

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

На правах рукописи



Крицкий Алексей Владимирович

**ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ХАЛЬКОПИРИТНЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ**

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2021

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

**Научный
руководитель:**

доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН,
Набойченко Станислав Степанович

**Официальные
оппоненты:**

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

Лебедь Андрей Борисович,
доктор технических наук, старший научный сотрудник, НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма Свердловской обл., заведующий кафедрой металлургии;

Нафталь Михаил Нафтольевич,
кандидат технических наук,
ООО «Научно-производственное предприятие КВАЛИТЕТ», г. Москва, заместитель директора по металлургии и обогащению.

Защита состоится «19» марта 2021 г. в 15:00 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=1790>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сулицин Андрей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Медная промышленность уральского региона представлена классическими автогенными процессами на предприятиях компаний АО «Уральская горно-металлургическая компания» и АО «Русская медная компания». Несмотря на их высокую эффективность в переработке сульфидного медного сырья, получении меди и сопутствующих благородных металлов, пирометаллургические технологии имеют ряд недостатков.

Вовлекаемые в переработку руды характеризуются все более низким содержанием полезных компонентов, а концентраты представлены сложным, поликомпонентным составом. В связи с ростом доли полиметаллического сульфидного сырья, возрастает интерес к гидрометаллургическим технологиям, способным обеспечить селективное разделение ценных компонентов, повысить эффективность их извлечения, а также ограничить загрязнение окружающей среды побочными продуктами.

Одним из перспективных направлений считается гидротермальная обработка медных концентратов растворами сульфата меди с целью их обогащения и очистки от ряда примесей. Использование богатых концентратов в промышленности позволит существенно увеличить производительность действующих медеплавильных мощностей, сократить выход серной кислоты, выход пылей и шлаков, а также ассоциированные с ними потери ценных компонентов.

Актуальным является научное обоснование и разработка технологии гидрометаллургического обогащения халькопиритных концентратов по схеме «автоклавное окисление (АОВ)–гидротермальная обработка (ГТО)».

Настоящая диссертационная работа посвящена изучению кинетических закономерностей процесса гидротермальной обработки сульфидных материалов растворами сульфата меди, а также поиску оптимальных условий гидрометаллургического обогащения халькопиритных концентратов с применением автоклавных процессов.

Степень разработанности темы исследования

Исследованиями гидрометаллургических процессов занимались С.С. Набойченко, Я.М. Шнеерсон, F. Nabashi, D. Dreisinger и др., однако, к настоящему моменту не разработано универсальной технологии переработки медного сульфидного сырья, получившей широкое распространение в промышленности. Информация о гидротермальном обогащении халькопиритных концентратов в растворах сульфата меди ограничена.

Цели и задачи

Настоящая диссертационная работа посвящена исследованию гидротермального взаимодействия халькопиритных концентратов и индивидуальных сульфидных минералов с раствором сульфата меди, а также поиску гидрометаллургической технологии обогащения медного сырья.

На основании вышеизложенного перед диссертационной работой ставятся следующие задачи:

1. Исследовать кинетику гидротермального взаимодействия основных минералов–примесей медных концентратов (сфалерит, пирит, арсенопирит) с растворами сульфата меди.
2. Изучить химический и минералогический состав флотационного халькопиритного концентрата Михеевского ГОКа.
3. Установить технологические показатели процесса автоклавного окисления (АОВ) пробы халькопиритного концентрата Михеевского ГОКа, в том числе определить выход и качество промпродуктов; определить его оптимальные параметры.
4. Установить технологические показатели процесса гидротермальной обработки (ГТО) пробы халькопиритного концентрата Михеевского ГОКа раствором сульфата меди, в том числе определить выход и качество промпродуктов; определить его оптимальные параметры.
5. Предложить контуры технологической схемы гидрометаллургического обогащения халькопиритных концентратов с применением АОВ и ГТО; оценить экономическую целесообразность применения данной технологии и предложить пути доработки промпродуктов.

Научная новизна исследования

1. Впервые показана возможность извлечения мышьяка и железа из арсенопирита (FeAsS) гидротермальной обработкой в автоклавах растворами сульфата меди без введения внешних окислителей. Изучена кинетика взаимодействия и предложен возможный механизм протекания процесса.
2. Проведено кинетическое исследование гидротермального взаимодействия растворов сульфата меди со сфалеритом (ZnS) и пиритом (FeS_2) в расширенном диапазоне изменяемых параметров. Предложен возможный механизм протекания процесса.
3. Впервые проведено детальное кинетическое исследование гидротермального взаимодействия раствора сульфата меди с сульфидными минералами (ZnS , FeS_2 , FeAsS), позволяющее установить двухступенчатый механизм протекания реакций. Предложена методика обработки результатов кинетических исследований двухстадийных процессов.
4. Получены кинетические уравнения для описания гидротермальных процессов взаимодействия сульфидных минералов с растворами сульфата меди в системах $\text{MeS}-\text{CuSO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$. Показано, что исследованные процессы протекают во внутривещном диффузионном режиме.
5. Предложены оптимальные условия гидрометаллургического обогащения халькопиритных концентратов растворами сульфата меди.

Теоретическая и практическая значимость

1. Получены обобщающие уравнения для описания скорости гидротермального взаимодействия сульфата меди с сульфидными минералами (ZnS , FeS_2 , FeAsS) в системах $\text{MeS}-\text{CuSO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$. Предложен механизм протекания процессов для упомянутых систем.

2. Определены условия процесса автоклавного окисления халькопиритных концентратов с извлечением не менее 98 % меди в раствор.
3. Определены условия процесса гидротермальной обработки халькопиритных концентратов растворами сульфата меди с получением концентрата высокого качества (не менее 50 % Cu) и раствора сульфата железа (II).
4. Разработан способ автоклавного растворения железа из кеков АОВ; предложены пути извлечения благородных металлов.
5. Показана возможность селективного перевода примесей халькопиритных концентратов в раствор на стадии гидротермальной обработки; предложены пути их выделения.
6. Предложена принципиальная технологическая схема гидromеталлургического обогащения халькопиритных концентратов, пути использования обогащенного концентрата в действующих пирометаллургических схемах и пути реализации промпродуктов технологической схемы.

Методология и методы исследования

Исследования выполнены в лабораторных условиях с применением методов математического планирования эксперимента, компьютерных программ моделирования и обработки информации (HSC Chemistry 6, Statgraphics Centurion XVIII (18.1.06); MODDE Pro (12.1.0.5491), Microsoft Office).

Анализ исходного сырья, продуктов и получаемых полупродуктов проводили с использованием аттестованных методов: атомно-абсорбционной спектроскопии (AnalytikJena novAA-300), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (Thermo Electron Corporation iCAP 6500 Duo), рентгенофлуоресцентной спектроскопии (Shimadzu EDX-720), рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD-7000), электронной оптической микроскопии (ZEISS Microscopy Carl Zeiss Sigma VP), лазерной дифракции (Sympatec Helos/BR) и др.

Положения, выносимые на защиту

1. Кинетические закономерности взаимодействия раствора сульфата меди с ZnS, FeS₂ и FeAsS в системах MeS–CuSO₄–H₂SO₄.
2. Оптимальные параметры процесса автоклавного окисления халькопиритных концентратов и их гидротермальной обработки растворами сульфата меди.
3. Схема гидromеталлургического обогащения халькопиритных концентратов с применением автоклавных процессов в условиях действующих пирометаллургических предприятий.

Достоверность результатов

Достоверность результатов обеспечивается представительностью и надежностью исходных данных, использованием сертифицированного оборудования, современных средств и методик проведения исследований, достоверных и аттестованных методик выполнения измерений. Результаты исследований подтверждаются согласованностью данных эксперимента и научных выводов, воспроизводимостью результатов лабораторных испытаний.

Личный вклад автора

Обоснование, формирование цели и направлений исследований, непосредственное участие в проведении лабораторных исследований, обработка, анализ и обобщение результатов исследований, подготовка научных публикаций.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю члену – корреспонденту РАН, доктору технических наук, профессору Набойченко Станиславу Степановичу, кандидату технических наук, Каримову Кириллу Ахтямовичу, старшему преподавателю кафедры «МЦМ» УрФУ, Елфимовой Любови Геннадьевне, кандидату технических наук, Королю Юрию Александровичу, коллективам кафедры «МЦМ» УрФУ, центральной лаборатории АО «Уралгидромедь», исследовательского центра и центральной лаборатории АО «Уралэлектромедь», научно-исследовательских лабораторий института «Уралмеханобр», научно-образовательного центра «Нанотех» УрФУ за помощь в работе над диссертацией.

Апробация результатов

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на:

- IX Международном конгрессе и выставке «Цветные металлы и минералы–2017»; XI конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» (Красноярск, 2017);
- Международном семинаре «International seminar on metallurgy and materials–2017 (ISMM–2017)» (Джакарта, Индонезия, 2017);
- III Конгрессе «Техноген–2017: Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» и V форуме «Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов» (Екатеринбург, 2017).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе: 7 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и Аттестационным советом УрФУ; 2 публикации в сборниках материалов международных конференций.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 196 страницах машинописного текста; включает 43 рисунка, 41 таблицу и состоит из введения; пяти глав; заключения; списка литературы из 236 наименований и пяти приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе изложены современные способы переработки сульфидного медьсодержащего сырья. Более 70 % меди производят с применением «классических» пирометаллургических технологий. Переход к чисто гидрометаллургическим схемам требует разработки высокоэффективных технических решений, способных конкурировать с автогенными пирометаллургическими процессами. Приведены примеры коммерческого использования гидрометаллургических технологий, включая: хлоридные, биохимические, атмосферные и автоклавные сульфатные.

Хлоридное выщелачивание позволяет с высокой эффективностью извлекать медь, получать серу в элементном виде и обеспечивает регенерацию используемых реагентов. В странах с подходящими климатическими условиями получили распространение химические и биохимические сульфатные схемы выщелачивания. Наиболее привлекательной гидрометаллургической технологией считается АОВ сульфидных медных концентратов, поскольку обеспечивает высокую скорость окисления сульфидного сырья. Существуют низкотемпературный ($<115\text{ }^{\circ}\text{C}$), среднетемпературный ($130\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$) и высокотемпературный ($>190\text{ }^{\circ}\text{C}$) режимы АОВ, каждый из которых отличается поведением сульфидной серы. Однако, вышеупомянутые технологии имеют ряд недостатков, ограничивающих их широкое промышленное применение:

- Низкое извлечение меди на основной стадии выщелачивания (особенно для сырья, содержащего CuFeS_2);
- низкая скорость извлечения меди (атмосферное сульфатное, биохимическое выщелачивание);
- потери меди в процессе соосаждения с железом (низкотемпературное АОВ);
- сложная схема извлечения либо низкое извлечение благородных металлов из кеков выщелачивания (хлоридное и АОВ);
- громоздкий этап электролиза меди (хлоридное выщелачивание);
- сложности выделения элементной серы из кеков выщелачивания либо вопросы утилизации сульфат-иона (хлоридное и АОВ);
- повышенная агрессивность растворов (особенно, в случае хлоридных схем);
- утилизация токсичных полупродуктов (хлоридное и сульфатное атмосферное выщелачивание);
- высокая энергоемкость операций (атмосферное сульфатное выщелачивание и АОВ);
- низкое качество катодной меди, которая требует дополнительной доработки (хлоридное выщелачивание).

В Уральском регионе, в условиях динамичного освоения медно-порфириновых месторождений меди с применением передовых технологий обогащения, производительность обогатительных фабрик по медным концентратам превышает производительность действующих пирометаллургических мощностей их переработки. В данном случае, является целесообразным расширение действующих пирометаллургических мощностей либо применение комбинированной

технологии, основанной на совмещении современных автогенных пиро- и автоклавных гидрометаллургических процессов.

В связи с этим, представляется интересной технология обогащения типичных халькопиритных концентратов путем автоклавной обработки по схеме АОВ–ГТО, где АОВ предлагается использовать для получения насыщенного раствора сульфата меди. Использование данного подхода позволит повысить производительность действующих на Урале пирометаллургических мощностей по производству меди, извлечение сопутствующих ценных компонентов сырья, сократить выход пылей и шлаков, уменьшить выход серной кислоты и транспортные расходы. Гидрометаллургическое обогащение достигается замещением металлов сульфидных минералов медью (реакции 1, 2) с образованием ковеллина (CuS), и последующей его трансформацией в ряду CuS-Cu_{1,8}S-Cu₂S (реакции 3, 4):



где, Me – Fe, Zn, Ni, As, Mo и др.



Химизм гидротермального взаимодействия сульфидных минералов–примесей с раствором сульфата меди, а также кинетические особенности процессов изучены недостаточно; в существующей литературе отсутствуют исследования оптимизации ГТО халькопиритных концентратов.

Во второй главе исследовали кинетику обработки сульфидов ZnS, FeS₂, FeAsS растворами сульфата меди. Оценивали влияние температуры (170–250 °С), концентраций серной кислоты (0,05–0,6 моль/дм³) и меди (0,08–0,96 моль/дм³) в исходном растворе, крупности частиц (20–100 мкм) и скорости перемешивания (40–100 об/мин) на степень конверсии ZnS, FeS₂ и FeAsS. Для изучения кинетических характеристик процессов применяли модель сжимающегося ядра (SCM).

Использовали природные минералы, полученные из руд Березовского месторождения (таблица 1). Эксперименты проводили на лабораторной автоклавной установке, ограничивающей взаимодействие проб сульфидных минералов с раствором до достижения заданной температуры.

Таблица 1 —Химический состав минералов, использованных в кинетических исследованиях.

Минерал/Элемент	Zn	Fe	As	S
ZnS	61	0,8	-	30,5
FeS ₂	-	44	-	52
FeAsS	-	31,2	41,8	18,5

Частные зависимости конверсии минералов от переменных факторов (рисунок 1) показывают двухступенчатое развитие процесса гидротермальной обработки сульфидных минералов: в первые (Стадия 1) 600 с процесса скорость конверсии минералов значительно выше, чем в интервале (Стадия 2) 600–7200 с. Для выяснения причин замедления процесса, исследована поверхность материалов после гидротермальной обработки.

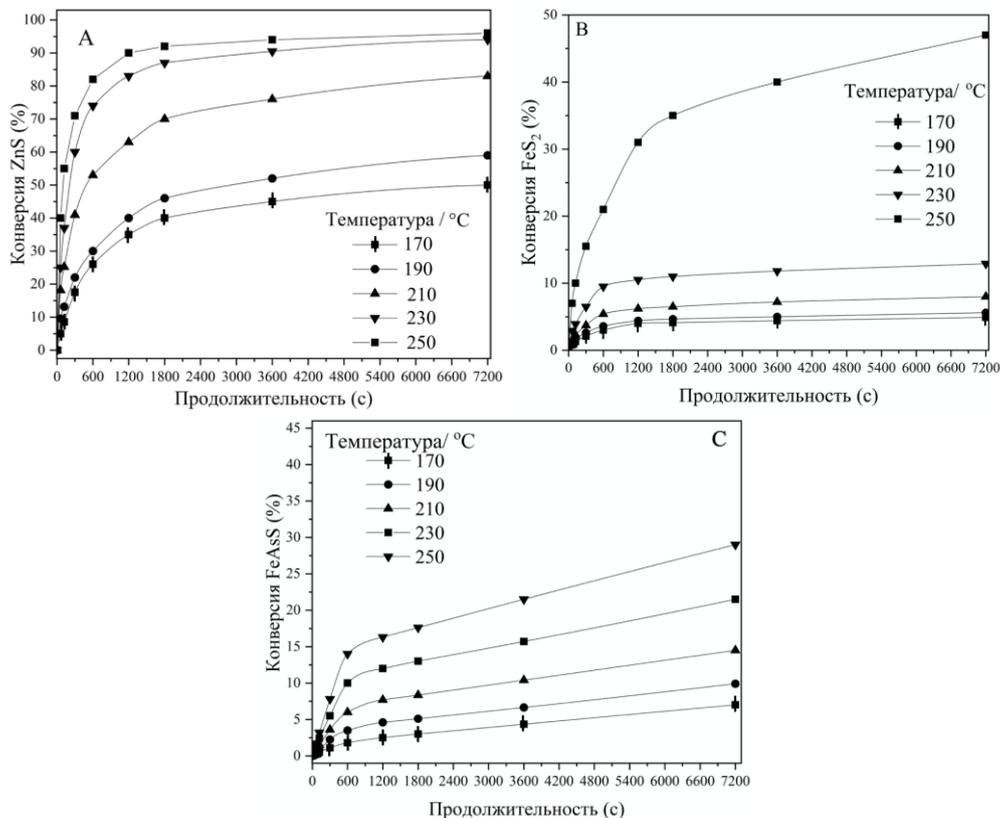


Рисунок 1 — Влияние температуры на степень конверсии ZnS (A), FeS₂ (B) и FeAsS (C) (100 об/мин; 0,1 моль/дм³ H₂SO₄; 0,16 моль/дм³ Cu; 0–29 мкм)

Согласно данным рентгенофазового анализа, остаток после гидротермальной обработки ZnS и FeS₂ представлен смесью Cu_{1.8}S-Cu₂S (рисунок 2 A и B), а в остатке материала после гидротермальной обработки FeAsS обнаружена металлическая медь и элементарная сера (рисунок 2 C).

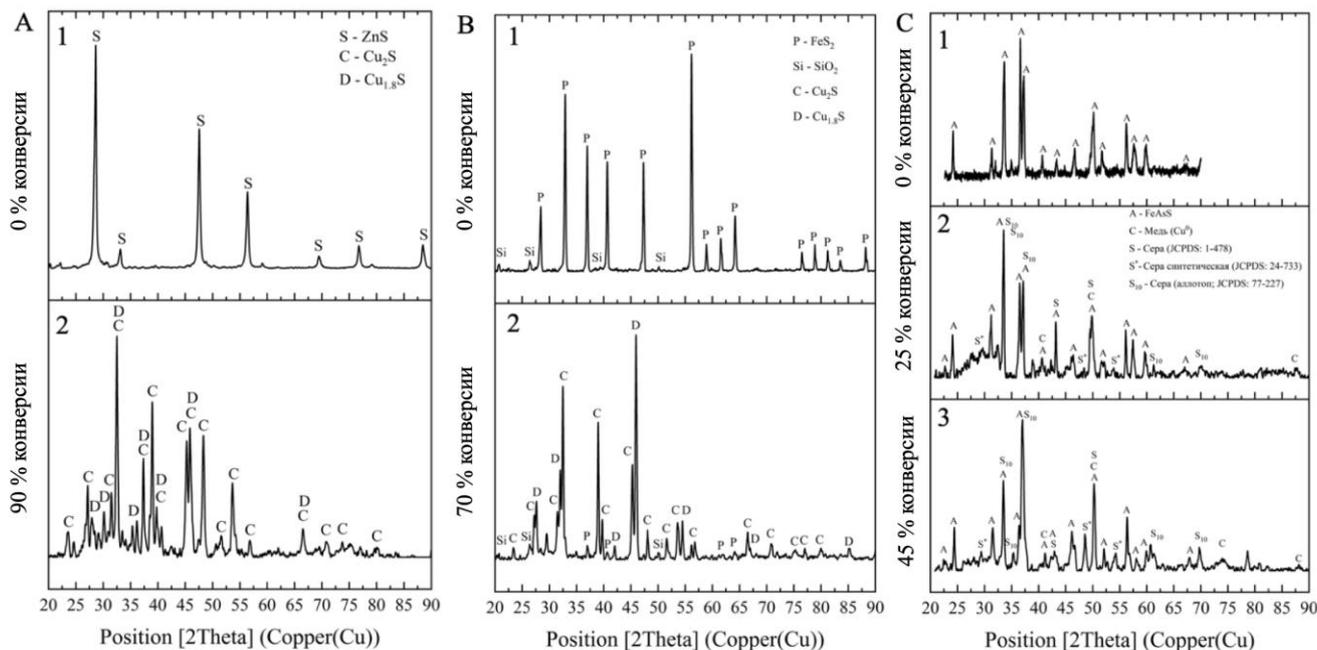


Рисунок 2 — Идентифицированные пики на рентгенограммах для исходных сульфидов (1) и материалов после гидротермальной обработки (2,3) раствором CuSO₄: ZnS (A), FeS₂ (B) и FeAsS (C).

Микроскопическое исследование остатков подтвердило, что в процессе гидротермальной обработки на поверхности частиц ZnS (рисунок 3 А) и FeS₂ (рисунок 3 В) формируется слой вторичных сульфидов меди, что может являться причиной существенных диффузионных осложнений.

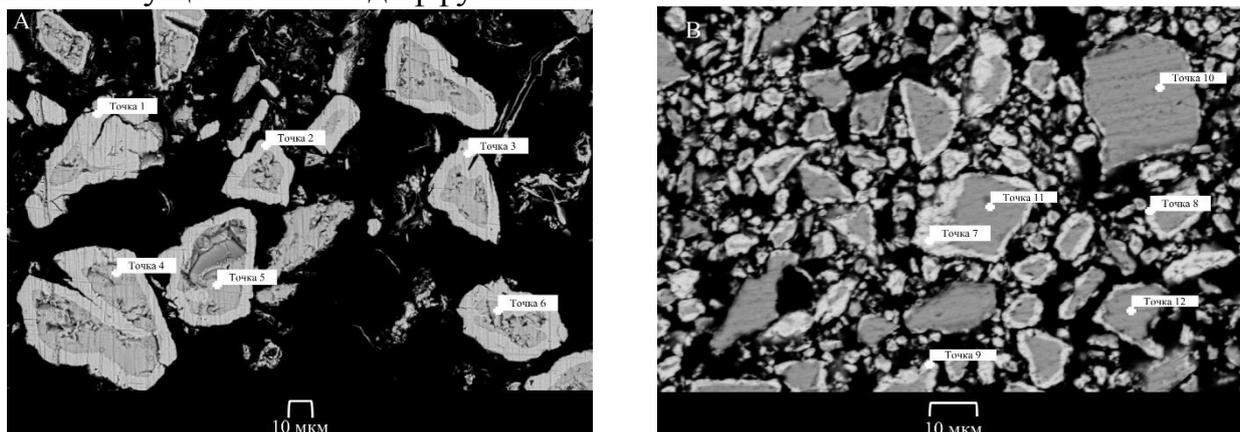


Рисунок 3 — Фотографии поперечного сечения частиц ZnS (А) и FeS₂ (В) после гидротермальной обработки, выполненные с применением электронной микроскопии (SEM) с точечным энергодисперсионным спектроскопическим сканированием (EDS).

С применением SEM-EDS картирования, на поверхности частиц FeAsS обнаружены элементная сера и металлическая медь (рисунок 4 А, Е). На рисунке 4 А видно, что металлическая медь также представлена в форме агломератов, практически не содержащих серу (рисунок 4 D), что косвенно подтверждает присутствие Cu⁰. Вероятно, часть Cu¹⁺ диффундирует через слой элементной серы в виде сульфата (реакция 5) и диспропорционирует в растворе (реакция 6), в результате чего Cu⁰ содержится в остатке в форме свободных частиц.

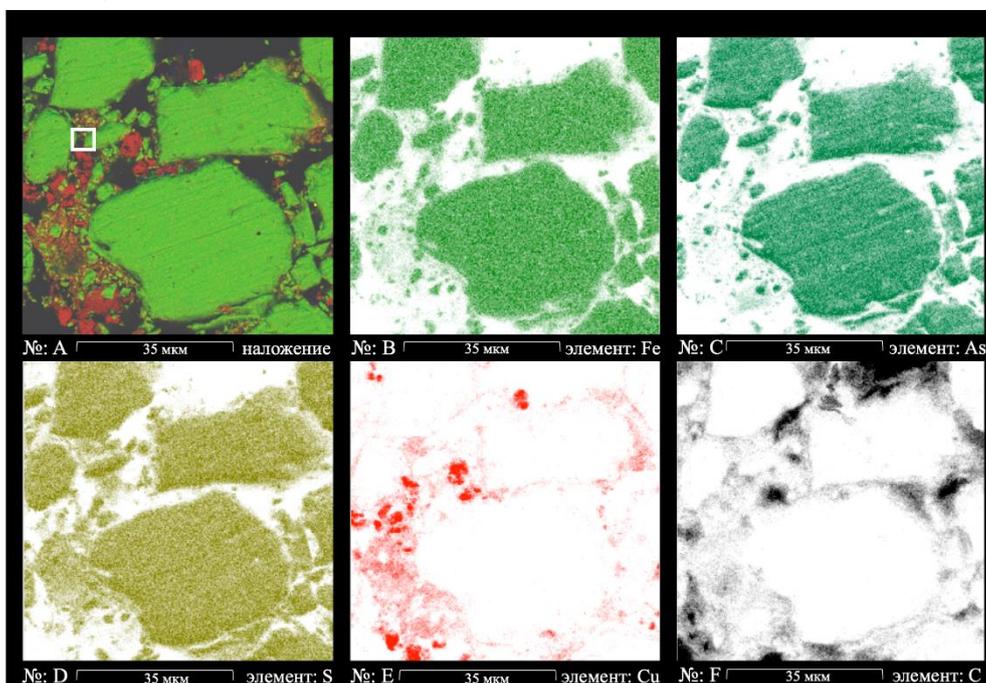


Рисунок 4 — EDS-картирование частиц FeAsS после гидротермальной обработки раствором CuSO₄.

Рассчитаны критерии Пиллинга-Бедвордса для каждой из стадий реакций — 1-ая стадия: CuS (для ZnS и FeS₂), Cu⁰ (для FeAsS); 2-ая стадия: Cu₂S (для ZnS и FeS₂), Cu⁰ и S⁰ (для FeAsS). Величина их подтверждает возможность создания диффузионных затруднений при образовании твердых продуктов реакций на поверхности минералов.

Подтверждено, что ни одно из уравнений SCM (рисунок 5) не может быть применено для описания гидротермальных взаимодействий на протяжении всей продолжительности процесса, поскольку коэффициент детерминации (R²) экспериментальных данных при их линейной аппроксимации составляет менее 0,9.

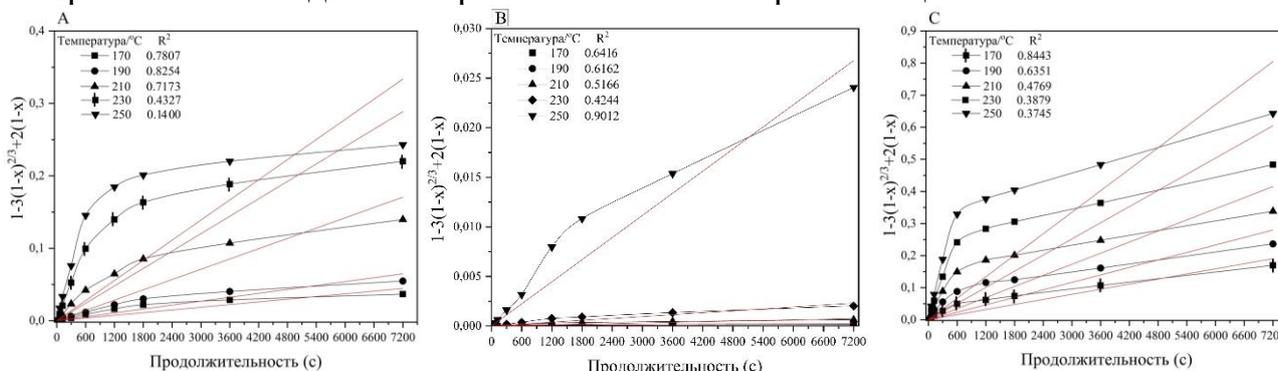


Рисунок 5 — Зависимость величины $1-3 \cdot (1-X)^{2/3} + 2 \cdot (1-X) = kt$ от продолжительности гидротермальной обработки ZnS (A), FeS₂ (B) и FeAsS (C) при различной температуре.

При этом, процесс гидротермальной обработки ZnS (рисунок 6 А), FeS₂ (рисунок 6 Б) и FeAsS (рисунок 6 С) может быть описан двумя отдельными уравнениями кинетики на соответствующих им участках. На рисунке 6 определены участки кинетических кривых, которые показывают прямолинейность на графике аппроксимации в соответствии с уравнением $1-3 \cdot (1-X)^{2/3} + 2 \cdot (1-X) = kt$. Интервал продолжительности 600–1200 с охарактеризован как переходный и не учитывался при обработке экспериментальных данных.

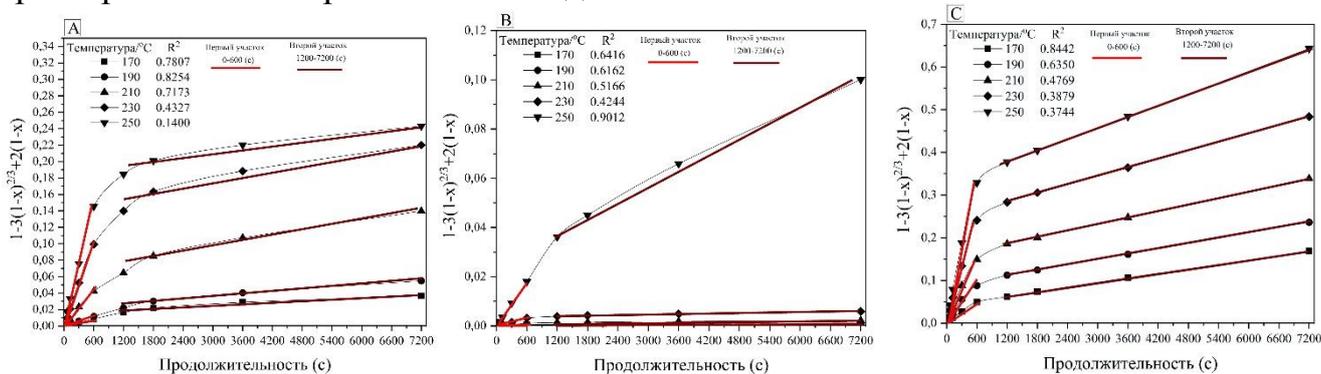


Рисунок 6 — Условно выявленные стадии гидротермального взаимодействия ZnS (A), FeS₂ (B) и FeAsS (C) с раствором CuSO₄ на графиках линейной зависимости величины $1-3 \cdot (1-X)^{2/3} + 2 \cdot (1-X) = kt$ от продолжительности.

С учетом величин R² при линейной аппроксимации экспериментальных данных, кинетическое уравнение $1-3 \cdot (1-X)^{2/3} + 2 \cdot (1-X) = kt$ наиболее точно описывает каждую из стадий процесса обработки ZnS (рисунок 7 А и В), FeS₂ (рисунок 7 С и D) и, вторую стадию обработки FeAsS (рисунок 7 F); уравнение

$1-(1-X)^{1/3} = kt$ наиболее точно описывает первую стадию процесса обработки FeAsS (рисунок 7 E).

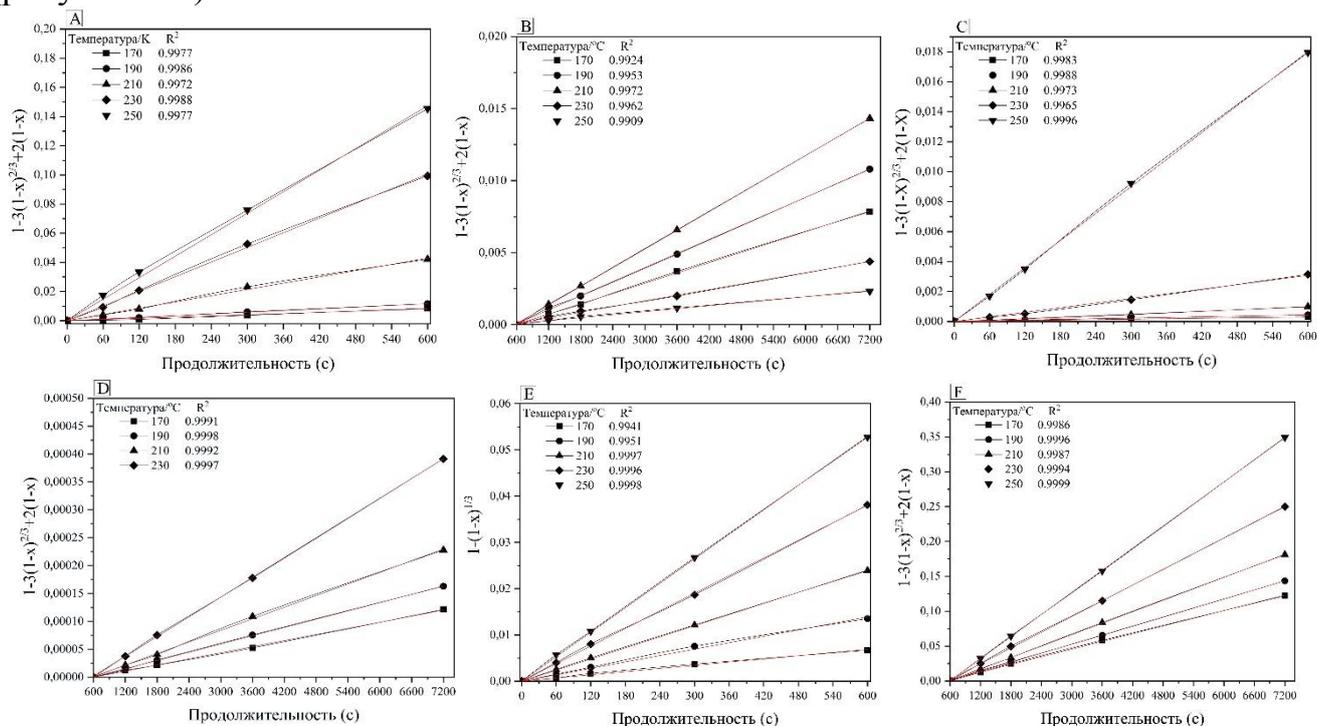


Рисунок 7 — Кинетические зависимости гидротермальной обработки сульфидных минералов раствором CuSO_4 при различной температуре на выявленных этапах: ZnS (A — стадия 1; B — стадия 2), FeS_2 (C — стадия 1; D — стадия 2) и FeAsS (E — стадия 1; F — стадия 2)

Полученные результаты подтверждают, что процесс гидротермальной обработки ZnS и FeS_2 раствором сульфата меди на выявленных стадиях протекает во внутридиффузионном режиме; при этом первая стадия процесса гидротермальной обработки FeAsS протекает в кинетическом режиме, а вторая — во внутридиффузионном.

Рассчитаны экспериментальные константы скорости реакций гидротермальной обработки сульфидных минералов растворами CuSO_4 при температурах 170–250 °С. Определена энергия активации для каждой из стадий: 79,59 и 26,59, 61,05 и 36,98, 49,25 и 29,87 кДж/моль, соответственно для ZnS, FeS_2 и FeAsS (стадия 1 и 2). Повышенное значение энергии активации не характерно для процессов, протекающих во внутридиффузионном режиме. Вместе с тем, в литературе имеются сведения о том, что в случае гетерогенных систем, процессы, протекающие во внутридиффузионном режиме, могут сопровождаться повышенными значениями энергии активации. Это, как правило, обусловлено следующими факторами:

1. Отличием кажущегося гранулометрического состава исходных материалов от реального вследствие налипания тонких частиц материала на более крупные, что обусловлено повышенной химической активностью мелких частиц в результате механоактивации материала при измельчении.

2. Образованием пористого слоя твердых продуктов реакции на поверхности исходных частиц, который в меньшей степени препятствует диффузии водорастворимых соединений в сравнении с плотными пленками (например, расплавленной элементной серы).

3. Повышенной температурой автоклавных процессов, которая способствует изменению физико-химических свойств используемых твердых материалов.

Значения порядков реакции по CuSO_4 для выявленных этапов гидротермальной обработки сульфидных минералов рассчитаны как 0,3 и 0, 0,48 и 0, 0,2 и 0,2, соответственно для ZnS , FeS_2 и FeAsS и (стадия 1 и 2). Значения порядков реакции по H_2SO_4 для выявленных этапов обработки ZnS , FeS_2 и FeAsS рассчитаны как -0,5 и -0,6, -0,6 и -0,35, 0 и 0, соответственно для сульфидных минералов (стадия 1 и 2).

Режим протекания процесса может быть также оценен по величине температурного коэффициента скорости реакции, определяемого в соответствии с правилом Вант-Гоффа. Для диффузионного режима, характерные значения температурного коэффициента находятся в пределах 1,3–1,6, что соответствует экспериментальным данным обработки ZnS и FeS_2 для обеих стадий процесса и второй стадии обработки FeAsS ; для процессов, протекающих в кинетической области, характерное значение температурного коэффициента превышает 2, что находится в соответствии с экспериментальными данными 1-ой стадии обработки FeAsS .

Получены общие кинетические уравнения обработки ZnS (уравнения 7, 8), FeS_2 (уравнения 9, 10) и FeAsS (уравнения 11, 12) растворами сульфата меди для каждой из стадий взаимодействия, отражающие влияние концентрации реагентов, температуры и продолжительности обработки.

$$1-2/3 \cdot X - (1-X)^{2/3} = 1,477 \cdot 10^4 \cdot [\text{CuSO}_4]^{0,3} \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]^{-0,5} \cdot \exp[-79592/(8,314 \cdot t)] \cdot \tau \quad (7)$$

$$1-2/3 \cdot (X-X_i) - (1-(X-X_i))^{2/3} = 4,7528 \cdot 10^4 [\text{CuSO}_4]^0 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]^{-0,6} \cdot \exp[-27593/(8,314 \cdot t)] \cdot \tau \quad (8)$$

$$1-2/3 \cdot X - (1-X)^{2/3} = 2,0814 \cdot [\text{CuSO}_4]^{0,48} \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]^{-0,6} \cdot \exp[-61050/(8,314 \cdot t)] \cdot \tau \quad (9)$$

$$1-2/3 \cdot (X-X_i) - (1-(X-X_i))^{2/3} = 6,5432 \cdot 10^4 [\text{CuSO}_4]^0 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]^{-0,35} \cdot \exp[-36980/(8,314 \cdot t)] \cdot \tau \quad (10)$$

$$1-(1-X)^{1/3} = 11,317 \cdot [\text{CuSO}_4]^{0,2} \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]^0 \cdot \exp[-49255/(8,314 \cdot t)] \cdot \tau \quad (11)$$

$$1-2/3 \cdot (X-X_i) - (1-(X-X_i))^{2/3} = 0,1016 \cdot [\text{CuSO}_4]^{0,2} \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]^0 \cdot \exp[-29870/(8,314 \cdot t)] \cdot \tau \quad (12)$$

где, для этапа 1 (уравнения 7, 9, 11), τ применимо в интервале $60 < \tau \leq 600$; для этапа 2 (уравнение 8, 10, 12), τ применимо в интервале $1200 < \tau \leq 7200$; t , в уравнении 8, применимо в интервале 443–483 К; t , в уравнении 9, применимо в интервале 443–503 К; t , в уравнении 10, применимо в интервале 443–503 К; в уравнениях для второго этапа (уравнения 8, 9, 10) введена переменная (X_i), обеспечивающая смещение функций экспериментальных данных к оси абсцисс (Рисунок 7 В, D, F), и, позволяющая проводить обработку экспериментальных данных с применением SCM.

На основании экспериментальных данных и теоретического анализа показано, что реакции протекают в две стадии: (Стадия 1 для ZnS и FeS_2 ; 60–600 с) внутридиффузионный режим — диффузия реагентов и продуктов реакции через первичный слой CuS , а также параллельное формирование твердого слоя $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ – Cu_2S ; (Стадия 1 для FeAsS ; 60–600 с) кинетический режим — химическая реакция на поверхности минерала; (Стадия 2 для ZnS , FeS_2 и FeAsS ; 1200–7200 с) внутридиффузионный режим — диффузия CuSO_4 через слой $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ – Cu_2S (для ZnS и FeS_2) и Cu^0 – S^0 (для FeAsS) к непрореагировавшим ядрам ZnS , FeS_2 и FeAsS , соответственно, а также отвод продуктов реакции.

В третьей главе представлены результаты исследования химического, гранулометрического и минералогического составов халькопиритного концентрата (концентрат 1; Таблица 2), а также основные результаты и закономерности, выявленные при проведении исследований операции высокотемпературного АОВ для переработки концентрата и получения насыщенного медного раствора. В

исследовании использовали халькопиритный концентрат, полученный при обогащении медно-порфировой руды Михеевского месторождения (Южный Урал). Материал характеризуется повышенным содержанием кварца и низким содержанием пирита; крупность материала 90 % классов - 74 мкм.

Таблица 2 — Химический и минералогический состав халькопиритного концентрата (концентрат 1).

Химический состав, %											
Cu	Fe	S	Zn	Ni	Pb	SiO ₂	Al ₂ O ₃	As	Au (г/т)	Ag (г/т)	Прочее
21,5	24,5	28,4	0,2	0,05	0,4	17,6	3	0,09	3,5	32	4,26
Минералогический состав, %											
CuFeS ₂		FeS ₂	Cu ₅ FeS ₄		MoS ₂		SiO ₂	Прочее			
56,35		15	3		0,2		17,6	7,85			

Повышение давления кислорода и температуры оказывают положительное влияние на извлечение меди в раствор. При высоких значениях исходной концентрации H₂SO₄ (50–80 г/дм³) в растворе, осложняется фильтрация конечной пульпы АОВ, что объясняется формированием кремниевой кислоты. На основании полученных результатов предложены условия (t = 190 °С, P_{O₂} = 5 атм, H₂SO₄ = 10–30 г/дм³; τ = 90 мин), обеспечивающие извлечение не менее 98 % меди в раствор. Получено уравнение регрессии (уравнение 13), прогнозирующее извлечение меди при АОВ в интервале изученных параметров (1–7 атм (P_{O₂}), 130–200 °С (t); 2–65 г/дм³ ([H₂SO₄]); τ = 90 мин); получен коэффициент корреляции экспериментальных данных (R) 0,97.

$$\text{Извлечение Cu} = -246,391 + 2,62 \cdot t + 29,9 \cdot P_{O_2} - 2,06 \cdot [H_2SO_4] - 0,0097 \cdot t^2 + 0,247 \cdot t \cdot P_{O_2} + 0,0115 \cdot t \cdot [H_2SO_4] - 7,14 \cdot P_{O_2}^2 - 0,197 \cdot P_{O_2} \cdot [H_2SO_4] + 0,019 \cdot [H_2SO_4]^2 \quad (13)$$

Дополнительные опыты по исследованию поведения основных компонентов раствора при АОВ показали, что повышение температуры (рисунки 8 и 9) способствует интенсификации процессов окисления сульфидов, в связи с чем возрастает скорость извлечения меди в раствор, а также скорость осаждения железа из раствора в форме гематита. Повышенная температура (220 °С) также способствует вскрытию пирита, что повышает извлечение благородных металлов при цианировании кеков АОВ.

Балансовые опыты при рекомендованных параметрах АОВ в условиях более плотных пульп (Ж:Т = 3), либо двухстадийном АОВ, подтвердили возможность получения растворов с содержанием меди 65–75 г/дм³ для их последующего использования на стадии ГТО. Кеки стадии АОВ, полученные при 190 °С, состоят в основном из гематита (Fe₂O₃), кварца (SiO₂), недорастворенных сульфидов, а также содержат до 5 % элементной серы; выход их составляет 55–63 %. При увеличении температуры АОВ, выход кеков возрастает в связи с развитием реакций гидролиза железа, а доля элементной серы в них снижается.

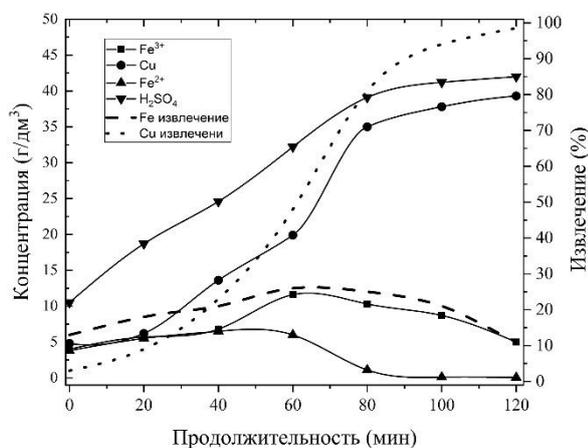


Рисунок 8 — Изменение состава раствора, извлечения меди и железа от продолжительности АОВ ($P_{O_2} = 5$ атм., $t = 190$ °С, $[H_2SO_4] = 15$ г/дм³).

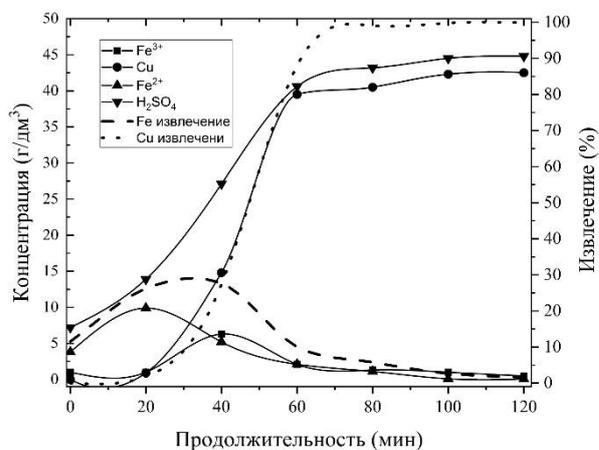


Рисунок 9 — Изменение состава раствора, от извлечения меди и железа от продолжительности АОВ ($P_{O_2} = 5$ атм., $t = 220$ °С, $[H_2SO_4] = 15$ г/дм³).

Для снижения выхода кека, а также увеличения содержания благородных металлов (БМ) в них, вслед за АОВ предложено проводить операцию автоклавного кондиционирования (АК) в нейтральной атмосфере для растворения железа. В экспериментах по исследованию АК проводили АОВ халькопиритного концентрата (таблица 2) при рекомендованных параметрах (190 °С), варьируя исходную кислотность АОВ (15–60 г/дм³ H₂SO₄), после чего проводили АК, варьируя температуру (110–200 °С).

Согласно результатам, увеличение температуры АК приводит к повышению выхода кека, по-видимому, в результате развития гидролиза железа, несмотря на дефицит окислителя. Увеличение содержания H₂SO₄ в исходном растворе, напротив, способствует снижению выхода кека, увеличивая скорость реакции 14.



Рекомендовано повышенное содержание H₂SO₄ в исходном растворе (>40 г/дм³) и низкая температура (<160 °С). На основе полученных данных построена регрессионная модель (уравнение 15), прогнозирующая выход кека (M, %) при АК в указанном диапазоне изменяемых параметров ($t = 110\text{--}210$ °С (t); 15–60 г/дм³ H₂SO₄ ($[H_2SO_4]$); $\tau = 45$ мин); значение коэффициента R = 0,96.

$$M = 89,9 - 0,4 \cdot t - 0,49 \cdot [H_2SO_4] + 0,0012 \cdot t^2 + 0,0024 \cdot t \cdot [H_2SO_4] - 0,00197 \cdot [H_2SO_4]^2 \quad (15)$$

Проведены дополнительные эксперименты по уточнению влияния температуры (110–160 °С) на выход кека АК при повышенной кислотности (Рисунок 10). Получено дополнительное подтверждение негативного влияния температуры на выход кека АК, а $t = 110$ °С принята как рекомендованная. Таким образом, операция АК при рекомендованных параметрах ($t = 110$ °С; H₂SO₄ = 60 г/дм³; $\tau = 120$ мин) позволяет снизить выход кека АОВ с 55–63 до 30–40 %, и, как следствие, увеличить почти в 2 раза содержание благородных металлов в нем (рисунок 11). Основными фазами кека операции АК являются Fe₂O₃

(23–33 %) и SiO₂ (47–53 %); химический состав, %: 21,9 Fe, 24,3 Si, 0,6–2 Cu, 0,8–1,5 Pb, 1–6 S⁰, 12,8 Au (г/т), 117 Ag (г/т). Содержание элементной серы в кеках АК зависит от температуры АОВ.

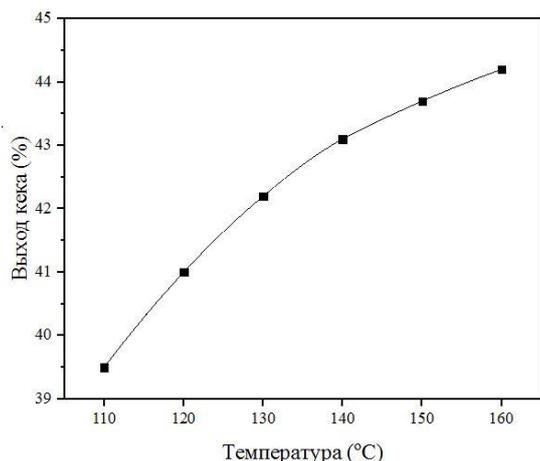


Рисунок 10 — Зависимость выхода кека операции АК от температуры ([H₂SO₄] = 60 г/дм³; τ = 45 мин).

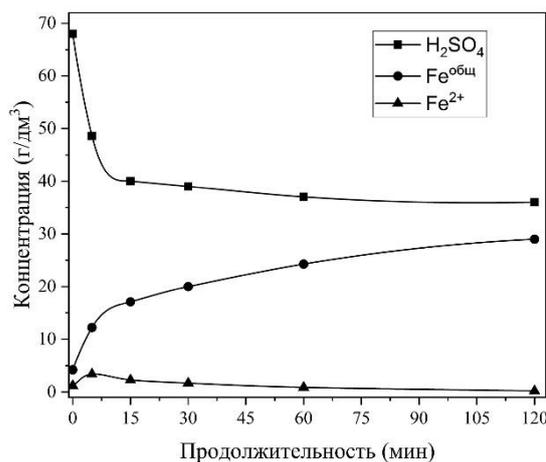


Рисунок 11 — Зависимость состава раствора от продолжительности операции АК (110 °C; [H₂SO₄] = 60 г/дм³; τ = 120 мин).

Изучено влияние температуры стадии АОВ (190–240 °C) на эффективность извлечения БМ из кеков цианированием. Скорость и степень извлечения золота при цианировании возрастают с увеличением температуры операции АОВ (рисунок 12 А), что связано с повышением степени разложения сульфидных минералов, в особенности пирита, а также снижением содержания элементной серы.

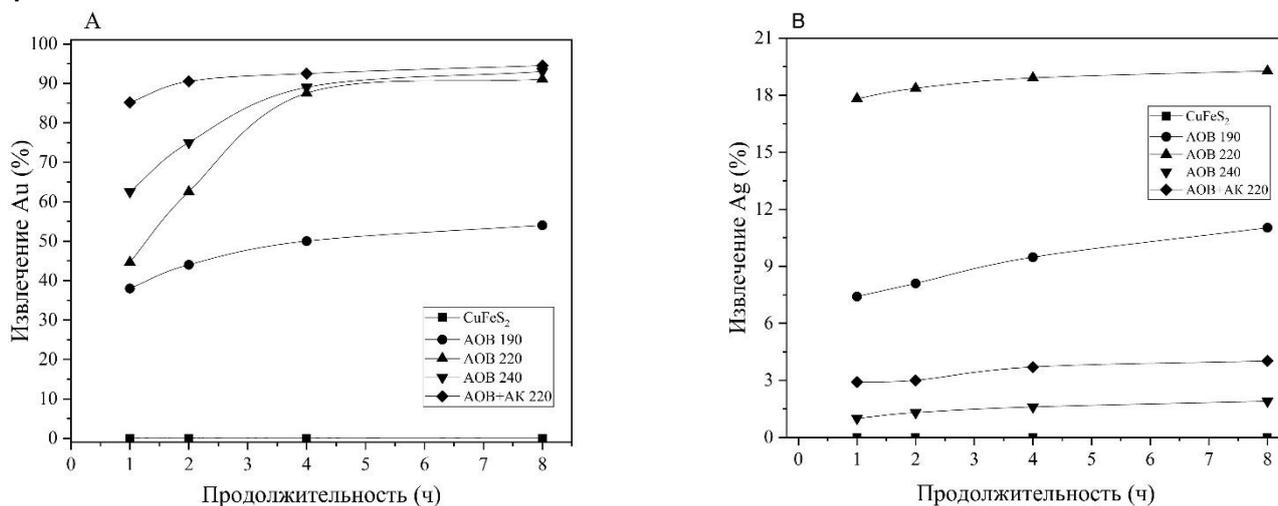


Рисунок 12 — Зависимость извлечения золота (А) и серебра (В) от продолжительности цианирования при различной температуре АОВ.

Извлечение серебра, напротив, снижается при увеличении температуры операции АОВ (рисунок 12 В) и не превышает 20 %, что объясняется образованием аргентярозита (AgFe₃(SO₄)₂(OH)₆), который пассивен по отношению к NaCN.

Умеренный расход NaCN (6 кг/т) зафиксирован при цианировании кека АОВ, полученного при температуре 240 °C, по-видимому, ввиду наиболее полного окисления сульфидной серы до сульфатной. Таким образом,

рекомендовано проводить стадию АОВ халькопиритного концентрата при повышенной температуре, а полученные кеки необходимо обрабатывать перед цианированием одним из известных методов для разложения соединений типа аргентоярита.

Таким образом, рекомендованы параметры стадии АОВ ($t = 240 \text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 30\text{--}60 \text{ г/дм}^3$; $P_{\text{O}_2} = 5 \text{ атм}$; $\tau = 120 \text{ мин}$), при которых происходит наиболее полное разложение сульфидных минералов, содержащих цветные и благородные металлы, окисление сульфидной серы до сульфатной. Окисленную пульпу целесообразно направлять в процесс АК для значительного снижения выхода твердого остатка. Полученный медьсодержащий раствор после отделения от твердого поступает на операцию ГТО.

В четвертой главе работы представлены результаты исследования химического, гранулометрического и минералогического составов халькопиритного концентрата (концентрат 2; Таблица 3), а также основные результаты, полученные при оптимизации операции ГТО халькопиритных концентратов.

Таблица 3 — Химический и минералогический составы халькопиритного концентрата (концентрат 2).

Химический состав, %										
Cu	Fe	S	SiO ₂	Pb	Zn	Ni	Mo	Al ₂ O ₃	As	Прочее
19,6	24	28	14,84	0,04	0,22	0,23	0,11	4,77	0,09	8,2
Минералогический состав, %										
CuFeS ₂	FeS ₂	Cu ₅ FeS ₄	MoS ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Прочее				
53,18	16,35	1,73	0,19	14,84	4,77	8,94				

Исследовали влияние температуры ($t = 150\text{--}230 \text{ }^\circ\text{C}$), молярного отношения $\text{CuCuSO}_4/\text{CuCuFeS}_2$ ($r = 1.2\text{--}3.3$), отношения Ж/Т (4–10), начальной концентрации серной кислоты ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5\text{--}120 \text{ г/дм}^3$) и продолжительности ($\tau = 60\text{--}120 \text{ мин}$). Модельный раствор с высокой концентрацией Cu готовили с использованием сульфата меди («х.ч.» > 99,5 %) в соответствии с требуемым соотношением $\text{CuCuSO}_4/\text{CuCuFeS}_2$. Основная матричная серия опытов по ГТО была разработана и проанализирована с использованием статистических программ и программ моделирования («Statgraphics Centurion XVIII» (18.1.06); «MODDE Pro» (12.1.0.5491)). Проведены уточняющие балансовые опыты, а также опыты по исследованию поведения основных компонентов раствора при ГТО.

Полученные данные свидетельствуют о положительном влиянии температуры и молярного отношения $\text{CuCuSO}_4/\text{CuCuFeS}_2$ на повышение содержания меди в конечном кеке (богатом медном концентрате). Проведение операции ГТО при $230 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\text{CuCuSO}_4/\text{CuCuFeS}_2 = 2,25$ позволяет увеличить содержание меди в концентрате с 19,6 до 53 % Cu. Однако, значительная часть меди остается в растворах после ГТО, что потребует дополнительной их очистки. Полученные результаты матричной серии опытов были обобщены, проанализированы, и использованы для построения регрессионных моделей (уравнения 16, 17), позволяющих спрогнозировать содержание меди в обогащенном продукте ($\text{Cu}_{\text{конц}}$, %) и растворе ГТО ($\text{Cu}_{\text{раств}}$, %). С использованием регрессионных моделей предложены условия, позволяющие получить раствор с концентрацией

$<0,5 \text{ г/дм}^3$ Cu и, медный концентрат с содержанием не менее 50 % Cu. Получены коэффициенты $R = 0,94$ и $R = 0,97$, соответственно для экспериментальных зависимостей по уравнениям 16 и 17.

$$\text{Cu}_{\text{конц}} = -28,41 + 0,544 \cdot t + 8,59 \cdot r - 0,00127 \cdot t^2 + 0,03 \cdot t \cdot r - 2,38 \cdot r^2 \quad (16)$$

$$\text{Cu}_{\text{раств}} = 371,86 - 3,18 \cdot t - 13,87 \cdot r + 0,0064 \cdot t^2 + 0,08 \cdot t \cdot r + 4,4 \cdot r^2 \quad (17)$$

На рисунке 13 приведены результаты исследования поведения основных компонентов раствора при ГТО. В течение первых 43 мин нагрева автоклава происходят процессы гидротермального взаимодействия. Согласно кривой концентрации меди во время нагревания (рисунок 13 А), активность халькопирита становится значительной после достижения температуры 200 °С. В течение следующих 60 мин концентрация Cu интенсивно снижалась, что можно объяснить взаимодействием CuFeS_2 с CuSO_4 по уравнениям (1) и (2) и CuS с CuSO_4 , согласно уравнениям (3) и (4), что соответствует трансформации в ряду « CuFeS_2 – CuS – $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ – $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ – Cu_2S ». Последующее замедление осаждения меди в интервале 60–120 мин, вероятно связано с диффузией Cu^{2+} через слой Cu_2S к непрореагировавшим сульфидам меди (CuFeS_2 , CuS , $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$). При данных параметрах получен обогащенный концентрат следующего состава, %: 5,3 Fe, 55 Cu; выход его 95–105 %. Данные РФА (рисунок 14) и оптической электронной микроскопии полученного богатого медного концентрата свидетельствуют о преимущественном присутствии меди в форме $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ и $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$.

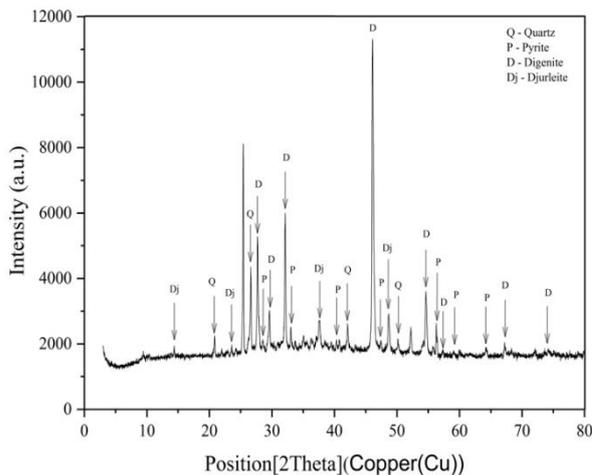
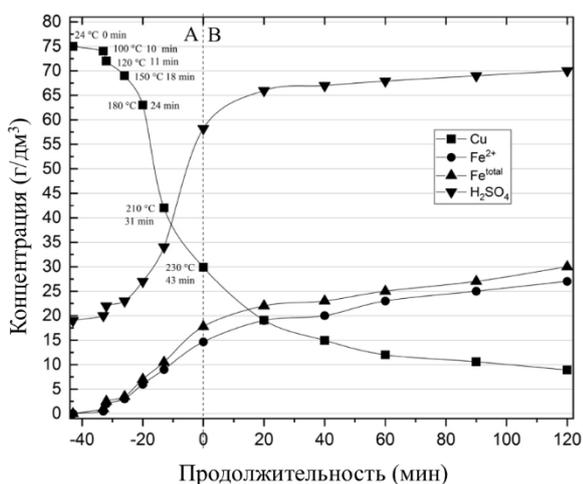


Рисунок 13 — Зависимость концентрации Cu, H_2SO_4 , $\text{Fe}^{\text{общ}}$ and Fe^{2+} в растворе от продолжительности ГТО ($t = 230 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CuCuSO}_4/\text{CuCuFeS}_2 = 2,5$ и $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 20 \text{ г/дм}^3$; А - интервал нагрева автоклава, В - интервал заданной температуры)

Рисунок 14 — Дифрактограмма твердого остатка после ГТО при 230 °С.

Дополнительные опыты по исследованию влияния Ж:Т подтвердили некоторое положительное влияние снижения плотности пульпы на содержание меди в конечном концентрате. Рекомендуется использовать более плотные пульпы для повышения производительности автоклава.

Кислотность раствора незначительно влияет на показатели ГТО. При увеличении концентрации H_2SO_4 эффективность операции снижается не существенно.

Предложена технологическая схема гидрометаллургического обогащения халькопиритных концентратов с применением процессов АОВ–ГТО (рисунок 15).

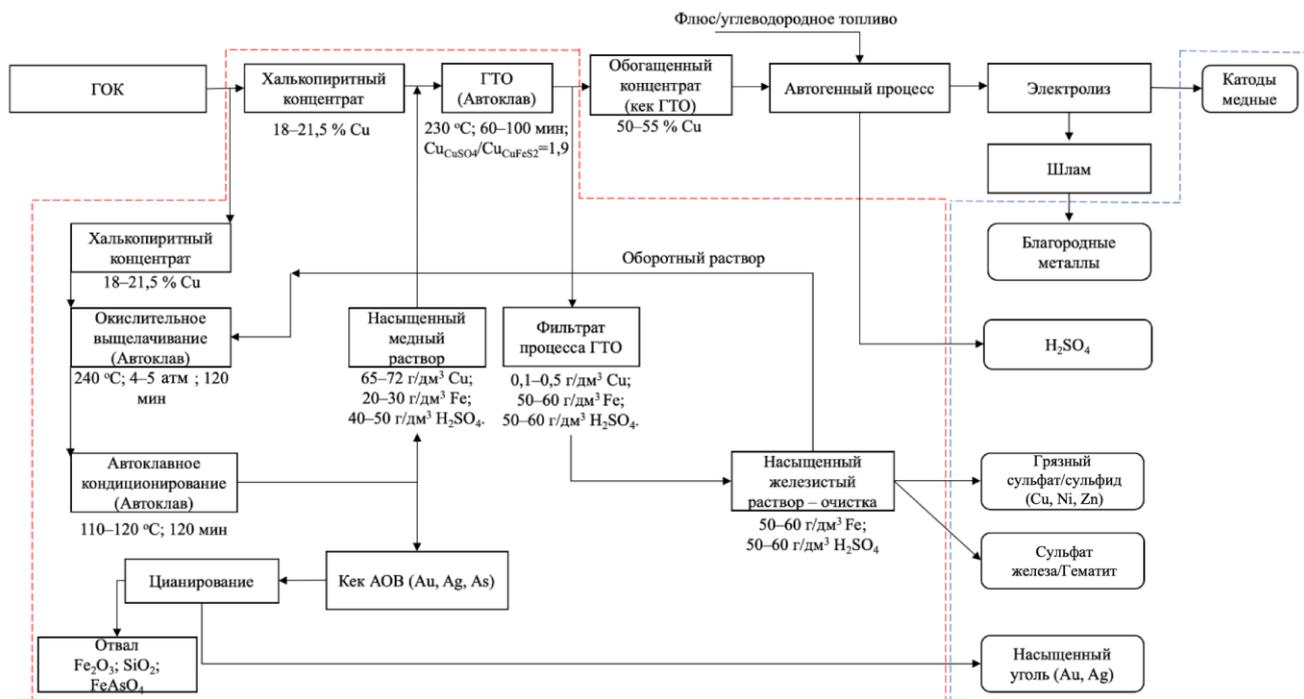


Рисунок 15 — Предлагаемая схема гидрометаллургического обогащения халькопиритного концентрата.

Полученные при АОВ растворы ($65–75 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}$), предлагается направлять на операцию ГТО для обогащения новой порции халькопиритного концентрата. Использование обогащенного концентрата в действующем пирометаллургическом цикле возможно осуществлять по следующим вариантам:

1. В смеси с исходным флотоконцентратом в автогенной плавке. В случае смеси 1:1, производительность передела по Cu возрастет на 70–85 %, при этом содержание серы в исходном материале, поступающем на плавку, снизится на 10–15 %, а отношение Fe/SiO_2 — до 1:1; последнее потребует дополнительных энергетических затрат (кислород, природный газ/мазут) и введения известнякового флюса для ошлакования SiO_2 .

2. В качестве основного компонента шихты в автогенном процессе. Производительность передела по Cu возрастет на 150–170 %, при этом содержание серы в исходном материале снизится на 20–30 %, а отношение Fe/SiO_2 — до 1:2, что потребует дополнительных энергетических затрат (полуавтогенный режим: кислород, природный газ/мазут) и введения значительного объема известнякового флюса для перевода SiO_2 в шлак.

Полученные при ГТО, насыщенные по Fe^{2+} растворы, помимо собственно сульфата железа, содержат значительное количество примесей, часть которых (Zn , Ni , As) будет накапливаться при рециклинге оборотных растворов. Возможны следующие варианты их переработки:

1. Селективное выделение железа известными методами с последующим получением товарных продуктов.
2. Часть оборотного раствора предлагается выводить для получения грязных сульфатов/сульфидов (Ni, Zn, Cu).
3. Циркулирующий в обороте мышьяк предлагается осаждать в труднорастворимой форме (арсенат железа).

Таким образом, процесс ГТО позволяет улучшить качество халькопиритного концентрата, трансформируя фазу халькопирита (CuFeS_2) в фазы ковеллина (CuS), дигенита ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$) и джурлеита ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$), что приводит к увеличению содержания меди с 18–19 до 50–56 %. Рекомендованы параметры ($t = 230\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{CuCuSO}_4/\text{CuCuFeS}_2 = 1,87\text{--}1,92$; $\tau = 60\text{--}100$ мин; $\text{Ж/Т} = 6$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 20\text{--}40$ г/дм³), обеспечивающие получение обогащенного концентрата и раствора с невысокой остаточной концентрацией меди. Содержание железа в обогащенном концентрате составляет 5,6–7 %; концентрация H_2SO_4 в растворе ГТО находится в пределах 60–70 г/дм³. Драгоценные металлы в растворе не обнаружены и могут быть извлечены при последующей переработке обогащенного концентрата традиционным способом.

В пятой главе изложены контуры разработанной технологии и аппаратурная схема. Гидрометаллургическое обогащение халькопиритных концентратов предусматривает их автоклавное окисление (АОВ) и последующее осаждение меди из полученного раствора на новую порцию концентрата (ГТО). Пульпа с операции АОВ подается на автоклавное кондиционирование (АК) и затем поступает на ГТО. Кеки АОВ после кондиционирования подвергаются цианированию для извлечения благородных металлов. Приведено технико-экономическое обоснование.

Ключевым элементом приведенных расчетов, является стоимость исходного типичного (18–21 %) и полученного богатого медного концентрата (50–60 %), которая зависит от содержания ценных компонентов сырья. На рисунке 16 приведено сравнение выручки от реализации ценных компонентов сырья потребителю для 3-х различных вариантов:

- Вариант А — продажа черновой меди (98 % Cu), полученной при переработке 800 тыс. т типичного концентрата (20 % Cu, 2,5 г/т Au, 36 г/т Ag) по классической схеме и продажа 1 520 тыс. т типичного концентрата стороннему потребителю;
- Вариант В — продажа черновой меди, полученной при переработке 800 тыс. т смеси (1:1) типичного концентрата с обогащенным (39 % Cu, 3,75 г/т Au; 45 г/т Ag) по классической схеме и продажа 760 тыс. т типичного концентрата стороннему потребителю;
- Вариант С — продажа черновой меди, полученной при переработке 800 тыс. т. обогащенного концентрата (58 % Cu, 5 г/т Au, 50 г/т Ag).

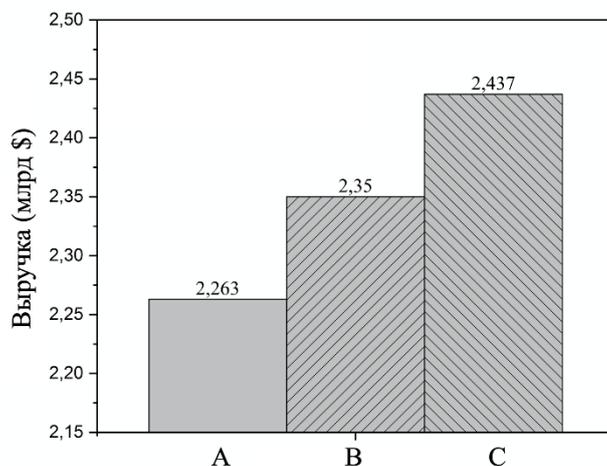


Рисунок 16 — Выручка от реализации ценных компонентов сырья в результате применения упомянутых выше вариантов.

Показано, что предлагаемый способ обогащения халькопиритных концентратов позволяет избежать упущенной финансовой выгоды за счет сокращения (исключения) продажи части исходного халькопиритного концентрата стороннему потребителю и сокращения транспортных расходов, а также значительно увеличить удельную производительность действующего пирометаллургического цикла по производству товарной Cu.

Технико-экономические расчеты подтверждают эффективность разработанной технологии гидromеталлургического обогащения: чистый дисконтированный доход – 134,16 млн. \$, срок окупаемости – 3 года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе, получены следующие основные научные и практические результаты:

1. Проведен кинетический анализ процессов гидротермального взаимодействия сфалерита, пирита и арсенопирита с растворами сульфата меди в системе « $\text{MeS}-\text{CuSO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$ » с применением модели сжимающегося ядра (SCM). Показано, что процессы протекают в две стадии. Рассчитаны энергии активации, порядки реакций по реагентам, температурные коэффициенты, величины критерия Пиллинга–Бэдвордса и др. для приведенных систем, отдельно для каждой из стадий.

2. Получены обобщающие кинетические уравнения процессов гидротермального взаимодействия сфалерита, пирита и арсенопирита с растворами сульфата меди для системы « $\text{MeS}-\text{CuSO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$ ». Предполагается, что лимитирующей стадией упомянутых процессов является внутренняя диффузия.

3. Рекомендовано проводить гидротермальную обработку сульфидного сырья при повышенной температуре (230–250 °С), низкой кислотности исходного раствора (5–10 г/дм³), тонком измельчении (20–40 мкм) в течении не менее 60 мин для достижения значительных показателей конверсии минералов-примесей.

4. Для гидротермального обогащения может быть использовано низкосортное сырье с повышенным содержанием минералов-примесей (в т.ч. бедные медные концентраты, промпродукты) для его очистки от Fe, Zn, Ni и As.

5. При гидротермальном обогащении медных концентратов часть As неизбежно перейдет в раствор, что потребует его дальнейшей очистки с выделением мышьяка в форме экологически безопасного соединения.

6. Рекомендованы следующие параметры процесса АОВ халькопиритных концентратов: $t = 240$ °С; $P_{\text{O}_2} = 5$ атм; $\tau = 120$ мин; $\text{Ж/Т} = 6$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5-20$ г/дм³. При этом в раствор извлекается до 99,5 % Cu, более 90 % Ni и Zn и менее 2 % Fe. Двухстадийное АОВ (либо АОВ в более плотных пульпах) позволяет получить раствор (65–75 г/дм³ Cu), пригодный для его последующего использования на стадии гидротермальной обработки.

7. Операция автоклавного кондиционирования кека АОВ в нейтральной атмосфере позволяет снизить выход кека с 55–63 до 30–35 %. Рекомендованы следующие параметры операции: $t = 110$ °С; $[\text{H}_2\text{SO}_4] \geq 60$ г/дм³; $\tau = 60-100$ мин, $\text{Ж/Т} = 6$. Полученный кек с повышенным содержанием благородных металлов (г/т: 12,8 Au, 117 Ag) предлагается отправлять на цианирование для их извлечения.

8. Высокотемпературное ($t > 190$ °С) АОВ халькопиритных концентратов приводит к образованию аргентоярозита, что снижает извлечение серебра в случае прямого цианирования. Необходимо проведение дополнительных операций по разложению аргентоярозита.

9. Рекомендованы следующие параметры процесса ГТО халькопиритных концентратов растворами сульфата меди: $t = 230$ °С; $\text{CuCuSO}_4/\text{CuCuFeS}_2 = 1,87-1,92$; $\tau = 60-100$ мин; $\text{Ж/Т} = 6$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 20-40$ г/дм³. При этом медь осаждается не менее, чем на 97 %, содержание ее в остатке (богатом медном концентрате) возрастает с 18–22 до 50–60 %.

10. При гидротермальной обработке халькопиритных концентратов помимо железа (70–85 %) в раствор переходит более 90 % Zn и Ni, что перспективно для переработки медно-цинковых и медно-никелевых концентратов и промпродуктов с селективным переводом этих элементов в раствор и их последующим извлечением.

11. Предложена технологическая схема гидрометаллургического обогащения халькопиритных концентратов с использованием автоклавного окисления и гидротермальной обработки, которая позволяет получить богатый медный концентрат и насыщенный по железу сульфатный раствор. Способы переработки полученных промпродуктов требуют дальнейшего исследования.

12. Техничко-экономические расчеты подтверждают эффективность предложенной технологии обогащения халькопиритных концентратов. Ожидаемый срок окупаемости 3 года.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

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

1. Kritskii A.V., Karimov K.A., Naboichenko S.S. Pressure leaching of chalcopirite concentrate /A.V. Kritskii, K.A. Karimov, S.S. Naboichenko // AIP Conference Proceedings. –V.1964, 020048. – 2018. – P. 1–5; 0,4 п.л./0,3 п.л. (Scopus)

2. Крицкий А.В. Автоклавное окислительное выщелачивание халькопиритного концентрата Михеевского ГОКа в сернокислых средах / А.В. Крицкий, С.С. Набойченко // Цветные металлы. – № 8. – 2019. – С. 12–17; 0,6 п.л./0,4 п.л.

Kritskii A.V. Pressure oxidation leaching of the chalcopirite concentrate from mikheevsky mining and processing plant in sulphuric acid media / A.V. Kritskii, S.S. Naboichenko // Tsvetnye Metally. – № 8. – 2019. – P. 12–17; 0,6 п.л./0,4 п.л. (Scopus).

3. Крицкий А.В. Кондиционирование кеков окислительного автоклавного выщелачивания халькопиритного концентрата / А.В. Крицкий, М.А. Третьяк, К.А. Каримов [и др.] // Известия вузов: Цветная металлургия. – №1. – 2020. – С.13–18; 0,6 п.л./0,3 п.л.

4. Крицкий А.В. Влияние температуры автоклавного окислительного выщелачивания халькопиритных концентратов на показатели цианирования кеков / А.В. Крицкий, С.С. Набойченко, А.М. Ключников [и др.] // Цветные металлы. – № 4. – 2020. – С. 25–29; 0,6 п.л./0,3 п.л.

Pressure oxidative leaching of chalcopirite concentrates: influence of the process temperature on cakes cyanidation efficiency / A.V. Kritskii, S.S. Naboichenko, A.M. Klyshnikov [et al.] // Tsvetnye Metally. – № 4. – 2020. – P. 25–29; 0,6 п.л./0,3 п.л. (Scopus).

5. Kritskii A.V. Pressure leaching of chalcopirite concentrate: Ultra-fine milling as process acceleration method / A.V. Kritskii, K.A. Karimov, S.S. Naboichenko // Solid State Phenomena. – V.299 (SSP). – 2020. – P. 1109–1114; 0,4 п.л./0,3 п.л. (Scopus).

6. Kritskii A.V. Pressure leaching of chalcopyrite concentrate: iron removal from leaching residues / A.V. Kritskii, K.A. Karimov, S.S. Naboichenko // Solid State Phenomena. – V. 299 (SSP). – 2020. – P. 1052–1057; 0,4 п.л/0,3 п.л. (Scopus).

7. Kritskii A.V. Hydrothermal pretreatment of chalcopyrite concentrate with copper sulfate solution / A.V. Kritskii, S.S. Naboichenko, K.A. Karimov [et al.] // Hydrometallurgy. – V. 195. – 2020. – №105359.; 1,5 п.л/0,7 п.л. (WoS; Scopus).

Другие публикации:

8. Крицкий А.В. Низкотемпературное автоклавное выщелачивание халькопиритного концентрата / А.В. Крицкий, К.А. Каримов, С.С. Набойченко // Цветные металлы и минералы – 2017: сборник докладов девятого международного конгресса. – Красноярск, 2017. – С. 1081–1088; 0,5 п.л/0,3 п.л.

9. Крицкий А.В. Высокотемпературное автоклавное выщелачивание халькопиритного концентрата / А.В. Крицкий, К.А. Каримов, С.С. Набойченко // Цветные металлы и минералы – 2017: сборник докладов девятого международного конгресса. – Красноярск, 2017. – С. 1089–1094; 0,4 п.л/0,3 п.л.