
меди (г, д, е)

Наличие пластинок или игольчатых кристаллов на поверхности (преимущественный рост кристаллов в одном направлении) и их утолщение указывают на то, что сульфид-ионы переносятся на поверхность существующих частиц и на них инициируется осаждение, что может свидетельствовать о протекании процесса во внутридиффузионном режиме.

Это подтверждают результаты исследования кинетики процесса, показавшие, что новая модель сжимающегося ядра (уравнение 8 табл. 2) имеет наивысшие коэффициенты корреляции для изучаемых условий. Графически рассчитана кажущаяся энергия активации – 44,9 кДж/моль (рис. 20).



(а)



(б)

Рисунок 20 – Расчет угловых коэффициентов k_c (а), зависимость $\ln k_c$ от обратной температуры (б)

По углу наклона прямых, полученных при подставлении данных в уравнение новой модели сжимающегося ядра с концентрациями меди 0,23-0,28 М и температуре 80 °С, построен график в координатах « $\ln k_c - \ln C_{Cu}$ » для определения общего порядка по меди. В результате получен общий эмпирический порядок по концентрации меди – 3,61, который отличен от 1, что также может указывать на внутридиффузионные ограничения (рисунок 21).

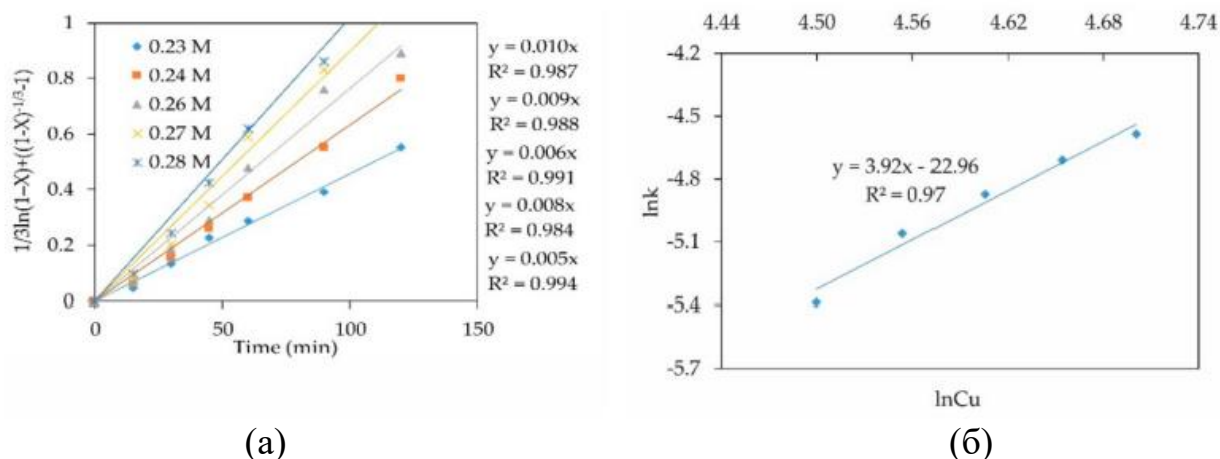


Рисунок 21 – График зависимости нового уравнения МСЯ от времени (а) и « $\ln k_c - \ln C_{Cu}$ » для определения общего порядка по меди (б)

С использованием метода кинетической функции определено, что в ходе реакции механизм выщелачивания не меняется, т.к. значение энергии активации увеличивается незначительно с 47,1 кДж/моль (извлечение мышьяка 15 %) до 55,9 кДж/моль (извлечение – 75 %).

Предложено полуэмпирическое уравнение, которое позволяет описать кинетику процесса выщелачивания трисульфида мышьяка в присутствии катионов меди (II):

$$1/3 \ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = 4\,560\,000 C_{Cu}^{3,61} e^{-44900/RT} t. \quad (19)$$

Для извлечения золота из кеков, полученных при азотнокислотном выщелачивании концентратов месторождений Удережское (УДР) и Акжал (АКЖ), предложены методы цианирования, сульфидного, тиосульфатного и тиомочевинного выщелачивания.

Показано, что кек азотнокислотного выщелачивания АКЖ хорошо поддается переработке методом цианирования: извлечение золота в раствор превышает 96 %. Кек УДР является сырьем двойной упорности: извлечение золота цианированием не превышает 67 % вследствие пассивации поверхности соединениями элементной серы и сурьмы.

Предложен метод сульфидного выщелачивания золота из кека УДР с последующим сорбционным извлечением: установленные параметры и условия проведения процесса обеспечивают высокие показатели сквозного извлечения золота из исходного концентрата УДР (более 90 %).

В **седьмой главе** предложена принципиальная технология переработки сульфидного сырья цветных металлов, головной операцией которой является азотнокислотное выщелачивание, позволяющее вскрыть сульфидную матрицу

присутствующих минералов и перевести основные компоненты (Fe, Cu, Zn, As) в раствор, а пустую породу – в кек выщелачивания, куда также переходит и Au, которое при этом высвобождается и становится доступным для извлечения традиционными реагентами.

Помимо азотнокислотного выщелачивания основными операциями технологии являются:

- улавливание образующихся нитрозных газов с последующей регенерацией азотной кислоты и возвратом ее в голову технологии;

- переработка растворов выщелачивания, содержащих в зависимости от вида сырья ЦМ (Cu, Zn), которые могут быть извлечены известными сорбционными, экстракционными или осадительными методами; токсичные As и Sb, для которых предложены методы дробной нейтрализации/осаждения труднорастворимых соединений; нейтрализации Fe/частичного его возврата в виде Fe (III) на стадию регенерации для улучшения показателей абсорбции отходящих газов;

- переработка кеков выщелачивания, содержащих Au, с использованием цианирования, тиомочевинного/тиосульфатного выщелачивания, в том числе с предварительным удалением S⁰ и Sb в сульфидно-щелочных растворах и последующим обезвреживанием образующихся отходов.

При изменении вида и состава перерабатываемого сырья схема может несколько видоизменяться, некоторые операции исключаться (например, в случае отсутствия в сырье ЦМ), другие добавляться (в зависимости от степени упорности, наличия цианисидов и т.д.), но в целом концептуально вышеописанная схема может быть применена для подобного сульфидного сырья цветных металлов.

В главе приведены результаты балансовых испытаний технологии гидрометаллургической переработки сульфидного мышьяковистого медьсодержащего концентрата «Акжал», проведенные на Опытном-промышленном участке Научно-исследовательского центра инновационных технологий ТОО «КазГидроМедь» (г. Караганда, Казахстан).

Рекомендованы параметры проведения процесса азотнокислотного выщелачивания концентрата «Акжал»: концентрация азотной кислоты 5 моль/дм³, соотношение жидкого к твёрдому 5:1, продолжительность 1 ч, температура 80-85 °С. Достигнуты следующие показатели извлечения основных компонентов в раствор, %: Fe более 98, As более 96, S более 90. Зафиксировано количественное концентрирование золота в кеках выщелачивания.

Полученные растворы после двух стадий азотнокислотного выщелачивания (с концентрациями, г/дм³: As 20-25, Fe 50-60, SO₄²⁻ 140-150) утилизировали осаждением скородита в атмосферных условиях путем ступенчатой нейтрализации с остаточной концентрацией мышьяка в растворе не более 20 мг/дм³.

Кеки выщелачивания, в которых концентрируются благородные металлы, направляли на сорбционное цианирование методом CIL («уголь в жидкости»),

предполагающий совмещение операций цианистого выщелачивания и сорбции золота и серебра. В качестве выщелачивающего агента использовали цианид натрия, в качестве сорбента – активный уголь, изготовленный из скорлупы кокосовых орехов фирмы Lvlin Activated Carbon (КНР). Сквозное извлечение золота и серебра из концентрата «Акжал» на активный уголь составило более 94 и 64 % соответственно.

Полученный уголь предложено отделять грохочением и направлять на десорбцию цианистыми растворами. Кек направляется в хвостохранилище, цианистые растворы – на повторное использование или на обезвреживание.

Уголь после десорбции поступает на регенерацию и повторное использование. Золото и серебро из цианистых растворов извлекают электроэкстракцией. Полученный катодный осадок содержит до 98 % золота и серебра и пригоден для переработки на аффинажных предприятиях.

Медь и цинк, количественно переходящие в раствор при азотнокислотном выщелачивании, предложено извлекать сорбционными методами в каскаде пачуков с движущимся слоем сорбента в противоточном режиме.

В ходе проведения опытно-промышленных испытаний подтверждена высокая эффективность улавливания образующихся оксидов азота в системе регенерации и санитарной очистки нитрозных газов с использованием водных, сернокислотных и щелочных растворов. Средняя степень улавливания в отдельных технологических режимах превышала 90 %.

При проведении испытаний в течение 2-х недель была переработана партия концентрата «Акжал» в общей сложности, по всем вариантам ведения технологических процессов, порядка двух тонн.

Эксперименты по выщелачиванию проводили в реакторах объемом 100-120 дм³, изготовленных из полипропилена, оснащенных системами улавливания образующихся нитрозных газов в каскаде тарельчатых абсорберов из полипропилена и стали марки ЭИ-448. Фильтрацию осуществляли на нутч-фильтрах, вся вспомогательная и баковая аппаратура также выполнены из полипропилена. Технологическая схема переработки сульфидного мышьяковистого медьсодержащего концентрата «Акжал» приведена на рисунке 20. Основное технологическое оборудование, имеющееся на Опытном участке, изготовлено НПК «Русредмет» (г. С.-Петербург). Аналитические исследования при проведении испытаний осуществляли в аккредитованной Аналитической лаборатории НИЦИТ ТОО «КазГидроМедь».

Представлены расчеты постадийного материального баланса переработки концентрата «Акжал»; расчеты экономической эффективности показали, что капитальные и операционные затраты на реализацию технологии азотнокислотного выщелачивания сопоставимы с таковыми для автоклавной технологии; дисконтированный срок окупаемости затрат при переработке 100 тыс. т концентрата «Акжал» в год по предложенной технологии составляет 6 лет.

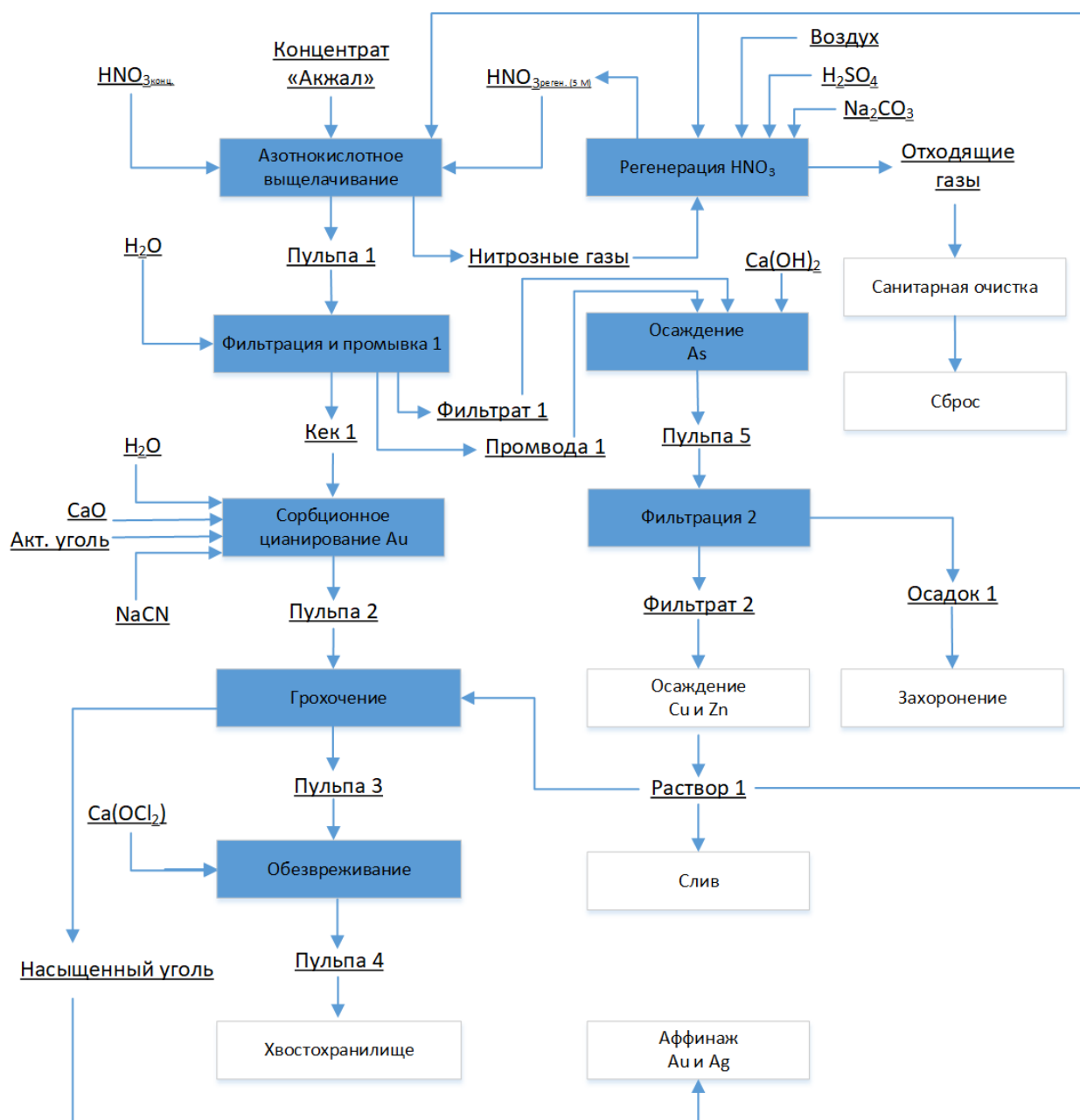


Рисунок 20 – Технологическая схема переработки сульфидного мышьяковистого медьсодержащего концентрата «Акжал»

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Полиметаллические упорные сульфидные руды и концентраты представляют собой значимый объект для горно-металлургического комплекса, т.к. содержат значительные количества цветных и благородных металлов, однако их переработка зачастую осложнена вследствие тонкой вкрапленности ценных металлов в породобразующих минералах и взаимного прорастания сульфидов, наличия токсичных соединений мышьяка и сурьмы, наноразмерного золота и т.д.

2. Азотнокислотное выщелачивание рассматривается как один из перспективных способов вовлечения в переработку упорного сырья наряду с широко распространенными и используемыми в промышленности автоклавными, бактериальными, обжиговыми и пр. технологиями.

Обеспечивая высокую интенсивность процессов вскрытия сульфидного сырья в атмосферных условиях, удастся извлекать цветные металлы в растворы с их дальнейшим селективным выделением в готовую продукцию, утилизировать токсичные соединения мышьяка в пригодных для захоронения формах, высвободить золото из сульфидной матрицы вмещающих его минералов, реализовывать рецикл азотнокислых растворов за счет улавливания образующихся нитрозных газов.

3. Исследования термодинамических закономерностей окисления сульфидов цветных металлов азотной кислотой позволило выявить преобладающие реакции и условия образования искомым продуктов данных взаимодействий. Для максимально возможного перевода сульфидной серы в сульфатную форму, цветных металлов в соответствующие водорастворимые соединения, мышьяка в арсенат-ионы необходимо придерживаться значений окислительно-восстановительного потенциала системы не менее 0,7 В.

Расчетами равновесного распределения компонентов изучаемых гетерогенных систем впервые установлена первоочередность разложения сульфидных минералов в азотнокислых средах и расход азотной кислоты для получения искомым продуктов.

4. Выполненные аналитические исследования подтвердили сложность минералогического строения использованных разновидностей полиметаллических сульфидных концентратов, взаимное прорастание сульфидов, их тесную ассоциацию с минералами пустой породы, неравномерность распределения золота в сульфидной матрице и его диспергацию в виде субмикронных включений.

Лабораторные эксперименты по азотнокислотному выщелачиванию упорного сульфидного сырья и математическая обработка полученных результатов позволили рекомендовать параметры разрабатываемых процессов для исследованных видов материалов в зависимости от концентрации азотной кислоты, плотности пульпы, продолжительности и температуры. Достигнуты высокие показатели извлечения в раствор выщелачивания: Cu, Zn, Fe, As – более 96 %; золота из кеков – более 92 %. Это подтверждает эффективность применения процесса азотнокислотного вскрытия для высвобождения цветных и благородных металлов из изучаемых образцов упорного сырья.

5. Выполненные кинетические исследования позволили впервые выявить факторы, оказывающие наибольшее влияние на скорость и интенсивность протекающих реакций при азотнокислотном выщелачивании, механизмы растворения соответствующих сульфидных минералов в изучаемых условиях.

Большее содержание сульфидной серы в исходном материале позволяет значительно интенсифицировать процесс растворения за счет протекающих

экзотермических реакций сульфидов с азотной кислотой. При этом образуется меньшее количество элементарной серы, пассивирующей поверхность растворяемых сульфидных частиц и значительно замедляющей процесс.

Извлечение железа из концентратов хорошо описывается новой моделью сжимающегося ядра, что свидетельствует об определяющей роли в скорости процесса поверхностной диффузии и диффузии через слой продукта. Величина кажущейся энергии активации – 60,3 кДж/моль, порядок реакции по отношению к начальной концентрации азотной кислоты – 0,837 и общий порядок по отношению к начальному содержанию серы в концентрате (2,948) позволили впервые вывести полуэмпирическое уравнение для описания кинетики выщелачивания железа:

$$1/3\ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = 87,811C_{\text{HNO}_3}^{0,837}S^{2,948}e^{-60276/RT} t.$$

6. Исследования азотнокислотного выщелачивания минералов арсенопирита и пирита показало, что добавление ионов железа (III) и увеличение концентрации азотной кислоты имеют схожее влияние на выщелачивание арсенопирита, которое связано с увеличением окислительного потенциала системы. Окисление сульфидной серы до элементарной и выход кека со схожим значением окислительного потенциала для растворов HNO_3 и Fe^{3+} – HNO_3 идентичны.

С использованием метода кинетической функции показано, что кажущаяся энергия активации изменяется с 78,1 до 37,9 кДж/моль при увеличении степени извлечения мышьяка из арсенопирита в раствор с 15 до 70 %. В начальный момент времени в течение 2 минут протекания процесса наблюдается высокое значение энергии активации, что характерно для кинетического режима. Далее в ходе процесса с уменьшением энергии активации режим меняется, что подтверждается данными, полученными по модели сжимающегося ядра. В начальный период в течение первых двух минут наивысшие коэффициенты корреляции имеет уравнение, моделирующее процесс в соответствии с химической реакцией на поверхности, а в интервале 5-60 мин – межфазным переносом и обратной диффузией через слой продуктов реакции.

7. Впервые установлено, что присутствие пирита за счет его каталитического действия в начальный период процесса, обусловленного предоставлением альтернативной поверхности для восстановления нитрат-ионов в электрохимическом контакте с арсенопиритом, позволяет частично нивелировать возникающие вследствие образования элементарной серы внутридиффузионные затруднения.

Рассчитаны кажущаяся энергия активации (29,1 кДж/моль) для азотнокислотного выщелачивания арсенопирита в период со 2 по 60 мин и эмпирические порядки: по концентрации азотной кислоты – 2,1, ионам железа (III) – 0,5, пириту – 0,41. Полученные данные позволили впервые вывести полуэмпирическое уравнение для описания кинетики выщелачивания арсенопирита в исследуемых условиях:

$$1/3\ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = 1,073C_{\text{HNO}_3}^{2,1}(\text{FeS}_2/\text{FeAsS})^{0,41}e^{-29100/RT} t.$$

8. Исследования растворения дискового образца арсенопирита в азотнокислых растворах позволило вывести кинетические уравнения, которые с высокой точностью описывают процесс.

Наибольшее положительное влияние на скорость растворения арсенопирита оказывает температура и концентрация азотной кислоты. Частота вращения диска не оказывает заметного влияния на динамику процесса. По данным сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа установлено, что для любых сочетаний влияющих факторов процесс растворения арсенопирита в азотной кислоте имеет тенденцию к переходу в режим внутренней диффузии. Это подтверждается наличием на поверхностях дискового образца микрочастиц, обогащенных элементной серой, или сплошных пассивирующих слоев, состоящих преимущественно из элементной серы.

9. Наиболее распространенным в промышленности способом утилизации отходящих нитрозных газов, образующихся при азотнокислотном выщелачивании, является их переработка в неконцентрированную азотную кислоту посредством поглощения из газовой фазы водой или разбавленной азотной кислотой.

Лимитирующей стадией процесса окисления низших оксидов азота и последующей абсорбции высших оксидов с образованием азотной и азотистой кислот является процесс окисления кислородом монооксида азота, происходящий в газовой фазе. Скорость образования азотной кислоты определяется диффузионным сопротивлением газов. При снижении концентрации монооксида азота основная величина диффузионного сопротивления приходится на жидкую фазу. Достигаемое равновесие смещается при интенсивном перемешивании обеих фаз.

10. В ходе лабораторных исследований процесса улавливания оксидов азота, образующихся при азотнокислотном выщелачивании низкосернистого медного концентрата ЖОФ, суммарная степень улавливания оксидов азота составила в среднем более 99 %, содержание аммиака на выходе из установки не превышало 0,01 мг/м³.

Исследования процесса абсорбции нитрозных газов водными растворами при выщелачивании золото-мышьяковистого концентрата «Акжал» показали принципиальную возможность достижения концентрации азотной кислоты в оборотном растворе порядка 300 г/дм³. Использование более совершенных абсорбционных аппаратов и организация доокисления монооксида азота перед– и между абсорбционными колоннами позволит получать еще более концентрированные растворы с высокой степенью улавливания газов.

11. Впервые предложены варианты осаждения мышьяка из растворов азотнокислотного выщелачивания упорного сульфидного сырья в виде скородита дробной нейтрализацией (температура 90 °С, наличие затравки 60 г/дм³, 4 стадии по 1 ч при различных начальных значениях рН – 0,8; 1; 1,25; 1,5); с добавлением гематита (температура 95 °С, продолжительность 6 часов, количество затравки 20 г/дм³, концентрация ионов железа (II) в растворе

50 г/дм³). Это позволяет достигать общего извлечения мышьяка 99,9 % при остаточной его концентрации в растворе не более 20 мг/дм³ и получать хорошо фильтруемый осадок скородита со средним размером частиц более 10 мкм.

Термодинамические исследования и лабораторные эксперименты позволили установить условия осаждения мышьяка из растворов азотнокислотного выщелачивания в виде трисульфида (стехиометрический расход NaHS/As 1,6, pH 1,96), при этом удалось извлечь более 99 % мышьяка.

12. Установлено, что при осаждении трисульфида мышьяка из азотнокислотных растворов выщелачивания сульфидных медно-мышьяковистых концентратов в присутствии ионов меди (II) протекает реакция обмена с образованием сульфида меди и различных растворимых оксидных соединений мышьяка. Достижение стехиометрического состава сульфида меди в конечном продукте возможно только при избытке катионов меди (II) и при повышенной температуре.

С использованием модели сжимающегося ядра впервые выявлено, что процесс протекает во внутридиффузионном режиме, значение энергии активации составляет 44,9 кДж/моль.

Применение метода кинетической функции позволило установить, что в ходе реакции механизм не меняется: значение энергии активации незначительно увеличивается с 47,1 кДж/моль (извлечение мышьяка 15 %) до 55,9 кДж/моль (при извлечении 75 %).

Впервые предложенное полуэмпирическое уравнение с большой точностью позволяет описать кинетику процесса выщелачивания трисульфида мышьяка в присутствии катионов меди (II):

$$1/3 \ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = 4\,560\,000 C_{\text{Cu}}^{3,61} e^{-44900/RT} t.$$

13. Для извлечения золота из твердых остатков азотнокислотного выщелачивания упорных сульфидных концентратов предложены методы цианирования, сульфидного, тиосульфатного и тиомочевинного выщелачивания, а также плавка на коллектор, обеспечивающие высокие показатели извлечения золота – более 90–95 %.

Установлено, что для сырья повышенной упорности, например, золотосодержащего концентрата Удере́йского месторождения, характеризующегося наличием в кеках выщелачивания большого количества элементарной серы и соединений сурьмы, пассивирующих поверхность вскрытых частиц золота, необходимо введение стадии сульфидного выщелачивания с последующим сорбционным извлечением золота. При этом удастся достичь высоких показателей сквозного извлечения золота из исходного сырья – более 90 %.

14. Проведены опытно-промышленные испытания и разработана эффективная азотнокислотная технология переработки полиметаллического упорного сульфидного сырья цветных металлов, включающая: выщелачивание исходного сырья, улавливание нитрозных газов и регенерацию азотной кислоты, выделение в ликвидные промпродукты меди и цинка, сорбционное цианирование золота, утилизацию мышьяка и его

захоронение в виде труднорастворимых стабильных соединений. В зависимости от состава исходного концентрата схема может быть модифицирована.

15. Выполненные расчеты постадийного материального баланса переработки концентрата «Акжал» и оценка экономической эффективности показали, что капитальные и операционные затраты на реализацию технологии азотнокислотного выщелачивания сопоставимы с таковыми для автоклавной технологии; дисконтированный срок окупаемости затрат при переработке 100 тыс. т концентрата «Акжал» в год по предложенной технологии составляет 6 лет.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

Дальнейшие исследования по обозначенной тематике диссертационной работы будут связаны с изучением физико-химических закономерностей азотнокислотного растворения других природных сульфидных минералов цветных металлов, их взаимное влияние друг на друга при совместном окислении. Планируется разработка новых способов и поиск нетрадиционных реагентов для интенсификации процессов выщелачивания, улавливания нитрозных газов, выделения токсичных компонентов, извлечения благородных и редких металлов с целью повышения технико-экономических и экологических показателей вновь создаваемых технологий переработки полиметаллического трудновскрываемого сырья цветных металлов.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. Рогожников, Д.А. Азотнокислотное выщелачивание полиметаллических промпродуктов обогащения / Д.А. Рогожников, С.В. Карелов, С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2013. – № 5. – С. 22-25, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

Rogozhnikov, D.A. Nitric acid leaching of polymetallic middlings of concentration / D.A. Rogozhnikov, S.V. Mamyachenkov, S.V. Karelov, O.S. Anisimova // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – April 2013. – Volume 54, Issue 6. – P. 440-442 (Web of Science, Scopus).

2. Rogozhnikov, D.A. Thermodynamics processes of nitric acid leaching of multicomponent middling / Contemporary Engineering Sciences. – 2014. – Volume 7. – P. 1789-1792 (Scopus), (0,2 п.л./0,2 п.л.).

3. Рогожников, Д.А. Оптимальные параметры электроэкстракции меди из нитратсодержащих растворов / Д.А. Рогожников, С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова // Металлург. – 2015. – № 8. – С. 75-78, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

Rogozhnikov, D.A. Optimum parameters of the electroextraction of copper from nitrate-bearing solutions / D.A. Rogozhnikov, S.V. Mamyachenkov,

O.S. Anisimova // Metallurgist. – September 2015. – Volume 56, Issue 7-8. – P. 712-717 (Web of Science, Scopus).

4. Рогожников, Д.А. Кинетические закономерности азотнокислотного выщелачивания многокомпонентных сульфидных промпродуктов / Д.А. Рогожников, С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова // Известия вузов. Цветная металлургия – 2015. – Спецвыпуск. – С. 26-29, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

5. Rogozhnikov, D.A. Technological research of multicomponent middlings processing I. Technological scheme of sulfide multicomponent middlings leaching / Contemporary Engineering Sciences. – 2015. – Vol. 8, Issue 21-24. – P. 1099-1103 (Scopus), (0,3 п.л./0,3 п.л.).

6. Rogozhnikov, D.A. Technological research of multicomponent middlings processing II. Technological scheme of sulfide multicomponent middlings leaching / Contemporary Engineering Sciences. – 2015. – Vol. 8, Issue 21-24. – P. 1105-1109 (Scopus), (0,3 п.л./0,3 п.л.).

7. Рогожников, Д.А. Азотнокислотное выщелачивание медно-цинковых сульфидных промпродуктов / Д.А. Рогожников, С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова // Металлург. – 2016. – № 2. – С. 94-97, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

Rogozhnikov, D.A. Nitric Acid Leaching of Copper-Zinc Sulfide Middlings / D.A. Rogozhnikov, S.V. Mamyachenkov, O.S. Anisimova // Metallurgist. – January 2016. – Volume 60, Issue 1-2. – P. 229-273 (Web of Science, Scopus).

8. Rogozhnikov, D.A. Polymetallic ore concentration middlings Nitric Acid leaching kinetics / D.A. Rogozhnikov, B.V. Kolmachikhin // Solid State Phenomena. – 2017. – 265 SSP. – P. 1065-1070 (Scopus), (0,3 п.л./0,1 п.л.).

9. Rogozhnikov, D.A. Research of Polymetallic Sulfide Industrial Waste Nitric Acid Treatment / D.A. Rogozhnikov, A.A. Shoppert, O.A. Dizer // KnE Materials Science. – 2017. – P. 174-181 (Web of Science), (0,4 п.л./0,2 п.л.).

10. Рогожников, Д.А. Исследование закономерностей процесса выщелачивания сульфатизированных огарков обжига медно-цинковых промпродуктов / А.М. Паньшин, С.В. Мамяченков, Д.Л. Тропников, О.С. Анисимова, Д.А. Рогожников // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2017. – № 3. – С. 23-30, (0,4 п.л./0,1 п.л.).

Rogozhnikov, D.A. Improvement of Sulfatizing Roasting of Refractory Copper-Zinc Sulphide Raw Material / A.M. Panshin, S.V. Mamyachenkov, D.L. Tropnikov, O.S. Anisimova, D.A. Rogozhnikov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – April 2017. – Volume 58, Issue 4. – P. 345-350 (Web of Science, Scopus).

11. Рогожников, Д.А. Азотнокислотное вскрытие упорных сульфидных концентратов, содержащих благородные металлы / Д.А. Рогожников, Р.Э. Русалев, О.А. Дизер, С.С. Набойченко // Цветные металлы. – 2018. – № 12. – С. 38-43, (0,3 п.л./0,1 п.л.).

Rogozhnikov, D.A. Nitric acid loosening of rebellious sulphide concentrates containing precious metals / D.A. Rogozhnikov, R.E. Rusalev, O.A. Dizer, S.S. Naboichenko // Tsvetnye Metally. – January 2019. – Volume 16. – P. 38-44 (Scopus).

12. Rogozhnikov, D.A. Investigation of complex treatment of the gold-bearing antimony flotation concentrate / R.E. Rusalev, D.A. Rogozhnikov, A.A. Koblik // *Solid State Phenomena*. – 2018. – 284 SSP. – P. 863-869 (Scopus), (0,4 п.л./0,2 п.л.).

13. Рогожников, Д.А. Исследование гидрометаллургической переработки растворов выщелачивания обожженного медного концентрата / С.В. Захарьян, Д.А. Рогожников, Л.М. Каримова, С.С. Набойченко, О.А. Дизер // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. – 2018. – Т. 22 № 5. – С. 207–213, (0,4 п.л./0,1 п.л.).

14. Рогожников, Д.А. Сорбционное извлечение меди на ионите lewattit monoplus tp-220 из растворов азотнокислого выщелачивания медного концентрата / С.В. Захарьян, Л.М. Каримова, Д.А. Рогожников, С.С. Набойченко // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. – 2018. – Т. 22 № 6. – С. 204–212, (0,5 п.л./0,2 п.л.).

15. Рогожников, Д.А. Исследование и разработка технологии переработки золотосурьмяного флотационного концентрата / Р.Э. Русалев, С.В. Гроховский, Д.А. Рогожников, С.С. Набойченко // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия*. – 2018. – Т. 11 № 1. – С. 110–121, (0,6 п.л./0,2 п.л.).

Rogozhnikov, D.A. Investigation and Development of the Technology of Processing Gold-Antimony Flotation Concentrates / R.E. Rusalev, S.V. Grokhovskii, D.A. Rogozhnikov, S.S. Naboichenko // Journal of Siberian Federal University-Chemistry. – January 2018. – Volume 11, Issue 1. – P. 110-121 (Web of Science).

16. Rogozhnikov, D.A. Leaching kinetics of sulfides from refractory gold concentrates by nitric acid / D.A. Rogozhnikov, A.A. Shoppert, O.A. Dizer, K.A. Karimov, R.E. Rusalev // *Metals*. – April 2019. – Volume 9, Issue 4, № 465 (Web of Science, Scopus), (0,8 п.л./0,3 п.л.).

17. Rogozhnikov, D.A. Increased As adsorption on maghemite-containing red mud prepared by the alkali fusion-leaching method / A.A. Shoppert, I.V. Loginova, D.A. Rogozhnikov, K.A. Karimov, L.I. Chaikin // *Minerals*. – January 2019. – Volume 9, Issue 1, № 60 (Web of Science, Scopus), (0,8 п.л./0,2 п.л.).

18. Rogozhnikov, D.A. Nitric acid treatment of olympiada deposit refractory gold-bearing concentrate / R.E. Rusalev, D.A. Rogozhnikov, S.S. Naboichenko // *Materials Science Forum*. – 2019. – 946 MSF. – P. 541-546 (Scopus), (0,3 п.л./0,2 п.л.).

19. Rogozhnikov, D.A. Hydrochemical investigation of dissolving sulfide gold-bearing raw material of uderey deposit / O.A. Dizer, D.A. Rogozhnikov, S.S. Naboichenko // *Materials Science Forum*. – 2019. – 946 MSF. – P. 535-540 (Scopus), (0,3 п.л./0,2 п.л.).

20. Rogozhnikov, D.A. Leaching kinetics of arsenic sulfide-containing materials by copper sulfate solution / K.A. Karimov, D.A. Rogozhnikov, E.A. Kuzas, A.A. Shoppert // *Metals*. – December 2019. – Volume 10, Issue 1, № 7 (Web of Science, Scopus), (1,0 п.л./0,3 п.л.).

21. Rogozhnikov, D.A. Effect of preliminary alkali desilication on ammonia pressure leaching of low-grade copper-silver concentrate / K.A. Karimov, A.A. Shoppert, D.A. Rogozhnikov, E.A. Kuzas, S.V. Zakhar'yan, S.S. Naboichenko // *Metals*. – June 2020. – Volume 10, Issue 6, № 812 (Web of Science, Scopus), (0,9 п.л./0,3 п.л.).

22. Рогожников, Д.А. Азотнокислотное выщелачивание акжалского сульфидного мышьяковистого медьсодержащего концентрата / Д.А. Рогожников, С.В. Захарьян, О.А. Дизер, К.А. Каримов // *Цветные металлы*. – 2020. – № 8. – С. 11-17, (0,4 п.л./0,2 п.л.).

Rogozhnikov, D.A. Nitric acid leaching of the copper-bearing arsenic sulphide concentrate of Akzhal / D.A. Rogozhnikov, O.A. Dizer, S.V. Zakhar'yan, K.A. Karimov // Tsvetnye Metally. – October 2020. – Volume 8. – P. 11-17 (Scopus).

23. Rogozhnikov, D.A. Optimization of alkaline sulfide leaching of gold-antimony concentrates / R.E. Rusalev, D.A. Rogozhnikov, A.A. Koblik // *Materials Science Forum* 989 MSF, 2020, P. 525-531 (Scopus), (0,4 п.л./0,2 п.л.).

24. Rogozhnikov, D.A. Investigating of nitric acid leaching of high-sulfur copper concentrate / D.A. Rogozhnikov, A.A. Shoppert, L.M. Karimova // *Solid State Phenomena* Submitted. – 2020. – Vol. 299. – P. 968-973 (Scopus), (0,3 п.л./0,2 п.л.).

25. Rogozhnikov, D.A. Obtaining of high quality iron oxide from nitric acid leaching solution / A.A. Shoppert, D.A. Rogozhnikov, Y.E. Agapitov // *Solid State Phenomena* Submitted. – 2020. – Volume 299. – P. 1128-1133 (Scopus), (0,3 п.л./0,1 п.л.).

26. Рогожников, Д.А. Термодинамические закономерности гидрохимического окисления сульфидных минералов цветных металлов в азотнокислых средах / Д.А. Рогожников, О.А. Дизер, П.С. Потапов, С.В. Мамяченков // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. – 2020. – Т. 24 № 2. – С. 460–474, (0,8 п.л./0,4 п.л.).

Монография:

27. Рогожников, Д.А. Азотнокислотная переработка сульфидного сырья цветных металлов / Д.А. Рогожников, О.А. Дизер, К.А. Каримов, А.А. Шопперт, Е.А. Кузас, С.В. Захарьян; под ред. С.С. Набойченко. – Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2020. – 242 с., (13,4 п.л./4,6 п.л.).

Патент:

28. Способ переработки сурьмусодержащего сырья: пат. № 2682365 Рос. Федерация : МПК С22В 3/46, С22В 30/02 / Лобанов В.Г., Бошняк М.В., Наумов К.Д., Рогожников Д.А., Русалев Р.Э. ; патентообладатель ФГАОУ ВО "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина". – № 2018113042; заяв. 10.04.2018; опубли. 19.03.2019, Бюл. № 8.

Публикации в других изданиях:

29. Рогожников, Д.А. Азотнокислотное выщелачивание трудновскрываемого полиметаллического сульфидного сырья / Д.А. Рогожников, С.В. Мамяченков, Н.В. Берстенов // *Сборник трудов*

Международной научно-практической конференции студентов и аспирантов: Молодёжь и наука. – 2014. – С. 46-49, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

30. Рогожников, Д.А. Исследование азотнокислотного выщелачивания многокомпонентных сульфидных промпродуктов / Д.А. Рогожников, О.С. Анисимова, С.В. Мамяченков, Н.В. Берстенов // Материалы Международной научной конференции: "Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения – 2014)". – 2014. – С. 47-49, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

31. Рогожников, Д.А. Термодинамические особенности процессов азотнокислотного выщелачивания многокомпонентных сульфидных промпродуктов / Д.А. Рогожников, С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова // Материалы Конгресса с международным участием и элементами школы молодых ученых (Техноген-2014). – 2014. – С. 423-427, (0,3 п.л./0,1 п.л.).

32. Рогожников, Д.А. Термодинамические особенности азотнокислотного выщелачивания медно-цинковых сульфидных промпродуктов / Д.А. Рогожников, С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова // Комплексное использование минерального сырья. – 2015. – № 3. – С. 43-48, (0,3 п.л./0,2 п.л.).

33. Рогожников, Д.А. Разработка гидрометаллургической технологии комплексной переработки полиметаллического сульфидного сырья / Д.А. Рогожников, С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова, О.А. Дизер, Н.В. Берстенов // Материалы Международной научной конференции: "Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения – 2015)". – 2015. – С. 372-374, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

34. Рогожников, Д.А. Кинетика азотнокислотного выщелачивания полиметаллических промпродуктов обогащения / Д.А. Рогожников, О.С. Анисимова, С.В. Мамяченков, Н.В. Берстенов, О.А. Дизер // Материалы IX Международной конференции "Эффективное использование ресурсов и охрана окружающей среды – ключевые вопросы развития горно-металлургического комплекса» и XII Международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов". – 2015. – С. 218-223, (0,3 п.л./0,1 п.л.).

35. Рогожников, Д.А. Исследование способов комплексной переработки медно-цинковых промпродуктов / Д.А. Рогожников, О.С. Анисимова, С.В. Мамяченков, Н.В. Берстенов, О.А. Дизер // Материалы IV Международной интерактивной научно-практической конференции: "Инновации в материаловедении и металлургии". – 2015. – С. 114-118, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

36. Рогожников, Д.А. Термодинамические особенности азотнокислотного выщелачивания медно-цинковых сульфидных промпродуктов / Д.А. Рогожников, О.С. Анисимова, С.В. Мамяченков, О.А. Дизер, Н.В. Берстенов // Материалы международной научной конференции: "Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов". – 2015. – С. 125-129, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

37. Рогожников, Д.А. Исследование комплексной переработки медно-цинкового сульфидного промпродукта / О.А. Дизер, Д.А. Рогожников, Д.Л. Тропников, В.А. Мальцев, С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова // Материалы XXI Международной научно-технической конференции: "Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья". – 2016. – С. 202-205, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

38. Рогожников, Д.А. Комплексная переработка сульфидного медно-цинкового промпродукта / Д.А. Рогожников, С.В. Мамяченков, О.А. Дизер, Д.Л. Тропников // Материалы Международной научной конференции: "Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения – 2016)". – 2016. – С. 318-321, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

39. Рогожников, Д.А. Исследование азотнокислотного выщелачивания медно-цинковых сульфидных промпродуктов / Д.А. Рогожников, О.С. Анисимова, С.В. Мамяченков, Д.Л. Тропников, В.А. Мальцев, О.А. Дизер // Материалы V Международной интерактивной научно-практической конференции: "Инновации в материаловедении и металлургии". – 2016. – С. 119-122, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

40. Рогожников, Д.А. Комплексная гидрометаллургическая переработка низкосортного медьсодержащего сырья / О.А. Дизер, Д.А. Рогожников, С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова // Материалы Международной научной конференции: "Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения – 2017)". – 2017. – С. 306-309, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

41. Рогожников, Д.А. Исследование комплексной переработки медно-цинкового сульфидного промпродукта / О.А. Дизер, Д.А. Рогожников, С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова // Материалы XXII Международной научнотехнической конференции: "Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья". – 2017. – С. 379-382, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

42. Рогожников, Д.А. Исследование комплексной переработки полиметаллического сульфидного сырья / П.С. Потапов, О.А. Дизер, Д.А. Рогожников, С.С. Набойченко // Материалы IV Международной научно - технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения С.И. Кузнецова. – 2018. – С. 155-159, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

43. Рогожников, Д.А. Исследование технологии сульфидно – щелочного выщелачивания флотационного концентрата Удере́йского месторождения / А.А. Коблик, Р.Э. Русалев, Д.А. Рогожников // Материалы IV Международной научно - технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения С.И. Кузнецова. – 2018. – С. 159-160, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

44. Рогожников, Д.А. Исследование комплексной переработки полиметаллического сульфидного сырья / Д.А. Рогожников, Р.Э. Русалев, О.А. Дизер, С.С. Набойченко // Сборник тезисов докладов XII конференции «Металлургия цветных, редки и благородных металлов» в рамках

X Международного конгресса "Цветные металлы и минералы - 2018". – 2018. – С. 1322-1328, (0,4 п.л./0,2 п.л.).

45. Рогожников, Д.А. Исследование азотнокислотного выщелачивания золотосодержащего упорного сырья / Д.А. Рогожников, Р.Э. Русалев, О.А. Дизер, С.С. Набойченко // Материалы Международной научно - практической конференции "Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование". – 2018. – С. 117-120, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

46. Рогожников, Д.А. Возможность переработки обессурьмянистых кеков Удережского месторождения азотнокислотным способом / О.А. Дизер, Р.Э. Русалев, Д.А. Рогожников, С.С. Набойченко, Ч.Т. Дзгоев, И.И. Евтушевич // Материалы XXIII Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XVI Уральской горнопромышленной декады. – 2018. – С. 345-348, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

47. Рогожников, Д.А. Гидрометаллургическая технология извлечения сурьмы из золото-сурьмянистых флотационных концентратов / Р.Э. Русалев, Д.А. Рогожников, С.С. Набойченко, О.А. Дизер, А.А. Коблик // Сборник тезисов докладов XIII конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». – 2019. – С. 900-906, (0,3 п.л./0,1 п.л.).

48. Рогожников, Д.А. Кинетика растворения арсенопирита в растворах азотной кислоты / Е.А. Кузас, Д.А. Рогожников, П.С. Потапов, Р.Э. Русалев, А.А. Коблик // Сборник тезисов докладов XIII конференции «Металлургия цветных, редки и благородных металлов» в рамках XI Международного конгресса "Цветные металлы и минералы - 2019". – 2019. – С. 895-899, (0,3 п.л./0,1 п.л.).

49. Рогожников, Д.А. Исследование азотнокислотного выщелачивания упорного золотосодержащего сырья / Д.А. Рогожников, О.А. Дизер, К.А. Каримов, А.А. Шопперт, С.С. Набойченко // Сборник тезисов докладов XIII конференции «Металлургия цветных, редки и благородных металлов» в рамках XI Международного конгресса "Цветные металлы и минералы - 2019". – 2019. – С. 908-913, (0,3 п.л./0,1 п.л.).

50. Рогожников, Д.А. Исследование особенностей вскрытия упорных арсенопиритных руд и их дальнейшая переработка / Н.О. Звонцов, Д.А. Рогожников // Материалы XXIV Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XVII Уральской горнопромышленной декады. – 2019. – С. 211-215, (0,3 п.л./0,1 п.л.).

51. Рогожников, Д.А. Исследование технологии сульфидно-щелочного выщелачивания флотационного концентрата Олимпиадинского месторождения / А.А. Коблик, Р.Э. Русалев, Д.А. Рогожников, С.С. Набойченко // Материалы XXIV Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XVII Уральской горнопромышленной декады. – 2019. – С. 221-226, (0,3 п.л./0,1 п.л.).

52. Рогожников, Д.А. Исследование азотнокислотного выщелачивания низкосортного сульфидного промпродукта / О.А. Дизер, Д.А. Рогожников,

А.А. Шопперт, К.А. Каримов, П.С. Потапов // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований "ТЕХНОГЕН-2019". Труды конгресса с международным участием и конференции молодых ученых. – 2019. – С. 437-440, (0,2 п.л./0,1 п.л.).

53. Rogozhnikov, D.A. Thermodynamics of copper arsenious raw materials dissolution in nitric acid / O.A. Dizer, D.A. Rogozhnikov, S.S. Naboichenko // International Conference on Industrial Engineering. – 2020. – № 2.3.17, (0,3 п.л./0,1 п.л.).