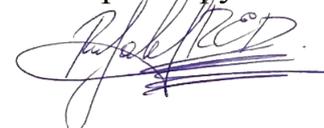


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина»

Институт новых материалов и технологий

Кафедра «Металлургия цветных металлов»

На правах рукописи



Русалев Ростислав Эдуардович

**Гидрометаллургическая технология переработки Au-Sb
сульфидных концентратов Олимпиадинского месторождения**

05.16.02 - Metallurgy of black, colored and rare metals

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель

канд. техн. наук, доцент

Рогожников Денис Александрович

Научный консультант

чл.-корр. РАН, д-р техн. наук, профессор

Набойченко Станислав Степанович

Екатеринбург – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Современное состояние золотодобывающего комплекса	8
1.2 Количественные индикаторы производства сурьмы.....	10
1.3 Минералогия золота с сульфидами.....	11
1.4 Минералогия золотосурьмяных руд	16
1.5 Методы переработки золотосурьмяных руд	18
1.6 Промышленные способы окисления упорных сульфидных золотосодержащих руд и концентратов.....	21
1.7 Методы переработки упорных золотосодержащих руд при использовании азотной кислоты.....	25
1.8 Выводы	30
2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СУЛЬФИДНО-ЩЕЛОЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУРЬМЫ	32
2.1 Теоретические основы сульфидно-щелочного выщелачивания	32
2.2 Диаграммы Пурбэ для изучаемых систем.....	34
2.3 Минералогический и химический составы сульфидных золото-сурьмянистых концентратов.....	36
2.4 Лабораторные эксперименты по сульфидно-щелочному выщелачиванию золото-сурьмяных концентратов.....	40
2.5 Выводы	46
3 АЗОТНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СУЛЬФИДНОГО ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ.....	48
3.1 Химический и минералогический составы кеков после выщелачивания сурьмы	48
3.2 Химизм и термодинамика процессов азотнокислотного вскрытия кека после сульфидно-щелочного выщелачивания	50
3.3 Лабораторные эксперименты по вскрытию обессурьмяненных кеков	53
3.4 Определение параметров азотнокислотного выщелачивания декарбонизированного кека.....	55
3.5 Выводы	61
4 КИНЕТИКА АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВСКРЫТИЯ СУЛЬФИДНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ.....	63
4.1 Расчет кинетических характеристик азотнокислотного выщелачивания по методу определения мгновенных скоростей	63

4.2	Определение скоростей окисления сульфидов железа и мышьяка	63
4.3	Выводы	69
ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СУРЬМЫ И ЗОЛОТА ИЗ ФЛОТАЦИОННОГО КОНЦЕНТРАТА ОЛИМПИАДИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ		70
5.1	Извлечение сурьмы.....	71
5.2	Выщелачивание обессурьмяненных кеков в азотнокислых растворах.....	74
5.3	Описание аппаратурно-технологической схемы	77
5.4	Расчет себестоимости переработки Олимпиадинского флотационного концентрата.....	84
5.5	Выводы	86
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		87
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		89
ПРИЛОЖЕНИЕ А Конструкции реакторов		98
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Материальный баланс переработки флотационного концентрата Олимпиадинского месторождения		100
ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт об испытаниях		103

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В последние годы в России наблюдается высокий интерес к переработке золотосурьмяных руд. Минералогический состав подобного сырья может меняться в зависимости от месторождения и особенностей его разработки.

Золото, будучи постоянным спутником сурьмянистых руд, в большинстве случаев определяют как примесь, которую сперва извлекают либо гравитационными методами, либо на стадии рафинирования сурьмы. При реализации цианидных технологий извлечения золота присутствие сурьмы негативно сказывается на показателях процесса из-за повышенного расхода цианида.

Подобные материалы зачастую содержат значительное количество мышьяка, что осложняет применение традиционных технологий их переработки. Использование существующих пирометаллургических технологий ограничено из-за высокой токсичности летучих соединений мышьяка, что требует дополнительных затрат на организацию системы пыле-газоочистки. Применение гидрометаллургических способов позволяет вовлекать в переработку более бедное сырье, исключает проблемы утилизации токсичных элементов, а также высоких потерь ценных компонентов с отходящими газами.

Учитывая стабильный рост цен на золото и сурьму, представляется актуальным вовлечение в переработку подобного сырья.

Степень разработанности темы исследования

Переработкой золотосурьмяного сырья активно занимаются в Китае. Например, на предприятии Zhaojin Mining Industry Co., Ltd, применяется многостадийная схема с выщелачиванием сурьмы, последующим обжигом, сернокислотной обработкой и дальнейшим цианированием кека. Применение такой технологии ведет к высоким потерям сурьмы и золота, а также к необходимости строительства дорогостоящей газоочистки.

Среди отечественных и зарубежных ученых, исследования которых раскрывают различные аспекты обогащения, химии и металлургической переработки золотосурьмяных руд, известны работы В.В. Лодейщикова, П.М. Соложенкина, С.М. Мельникова, С.Г. Anderson. Однако, недостаточно изученными остаются вопросы извлечения сурьмы и золота из данного сырья с повышенным содержанием мышьяка.

Цель работы:

Разработка и научное обоснование гидрометаллургической технологии для золотосурьмяного концентрата Олимпиадинского месторождения с селективным выделением сурьмы в готовый продукт и получением богатого золотосодержащего остатка, пригодного для аффинажа.

Задачи исследования:

- Изучить составы и морфологию золотосурьмяного концентрата Олимпиадинского месторождения и образующихся полупродуктов на каждой стадии разрабатываемой технологии.
- Провести термодинамический анализ поведения соединений сурьмы в сульфидно-щелочных растворах и определить условия её максимального селективного извлечения.
- Выявить физико-химические особенности азотнокислотного вскрытия кеков сульфидно-щелочного выщелачивания сурьмы и декарбонизированных кеков, определить параметры процесса, обеспечивающие максимальное вскрытие золотосодержащих сульфидов.
- Изучить кинетические закономерности и выявить особенности механизма азотнокислотного выщелачивания обессурьмяненных золотосодержащих сульфидных материалов.
- Разработать технологию переработки флотационного концентрата Олимпиадинского месторождения.

Научная новизна:

1. Установлены условия эффективного ведения процесса сульфидно-щелочного выщелачивания Олимпиадинского концентрата, обеспечивающие высокое извлечение сурьмы с одновременной минимизацией потерь золота с растворами: E_h от $-0,8$ до $-0,6$ В при рН не менее 13, температура – 50 °С, соотношение молярных концентраций $Sb:S = 1:3$.
2. Предложен новый способ вскрытия упорных сульфидных золотосодержащих минералов в сульфатно-нитратных растворах при $E_h \geq +0,7$ В и $pH < 7$, обеспечивающий сокращение расхода азотной кислоты и выхода элементарной серы.
3. Впервые установлены кинетические характеристики реакций азотнокислотного выщелачивания Fe и As из сульфидных золотосодержащих минералов: экспериментальные энергии активации для 10 и 40 % азотной кислоты, кДж/моль: 76,21 и 54,6 для железа, 68,3 и 62,2 для мышьяка; экспериментальные константы скорости и порядки реакции для железа – 3,02 и 0,72, мышьяка – 0,18 и 0,98. Процесс растворения данного сырья в исследуемых условиях переходит из смешанного режима во внутридиффузионный, что связано с образованием элементарной серы на поверхности обрабатываемого вещества.

Практическая значимость работы

1. Определены параметры ведения процессов сульфидно-щелочного и азотнокислотного выщелачивания золотосурьмяных концентратов, обеспечивающие высокое селективное извлечение сурьмы, пониженный расход азотной кислоты, увеличение степени сквозного извлечения золота.

2. Разработана технология комплексной переработки золотосурьмяных концентратов Олимпиадинского месторождения, включая стадию селективного выделения металлической сурьмы и получения золотосодержащего остатка, пригодного для аффинажа.

3. Проведены укрупненные испытания технологии извлечения сурьмы и золота из золотосурьмяных концентратов Олимпиадинского месторождения на ООО «Химмаш-Инжиниринг» выполнена технико-экономическая оценка переработки данного сырья по предложенной технологии.

Методология и методы исследования

Исследования выполнены в лабораторных и укрупненных условиях с применением методов математического планирования эксперимента и компьютерных программ обработки информации и сбора данных (HSC Chemistry 6, Statgraphics 16, Microsoft Office и др.).

Анализ исходного сырья и полупродуктов проводили с использованием аттестованных методов: рентгенофлуоресцентный (Axios MAX фирмы PANalytical), атомно-абсорбционный анализ (AnalytikJena novAA-300 и Perkin-Elmer AAnalyst 400), рентгенофазовый (XRD 7000 Maxima), масс-спектрометрический с индуктивно-связанной плазмой (Perkin-Elmer ELAN DRC- e), пробирный анализ, электронно-микроскопический (JEOL JSM-6390LA, оснащенный энерго-дисперсионным анализатором JED-2300) и др.

На защиту выносятся:

- Режимы ведения процессов сульфидно-щелочного выщелачивания сурьмы и азотнокислотного вскрытия золотоносных сульфидов – пирита и арсенопирита.
- Кинетические закономерности окисления сульфидных золотосодержащих минералов при азотнокислотном выщелачивании.
- Технология комплексной переработки золото-сурьмянистых концентратов Олимпиадинского месторождения с выделением сурьмы в отдельный продукт и получением золотосодержащего остатка, поддающегося переработке методом цианирования;
- Результаты укрупненных испытаний разработанной технологии извлечения сурьмы и золота из золото-сурьмянистых концентратов Олимпиадинского месторождения.

Достоверность и апробация работы

Степень достоверности и надежности данных обеспечивается применением и использованием современных средств и методик проведения исследований, аттестованных методик измерений. Основные положения и результаты работы доложены на следующих научно-технических конференциях: «XXI Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов», г. Верхняя Пышма, 2016 г.; «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований (Техноген-2017)», г. Екатеринбург, 2017 г.; «Инновационные технологии

обогащения минерального и техногенного сырья», г. Екатеринбург, 2017 г.; «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья», г. Екатеринбург, 2016, 2018, гг.; «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование», г. С-Петербург, 2018 г.; «Цветные металлы и минералы», г. Красноярск, 2017, 2018, 2019 гг.

Личный вклад автора заключается в формировании целей и задач исследований, непосредственном участии в проведении лабораторных и укрупненных исследований. Обработка, анализ и обобщение полученных результатов в разработке технологической и аппаратурной схем процесса.

Публикации

Основное содержание диссертации изложено в 17 работах. Из них 7 опубликовано в изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus, WoS, рекомендованных ВАК и Аттестационным советом УрФУ; получен патент на изобретение РФ.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 105 страницах, состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 105 наименований, 3 приложений.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю, к.т.н., доценту, старшему научному сотруднику кафедры металлургии цветных металлов УрФУ Д.А. Рогожникову, научному консультанту, чл.-корр. РАН, д.т.н., профессору С.С. Набойченко, директору ООО «Химмаш-Инжиниринг» В.А. Тюленеву, сотрудникам АО «ЕЗ ОЦМ» и кафедры металлургии цветных металлов УрФУ за помощь в работе над диссертацией.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Современное состояние золотодобывающего комплекса

По оценке Геологической службы США мировые запасы золота составляют 50 000 т по состоянию на 2019 год. Традиционный лидер этого списка – Австралия, запасы которой оценены в 10 000 т по чистому металлу. Общая добыча драгоценного металла в 2019 году не изменилась относительно 2018 года [1]. Значительный вклад в мировую золотодобычу (до 13 %) вносит Китай, наблюдается прирост добычи металла на 4,7 % – до 420 тонн (таблица 1.1). Кроме того, крупнейшими производителями золота в мире являются Россия, США, Канада, Перу и ЮАР. Россия занимает третье место в списке производителей по итогам 2018 и 2019 годов, с сокращением добычи на 0,3 % – до 310 тонн.

Таблица 1.1 – Список стран-производителей золота за 2017 и 2018 гг. [1]

Страна	Производство, т			Резервы, т	Δ, %
	2018	2019	Δ, %		
Китай	401	420	4.7%	2 000	4%
Австралия	315	330	4.8%	10 000	21%
Россия	311	310	-0.3%	5 300	11%
США	237	210	-11.4%	3 000	6%
Канада	183	180	-1.6%	1 900	4%
Перу	143	130	-9.1%	2 100	4%
ЮАР	117	90	-23.1%	3 200	7%
Мексика	117	110	-6.0%	1 400	3%
Индонезия	135	160	18.5%	2 600	5%
Узбекистан	104	105	1.0%	1 800	4%
Гана	127	130	2.4%	1 000	2%
Бразилия	85	85	0.0%	2 400	5%
Папуа Новая Гвинея	67	70	4.5%	1 000	2%
Другие страны	897	910	1.4%	11 000	23%
ИТОГО	3 239	3 240		48 700	100%

Сокращение средней общемировой себестоимости производства 1 тройской унции золота к 2014 году постепенно достигло 736 долларов США. Эксперты [2] обуславливают это снижение тем, что мировые золотодобывающие компании стремятся максимально увеличить производительность и сократить издержки на переработку упорных руд, однако снижение себестоимости возникло из-за ввода в эксплуатацию рудников с низкими операционными затратами в Канаде (месторождение Malartic) и Доминиканской республике (Pueblo Viejo) и закрытия более старых месторождений в 2013–2014 годах.

По данным [3], себестоимость производства 1 тройской унции золота в России почти на 150 долларов США ниже. Лучший показатель – у компании ПАО «Полюс» – 572 долларов США,

что позволило ей войти в список наиболее успешных компаний России и мира (таблица 1.2). Для таких крупных российских компаний, как Norgold и Polymetal средняя себестоимость составляет 683 и 776 долларов США, соответственно. Лидером в отрасли по объемам добычи и издержкам на унцию является канадская золотодобывающая компания Barrick Gold [4].

Таблица 1.2 – Экономические показатели золотодобывающих компаний за 2016 год [4]

Компания	Производство золота, т	ЕБИТДА, млн долларов США	Себестоимость производства, долларов США/тр. унция	Капитальные вложения, млн долларов США
Barrick Gold Plc.	171,6	3 827	730	1 126
Newmont Mining Plc.	152,3	2 365	912	1 176
AngloGold Ashanti Plc	112,8	1 548	986	811
Goldcorp Plc	89,4	1 344	856	744
Kinross Gold Plc	86,7	1 041	984	634
Gold Fields Plc	66,7	1 232	980	650
Polyus Gold Plc	61,2	1 536	572	468
Polymetal International Plc	39,5	759	776	271
Agnico Eagle Mines Plc	51,7	840	824	535

Спрос на золото обеспечивается и регулируется государственными золотовалютными резервными фондами, использующими драгоценные металлы в качестве страхового и резервного инструмента. По данным Всемирного совета по золоту, к середине 2017 года в мировых резервах находится примерно 33 465 т золота [5].

Основной спрос на золото приходится на население, которое приобретает его в виде различных ювелирных украшений, инвестиционных и подарочных монет, а также банковских мерных слитков. Частично это золото возвращается на рынок в виде ломов и отходов.

В таблице 1.3 рассмотрены структура спроса и предложения на золото и его использование промышленным сектором.

Таблица 1.3 – Общая структура потребления золота в мире в 1970-2015 гг., т [6]

Показатели / Годы	1970	1975	1980	1994	2005	2012	2016
Добыча из недр	1252,7	910,2	895,7	2209,0	2450,0	2613,0	3236,0
Спрос							
Ювелирные изделия	1066	516	127	2604	2709	2129	2042
Стоматология	58	63	64	52	62	12	18
Монеты, медали	91	272	201	75	37	294	265
Электроника	89	66	89	192	273	267	255
Прочее потребление	62	57	66	200	646	1985	1729
Суммарное потребление	1366	974	547	3123	3727	4687	4309
Средняя цена золота, долл. США / г.	1,0	4,2	19,7	11,9	14,2	54,1	40,21

В последние 25-30 лет наметилась тенденция к развитию способов производства и разведки золота (таблица 1.3). Начиная с 1970 года стабильный рост цен на золото повлиял на активность золотодобывающих компаний. Стало выгодно осваивать месторождения бедных и труднообогатимых руд, а также вовлекать в переработку забалансовые руды, техногенные отвалы и хвосты горно-обогатительных фабрик.

Наблюдается существенная модернизация в традиционной технологии извлечения золота: освоение кучного выщелачивания и внедрение различных сорбционных технологий СІР, СІL, RІР, RІL [6]; усовершенствование пиро- и гидрометаллургических технологий по переработке упорных руд и концентратов, таких как окислительный обжиг, биологическое выщелачивание и автоклавное окисление, сделали рентабельной переработку низкосортных руд и скопившихся отходов обогащения большинства ЗИФ с содержанием золота на уровне до 1 г/т.

1.2 Количественные индикаторы производства сурьмы

Согласно данным Геологической службы США (таблица 1.4) [7], в 2019 году мировое производство руд с сурьмой увеличилось с 143 650 до 153 240 т в сравнении с 2018 годом. Китай (69 % от мирового объема производства), Россия (19 %, включая металлическую сурьму и концентраты) и Таджикистан (10 %) были ведущими мировыми производителями сурьмы в 2019 г.

Китай остаётся крупнейшим производителем в мире и, вероятно, будет доминировать на рынке ближайшее время.

Таблица 1.4 – Мировая добыча и резервы запасов сурьмы [7]

Страна	Производство, т		Резервы, т
	2018	2019	
Австралия	2 170	2 000	140 000
Боливия	3 110	3 000	310 000
Казахстан	300	300	н/д
Китай	89 600	100 000	480 000
Киргизия	370	400	н/д
Мексика	260	300	18 000
Россия	30 000	30 000	350 000
Южная Африка	н/д	н/д	27 000
Таджикистан	15 200	16 000	50 000
Турция	2 400	3 000	100 000
Вьетнам	240	240	н/д
Другие	3 350	4 760	25 000
ИТОГО	143 650	155 240	1 475 000

Производство огнеупорных материалов является крупнейшей сферой потребления сурьмы, на который приходится 52 % от её общего производства. Сурьма используется с

галогенированными огнезащитными материалами, которые в свою очередь используются в различных полимерах [8, 9].

Ожидается, что глобальное потребление сурьмы останется на таком же уровне в связи с использованием антипиренов, свинцово-кислотных аккумуляторов и пластмасс. Страны Азии являются ведущими потребителями в этом регионе, на долю которых приходится около 60 % мирового потребления на 2020 год [10].

1.3 Минералогия золота с сульфидами

По данным [11], основное количество золота представлено рудами коренных месторождений (80 %); 18 % – попутное золото, и оставшиеся 2 % относятся к рудам россыпных месторождений. В Российской Федерации доля коренных руд составляет от 53 до 65,8 %. Среди этих типов золотосодержащих руд особое место занимают те, из которых золото не извлекается даже после сверхтонкого измельчения. Ежегодно во всем мире возрастает интерес к новым месторождениям, представленным трудно перерабатываемым золоторудным сырьем [12].

Упорными золотосодержащими рудами считаются те, которые, не поддаются переработке традиционными методами цианидного выщелачивания из-за низкого извлечения или высоких затрат, либо сочетания обоих вариантов [13]. Упорность золотосодержащих руд и концентратов оценивают по следующим критериям [15–18]:

- извлечение золота ниже 80 %;
- расход цианида натрия больше 1-2 кг/т руды;
- расход щелочи больше 2 кг/тонну руды;
- требование к измельчению: 87 % класса «-74 мкм»;
- время цианирования больше 70 ч.

В работе [16] приведена условная классификация упорных руд и выявлены причины, из-за которых золотосодержащие руды должны быть дополнительно обработаны перед цианированием:

1. Золото тонко вкраплено в сульфидах и не извлекается после использования стандартного измельчения.
2. Золото находится в тонкодисперсном виде в кварце.
3. Золото представлено соединениями теллуридов или электрума, которые медленно растворяются в цианидах без предварительной подготовки.
4. Наличие различных покрытий, которые не растворяются в цианидах и препятствуют растворению золота. В основном, это железосодержащие и серосодержащие минералы.

5. Наличие минералов (пирит, арсенопирит, халькопирит и др.), потребляющих кислород, который необходим при цианировании.
6. Наличие цианидов (медь, цинк, свинец, мышьяк и сурьма) – потребителей цианида.
7. Присутствие природного активированного угля, адсорбирующего золото в виде цианидных комплексов из получаемого раствора.

Самые распространённые случаи описаны в пп. 1 и 7.

Золото может быть тонкодисперсным или ультратонким («невидимое») – в виде твердого раствора в структуре зерен сульфидных минералов. В работах [11, 15, 17] обобщены материалы о минералогических особенностях «невидимого» золота: твердый раствор; коллоидное; поверхностное.

При содержании в руде 1 % арсенопирита и 10 г/т золота, всё золото может присутствовать в твердом растворе арсенопирита. В этом случае среднее содержание золота в арсенопирите находится на уровне 1 000 г/т, что значительно меньше, чем обычно. Присутствие золота в виде твердого раствора в сульфидных минералах (арсенопирит, пирит, пирротин) имеет большое значение во многих упорных золотосодержащих системах. В таблице 1.5 представлены некоторые минералы и диапазон и содержания золота, ассоциированного с сульфидами.

Сульфиды железа

Наиболее важными минералами сульфидов железа являются:

- Пирит (FeS_2);
- Марказит (FeS_2);
- Пирротин (Fe_{1-x}S), где $x = 0,0 \div 0,2$.

Таблица 1.5 – Концентрации твердого раствора золота в сульфидах и сульфосолях [17]

МИНЕРАЛ	Au, г/т
Железосодержащие сульфиды Пирит Марказит Пирротин (обожжённый)	< 0,1–8 800 < 0,1–31 < 0,1–300
Мышьяковистые минералы Арсенопирит Леллингит Теннантит Энаргит-люционит Герсдорфит Реальгар Аурипигмент	< 0,2–17 000 н/д < 0,2–72 0,3–62 < 0,1–5 < 0,1–4 < 0,1–3
Медьсодержащие сульфиды Халькопирит Борнит Ковеллин Халькоцит	< 0,1–44 < 0,1–360 < 0,1–74 < 0,1–44
Сурьмянистые сульфиды Тетраэдрит Стибнит	< 0,2–59 < 0,1

Пирит. Широко распространен в земной коре и часто встречается в сульфидных залежах. Пирит сосредоточен в месторождениях гидротермального происхождения в виде сплошных масс, рудных прожилках осадочных и метаморфических пород.

Пирит – очень устойчивый в водных растворах минерал, а его высокий стандартный окислительный потенциал обуславливает низкую активность в условиях слабого окисления, что характерно для цианистого выщелачивания. Золото, ассоциированное с пиритом, которое находится в относительно крупнозернистой форме является легкоцианиуремым.

В случае, когда пирит затрудняет растворение золота, требуется более тонкое измельчение и/или высокий окислительный потенциал для высвобождения золота. Извлечение мелких зерен золота, содержащихся в пирите, является одной из сложных производственных задач при переработке золотосодержащей руды.

На рисунке 1.1 показаны различные варианты ассоциации золота с пиритом и арсенопиритом.

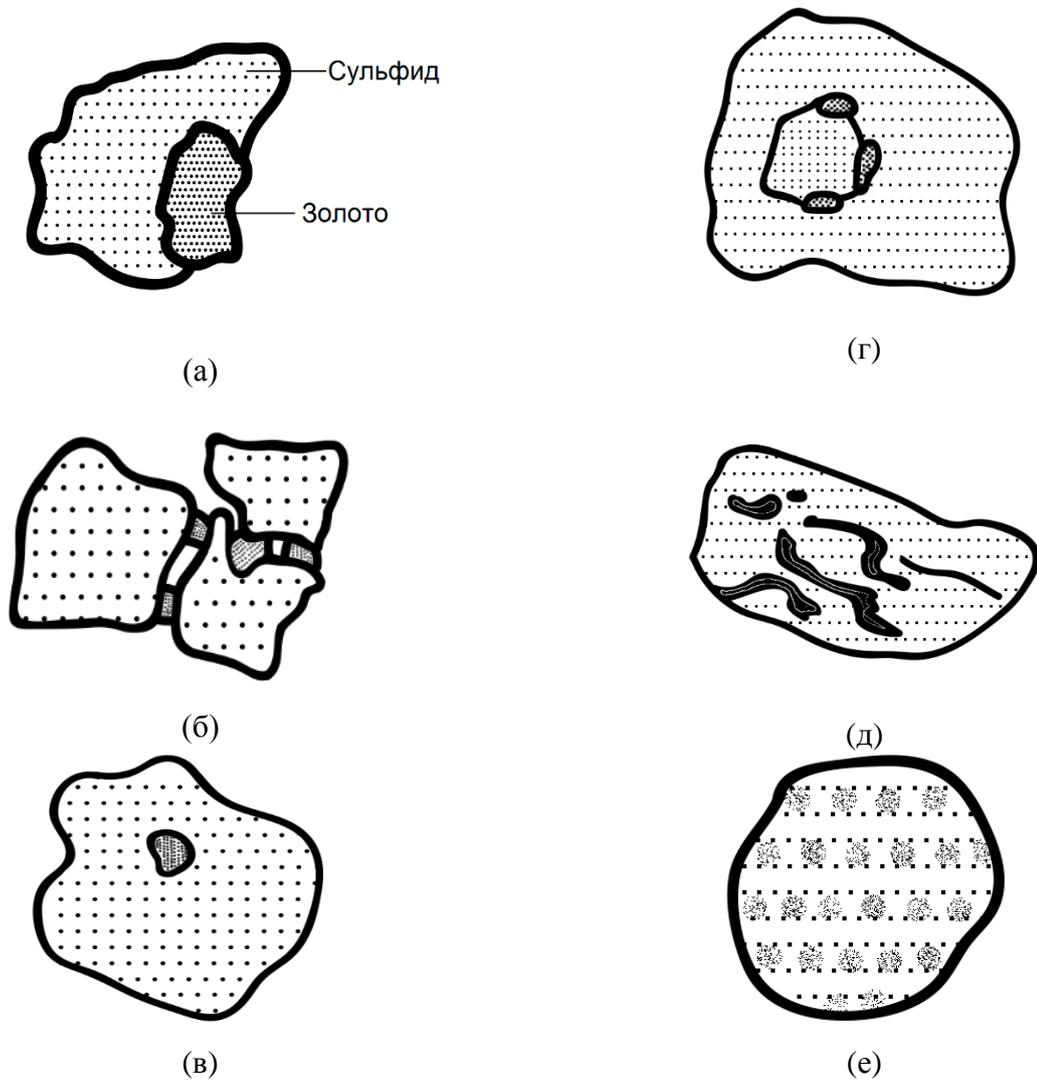


Рисунок 1.1 – Схематическое представление типов ассоциации золота с сульфидными минералами: **(а)** – тип 1: легко высвобождаемое золото; **(б)** – тип 2: золото, расположенное вдоль границ кристаллических зерен; **(в)** – тип 3: золото, вкрапленное в матрицу сульфида/пирита (расположение случайное); **(г)** – тип 4: расположение золота на границе между зернами сульфида; **(д)** – тип 5: коренное золото в пирите (или другие сульфиды), расположенное по трещинам и/или дефектам кристаллов; **(е)** – тип 6: золото в виде невидимых коллоидных частиц или в твердом растворе сульфида [20]

Для золотосодержащих ассоциаций типов 1-3 золото может быть легко выщелочено цианистыми растворами. Однако для типов 5-6 и, возможно, 4 золото может оставаться вкрапленным даже при ультратонком измельчении. Все чаще руды минерализации типа 6 требуют предварительной подготовки перед цианированием. В таких рудах наблюдается как крупный пирит кубической сингонии (от 10 до 100 мкм), так и более мелкозернистый, сфероидальный пирит (от 1 до 10 мкм). Размер золотых зерен в таком типе минерализации чаще всего меньше 1 мкм и находится внутри зерен пирита, либо в качестве покрытия (поверхностное золото) на самом пирите.

Встречается диспергация золота в зернах аморфного углерода. Такие руды проявляют прег-роббинговский эффект из-за присутствия как органического углерода, так и сверхтонкого сфероидального пирита. Переработка таких руд обычно требует больших затрат из-за подготовительных окислительных операций с целью увеличения извлечения золота цианированием.

Существуют технологии получения серной кислоты при обжиге пиритных золотосодержащих флотационных концентратов. Тонковкрапленное золото высвобождается, а отходящие газы, богатые по SO_2 , направляют на производство серной кислоты или элементарной серы.

Марказит имеет аналогичную химическую формулу, что и пирит (FeS_2), однако основное отличие – в его орторомбической сингонии. Образуется он при более низких температурах, чем пирит, и обычно встречается в гидротермальных месторождениях. Хотя марказит менее распространен, чем пирит, он часто встречается в сростках пирита в сульфидных рудах его доля может достигать 30 % от общего количества сульфидов железа в типичной пиритной золотосодержащей руде. В некоторых случаях, когда преимущественно основным сульфидным минералом является марказит, он становится главным потребителем цианида и кислорода при цианировании.

Пирротин – сульфид железа с формулой $Fe_{1-x}S$, где «x» может варьироваться от 0 до 0,2. Существует два основных типа: гексагональный пирротин (Fe_8S_{10}) и моноклинный (Fe_7S_8). Пирротин стабилен в восстановительных условиях, чем пирит, поэтому легче окисляется. Моноклинному пирротину свойственен ферромагнетизм, поэтому может быть легко извлечен с помощью магнитной сепарации.

Сложные частицы золотосодержащего пирротина встречаются преимущественно в рудах «зеленокаменного» пояса за рубежом, на ряде западноавстралийских и канадских месторождений [20]. Основное негативное влияние пирротина на извлечение золота заключается в том, что он потребляет цианид и кислород при цианировании.

Сульфиды мышьяка

Наиболее важными сульфидными минералами мышьяка являются: арсенопирит ($FeAsS$), аурипигмент (As_2S_3), реальгар (As_2S_2 или AsS).

Руда может рассматриваться как мышьяковистая в случае, если золото ассоциировано с сульфидом мышьяка или матрицей арсенидов, а также если мышьяк содержащий минерал оказывает влияние на выбор процесса или технологические условия. Наиболее значимые минералы мышьяка приведены в таблице 1.5.

Арсенопирит является сульфидным минералом, включающим золото, и уступает по распространенности лишь пириту. В пробе арсенопирита из месторождения «Вильранж»

(Villeranges) во Франции была обнаружена высокая концентрация золота – 15 200 г/т, а также была установлена существенная взаимосвязь между содержанием золота и мышьяка в пирите. Вкрапленность золота схожа с ассоциациями комплексов пирит-золото. Арсенопирит является более хрупким минералом, чем пирит, что приводит к его селективному переизмельчению. При флотации это приводит к более высоким показателям извлечения пирита, чем арсенопирита.

В мышьяковистых рудах, сформированных при высоких температурах, золото может присутствовать в кристаллической решетке арсенопирита как в твердом растворе, так и на гранях кристаллов. При охлаждении вкрапленное золото деформирует структуру арсенопирита. Концентрация твердого раствора золота в арсенопирите может быть гораздо выше, чем в пирите, в связи со схожим межатомным расстоянием, кристаллическими свойствами и близкой температурой формирования минерала. Когда сульфиды подвергаются температурной обработке, золото может мигрировать на поверхность зерна и в трещины, таким образом увеличивается степень его вскрытия. [20].

Аурипигмент содержит 61 % As и встречается в крайне небольших количествах на нескольких промышленных месторождениях рудного золота в мире. Он образуется в окислительных условиях (например, в окисленной зоне минеральных жил, ассоциированных с вулканическими интрузиями). Аурипигмент легко растворим в щелочных растворах, что приводит к его частичному выщелачиванию в процессе цианирования золота. Это может создавать большие трудности из-за поглощения цианида и перехода мышьяка в раствор.

Реальгар связан с аурипигментом и преобразуется в него на стадии выветривания. Минерал менее растворим в щелочных цианистых растворах, чем аурипигмент и, как правило, оказывает гораздо менее негативное влияние на процесс цианирования.

1.4 Минералогия золотосурьмяных руд

Золото и сурьма тесно связаны в ряде золотых и сурьмянистых руд, что осложняет извлечение золота. Основными формами концентрирования золота являются:

- металлическое золото, которое находится в тонкодисперсном или тонковкрапленном виде в кварцевой жиле;
- металлическое золото, связанное со стибнитом Sb_2S_3 , большая часть которого может находиться в металлической форме, а остальная – внутри решетки сульфидов;
- металлическое золото, связанное с арсенопиритом, как в свободном состоянии, так и внутри кристаллической решетки сульфида;
- золото, связанное с сурьмой в виде соединения аурустибнита ($AuSb_2$).

Проблема, которая часто встречается при оценке методов переработки сурьмяных руд, заключается в том, что форма нахождения золота в руде не всегда ясна, что осложняет выбор способа переработки таких руд.

Стибнит (Sb_2S_3) является основным минералом сурьмы и часто в той или иной степени связан с золотом. Также была обнаружена и ассоциация золота в минералах, таких как бертьерит (FeSb_2S_4) и гудмундит (FeSbS). Химизм окисления стибнита в щелочно-цианидных растворах очень похож на растворение аурипигмента (As_2S_3) и имеет аналогичный эффект расхода как цианида, так и извести. Продукты окисления стибнита в этих условиях включают антимониты (HSbO_3^{2-}), антимонаты (HSbO_4^{2-}) и тиоантимонаты (SbS_3^-). В дополнение к высокому расходу извести и кислорода продуктами реакции окисления стибнита также являются ионы сульфидов (S^{2-}), тиосульфатов ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) и тиоцианатов (SCN^-) [17].

Любые изменения расхода цианида из-за присутствия стибнита в руде связаны с образованием тиоцианатов, поскольку сурьма не образует цианидных комплексов. Скорость окисления стибнита сильно зависит от pH. На рисунке 1.2 приведены результаты цианирования синтетической руды, содержащей 0,25 % стибнита при значениях pH 10, 11 и 12. При pH 10 скорость растворения золота выше и значительно снижается при увеличении pH до 12.

Серосодержащие анионы, такие как тиоантимонаты (SbS_3^{3-}) и сульфиды (S^{2-}), являются сильными цианисидами при цианировании золота. Растворенный сульфид уже при содержании $0,5 \text{ мг/дм}^3$ может оказывать значительное влияние на показатели растворения золота [21].

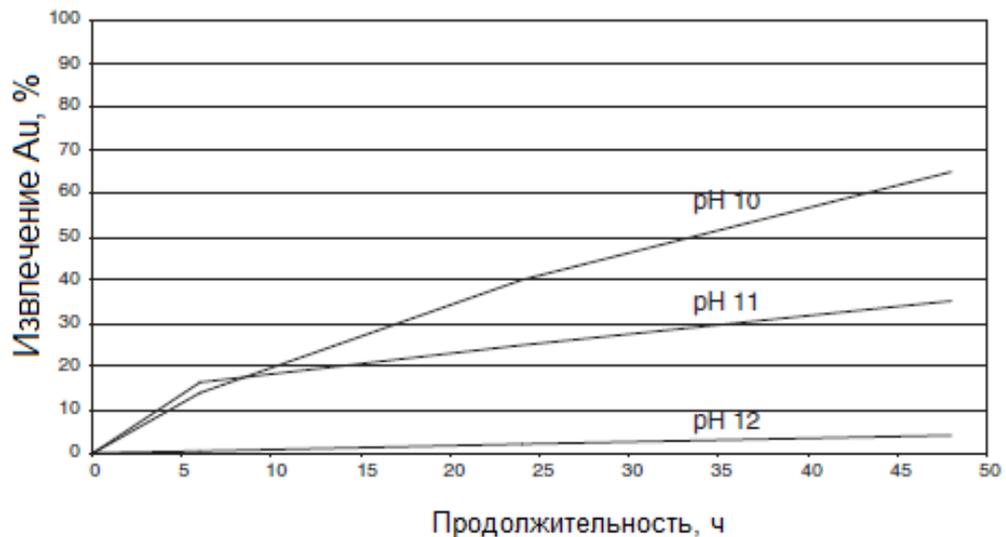


Рисунок 1.2 – Влияние pH раствора на извлечение Au при цианировании руды, содержащей 0,25 % стибнита

По данным [19], растворение золота затруднено из-за воздействия сурьмы и серы. Авторы пришли к выводу, что ион SbO^+ также может ингибировать растворение золота, но только тогда, когда золото находится элементом виде.

Исследование авторов [17] по переработке флотационного концентрата, содержащего значительное количество аурустибита, показало, что большая часть золота из этого минерала может быть извлечена при автоклавном окислении или биоокислении. Другие методы, такие как цианирование при низком рН, тиомочевинное выщелачивание, а также высокотемпературное цианирование и низкотемпературное прокаливание не эффективны для извлечения золота, ассоциированного с аурустибитом.

1.5 Методы переработки золотосурьмяных руд

Выбор технологии предварительной подготовки зависит от типа руды и присутствующих в этой руде примесей. В зависимости от содержания золота и сурьмы такие руды могут быть классифицированы по группам (таблица 1.6) [23, 24]:

1. Руды, в которых золото является основным ценным компонентом, а сурьма – примесью, относительная ценность золота превышает 0,75 ($q_{Au} > q_{Sb}$), где q_{Au} и q_{Sb} – абсолютная ценность золота и сурьмы в руде;
2. Руды, в которых содержится значительное количество сурьмы и для которой экономически целесообразно извлекать её, а золото является побочным продуктом ($q_{Au} < q_{Sb}$);
3. Комплексные руды – руды, в которых золото остается профилирующим ценным компонентом; сурьма как сопутствующий элемент, извлечение которой может повысить экономическую эффективность переработки.

Таблица 1.6 – Классификация руд в зависимости от ценности сурьмы и золота [13]

q Au, относительная ценность	q Sb, относительная ценность	Технологический класс		Наименование руды
		по Au	по Sb	
100	0	I	-	Золотая
> 75	<25	I	III	Золотая сурьмосодержащая
50-75	25-50	II	III	Сурьяно-золотая
25-50	50-75	III	II	Золото-сурьяная
< 25	>75	III	I	Сурьяная золотосодержащая
0	100	-	I	Сурьяная

Независимо от содержания золота и сурьмы, все методы переработки сурьяных руд можно разделить на пиро- и гидрометаллургические (рисунок 1.3).

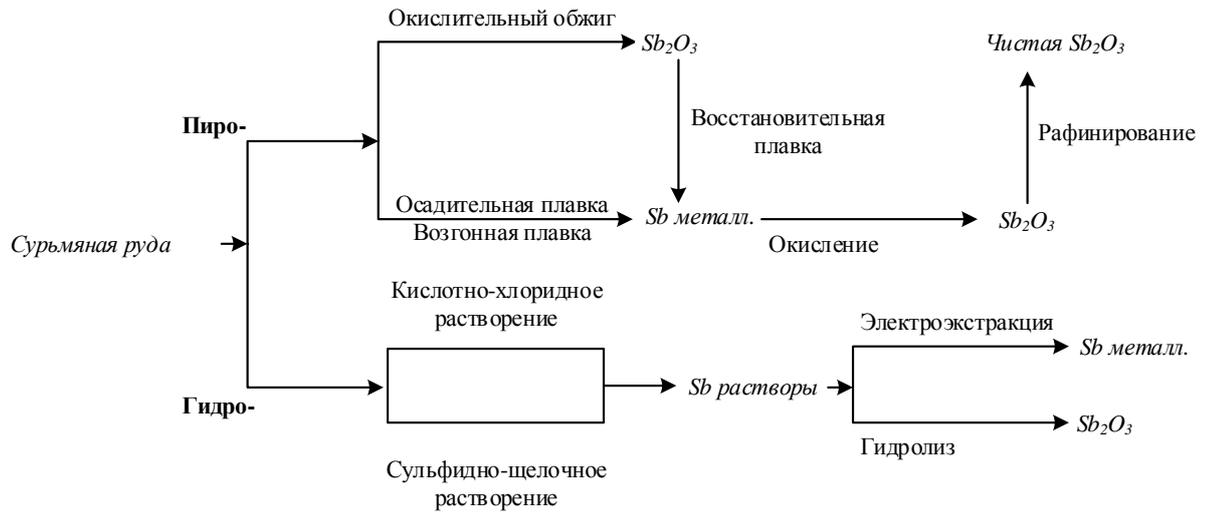


Рисунок 1.3 – Варианты переработки сурьмяных концентратов

Пирометаллургические методы

Для сульфидных сурьмяных руд и концентратов с низким содержанием примесей, таких как мышьяк и золото, в основном применяют пирометаллургические технологии. Выбор и обоснование той или иной пирометаллургической технологии, в первую очередь, зависит от содержания сурьмы в исходном концентрате. Так, например, для концентратов с содержанием сурьмы от 5 до 25 % применяют плавку на «возгон», для концентратов с содержанием сурьмы от 25 до 40 % – реакцию плавку, для концентратов с содержанием сурьмы 45-60 % – осадительную или ликвационную плавку [28].

Сурьмянистые руды и концентраты, содержащие стибнит и значительные количества упорного золота, связанные с арсенопиритом или ауристибитом, перерабатывают с использованием окислительного обжига. При обжиге происходит возгонка сурьмы в виде её оксидов, что исключает образование металлической сурьмы, которая может покрывать поверхность частиц золота [22], или образование «серебряных стекол» при переработке руд с высоким содержанием серебра [26].

Руды с месторождения Giant Yellowknife (Канада) в основном содержат ауристибит, который классифицируется как упорный минерал. Такие руды традиционно перерабатываются путем окислительного обжига. Однако обжиг упорных концентратов становится все более неэкономичным из-за экологических факторов, особенно в присутствии мышьяка [27].

Для руд технологического класса (I) и (III) (таблица 1.6) пригодны стандартные технологии переработки золота или сурьмы соответственно. Извлечение их из хвостов не представляет интереса, ввиду низкого содержания.

Гидрометаллургические методы

Гидрометаллургическими способами перерабатывают различное сырье: сурьмяные концентраты, комплексное сырье и упорные материалы, промпродукты пирометаллургического производства (огарки, возгоны и пр.).

Получение сурьмы гидрометаллургическими методами заключается в выщелачивании сырья различными растворителями и последующем выделении металла из полученных растворов с помощью электроэкстракции или цементации. Для выщелачивания используют щелочные или кислотные растворители.

В качестве щелочных растворителей используют гидроксиды соответствующих металлов и сернистый натрий. Кислотные растворители: серная, соляная, плавиковая кислоты или растворы хлорида железа.

Кислотное выщелачивание. Известна технология растворения сурьмы в виде хлорида с помощью соляной кислоты и хлористого железа:



Существенным недостатком этого метода является низкий показатель извлечения сурьмы в раствор при переработке сырья, содержащего менее 40 % сурьмы [28].

Возможно проведение кислотного выщелачивания с добавкой фторида железа или пентахлорида сурьмы, однако такие технологии не нашли распространения [29]:



Известен метод окисления антимонита азотной кислотой. Однако накопление оксида сурьмы и элементной серы [30] негативно влияет на дальнейший процесс цианирования золота, а также получение металлической сурьмы:



Сульфидно-щелочной метод. Коллектив авторов [25, 31] предложил сульфидно-щелочной способ как предварительную подготовку концентрата к цианированию, для селективного удаления сурьмы из сурьмо-золотосодержащей руды. Затем сурьму получают электроэкстракцией из растворов. Предварительное удаление сурьмы позволяет повысить извлечение золота при цианировании с 30 до 75 %. При сульфидно-щелочном выщелачивании извлекается 85 % сурьмы, что при этом извлечение серебра возрастает в 5 раз, а золота – на 20-30 %.

Институт «Иргиредмет» разработал гидрометаллургическую технологию для переработки богатых гравитационных концентратов Сарылахской обогатительной фабрики (Au — 1050 г/т; Sb – 65 %) [32]. Авторы использовали сульфидно-щелочное выщелачивание концентратов с последующей электроэкстракцией сурьмы из растворов. Полученные кеки подвергали трехстадийному обогащению на концентрационных столах. Полученный золотосодержащий концентрат (содержание Au — 48 кг/т) пригоден к плавке на сплав Доре. Хвосты гравитационного обогащения направляли на цианирование. Такой способ позволяет извлекать 98 % золота и 96,5 % сурьмы.

Канарский и др. [33] исследовали флотационное обогащение и выделение сурьмы и мышьяка из Sb-As-Au-содержащих руд. Флотационное разделение сульфидов на арсенопирит и стибнит позволило повысить эффективность процесса извлечения золота и сократить расход цианида.

Известен способ [34] интенсификации сульфидно-щелочного выщелачивания золото-сурьмянистых руд путем применения ультразвука с последующим цианированием золота. Это позволило добиться доизмельчения материала с класса -26,84 мкм до -19,45 мкм; повысить извлечение золота при цианировании с 13,35 до 68,80 % под воздействием ультразвука. Извлечение сурьмы составило 94,5 % при следующих параметрах процесса: удельная мощность ультразвука – 1500 Вт, концентрация Na_2S – 2 моль/дм³, концентрация NaOH – 1 моль/дм³, продолжительность выщелачивания – 1 час, температура процесса – 55 °С. Наибольшее влияние на процесс сульфидно-щелочного выщелачивания оказывает температура.

1.6 Промышленные способы окисления упорных сульфидных золотосодержащих руд и концентратов

Известные методы окисления можно разделить на две основные категории: гидрометаллургические и пирометаллургические. Пирометаллургическое окисление сульфидных и углеродистых руд используется десятки лет, и его эффективность доказана. Тем не менее законодательство относительно контроля выбросов в процессе обжига становится значительно строже, что повышает сложность и стоимость организации процесса обжига. Гидрометаллургические методы были разработаны за последние 25 лет, и они составляют альтернативу обжигу для многих упорных руд и концентратов.

Окислительный обжиг. Цель окислительного обжига – получить пористый огарок оксида железа, в котором большая часть золота высвобождена. Это позволяет раствору цианирования легко проникнуть к частицам золота и минимизирует способность компонентов руды к потреблению реагентов или сорбции золота.

Обжиг проводят в одну или две стадии в зависимости от вида руды. Одностадийный обжиг проводят в окислительной атмосфере. При двухстадийном обжиге на первом этапе проводится обжиг в восстановительной атмосфере с образованием пористого промежуточного продукта. Далее следует второй этап обжига в окислительной атмосфере.

Известен альтернативный метод – хлорирующий обжиг, который использовался в прошлом для извлечения золота [20]. Недостатками хлорирующего обжига являются высокие потери золота, связанные с восстановлением хлоридов Au (III) до Au (I) или Au (II), сложность аппаратного оформления процессов возгонки и улавливания золота, высокие эксплуатационные затраты при подготовке сырья к обжигу [35].

Потери золота при окислительном обжиге варьируются для разных производств, но обычно составляют от 2 до 5 %. Данные потери обусловлены одним или обоими факторами:

- улетучивание золота, чему способствует присутствие хлоридов (фторидов), в подаваемом материале или воде;
- осаждение золота внутри печи для обжига.

Осаждение золота приводит к необходимости периодических остановок оборудования для его очистки и восстановления материального баланса по золоту. Минимизация потерь золота из-за уноса с отходящими газами достигается за счет увеличения ступеней газо-пылеочистительных систем.

При окислительном обжиге особое внимание уделяют процессу газопылеочистки. В отходящих газах контролируют содержание: диоксида серы и триоксида мышьяка, углекислого газа, монооксида углерода, ртути, двуокиси теллура, селена и оксида сурьмы.

Технологии с использованием микроволнового излучения. Использование микроволновой энергии для предварительной обработки упорных сульфидных и углесодержащих материалов широко обсуждалось в конце XX века. Было предложено несколько процессов [20]. Сульфидные материалы имеют полупроводниковые свойства, поэтому способны накапливать энергию. Минералы пустой породы (например, кварц, шпат и прочие силикаты) являются диэлектриками и инертны к микроволнам. Это приводит к быстрому нагреванию и окислению сульфидов при условии, что есть достаточное количество кислорода. В зависимости от параметров процесса выделение диоксида серы может сопровождаться бурными выбросами пустой породы или вмещающих минералов, увеличивая разломы и трещины в матрице породы. Углесодержащие материалы (то есть органический и графитированный углерод) ведут себя как проводники, отражая микроволны. Преимущество использования микроволновой энергии заключается в следующем [36]:

- окисление сульфидных минералов и окисление углесодержащих материалов (снижение их сорбционной активности);

- образование трещин в породе (в результате неравномерного нагревания, расширения газа и прилегающих минералов);
- уменьшение твердости и/или индекса измельчаемости (в шаровой мельнице Бонда);

Хотя данная технология имеет большой потенциал для предварительной окислительной обработки упорных сульфидных и углесодержащих компонентов, практическое её применение ограничено из-за стоимости микроволновой энергии, поэтому она пока используется в промышленных масштабах, крайне редко.

Автоклавное окисление. Сульфидные минералы окисляются в кислотной среде при повышенной температуре и давлении под действием кислорода. Соединения Fe (III), которые образуются в процессе, также играют важную роль во многих окислительных реакциях. Упорные сульфидные руды и концентраты, содержащие более 4 % серы, можно обрабатывать автогенно – за счёт выделяемого тепла при окислении сульфидов.

Бескислотное автоклавное окисление происходит при высокой температуре и давлении кислорода. Кислотность раствора поддерживают на уровне pH 6-7. Нерастворимые оксиды и гидроксиды металлов, которые образуются в ходе процесса, покрывают поверхность золота и сульфидных минералов, уменьшая как растворимость золота, так и степень окисления сульфидов. Эти проблемы усугубляются по мере увеличения содержания сульфидов и поэтому данный вид обработки больше подходит для материалов с низким содержанием серы.

Карбонаты, как правило, не вступают в реакцию в нейтральной и щелочной средах. Тем не менее они участвуют в нейтрализации кислоты, которая образуется при окислении сульфидов. Выделяющийся углекислый газ уменьшает эффективность процесса.

Одно из преимуществ бескислотного окисления заключается в том, что аргентоярозит при этих условиях не образуется, поэтому достигаются высокие показатели извлечения серебра при последующем цианировании. Золото в этих условиях также может растворяться из-за комплексообразующего действия соединений тиосульфатов, образующихся в процессе окисления.

В этом процессе в отличие от кислотного автоклавного окисления, ртуть и таллий остаются в растворе. Перед фильтрацией большую часть ртути удаляют путем осаждения из раствора, уменьшая её поступление на этап извлечения золота. Образующийся осадок утилизируют [38–40].

Хлорное окисление. Водные растворы хлора отличаются сильными окислительными свойствами и широко используются для очистки воды и сточных вод. Хлорирование угленосных золотосодержащих руд разработано во второй половине 60-х годов, и успешно применяется с 1971 г. на двух предприятиях в штате Невада (США). Хлор используется для подавления

природной сорбционной активности углистых компонентов руды. Солянокислые среды способны растворять золото, серебро, а также сплавы Au—Ag—Te, которые являются трудно растворимыми при цианировании [23].

Механизмы деактивации или пассивации с применением хлора мало исследованы. Изменения концентраций органического углерода в процессе хлорирования были зарегистрированы как в лабораторных экспериментах, так и в производстве [37].

Факторы, которые влияют на скорость и степень окисления сульфидов, зависят от размера частиц и минералогии сульфидов. Небольшие сферические частицы сульфида (0,5 до 2 мкм) с хорошо развитой поровой структурой окисляются гораздо быстрее, чем большие автоморфные беспористые зерна.

Хлорирование не является дешевым методом обработки сульфидных руд из-за высокого потребления и стоимости хлора. Например, руда, содержащая 1 % сульфидной серы в форме пирита, требует 82 кг/т хлора для полного окисления. По этой причине хлорирование используется только для обработки руды с низким содержанием сульфидов, обычно менее 1 % [20, 41].

Бактериальное окисление. В середине 50-х годов был открыт окисляющий эффект бактерий в отношении сульфидных минералов. Проведены подробные исследования, по использованию бактерий в золотодобывающей отрасли [42, 43].

Процесс биологического окисления в чанах с механическим перемешиванием отработан в промышленных масштабах и является высокорентабельной и безопасной для окружающей среды альтернативой обработки некоторых упорных золотосодержащих концентратов. Более чем десять производств было запущено в период 1990-2005 гг. на пяти континентах. Технология кучного биологического окисления низкосортных упорных золотосодержащих руд разрабатывалась в тот же период.

Многие виды встречающихся в природе бактерий способны оказывать каталитическое влияние на процессы окисления минералов. *Thiobacillus thiooxidans* и *Thiobactllus ferrooxidans* (мезофильные бактерии) хорошо подходят для окисления золотосодержащих сульфидных руд и концентратов, так как они размножаются при температуре, близкой к комнатной (35–45 °С) и питаются непатогенными (не вызывающими заболевания) неорганическими соединениями. Тем не менее бактерии, которые размножаются при более высокой температуре, включая умеренно теплолюбивых (например, *Lactobacillus acidophilus*), которые живут при средних температурах (45–65 °С), и сильно теплолюбивых (*Sulfolobus*), которые размножаются при более высоких температурах (65–80 °С), все чаще применяются для ускорения процессов окисления в производственных системах [44].

Бактерии выделяют теплоту, в процессе окисления соединений серы и железа. Для поддержания жизнеспособности и роста клеток им нужны кислород, углерод и азот. Эти элементы они получают либо из самой руды, либо из питательных реагентов, которые поступают в чан вместе с воздухом [45].

Скорость окисления напрямую зависит от активности бактерий или «биомассы», которая определяется свойствами раствора. Активность и скорость роста бактерий сильно зависят от температуры. Оптимальная температура зависит от культуры бактерий и степени их адаптации к определенным температурным условиям. Активность бактерий резко падает вне оптимальной температуры; тем не менее, практика показывает, что внутри чана с механическим перемешиванием температура может поддерживаться с точностью 0,5 °С. Существуют бактерии, работающие при более высоких температурах, которые способны окислить практически всю элементную серу до сульфатной. Применение высоких температур при повышенной кислотности увеличивает затраты на основное оборудование [46].

1.7 Методы переработки упорных золотосодержащих руд при использовании азотной кислоты

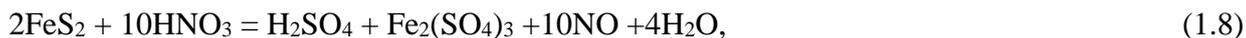
Использование азотной кислоты в качестве окислителя для обработки упорных пиритных и арсенопиритных руд и концентратов исследуется с начала 1980-х годов. В таблице 1.7 приведены рабочие параметры известных процессов.

На месторождении Sunshine в штате Айдахо (США) используют процесс автоклавного окисления в смеси азотной и серной кислот (NSC) преимущественно для извлечения серебра и меди из упорных концентратов [48]. Процесс NSC может быть использован для обработки упорных золотосодержащих материалов. Запатентованные процессы азотнокислотного выщелачивания (Arseno, Nitrox, Redox) не применяются в промышленном масштабе в силу технической сложности и высокой стоимости основного и вспомогательного оборудования.

Таблица 1.7 – Рабочие параметры процессов азотнокислотного выщелачивания

Процесс	Температура, °С	Давление O ₂ , кПа	Концентрация HNO ₃ , г/дм ³
Arseno	60-80	100-700	140-180
Nitrox	85-95	атм	10 масс.%
Redox	195-210	345	70-110
Sunshine	50-170	200-300	2
ES	80-100	атм	20-30
HMC	100	1400	10-30 %масс.

К автоклавным процессам азотнокислотного выщелачивания относятся следующие: Arseno-процесс, Redox-процесс и HMC-процесс. Автоклавное окисление пирита и арсенопирита в этих процессах описывается следующими реакциями:



NSC-процесс. К альтернативным автоклавным методам можно отнести NSC-процесс, реализованный на месторождении Sunshine (США) [55–58]. Извлечение золота достигает 95 % за счет обработки руды оксидами азота NO_x в течение 3 ч. Разложение пирита и арсенопирита происходит за счет окисления оксидами азота в присутствии кислорода при атмосферном давлении. Газы NO_x непосредственно подаются в пульпу. Окисление сульфидов и восстановившегося NO происходит одновременно в одном и том же реакторе. Повторная регенерация оксидов азота значительно улучшила эффективность окисления и снизила капитальные и операционные затраты, при условии, что в качестве окислителя используется кислород высокой.

Окисление пирита газами NO_x при атмосферном давлении описывается реакцией:



Реакция аналогична той, которая происходит в процессе окисления азотной кислотой под высоким давлением или в атмосферных условиях.

На рисунке 1.4 показана схема применения нитрозных газов в качестве катализатора. Исходный материал распульповывается с добавлением азотной кислоты до необходимого Ж:Т и затем поступает в реактор. Сульфиды железа и мышьяка практически полностью окисляются, а нерастворимый остаток содержит золото. Полученный кек фильтруют и отправляют на цианирование. Растворы собирают в промежуточных баках для нейтрализации мышьяка и получения оксидов железа. Отходящие оксиды азота удаляются в расширительный резервуар, где NO окисляют до NO_2 кислородом. Смесь оксидов азота NO и NO_2 повторно подают в реактор.

Преимуществами этого процесса являются: более простая схема регенерации NO_x при атмосферном давлении, высокое извлечение золота при цианировании и полнота регенерации HNO_3 (около 95%).



Рисунок 1.4 Принципиальная схема NSC-процесса

Полученный газообразный оксид азота дополнительно окисляется:



Диоксид азота абсорбируется водой при высоком давлении, в результате чего происходит регенерация азотной кислоты:



По мнению авторов [49], азотная кислота не расходуется во время процесса окисления. Считается, что она выступает в роли катализатора.

На рисунке 1.5 показана аппаратная схема автоклавной переработки упорных золотосодержащих концентратов с использованием серной и азотной кислоты.

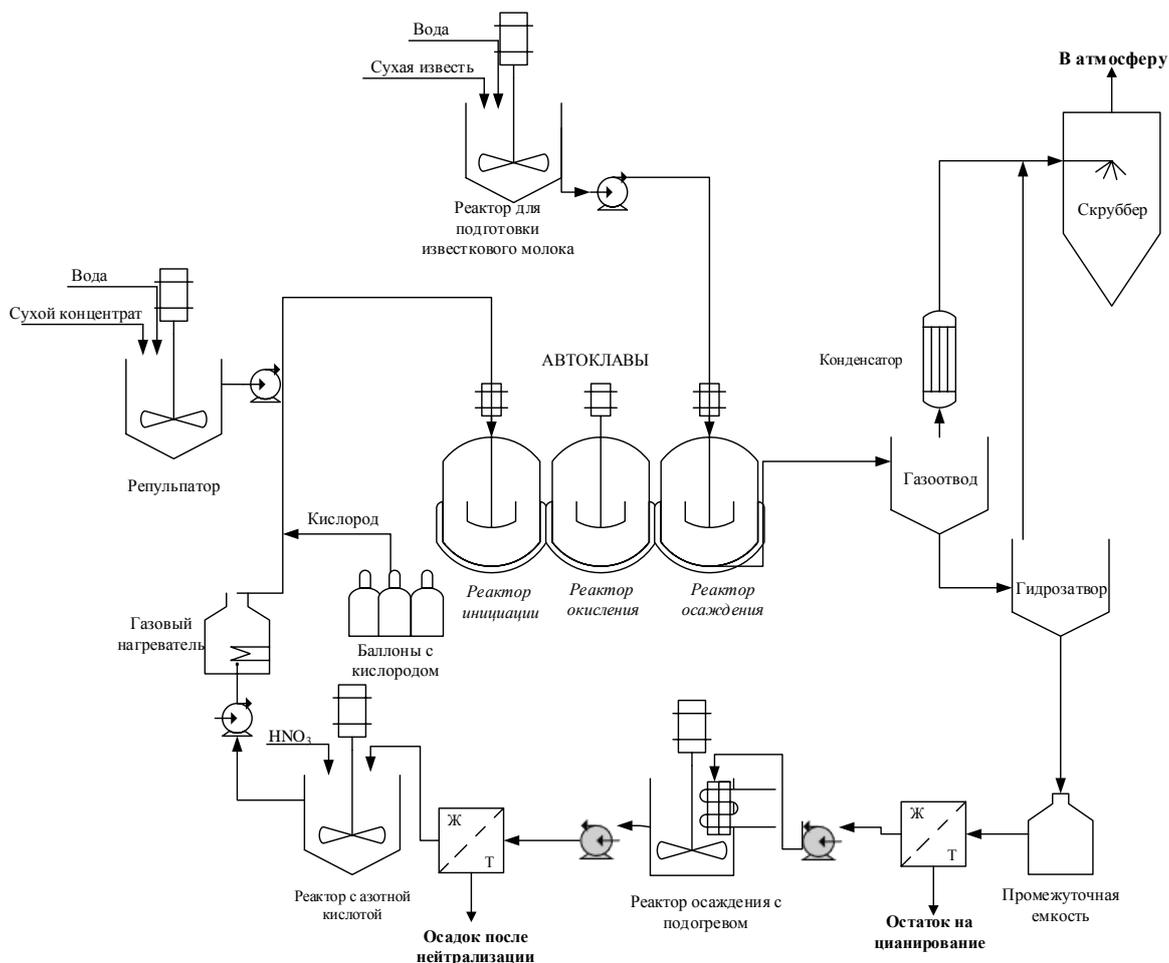


Рисунок 1.5 – Аппаратурная схема автоклавной переработки упорных золотосодержащих концентратов с использованием смеси серной и азотной кислот

Для окисления сульфидных минералов и высвобождения золота из сульфидной «рубашки» в процессе автоклавного окисления используется азотная кислота. Температура выщелачивания поддерживается в диапазоне 120–200°С. Продолжительность окисления может варьироваться от 2 до 60 мин, концентрация смеси азотной и серной кислот в растворе изменяется в зависимости от состава сырья в пределах 1–3 моль/дм³ (H₂SO₄) и 0,5–3 моль/дм³ (HNO₃). Отношение жидкого к твердому – 6:1.

Главными преимуществами автоклавного азотнокислого процесса являются: короткое время выщелачивания, высокое извлечение золота в случае переработки мышьяковистых концентратов, получение стабильного остатка арсената железа. Отмечаются следующие недостатки автоклавных процессов: высокие требования к материалам оборудования, большие потери HNO₃, высокие капитальные вложения.

ES-процесс. На рисунке 1.6 представлена принципиальная аппаратурная схема ES-процесса [53,54]. Химическое растворение упорных золотосодержащих концентратов происходит в герметичном реакторе. Реактор имеет паровую рубашку для подогрева пульпы и

инициирования экзотермических реакций. Внутренний змеевик реактора служит для отвода избытка образующегося тепла. Перемешивание пульпы осуществляется при помощи трех мешалок.

Через загрузочный люк реактора сульфидный золотосодержащий материал поступает в реактор растворения, в который поступает вода до достижения необходимого отношения жидкого к твердому – 4:1. Затем откачивают воздух из реакционной зоны, подают кислород и начинают перемешивать пульпу.

Нагрев пульпы осуществляется за счет подачи горячего пара в рубашку реактора. После достижения требуемой температуры (80 °С) подают раствор азотной кислоты в реакционную зону. Этот процесс запускает активное растворение сульфидного золотосодержащего материала.

Оксиды азота в окислительной атмосфере реагируют с водой и образуют азотную и азотистую кислоты. При достижении максимального расхода кислорода, его подача постепенно сокращается, происходит отвод излишних оксидов азота в отдельный реактор для регенерации азотной кислоты. Регенерированная кислота вновь подается в реактор.

Процесс растворения упорных сульфидных материалов продолжается 2–3 ч. После завершения растворения подача кислорода в реакционную зону прекращается. Пульпа поступает на фильтрацию после охлаждения до температуры 45 °С.

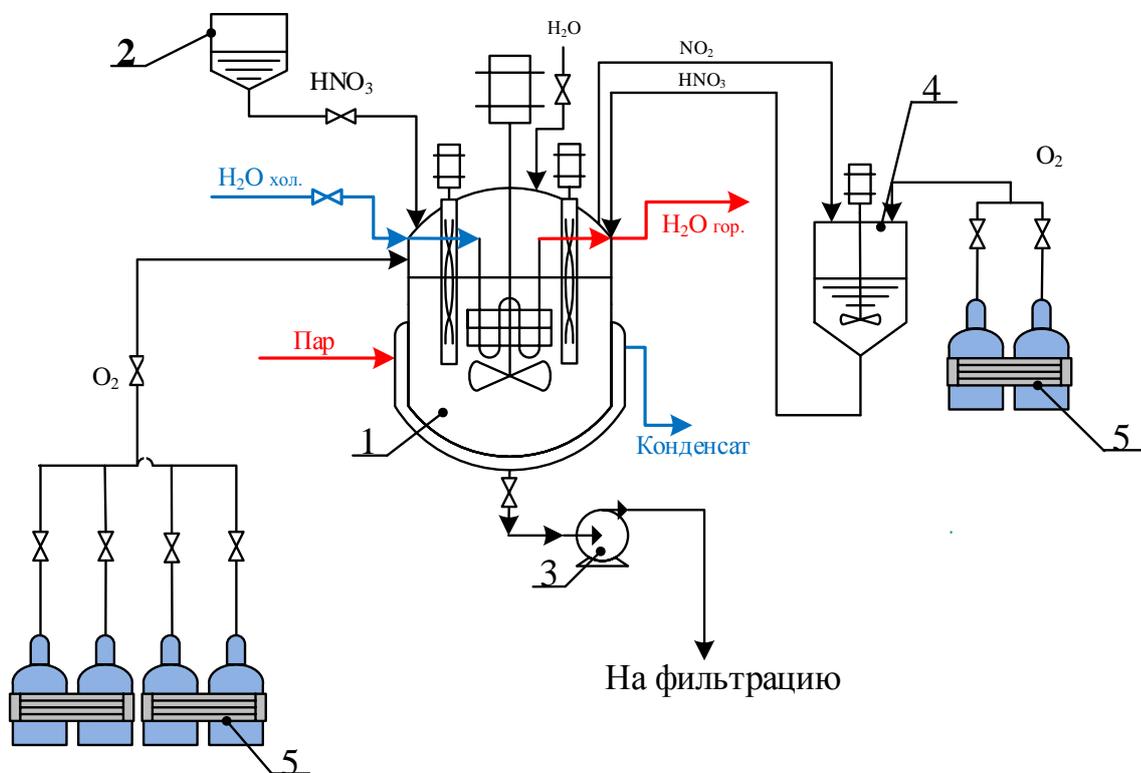


Рисунок 1.4 – Принципиальная аппаратурно-технологическая схема ES-процесса:
1– реактор; 2–емкость хранения азотной кислоты; 3–насос; 4 – реактор регенерации азотной кислоты; 5–моноблоки с кислородом

1.8 Выводы

Актуальность разработки комплексной технологии переработки золотосурьмяных концентратов обусловлена следующими факторами:

1 Постоянный спрос и высокие цены на золото на уровне 1700-1900 долларов США за тройскую унцию. Потребность машиностроительной и химической отраслями поддерживает цены на сурьму и её соединения на уровне 8 000–12 000 долларов США за тонну.

2 Ассоциация золота с сульфидными минералами, а также значительное содержание соединений мышьяка, сурьмы и железа повышает операционные затраты на его извлечение из-за дополнительных операций по подготовке концентрата к цианированию. Тонкая вкрапленность золота в породообразующих минералах: стибнит, пирит, арсенопирит, кварц – наиболее распространённая причина упорности золотосодержащих руд.

3 Существующие пирометаллургические технологии переработки золотосурьмяных концентратов позволяют извлекать золото на стадии рафинирования сурьмы. Использование указанных методов не позволяет вовлечь золотосурьмяные концентраты с высоким содержанием мышьяка более 1 %.

4 Применение кислотных растворителей для выщелачивания золотосурьмяных концентратов обладает рядом недостатков: низким извлечением сурьмы в раствор и образованием элементарной серы, которая негативно влияет на последующее цианирование золота.

5 Главным преимуществом сульфидно-щелочного выщелачивания сурьмы является высокая селективность, возможность переработки сложного сырья, высокий показатель извлечения и отсутствие негативного влияния на экологию. Однако, известные результаты не могут быть применимы для переработки упорного золотосодержащего сырья, где золото тесно связано с сульфидными минералами: пиритом и арсенопиритомом.

6 Технологии окислительного обжига находят применение для переработки концентратов с низким содержанием мышьяка. В России нашли применение способы автоклавного окисления и биовыщелачивания, однако в силу многих ограничивающих факторов, таких как сложность ведения окислительных процессов и капиталоемкость, внедрение этих процессов на золотодобывающих предприятиях остается ограниченным.

7 Применяемые технологии азотнокислотного выщелачивания позволяют значительно интенсифицировать процессы окисления сульфидов, однако отсутствие промышленной практики сдерживает золотодобывающую отрасль во внедрении данной технологии.

Учитывая вышеизложенные факторы, в диссертационной работе предполагается решить следующие задачи:

- изучить состав и морфологию золотосурьмяного сырья и образующихся полупродуктов на каждой стадии;

- провести термодинамический анализ поведения соединений сурьмы в сульфидно-щелочных растворах и определить параметры её селективного выщелачивания;
- выявить физико-химические особенности процесса азотнокислотного вскрытия кеков сульфидно-щелочного выщелачивания сурьмы, который используют для разрушения золотосодержащих сульфидных минералов, определить параметры процесса с применением методов математического планирования эксперимента;
- изучить кинетические закономерности азотнокислотного выщелачивания обессурьмянных золотосодержащих сульфидных материалов.

2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СУЛЬФИДНО-ЩЕЛОЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУРЬМЫ

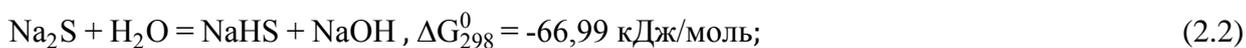
2.1 Теоретические основы сульфидно-щелочного выщелачивания

В связи с амфотерностью сурьма растворяется как в кислотных, так и в щелочных растворах. Однако в промышленности, в основном, применяют водную смесь сульфида натрия и едкого натра для растворения стибнита. Щелочные растворы сульфида натрия действуют как универсальный и селективный растворитель для большинства сурьмянистых минералов. Минералы мышьяка, олова и ртути растворяются достаточно медленно [59, 60].

Растворение стибнита можно описать следующей реакцией:



Гидроксид натрия играет важную роль в растворении стибнита – препятствует гидролизу Na_2S , реакция может протекать в две стадии [25]:



Суммарная реакция имеет вид:



В условиях, когда в смеси растворов Na_2S и NaOH становится недостаточно сульфида натрия – основного растворителя, NaOH выступает не только как подавитель гидролиза Na_2S , но и как дополнительный растворитель сурьмы в соответствии с реакцией [62]:



Сульфид натрия может также реагировать с кислородом и диоксидом углерода, присутствующим в атмосфере воздуха [63]:



Реакции 2.1 и 2.5 описывают процесс растворения стибнита в сульфидно-щелочных растворах [64]. Побочные реакции 2.6 и 2.7 нежелательны.

В ходе процесса сульфид натрия диссоциирует в соответствии с реакциями 2.8–2.10 [66-68]:



На рисунке 2.1 изображен график зависимости мольной концентрации S^{2-} , HS^- и H_2S в растворе выщелачивания от pH раствора при общей концентрации сульфидов 1 моль/дм³. При

достижении $\text{pH} = 10$ наблюдается наивысшая концентрация HS^- . pH является важным фактором, который необходимо учитывать в ходе сульфидно-щелочного выщелачивания минералов сурьмы. Сильнощелочная среда необходима для предотвращения гидролиза сульфид-ионов и, следовательно, сдвига равновесия по уравнению 2.9 в сторону исходных реагентов. При $\text{pH} > 12$ степень диссоциации сульфид-ионов снижается и, следовательно, они будут образовывать растворимые комплексы, согласно реакциям 2.11, 2.12 [68, 69].

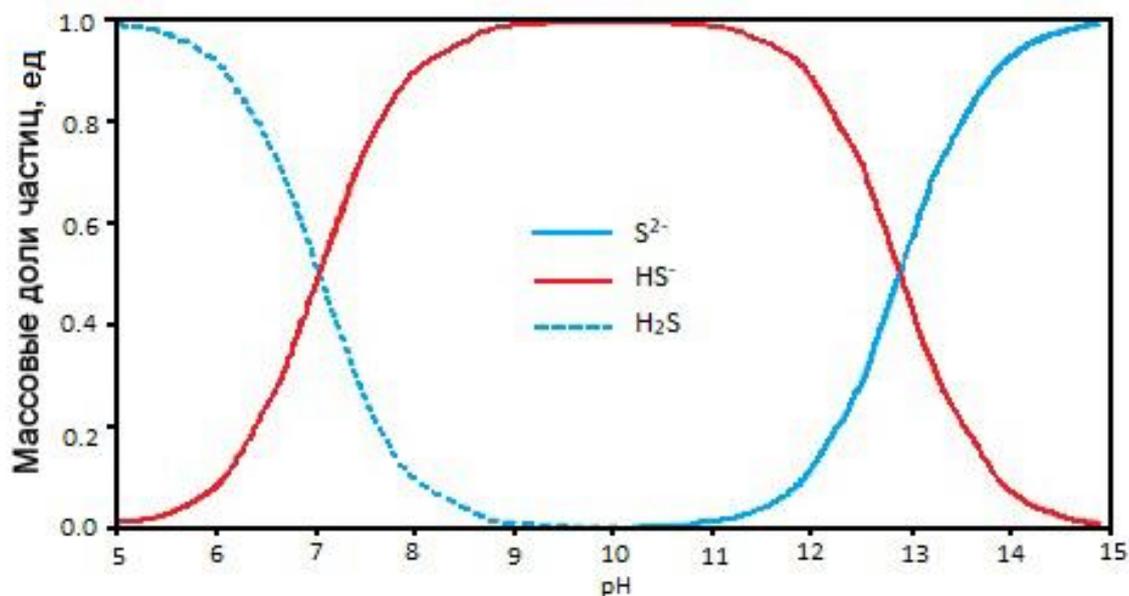


Рисунок 2.1 – Зависимость форм соединений серы от pH



Растворимость сопутствующих химических соединений и других сульфидов металлов приведена в таблице 2.1. При сравнении произведения растворимости сульфидов, показанных в уравнениях 2.11–2.12, с произведениями растворимости в таблице 2.1, очевидно, что все представленные сульфиды металлов имеют крайне низкие произведения растворимости по сравнению с сульфидами сурьмы. Эти сульфиды концентрируются в составе твердых остатков.

Таблица 2.1 – Растворимость сульфидов металлов в растворе сульфида натрия [69]

Сульфиды металлов	Концентрация ионов металла, (10^{-5} г/дм ³)	lgK _p 25°C
PbS	3,31	-3,39
ZnS	32,8	-3,37
CdS	0,89	-3,96
FeS	16,30	-2,56
Cu ₂ S	8,80	-3,66
MoS ₂	3,60	-1,89
Bi ₂ S ₃	1,90	-2,85

Растворимость мышьяка в щелочных растворах в два раза выше, чем сурьмы. Мышьяк в форме арсенипирита нерастворим в сульфидном выщелачивающем растворе [58, 60], в то время как теннантит (Cu₁₂As₄S₁₃) и энаргит (Cu₃AsS₄) растворяются в нем. При высоких температурах в щелочном сульфидном растворе тетраэдрит (Cu₁₂Sb₄S₁₃) распадается в соответствии с уравнениями 2.13 и 2.14 на различные тиоанионы – тиоантимонит (SbS₃³⁻), тиоантимонат (SbS₄³⁻) и т. д., в зависимости от состава исходного материала и условий процесса [54, 55]:



2.2 Диаграммы Пурбэ для изучаемых систем

Eh-pH диаграмма устойчивых форм для системы Sb-S-H₂O представлена на рисунке 2.2. Наиболее устойчивые катионы – Sb³⁺ и Sb⁵⁺, образуют растворимые сульфидные комплексы [71]. В щелочной области при отрицательных потенциалах раствор содержит моонуклеарные комплексные ионы (SbS²⁻, SbS₃³⁻ и SbS₄³⁻), комплексные ионы (Sb₂S₄²⁻, Sb₂S₅⁴⁻ и Sb₂S₆⁶⁻), а также комплексные ионы полуоксолигандов (SbSO⁻ и SbSO²⁻) и полноценных оксолигандов (SbO²⁻, SbO₃³⁻, SbO₃⁻ и SbO₄³⁻) [69].

Вдоль линии равновесия «сурьма-твердое/раствор» и с увеличением pH потенциал смещается в область отрицательных значений, и преобладание комплексных ионов сурьмы с более низким координационным числом ([SbS²⁻]) постепенно сменяется преобладанием ионов с более высоким координационным числом ([SbS₃]³⁻, [Sb₂S₆]⁶⁻). Одновременно некоторая часть атомов серы в комплексах сурьмы заменяется кислородом; таким образом, при pH > 13,8 [SbS₃]³⁻ будет преобладать в растворе. При снижении концентрации S²⁻ происходит образование иона [SbS₃]³⁻. Следовательно, NaOH вступает в реакцию с сурьмой, в соответствии с уравнением:



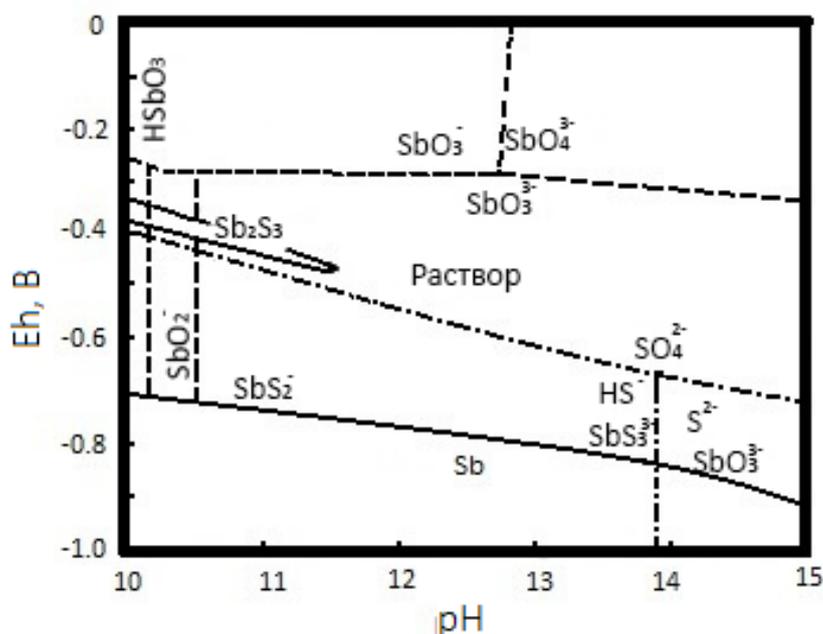


Рисунок 2.2 – Eh-pH диаграмма для системы Sb-S-H₂O при 25°C [69, 73]

При соотношении молярной концентрации (Sb)/(S) = 1/3 область стабильности для твердого Sb₂S₃ представлена в противоположной части диаграммы. По данным [69,73], когда соотношение (Sb)/(S) уменьшается до 0,25 и менее, большая часть области, представляющей Sb₂S₃ на диаграмме, исчезает, а область раствора увеличивается. Из этого следует, что выщелачивание сурьмы из ее минерала (антимонита) эффективнее всего проводить при соотношении (Sb)/(S) ≤ 0,25. В свою очередь, если увеличить это соотношение, потенциал электроосаждения сурьмы увеличится, что благоприятно сказывается на последующем электролизе сурьмы из сульфидных электролитов. Практическая сложность этого заключается в том, что избыточное количество сульфид-ионов необходимо для эффективного растворения сурьмы из ее минерала и, с другой стороны, избыток свободных сульфид-ионов препятствует процессу электролиза, снижая выход сурьмы по току.

Ранее [20, 70] были показаны условия существования различных соединений для серы и золота в них (рисунок 2.3).

Известно, что золото может переходить в сульфидный раствор в данных условиях по реакции:



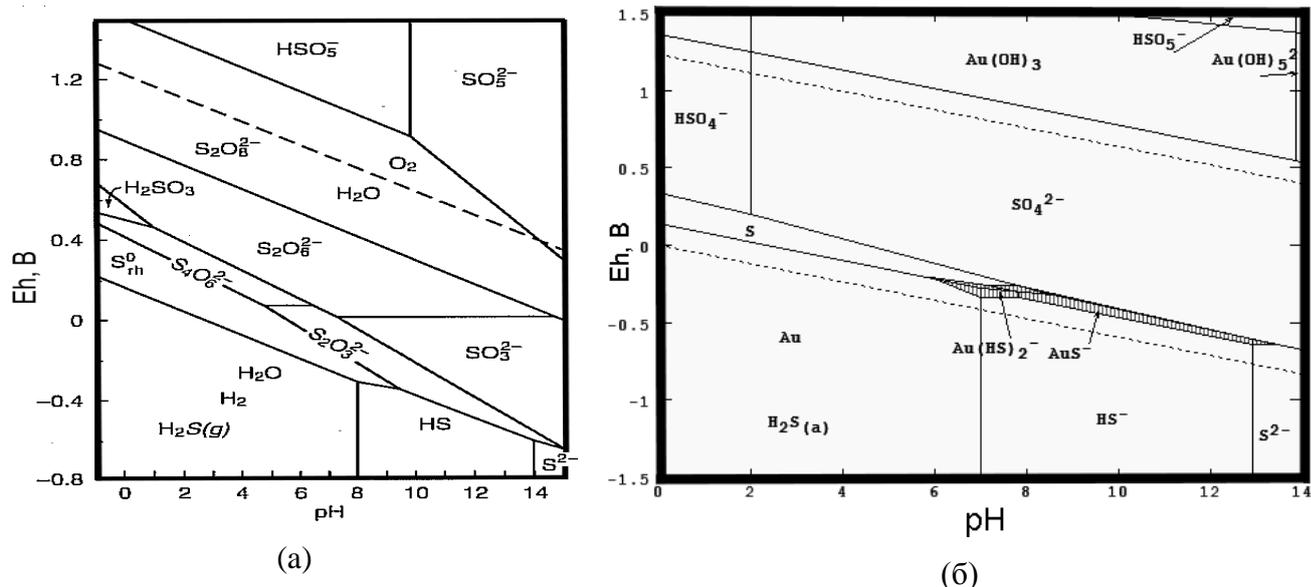


Рисунок 2.3 – Eh-pH диаграммы для систем S-H₂O (а) и Au-S-H₂O (б) при 25°C

Как видно из диаграммы (рисунок 2.3 а), область образования тиосульфатных соединений начинается при окислительном потенциале -0,6 В во всем диапазоне рН. Для устойчивого существования катионов S²⁻ необходимо поддерживать окислительно-восстановительный потенциал системы в диапазоне от -0,8 до -0,6 В при рН 14. Согласно полученных термодинамических данных для системы Au-S-H₂O (рисунок. 2.3 б), золото образует растворимые соединения Au(HS)₂⁻ и AuS⁻ при рН от 6 до 13. При рН > 13 золото не будет переходить в раствор.

Кинетические исследования сульфидно-щелочного растворения уже были рассмотрены авторами [86]. Определена энергия активации – 10,2 кДж/моль, реакция протекает во внутридиффузионной области. Уменьшение размера частиц, увеличение соотношения жидкого к твердому и увеличение концентрации NaOH повышают степень растворения стибнита.

2.3 Минералогический и химический составы сульфидных золото-сурьмянистых концентратов

В качестве объекта исследования был выбран флотационный концентрат Олимпиадинского месторождения, полученный на обогатительной фабрике ПАО «ПОЛЮС». Флотационный концентрат предоставлен АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» (АО «ЕЗ ОЦМ»). Подготовка проб была осуществлена в соответствии с общепринятыми методиками [85]. Химический анализ флотационного концентрата проводили на рентгеноспектральном флуоресцентном спектрометре Axios MAX фирмы PANalytical. Содержание золота в исходном сырье и кеках определяли пробирным методом анализа и масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой на приборе NexION 350D в центральной

аналитической лаборатории АО «ЕЗ ОЦМ». Фазовый анализ флотационного концентрата выполнен на дифрактометре XRD 7000 Maxima с медным анодом. Анализ фаз проводили при помощи «Кристаллографической и кристаллохимической базы данных для минералов и их структурных аналогов». Химический состав флотационного концентрата представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Химический состав исходного концентрата Олимпиадинского месторождения [75]

Элемент	Sb	Fe	As	S	Ca	Mg	Al	C	Si	O	Au, г/т
С, масс. %	19,18	8,95	1,90	11,45	13,14	1,46	1,69	1,44	15,71	25,08	60

На рисунке 2.4 и в таблице 2.3 представлены результаты исследований фазового состава флотационного концентрата Олимпиадинского месторождения. Основные обнаруженные фазы: – кварц (SiO_2) – 33,6 %, стибнит (Sb_2S_3) – 26,7 %, доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) – 5,3 %, оксид кальция (CaO) 15,0 %, пирит (FeS_2) – 5,7 %, арсенопирит (FeAsS) – 4,7 %, корунд (Al_2O_3) – 3,1 %. Такие ассоциации характерны для кварц-золото-антимонитовых полисульфидных руд, что относится к второстепенному типу руд Олимпиадинского месторождения (существенно антимонитные с подчиненным содержанием других минералов) [74].

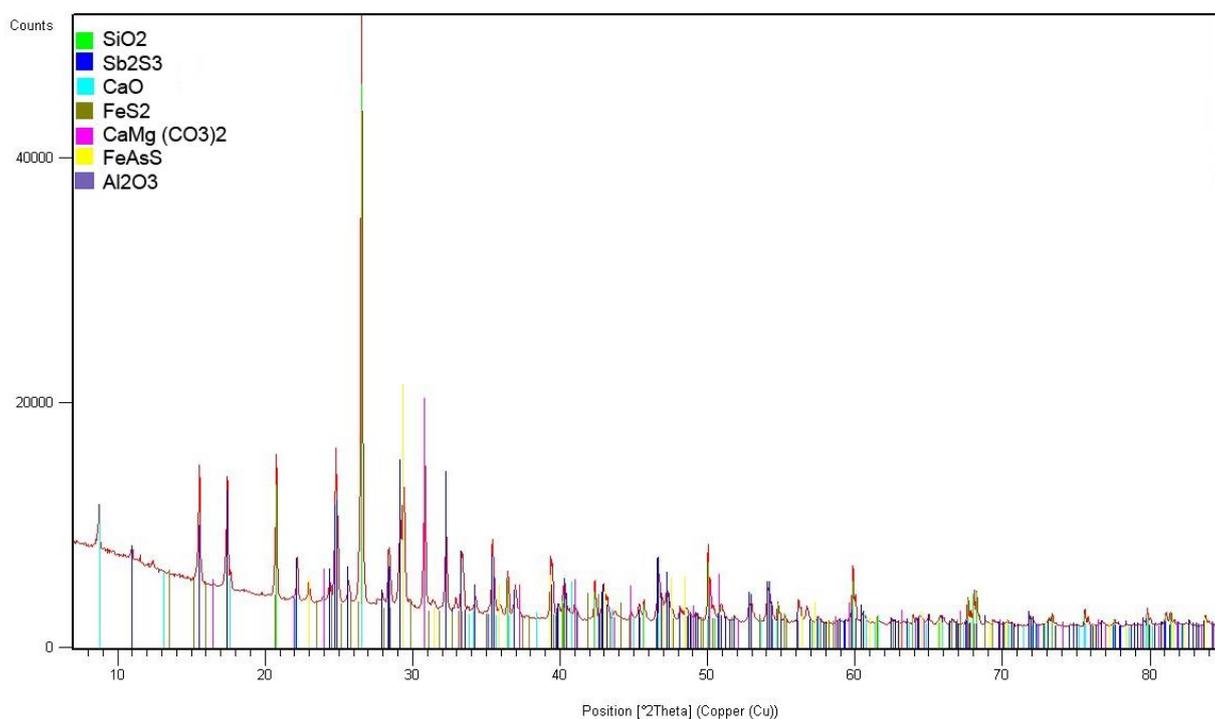


Рисунок 2.4 – Дифрактограмма исходного концентрата Олимпиадинского месторождения

Таблица 2.3 – Фазовый состав исходного концентрата Олимпиадинского месторождения, масс.%

Минерал	Sb	Fe	As	S	Ca	Mg	Al	C	Si	O	Итого
Sb_2S_3	19,18			7,58							26,76
$CaMg(CO_3)_2$					2,41	1,46		1,44			5,31
FeS_2		2,67		3,06							5,73
$FeAsS$		1,42	1,90	0,81							4,13
Al_2O_3							1,69			1,50	3,19
SiO_2									15,71	17,90	33,61
FeO		4,87								1,40	6,27
CaO					10,73					4,28	15,02
Итого	19,18	8,95	1,90	11,45	13,14	1,46	1,69	1,44	15,71	25,08	100,00

С целью уточнения минералогического состава исходного сырья был проведен микрорентгеноспектральный анализ на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 фирмы FEI.

На рисунках 2.5–2.6 и таблице 2.4 представлены результаты изучения состава отдельных зерен флотационного сульфидного концентрата.

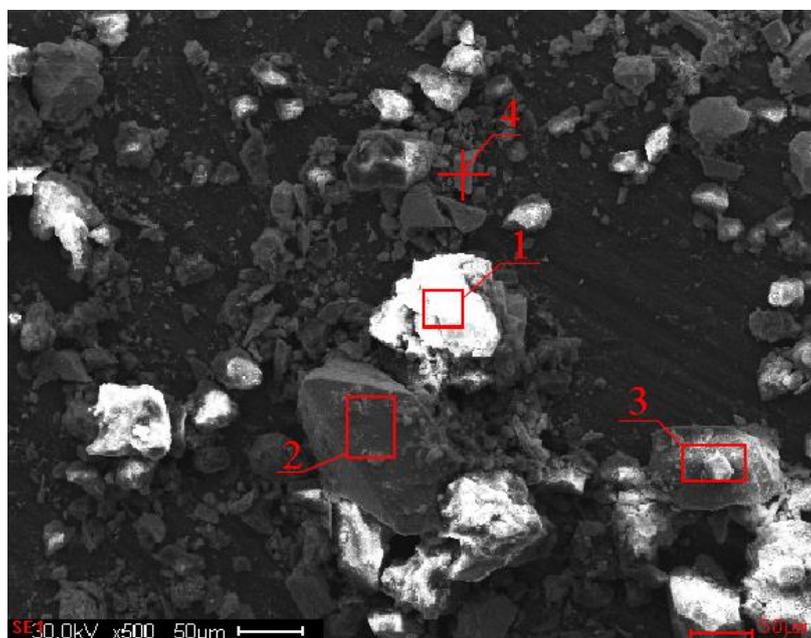


Рисунок 2.5 – Микрофотография исследования состава отдельных частиц исходного концентрата Олимпиадинского месторождения

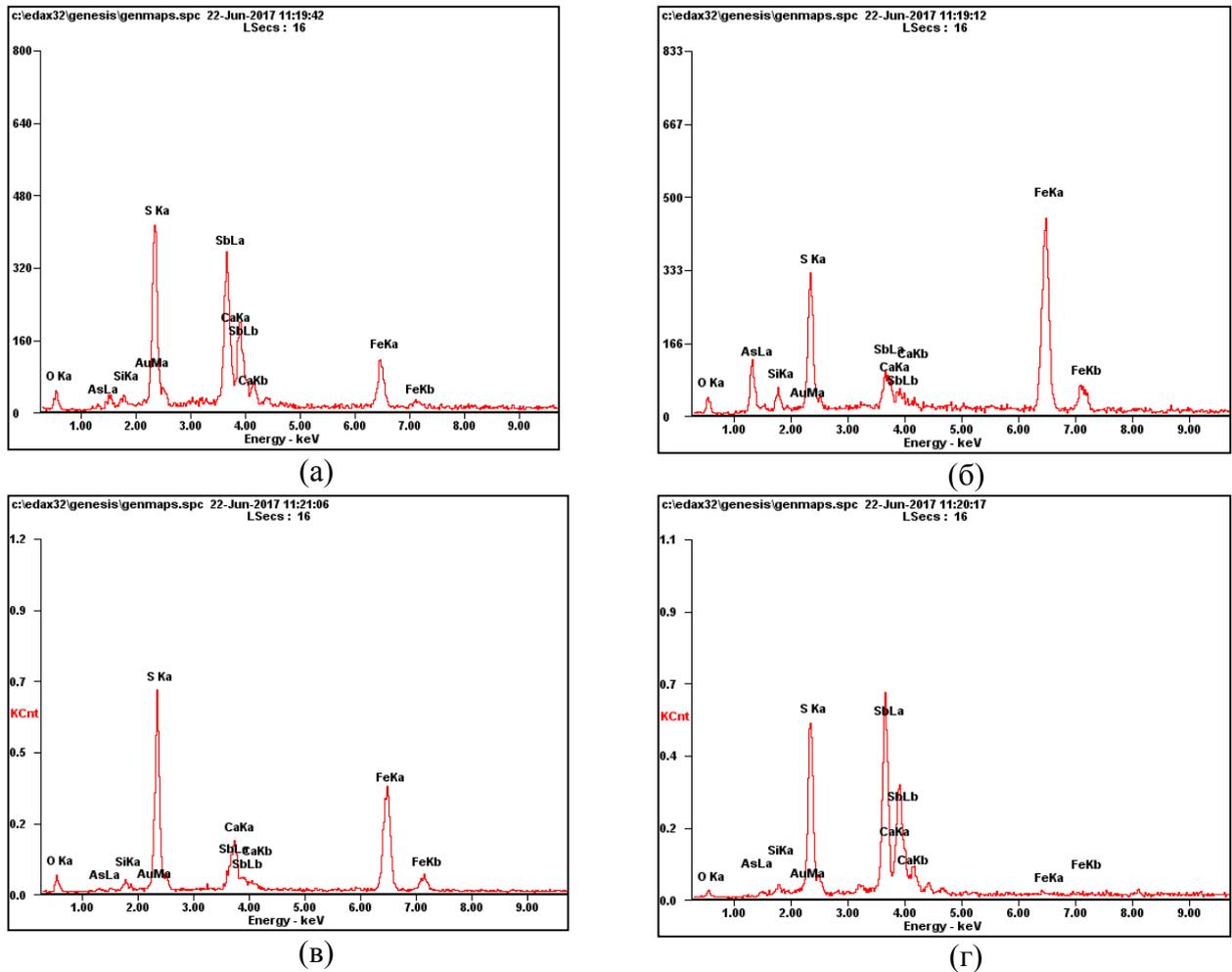


Рисунок 2.6 – Дифрактограммы отдельных частиц зерен исходного концентрата Олимпиадинского месторождения: (а)–область 1; (б)–область 2; (в)–область 3; (г)–точка 4

Таблица 2.4 – Результаты исследования отдельных частиц зерен исходного концентрата Олимпиадинского месторождения

Элемент	Область 1		Область 2		Область 3		Точка 4	
	Масс.%	Ат.%	Масс.%	Ат.%	Масс.%	Ат.%	Масс.%	Ат.%
O K	8,65	26,63	6,79	19,34	10,41	25,14	2,48	9,97
As L	1,42	0,93	18,81	11,44	1,64	0,84	0,4	0,34
Si K	1,36	2,38	3,21	5,21	1,63	2,25	1,48	3,38
Au M	1,40	0,35	0,92	0,21	1,16	0,23	2,34	0,76
S K	22,29	34,25	17,03	24,2	28,8	34,69	22,65	45,39
Sb L	48,65	19,69	10,63	3,98	11,72	3,72	67,64	35,69
Ca K	4,14	5,09	2,64	3,00	8,26	7,96	2,21	3,54
Fe K	12,10	10,67	39,97	32,62	36,39	25,17	0,80	0,92

Из анализа данных таблицы 2.4 в области 1 зафиксировано преобладание Sb_2S_3 и FeS_2 (S 22,29 %, Sb 48,65 %, Fe 12,10 %). Помимо стибнита и пирита возможно наличие SiO_2 и CaO (O 8,65%, Si 1,36% и Ca 4,14%) и золота, ассоциированного с сульфидами (Au 1,4 %).

Основными элементами в *области 2*, составляющими массив зерен флотационного концентрата, являются, %: 18,81 As, 10,63 Sb, 39,97 Fe. Содержание 6,79 % O и 3,21 % Si в исследуемой области свидетельствует о наличии кремния (SiO₂). Присутствие 0,92 % Au указывает на его возможную ассоциацию с сульфидами, где оно находится на поверхности минералов.

Преобладающими элементами в *области 3* представленного образца являются: S – 28,80 %, Sb – 11,72 %, Fe – 36,39 %, O – 10,41 %. В исследованной области обнаружены: Sb₂S₃, FeS₂. Вероятно присутствие Fe₂O₃, а также SiO₂ и CaO.

В спектре в *точке 4* области присутствуют пики, характерные для Sb (67,64 %) и S (22,65 %), что свидетельствует о присутствии Sb₂S₃ в данной точке. Содержится Au в количестве 2,34 % – оно ассоциировано с сульфидными минералами.

2.4 Лабораторные эксперименты по сульфидно-щелочному выщелачиванию золото-сурьмяных концентратов

Цианирование исходного концентрата. Для подтверждения упорности исходного концентрата Олимпиадинского месторождения было проведено цианирование при стандартных условиях [14]. К навеске флотоконцентрата массой 10 г добавляли выщелачивающий раствор в объеме 100 см³. Состав выщелачивающих растворов: концентрация NaCN – 3,0 г/дм³, NaOH – 2,0 г/дм³, pH=11,0, отношение Ж:Т=10:1. Емкости с полученной пульпой помещали в бутылочный агитатор, где пульпу перемешивали в течение 24 ч. После выщелачивания раствор фильтровали, полученный кек сушили и передавали на анализ золота пробирным методом анализа. Извлечение золота составило 30,4%. Данное сырье относится к категории упорного материала. Здесь и далее эффективность цианирования будет оцениваться по результатам пробирного анализа кеков.

Сульфидно-щелочное выщелачивание. Эксперименты по выщелачиванию сурьмы проводили при атмосферном давлении в стеклянных сосудах. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки. Температуру регулировали с помощью термостатического нагревателя. Использовали реактивы марки «х.ч.». В смесь гидроксида натрия и сульфида натрия добавляли дистиллированную воду и нагревали до необходимой температуры, затем добавляли навеску флотационного концентрата массой 20 г. Исходный концентрат представлял собой тонкий порошок крупностью 90 % -74 мкм. По окончании эксперимента пульпу фильтровали, полученный кек сушили и передавали на анализ. Полученные растворы анализировали на содержание сурьмы посредством окислительно-восстановительного титрования с переводом сурьмы (III) в сурьму (V) при помощи перманганата калия [76, 77].

Для установления диапазона параметров выщелачивания проведен ряд экспериментов при различных условиях: температуру варьировали в пределах от 30 до 50 °С; отношение жидкого к твердому – от 2,5 до 6. Концентрации NaOH и Na₂S были приняты постоянными с учётом практики гидрометаллургических предприятий по извлечению сурьмы [28]: 40 г/дм³ и 100 г/дм³ соответственно. Результаты экспериментов по выщелачиванию сурьмы из флотационного концентрата представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Результаты экспериментов по выщелачиванию флотационного концентрата Олимпиадинского месторождения

№ п.п.	Т-ра, °С	Ж:Т	Продолжительность, час	C _{NaOH} , г/дм ³	C _{Na₂S} , г/дм ³	Sb		S	
						Масс., %	Извл., %	Масс., %	Извл., %
1	30	6	3	40	100	5,30	79,9	5,50	66,7
2	40	6	3	40	100	4,10	84,1	6,40	60,4
3	50	6	3	40	100	0,64	97,6	7,30	56,8
4	50	6	1	40	100	1,60	94,0	7,70	54,0
5	50	6	2	40	100	0,76	97,1	7,80	53,0
6	50	4	3	40	100	0,73	97,5	8,20	54,9
7	50	2,5	3	40	100	1,10	96,1	7,70	56,6
8	50	4	2	40	100	3,10	87,9	7,90	50,5

Средний состав кеков представлен в таблице 2.6. Определены зависимости (рисунок 2.7) влияния температуры, продолжительности экспериментов и отношения Ж:Т на извлечение сурьмы и серы из флотационного концентрата.

Таблица 2.6 – Средний состав кеков после сульфидно-щелочного выщелачивания

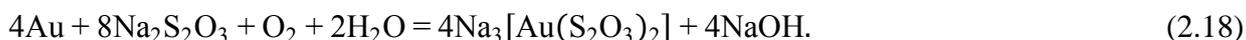
Элемент	As	Ca	Fe	Mg	S	Sb	Si	Au, г/т
C, масс. %	3–3,4	16,3–18,6	10,9–14,5	1,9–2,1	5,50–8,0	0,67–5,3	19,2–20,6	73,0–78,4

Согласно рисунку 2.7 а, с ростом температуры увеличивается переход сурьмы в раствор, извлечение достигает 97 %. При этом, переход серы в раствор сокращается пропорционально. Продолжительность выщелачивания флотационного концентрата и увеличение отношения Ж:Т (рисунок 2.7 б и в) значительно не повлияли на переход сурьмы в раствор, извлечение составляет 97,5 и 97,1 % соответственно.

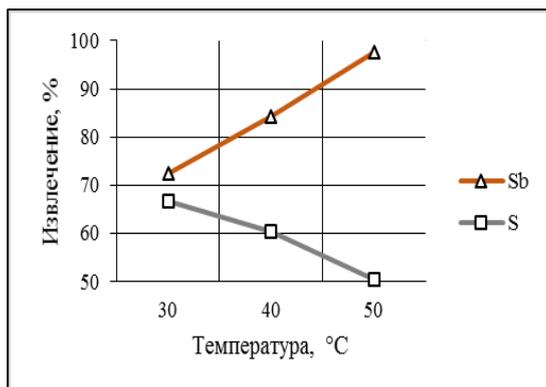
При сульфидно-щелочном выщелачивании стибнита в растворе также образуются тиосульфаты. Литературные данные показывают, что тиосульфатные соединения являются структурными аналогами сульфатов, где один атом кислорода замещен атомом серы [79]. Уникальность тиосульфата заключается в способности к комплексообразованию. Образование тиосульфата происходит по следующей реакции:



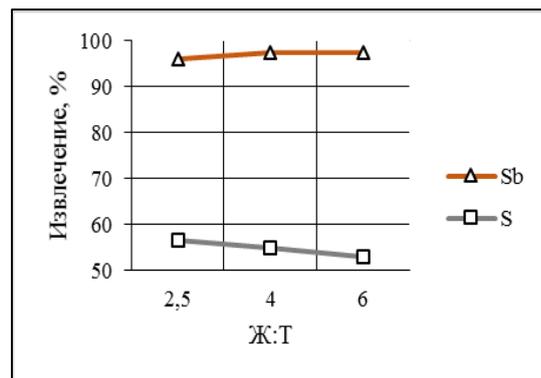
Золото с тиосульфат-ионом образует прочный комплекс состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{-3}$, не разлагающийся с выделением серы даже при подкислении. Процесс растворения золота в тиосульфатном растворе в присутствии кислорода протекает по реакции:



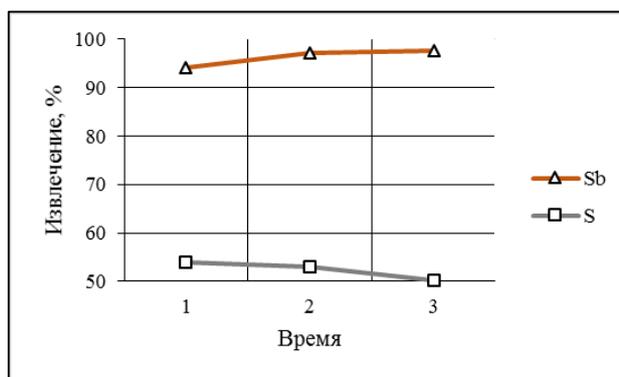
Термодинамическая вероятность реакции 2.17 возрастает с повышением температуры. С целью минимизации образования балластных солей рекомендуется вести процесс при пониженных температурах в диапазоне 50–80 °С [28].



(а)



(б)



(в)

Рисунок 2.7 – Влияние температуры (а), Ж:Т (б) и продолжительности выщелачивания (в) на извлечение Sb и S

На основании полученных данных и с целью оптимизации параметров проведения процесса сульфидно-щелочного выщелачивания флотационного концентрата провели математическую обработку полученных данных.

С помощью ПО Statgraphics был построен центральный композиционный план с тремя изменяемыми параметрами в семнадцати экспериментах (таблица 2.7). Для обработки результатов была выбрана полная квадратичная модель [78]. Результирующей функцией является извлечение сурьмы в раствор.

Переменными параметрами были выбраны следующие факторы: отношение Ж:Т в пульпе, которое изменяли в пределах 1,29–6,71. Расход NaOH – 16,47–43,53 г/дм³ и Na₂S – 16,24–61,09 г/дм³; масса навески составляла 20 г. Время выщелачивания и температура были постоянными – 180 мин и 50 °С соответственно.

Полученные данные представлены в виде поверхностей отклика (рисунки 2.8–2.9). Также было получено уравнение регрессии и значение коэффициента детерминации R².

Таблица 2.7 – Матрица планирования эксперимента в виде центрального композиционного плана по трем независимым параметрам

№ п.п.	Ж:Т	C _{NaOH} , г/дм ³	C _{Na₂S} , г/дм ³
1	4,0	30,0	38,67
2	6,0	40,0	55,24
3	4,0	30,0	38,67
4	2,0	40,0	55,24
5	2,0	20,0	22,10
6	4,0	30,0	38,67
7	4,0	30,0	16,24
8	2,0	40,0	22,10
9	6,0	20,0	55,24
10	2,0	20,0	55,24
11	6,0	40,0	22,10
12	4,0	43,5	38,67
13	4,0	16,5	38,67
14	4,0	30,0	61,09
15	1,3	30,0	38,67
16	6,0	20,0	22,10
17	6,7	30,0	38,67

После проведения серии экспериментов по выщелачиванию полученные результаты были систематизированы, сопоставлены с условиями проведения опытов (Таблица 2.8).

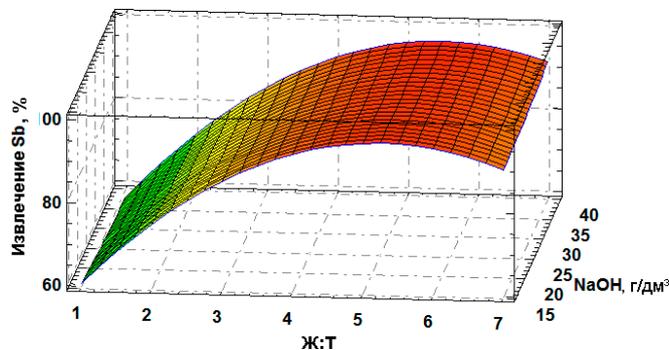


Рисунок 2.8 – Зависимость извлечения сурьмы от Ж:Т и концентрации NaOH (Na₂S – 30 г/дм³)

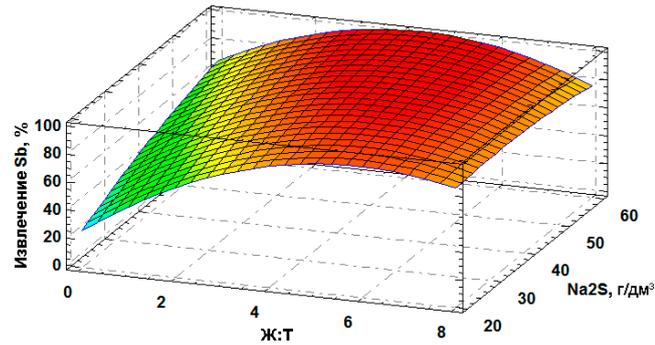


Рисунок 2.9 – Зависимость извлечения сурьмы от Ж:Т и концентрации Na_2S ($\text{NaOH} - 40 \text{ г/дм}^3$)

Построенные поверхности отклика (рисунки 2.8–2.9) иллюстрируют степень извлечения сурьмы при различных значениях концентраций растворителей и отношения Ж:Т. Увеличение Ж:Т повышает показатель извлечения сурьмы – достигается максимум при Ж:Т = 4,5. Однако при дальнейшем увеличении этого параметра можно наблюдать снижение извлечения. С ростом концентрации растворителя увеличивается показатель извлечения сурьмы в раствор.

Таблица 2.8 – Результаты оптимизации сульфидно-щелочного выщелачивания

№	Ж:Т	$C_{\text{NaOH}}, \text{ г/дм}^3$	$C_{\text{Na}_2\text{S}}, \text{ г/дм}^3$	Sb	
				содержание в кеке, %	извлечение в раствор, %
1	4,0	30,0	38,67	1,55	94,65
2	6,0	40,0	55,24	0,8	97,28
3	4,0	30,0	38,67	0,82	97,21
4	2,0	40,0	55,24	1,8	93,78
5	2,0	20,0	22,10	10,95	57,08
6	4,0	30,0	38,67	0,9	96,92
7	4,0	30,0	16,24	4,56	83,72
8	2,0	40,0	22,10	7,29	73,14
9	6,0	20,0	55,24	0,87	97,01
10	2,0	20,0	55,24	2,14	92,59
11	6,0	40,0	22,10	2,73	90,59
12	4,0	43,5	38,67	0,62	97,89
13	4,0	16,5	38,67	1,04	96,46
14	4,0	30,0	61,09	0,32	98,91
15	1,3	30,0	38,67	8,59	66,81
16	6,0	20,0	22,10	3,5	87,76
17	6,7	30,0	38,67	0,67	97,70

Полученные результаты, представленные в виде полного полинома, позволяют оценить влияние каждого фактора на извлечение сурьмы (U_{Sb}).

$$U_{\text{Sb}} = 1,03 + 24,5X + 0,44Y + 1,81Z - 0,03XY - 0,08XZ - 0,15YZ - 1,94X^2 + 0,004Y^2 - 0,01Z^2, \quad (2.19)$$

где X – отношение Ж:Т;

Y – концентрация NaOH г/дм³;

Z – концентрация Na₂S, г/дм³.

Коэффициент детерминации R^2 равен 95,4 %; высокое значение R^2 свидетельствует об адекватности выбранной полной квадратичной модели и полученного уравнения регрессии. Сравнение экспериментальных и расчётных данных приведено на рисунке 2.10, на котором показано близкое расположение предполагаемых значений извлечения и значений, полученных экспериментальным путём. Коэффициенты (уравнение 2.19) показывают, что наибольшее положительное влияние на степень выщелачивания сурьмы оказывает отношение Ж:Т.

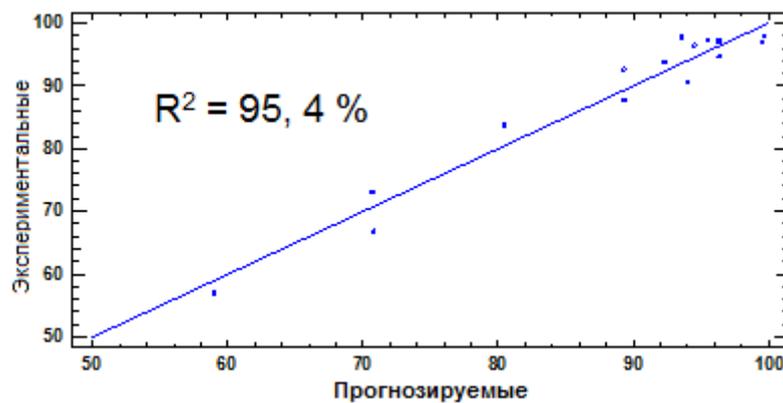


Рисунок 2.10 – Сравнение теоретических и экспериментальных данных

В таблице 2.9 приведены полученные по модели параметры процесса сульфидно-щелочного выщелачивания сурьмы.

Таблица 2.9 – Полученные по модели параметры сульфидно-щелочного выщелачивания сурьмы

Параметр	Оптимальные параметры
Ж:Т	4,51
C_{NaOH} , г/дм ³	17,00
$C_{\text{Na}_2\text{S}}$, г/дм ³	60,00

Контрольный опыт при рассчитанных оптимальных параметрах проводили на установке, состоящей из круглодонного стеклянного реактора объемом 2 дм³. Реактор находился в термостатированных условиях. Перемешивание осуществляли при помощи верхней мешалки вращающегося типа со скоростью 400 об/мин. По окончании опыта все полученные продукты анализировали на содержание сурьмы. Содержание сурьмы: в кеке – 0,68 %; в фильтрате – 40 г/дм³; в промывных водах – 5 г/дм³. Общее извлечение сурьмы в раствор – 97,68 % [89, 90].

Цианирование кека сульфидно-щелочного выщелачивания. Цианирование обесурьмянистого кека проводили по методике, описанной выше. Результаты цианирования

золота из кека выщелачивания сурьмы в сульфидно-щелочных растворах представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Результаты цианирования кека сульфидно-щелочного выщелачивания

Содержание Au в кеке, г/т	Извлечение Au, %
78	32,2

В результате получены низкие значения извлечения золота в раствор – 32,2 %. Тем самым подтверждается упорность исследуемого концентрата и тот факт, что золото не связано со стибнитом, поскольку его растворение не дало ощутимого прироста извлечения золота при цианировании.

2.5 Выводы

1. Использование сульфида натрия позволяет селективно растворять стибнит, при этом пирит и арсенопирит, содержащие золото, остаются в нерастворённом остатке. Проведенный с использованием диаграммы Пурбэ термодинамический анализ показал, что для максимального перевода стибнита в раствор значение pH должно быть выше 13. Это позволяет снизить диссоциацию сульфид-ионов, вследствие чего в растворах будут преобладать ионы сурьмы с более высоким координационным числом ($[\text{SbS}_3]^{3-}$, $[\text{Sb}_2\text{S}_6]^{6-}$). Необходимое соотношение молярных концентраций Sb и S при выщелачивании сурьмы должно поддерживаться на уровне 1:3. Такое соотношение позволяет эффективно растворять сурьму, а также снижает негативное влияние образующихся балластных солей на последующей стадии электроэкстракции.

2. Вид диаграмм Пурбэ для систем S-H₂O и Au-S-H₂O показал, что для предотвращения перехода золота в раствор в виде тиосульфатных и сульфидных комплексных соединений необходимо поддерживать окислительно-восстановительный потенциал системы от -0,8 до -0,6 В при pH не менее 13.

3. Флотационный концентрат Олимпиадинского месторождения ПАО «ПОЛЮС» представляет собой упорный сульфидный золотосодержащий сурьмяный материал. По результатам рентгеноспектрального флуоресцентного анализа установлены следующие содержания основных компонентов, %: Sb – 19,2, As – 2, Fe – 8,95 и S – 11,45. Содержание золота по результатам пробирного анализа составило 60 г/т. Согласно анализу РФА, концентрат образован следующими основными минералами, %: стибнит – 26,55, кварц – 33,60, карбонатные соединения кальция – 5,30, пирит – 5,72 и арсенопирит – 4,12. В результате цианистого выщелачивания золота из флотоконцентрата удалось извлечь только 30,4 % Au.

4. С использованием методов математического планирования эксперимента в виде центрального композиционного плана с тремя изменяемыми параметрами рекомендованы следующие параметры ведения процесса сульфидно-щелочного выщелачивания: Ж:Т = 4,5:1; концентрация сульфида натрия – 61 г/дм³; концентрация гидроксида натрия – 16,5 г/дм³. При этом достигается извлечение сурьмы – 97,6 %. Наибольшее значимым фактором является Ж:Т. Значение коэффициента множественной корреляции R^2 составило 95,4 %, что говорит об адекватности выбранной модели.

5. Выполненные укрупненные лабораторные эксперименты подтвердили полученные с применением математических методов результаты сульфидно-щелочного выщелачивания сурьмы. При последующем цианировании кека удалось извлечь 32,2 % Au. Указанное подтверждает, что золото не ассоциировано со стибнитом и для его извлечения требуется проведение дополнительных операций переработки обессурмяненных кеков.

3 АЗОТНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СУЛЬФИДНОГО ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Несмотря на предварительную обработку флотационного концентрата сульфидно-щелочными растворами с целью выделения сурьмы в отдельный продукт, извлечение золота из получаемых кеков традиционным методом цианирования остается низким. Для достижения высоких показателей извлечения золота цианированием на практике применяют различные предварительные методы вскрытия (см. Главу 1).

В силу дороговизны и сложности известных технологий разработка альтернативного метода вскрытия золотовмещающих сульфидных минералов является одной из важных задач данного исследования. Высокая окислительная способность азотной кислоты и возможность регенерации выгодно отличают её от существующих металлургических способов переработки сульфидных концентратов. В настоящей главе приведены исследования азотнокислотного вскрытия полученных кеков после сульфидно-щелочного выщелачивания сурьмы.

3.1 Химический и минералогический составы кеков после выщелачивания сурьмы

Для проведения лабораторных исследований использовали кек, полученный после сульфидно-щелочного выщелачивания сурьмы. Химический состав исследуемого материала приведен в таблице 3.1. Результаты фазового анализа приведены на рисунке 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав исследуемого кека сульфидно-щелочного выщелачивания

Элемент	As	Ca	Fe	Mg	O	S	Sb	Si	C	Прочие	Au (г/т)
Масс., %	3,30	14,98	10,70	2,00	35,35	6,20	4,20	16,55	1,98	2,34	78,00

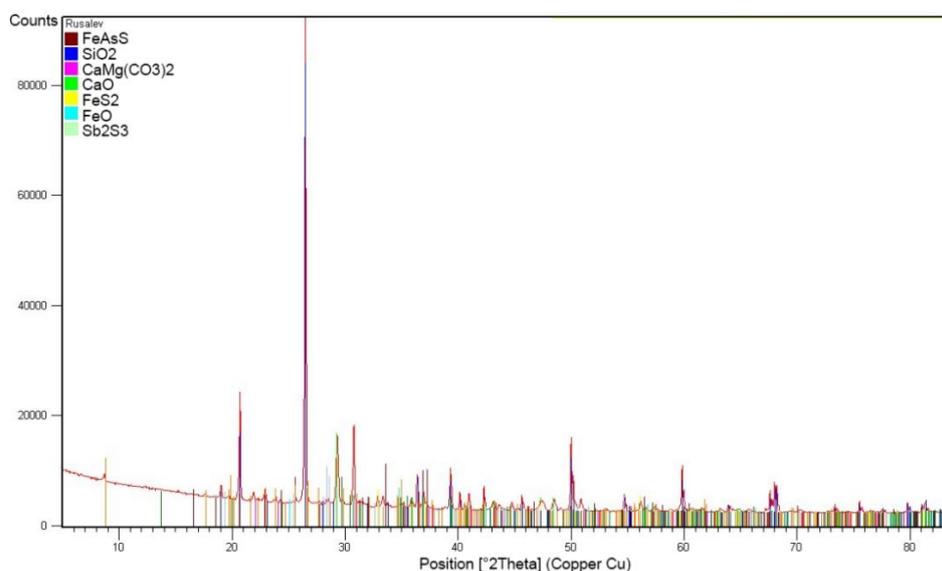


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма исследуемого кека после сульфидно-щелочного выщелачивания сурьмы

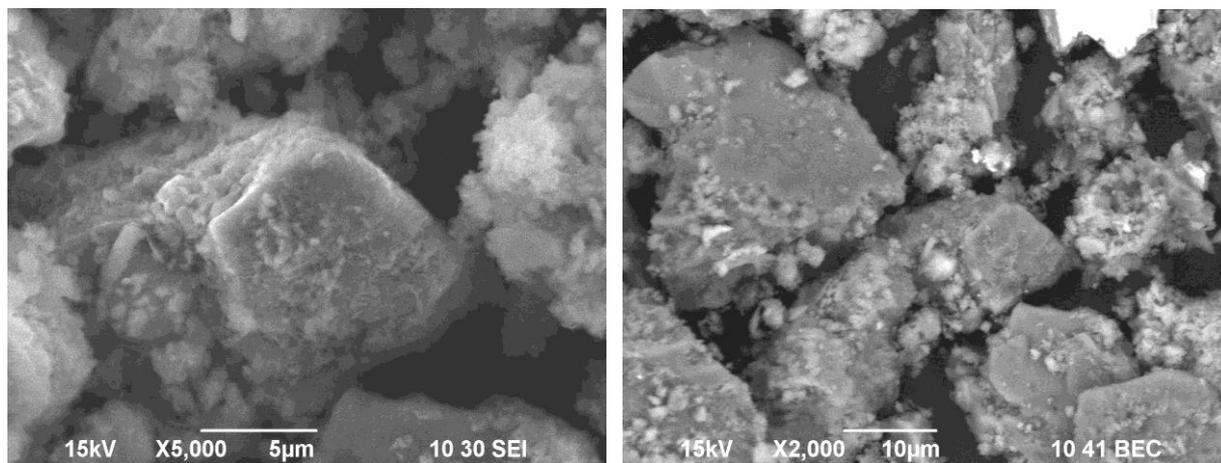
По результатам химического и фазового анализов проведен расчёт рационального состава исследуемого кека (таблица 3.2).

Породообразующие минералы концентрата представлены, в основном, кварцем (SiO_2 – 35,41 %) и карбонатами, такими как доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – 15,17 % и кальцит CaO – 16,34 %. Основные сульфидные минералы: пирит (FeS_2 – 7,53 %) и арсенопирит (FeAsS – 7,17 %), а также невыщелоченный стибнит (Sb_2S_3 – 2,71 %). Отмечено наличие окисленных минералов сурьмы (Sb_2O_3 – 2,34 %) и железа (FeO – 6,1 %).

Таблица 3.2 – Рациональный состав кека сульфидно-щелочного выщелачивания сурьмы

Минерал	Fe	S	As	Ca	Si	C	Mg	Al	Sb	O	Прочие	Итого
SiO_2					16,55					18,86		35,41
CaO				11,68						4,66		16,34
FeS_2	3,50	4,02										7,53
FeAsS	2,46	1,41	3,30									7,17
FeO	4,74									1,36		6,10
Al_2O_3								2,40		2,13		4,53
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$				3,30		1,98	2,00			7,90		15,17
Sb_2S_3		0,77							1,94			2,71
Sb_2O_3									2,26	0,44		2,70
Прочие											2,34	2,34
Итого	10,70	6,20	3,30	14,98	16,55	1,98	2,00	2,40	4,20	35,35	2,34	100,00

Размер зерен и морфологию полученного кека анализировали при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA, оснащенного энерго-дисперсионным анализатором JED-2300. Согласно рисунку 3.2 частицы изучаемого кека имеют на своей поверхности поры и каверны, что связано с воздействием на них сульфидно-щелочных растворов.



(а)

(б)

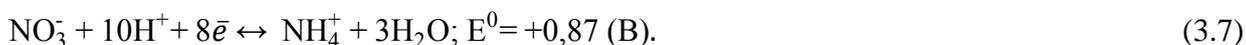
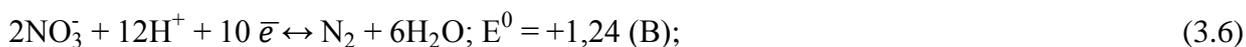
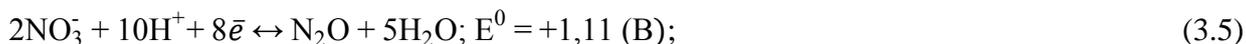
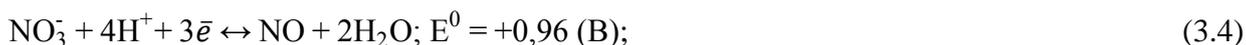
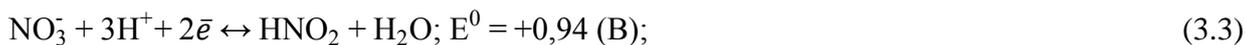
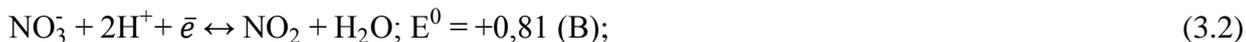
Рисунок 3.2 – Изображения отдельных частиц после сульфидно-щелочного выщелачивания при 2000-кратном (а); и 5000-кратном (б) увеличении

3.2 Химизм и термодинамика процессов азотнокислотного вскрытия кека после сульфидно-щелочного выщелачивания

Азотная кислота полностью диссоциирует в воде следующим образом:



Полученный нитрат-ион может вступать в следующие окислительно – восстановительные реакции, например:



Полученные соединения азота могут быть восстановлены:



Нитриты наравне с нитратами способны окислять сульфиды в ряде сложных реакций, т. к. азотистая кислота является даже более сильным окислителем, чем азотная [52].

Основным продуктом восстановления является оксид азота (NO). Также выделяются небольшие количества двуокиси азота (NO₂), нитрооксида (N₂O), динитротетраоксида (N₂O₄), азота (N₂) и др. [47].

Оксид азота выделяется в ходе окислительно-восстановительной реакции в газообразную фазу и, быстро вступая в реакцию с кислородом, образует двуокись азота:



Двуокись азота и ее димер (N₂O₄) имеют высокую растворимость в воде и могут быть отделены от газа с получением смеси азотистой и азотной кислот:



Регенерированные кислоты можно вернуть в процесс окисления, что позволит снизить себестоимость. До 99 % газов NO_x можно извлечь и повторно использовать таким образом. Оставшийся 1 % будет потерян либо в виде инертного динитрооксида, либо в виде очень небольшого количества не уловленного оксида азота или двуокиси азота.

Использование ионов нитрата-нитрита для окисления сульфидов имеет несколько преимуществ перед использованием кислорода:

- возможность регенерации окислителя в газообразном состоянии;

- более высокий потенциал восстановления, что обуславливает большую скорость окисления сульфидов.

Основные реакции растворения компонентов полученного обессурьмяненного кека в азотной кислоте в температурном диапазоне 273-373 К приведены в таблице 3.3 (по данным ПО НСC 6).

Таблица 3.3 – Основные реакции растворения компонентов обессурьмяненного кека в азотной кислоте при температуре 80 °С

№	Химическая реакция	ΔG , кДж/моль
Растворение пирита		
1	$2\text{FeS}_2 + 8\text{HNO}_3 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S}^0 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1615,9
2	$2\text{FeS}_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{S}^0 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	-339,5
3	$\text{FeS}_2 + 4\text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{S}^0 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-234,4
4	$\text{FeS}_2 + 18\text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 15\text{NO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	-1086,2
5	$2\text{FeS}_2 + 6\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NO} + 2\text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$	-1238,5
6	$2\text{FeS}_2 + 10\text{HNO}_3 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1974,6
Растворение арсенопирита		
7	$2\text{FeAsS} + 10\text{HNO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{S}^0 + 4\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1408,3
8	$3\text{FeAsS} + 23\text{HNO}_3 = 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 14\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	-3146,1
9	$3\text{FeAsS} + 13\text{HNO}_3 = 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{S}^0 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1889,7
10	$\text{FeAsS} + 17\text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 14\text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	-1156,4
11	$2\text{FeAsS} + 6\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{S}^0 + 4\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-1392,3
Растворение оксидов		
12	$\text{FeO} + 2\text{HNO}_3(\text{разб.}) = \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	-121,8
13	$\text{FeO} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-62,6
14	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-252,1
15	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 4\text{HNO}_3 = \text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-194,5

Реакции окисления сульфидов протекают со значительным тепловым эффектом. Реакция 6 является основной при окислении пирита.

Данная реакция протекает достаточно быстро при температуре более 60 °С и pH ниже 1,7 [42]. При высоких концентрациях азотной кислоты (более 50 г/дм³) образуется небольшое

количество элементарной серы (реакция 1, таблица 3.3), даже при относительно низких температурах [43, 44]. При более низких концентрациях азотной кислоты количество получаемой элементарной серы увеличивается, и особенно при низких температурах [40].

Арсенопирит более реакционноспособен, поэтому окисление возможно при комнатной температуре в зависимости от концентрации азотной кислоты. Разложение арсенопирита в азотной кислоте сопровождается образованием элементарной серы:



До 70 % серы переходит из сульфидной в сульфатную форму [42]. Сера не окисляется в полной мере при температуре ниже 160 °С. Образование серы при низких температурах можно снизить за счёт добавления серной кислоты. Образование элементарной серы приводит к пассивации вскрытых золотинок, что снижает извлечение золота при последующем цианировании.

Термодинамическая оценка поведения пирита и арсенопирита в азотной кислоте была выполнена в программе HSC 6 построением диаграмм Пурбэ (рисунок 3.3). Диаграммы рассчитаны для следующих условий: температура – 25 °С, давление – 1 атм, содержание железа, мышьяка и серы в растворе – 10^{-4} моль/дм³ каждого.

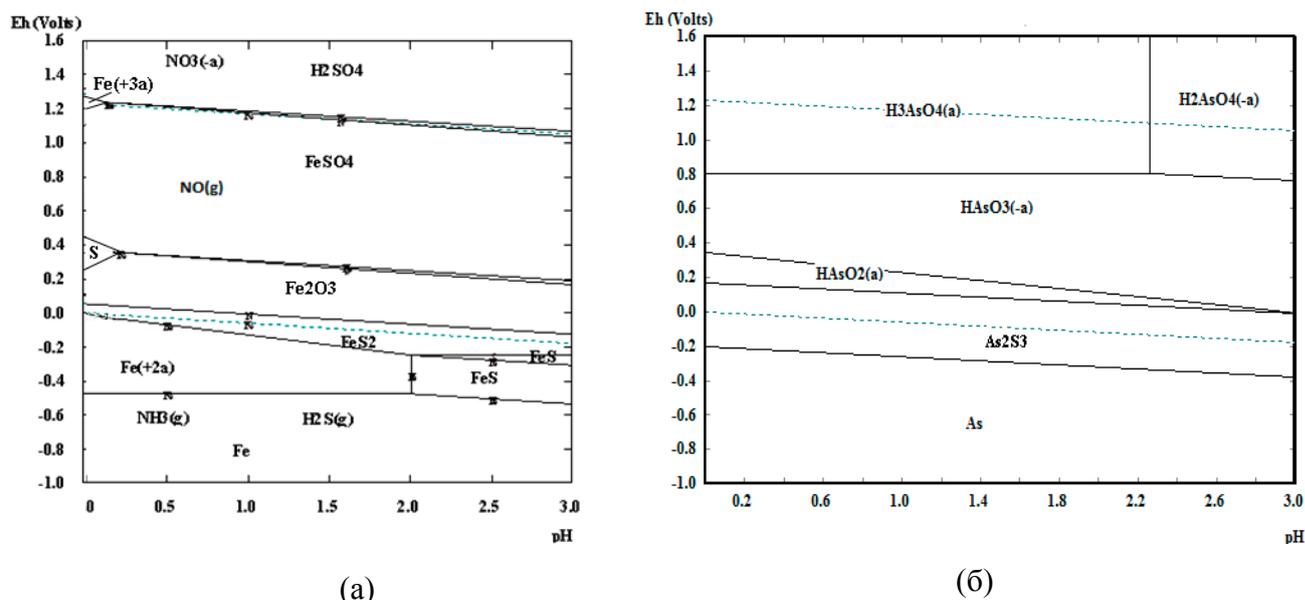


Рисунок 3.3 – Диаграммы Пурбэ для систем Fe-S-N-H₂O (а) и As-S-N-H₂O (б)

В системе Fe-S-N-H₂O в диапазоне pH от 0 до 3 окисление пирита может начинаться при $E = 0 \dots +0,1$ В (рисунок 3.3, а). При этом наблюдается образование Fe (III) и Fe₂O₃ во всем рассматриваемом диапазоне pH в плоть до $E = +0,4$ В. Для полного перевода железа в форму Fe (III) необходимо высокое значение потенциала системы ($E > +1,1$ В) [92, 92].

В кислых средах (pH = 0-2) в системе As-S-N-H₂O (рисунок 3.3, б) происходит образование As₂S₃ при $E = -0,3 \dots +0,2$ В и pH < 7. Окисление As (III) до As (V) происходит при повышении окислительно-восстановительного потенциала ($E = +0,3 \dots +0,7$ В).

Для получения Fe (III) и As (V), т.е. полного вскрытия сульфидных минералов, необходимы следующие условия: $E \geq +0,7$ В и $pH < 7$.

3.3 Лабораторные эксперименты по вскрытию обессурьмяненных кеков

Декарбонизация. Содержание в кеках 15% доломита ($CaMg(CO_3)_2$) и 16 % CaO значительно увеличивает расход азотной кислоты. Для их удаления применили операцию декарбонизации. Процесс проводили с использованием концентрированной серной кислоты марки «х.ч.» в открытом стеклянном сосуде при комнатной температуре (25 °С) с механическим перемешиванием. Перед добавлением серной кислоты материал распульповывали водой в отношении 1:4. Серную кислоту приливали порционно до окончания выделения углекислого газа. По окончании выщелачивания полученную пульпу фильтровали. Кеки промывали, сушили и анализировали (таблица 3.4).



Таблица 3.4 – Химический состав декарбонизированного кека

Элемент	As	Ca	Fe	S	Sb	Si	Прочие
Масс.,%	3,40	14,80	11,10	19,00	4,40	16,40	30,9

Азотнокислотное выщелачивание. С целью сравнения эффективности азотнокислотного выщелачивания полученных материалов (обессурьмяненный и декарбонизированный кеки) проведен ряд точечных экспериментов при следующих параметрах: концентрация азотной кислоты – 265–900 г/дм³; отношение Ж:Т = 5–16:1; продолжительность выщелачивания – 80–150 мин. Температура во всех опытах составляла 80 °С. Выщелачивание проводили при атмосферном давлении в термостатированном стеклянном круглодонном реакторе объемом 500 см³. Перемешивание осуществляли магнитной мешалкой (400 мин⁻¹). Навеску массой 20 г распульповывали в воде и нагревали до заданной температуры, затем постепенно приливали кислоту, также в пульпу подавали воздух со скоростью 5 дм³/мин для окисления образовавшихся нитрозных газов.

Отходящие газы пропускали через водоохлаждаемый обратный холодильник с последующей утилизацией в газоулавливающей системе, состоящей из трех последовательно соединенных абсорбционных колонок, наполненных смесью растворов гидроксида аммония и пероксида водорода [93].

После окончания экспериментов пульпу охлаждали до комнатной температуры и фильтровали. Кеки промывали, сушили и анализировали. Полученные растворы также анализировали. Результаты азотнокислотного выщелачивания кеков приведены в таблице 3.5.

Согласно полученным данным, переход железа и мышьяка в раствор при выщелачивании декарбонизированного кека выше. При выщелачивании обескурмяненного кека азотная кислота в первую очередь расходуется на растворение CaO и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, что приводит к снижению окислительного потенциала системы.

Декарбонизация позволяет разложить доломит с образованием CaSO_4 , MgSO_4 и CO_2 . Образованный сульфат кальция переходит в кек и не препятствует азотнокислотному выщелачиванию.

Таблица 3.5 – Результаты азотнокислотного выщелачивания декарбонизированного и обескурмяненного кеков

№ п.п.	HNO_3 , г/дм ³	Ж:Т	Продолжит., мин	Fe		As	
				Содерж. в кеке, масс., %	Извлеч. в раствор., %	Содерж. в кеке, масс., %	Извлеч в раствор., %
Декарбонизированные кеки							
1	265	5	150	1,01	93,11	1,0	77,62
2	630	5	120	1,10	92,17	1,3	69,78
3	900	7	150	0,50	96,23	1,2	72,11
4	600	8	80	0,80	94,5	1,3	72,95
5	600	10	80	1,10	94,36	1,7	73,78
6	600	12	80	0,60	95,68	0,9	81,55
7	600	16	80	0,50	97,33	0,5	90,2
Обескурмяненные кеки							
8	265	5	150	2,4	86,42	1,4	68,49
9	630	5	120	2,0	90,58	2,7	46,41
10	900	7	150	1,8	90,66	2,3	52,72
11	600	10	80	1,5	94,13	2,3	62,45
12	600	8	80	1,7	93,52	2,3	63,46
13	600	12	80	2,0	92,49	2,1	66,46
14	600	16	80	0,7	97,45	0,9	85,81

На рисунке 3.4 изображены зависимости извлечения железа и мышьяка в раствор при концентрации азотной кислоты 600 г/дм³ и продолжительности 80 мин. Увеличение отношения Ж:Т с 8 до 16 незначительно влияет на переход железа в раствор: извлечение повысилось с 93,52 до 96,45 % для обескурмяненного кека и с 94,5 до 97,33 % для декарбонизированного кека. Переход мышьяка в раствор выше при выщелачивании декарбонизированного кека: с ростом Ж:Т извлечение повысилось с 72,95 до 90,2 %. Без дополнительной обработки максимальное извлечение мышьяка не превышает 85,81 %.

Полученные данные позволяют перейти к поиску оптимальных параметров азотнокислотного выщелачивания с применением методов математического планирования эксперимента [95].

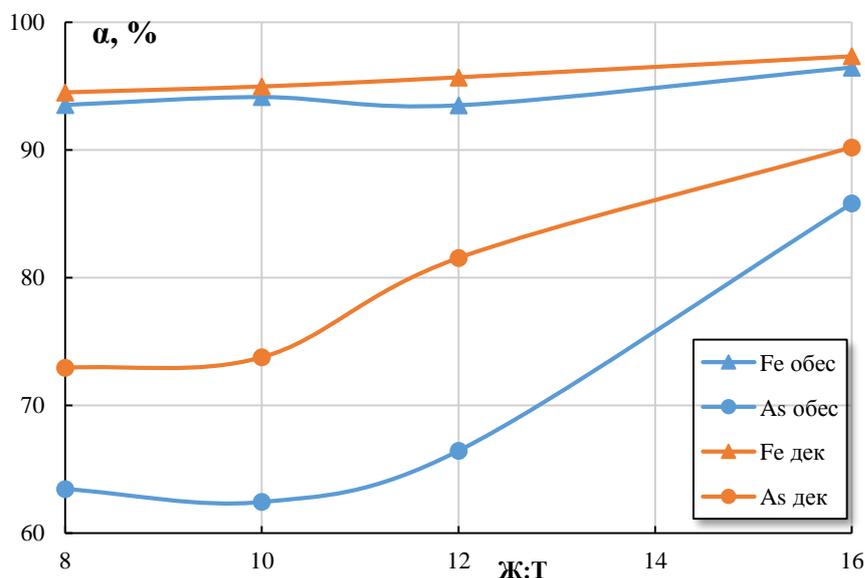


Рисунок 3.4 – Зависимости извлечения Fe и As от Ж:Т

3.4 Определение параметров азотнокислотного выщелачивания декарбонизированного кека

Для определения параметров азотнокислотного выщелачивания с помощью ПО Statgraphics построен центральный композиционный план с тремя изменяемыми параметрами в семнадцати экспериментах (таблица 3.6); для обработки результатов выбрана полная квадратичная модель. Полученные результаты представлены в виде поверхностей отклика (рисунки 3.5-3.6). Выведено общее уравнение регрессии, получены значения коэффициентов детерминации R^2 .

Эксперименты проводили по методике, описанной в Главе 3.3. Концентрацию азотной кислоты варьировали от 2,5 до 13,4 моль/дм³, Ж:Т – от 2,3–22:1, продолжительность выщелачивания изменяли в диапазоне от 8 до 171 мин.

Наибольшее положительное влияние на растворение железа оказывает концентрация азотной кислоты, менее значимыми факторами являются продолжительность выщелачивания и Ж:Т.

Таблица 3.6 – Результаты азотнокислотного вскрытия согласно матрице эксперимента

№ п.п.	Условия опыта			Извлечение в раствор, %	
	Ж:Т	Концентрация HNO_3 , моль/дм ³	Продолжительность, мин	Fe	As
1	20,0	4,0	150	89,1	86,3
2	12,5	13,4	90	97,2	87,8
3	12,5	8,0	8	85,6	85,3
4	22,6	8,0	90	96,7	85,9
5	12,5	8,0	171	96,6	81,7
6	5,0	12,0	30	93,9	80,8
7	12,5	8,0	90	95,7	83,6
8	12,5	8,0	90	98	92,2
9	12,5	2,6	90	78,8	82,2
10	20,0	12,0	150	96,4	79,6
11	12,5	8,0	90	95,7	84,0
12	2,3	8,0	90	86,6	75,4
13	20,0	4,0	30	81,8	86,2
14	20,0	12,0	30	96,4	85,3
15	5,0	12,0	150	97,7	89,5
16	5,0	4,0	30	79,7	81,5
17	5,0	4,0	150	81,6	74,6

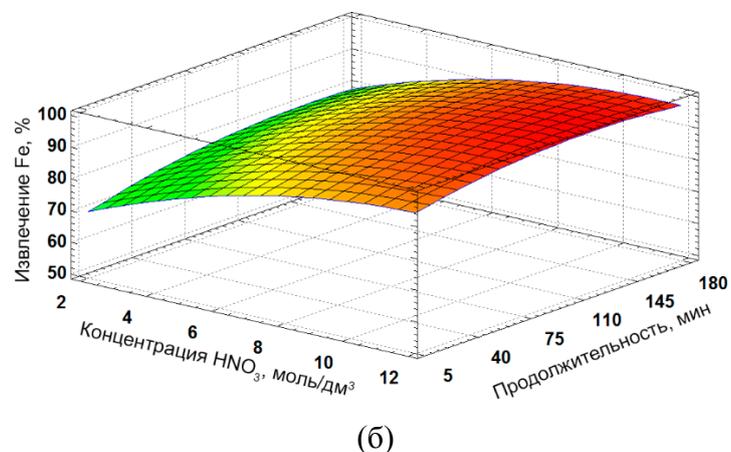
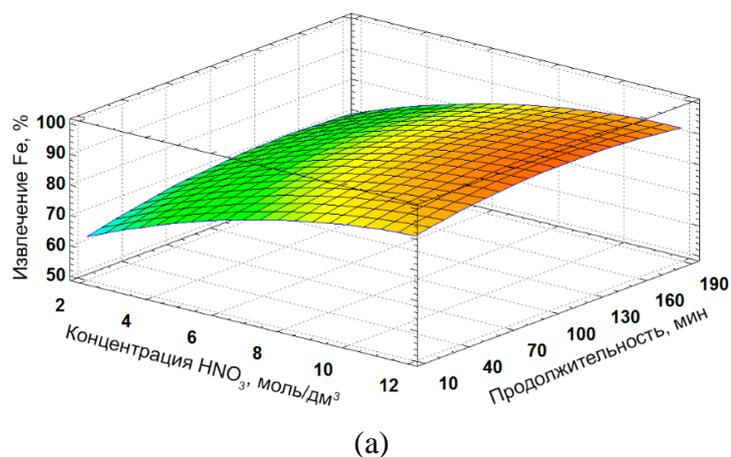


Рисунок 3.5 – Зависимость извлечения железа при Ж:Т = 2:1 (а) и 12:1 (б) от продолжительности экспериментов и расхода азотной кислоты

При Ж:Т = 2:1 (рисунок 3.5 а) степень извлечения железа в раствор до 90% достигается за счёт увеличения продолжительности выщелачивания до 170 мин и повышения концентрации азотной кислоты до 12 моль/дм³. Увеличение Ж:Т до 12:1 (рисунок 3.5 б) позволяет быстрее достичь высоких показателей перевода железа в раствор. При концентрации азотной кислоты 7 – 10 моль/дм³ и 60 минут продолжительности выщелачивания переход железа в раствор составляет свыше 90 %. Увеличение Ж:Т до 22 не оказывает значимого эффекта на растворение железа.

При малых концентрациях азотной кислоты степень извлечения железа не превышает 80 %, что, вероятно, связано с низким окислительным потенциалом системы. При увеличении концентрации азотной кислоты до 6 моль/дм³ происходит повышение окислительного потенциала системы, степень перехода железа в раствор достигает 90 % при продолжительном выщелачивании (170 мин) и Ж:Т = 22:1. Дальнейшее увеличение концентрации азотной кислоты до 13 моль/дм³ позволяет достичь высокого извлечения железа (более 90 %) при меньших Ж:Т и продолжительности.

Максимальное извлечения железа в раствор достигается при концентрации азотной кислоты от 6 до 10 моль/дм³, Ж:Т от 2:1 до 6:1 во всем рассматриваемом временном интервале.

При Ж:Т = 2:1 извлечение мышьяка варьируется в диапазоне от 70 до 80 %. Максимальное извлечение мышьяка в раствор достигается за счёт повышения концентрации азотной кислоты до 13 моль/дм³ и продолжительности выщелачивания свыше 170 мин и более. С повышением Ж:Т до 12:1 извлечение мышьяка увеличивается до 90 %. Дальнейшее увеличение соотношения Ж:Т до 22:1 способствует повышению извлечения мышьяка до 93 %. Такое извлечение достигается при концентрации азотной кислоты 2 моль/дм³ и продолжительности выщелачивания 35 мин (рисунок 3.6).

Поведение мышьяка объясняется высокой реакционной способностью арсенопирита в азотнокислых растворах [20]. Исходя из анализа поверхностей отклика можно предположить, что азотная кислота в первую очередь вступает в реакцию с арсенопиритом.

Область параметров максимального извлечения мышьяка находится в диапазоне концентрации азотной кислоты от 2 до 6 моль/дм³, Ж:Т от 6:1 до 12:1 и продолжительности выщелачивания от 50 до 90 мин.

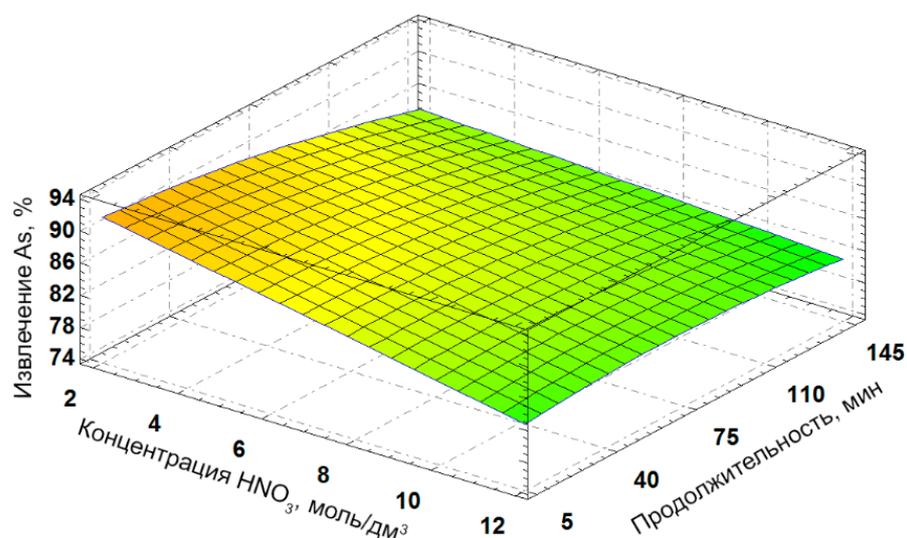


Рисунок 3.6 – Зависимость извлечения мышьяка при Ж:Т = 22:1 от продолжительности и концентрации азотной кислоты

Полученные результаты математического планирования эксперимента в виде полных полиномов позволяют оценить вклад каждого фактора в эффективность процесса выщелачивания и провести расчет извлечения железа и мышьяка в раствор при любых значениях исследованных факторов:

$$U_{\text{Fe}} = 48,9 + 1,14X + 5,73Y + 0,14Z - 0,03XY + 0,0004XZ - 0,002YZ - 0,02X^2 - 0,21Y^2 - 0,0004Z^2 \quad (3.16)$$

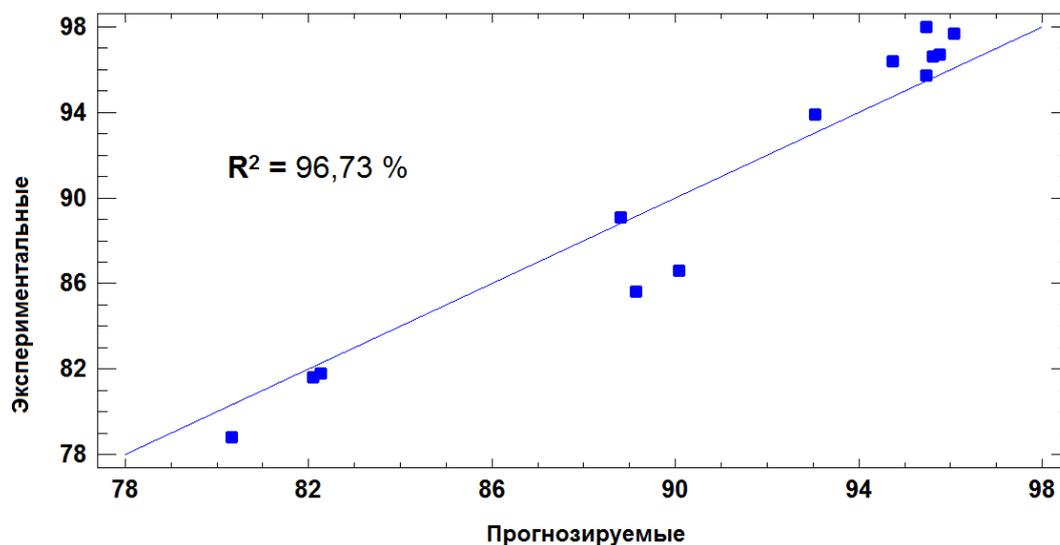
$$U_{\text{As}} = 64,3 + 2,27X + 1,03Y + 0,01Z - 0,09XY + 0,002XZ + 0,005YZ - 0,04X^2 - 0,003Y^2 - 0,0002Z^2 \quad (3.17)$$

где X – величина Ж:Т;

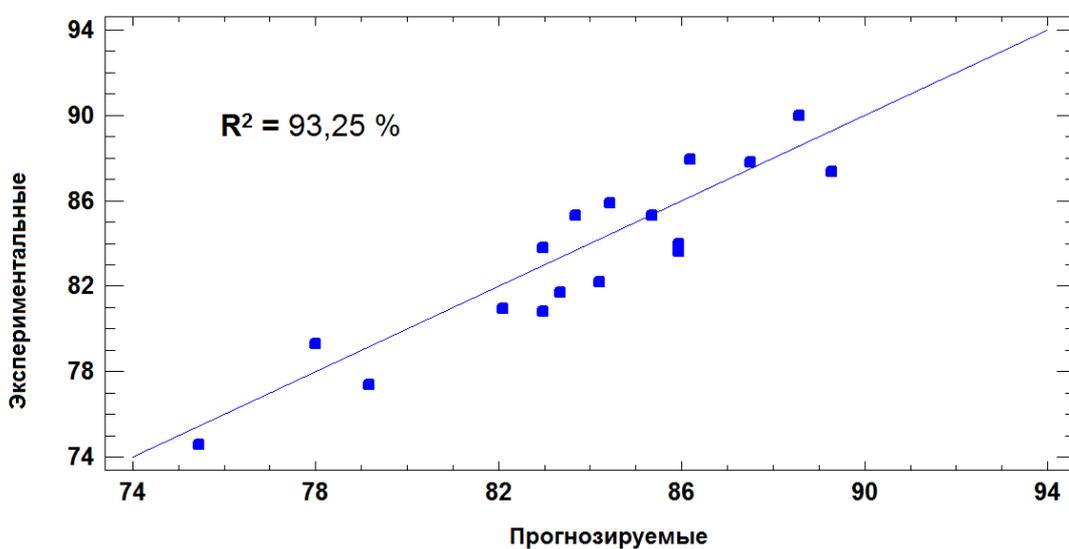
Y – концентрация HNO_3 , моль/дм³;

Z – продолжительность выщелачивания, мин.

Коэффициенты детерминации для железа и мышьяка R^2 составили 96,73 и 93,25 % соответственно. Указанное свидетельствует об адекватности выбранной полной квадратичной модели и полученных уравнений регрессии. Высокое значение коэффициента детерминации подтверждается данными, приведёнными на рисунке 3.7.



(а)



(б)

Рисунок 3.7 – Сравнение теоретических и экспериментальных данных для железа (а) и мышьяка (б)

В таблице 3.7 приведены полученные основные параметры процесса азотнокислотного выщелачивания.

Таблица 3.7 – Параметры азотнокислотного выщелачивания декарбонизированного кека

Параметр	Оптимальные параметры
Ж:Т	9
Концентрация HNO_3 , моль/дм ³	8
Продолжительность, мин	90

Укрупненные лабораторные исследования по азотнокислотному выщелачиванию провели на установке, состоящей из термостатированного круглодонного стеклянного реактора объемом

2 дм³. Перемешивание осуществляли при помощи верхнеприводной мешалки вращающейся со скоростью 400 мин⁻¹. Ж:Т = 9:1, концентрация азотной кислоты составляла 8 моль/дм³, продолжительность выщелачивания – 90 мин, температура процесса – 80°C. По окончании опыта все полученные продукты анализировали на содержание железа и мышьяка по вышеописанным методикам. Результаты описаны в таблицах 3.8–3.9.

Таблица 3.8 – Химический состав кека полученного после укрупненного опыта по азотнокислотному выщелачиванию

Элемент	As	Ca	Fe	K	Mg	S	Sb	Si	O	Au (г/т)
масс, %	0,39	11,3	0,25	0,58	0,12	14,5	3,14	16,20	54,22	101,40

Таблица 3.9 – Результаты анализа состава растворов полученных после укрупненного опыта по азотнокислотному выщелачиванию

Элемент	Na	Mg	Al	Ca	Fe	Cu	Zn	As	Sb	W	Pb	Au	NO ₃ ⁻
г/дм ³	32,3	0,208	0,269	1,6	31	0,1	0,148	11,1	0,155	0,091	0,204	< 0,001	20

По данным рентгенофазового анализа (рисунок 3.8) основные обнаруженные фазы в нерастворенном остатке – это ангидрит (CaSO₄) и кварц (SiO₂). Выход кека составил 73,26%, извлечение железа и мышьяка – 98 и 92,2% соответственно.

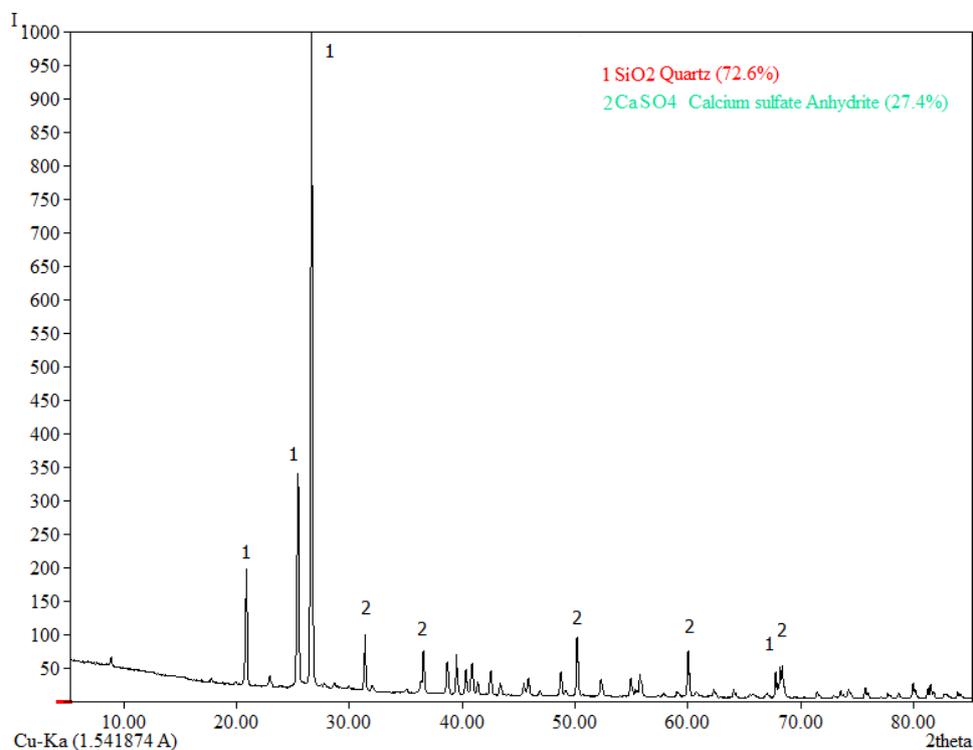


Рисунок 3.8 – Рентгенограмма нерастворимого остатка после азотнокислотного выщелачивания

Цианирование нерастворенного остатка. Цианирование нерастворенного остатка проводили по методике, описанной в главе 2. Полученные результаты представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Результаты цианирования нерастворенного остатка после азотнокислотного выщелачивания

Концентрация Au в нерастворенном остатке, г/т	Извлечение Au в цианистый р-р, %
13	87,17

3.5 Выводы

1. Согласно данным рентгенофазового анализа, основными минералами в кеке сульфидно-щелочного выщелачивания являются: кварц 35,41 %, доломит 15,17 %. Железо представлено в виде пирита – 7,53 % и оксида железа (FeO) – 6,78 %. Арсенопирит содержится в количестве 7,17 %. Присутствующая сурьма находится в виде непрореагировавшего стибнита – 2,71 % и оксидных соединений – 2,70 %.

2. Расчёты изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) для реакций окисления основных компонентов сырья в азотной кислоте при температуре 80 °С показали, что все присутствующие сульфидные минералы в обессурмяненном кеке окисляются с выделением оксидов азота. Анализ диаграмм Пурбэ показал, что для максимального перевода пирита и арсенопирита в раствор необходим высокий окислительный потенциал системы $E > +0,7$ В при pH менее 7. Взаимодействие сульфидов с азотной кислотой характеризуется высоким экзотермическим эффектом.

3. Из-за высокого содержания карбонатных соединений в кеке сульфидно-щелочного выщелачивания предложена дополнительная стадия обработки серной кислотой – декарбонизация, которая позволяет снизить расход азотной кислоты при последующем выщелачивании. Экспериментально доказано, что образующиеся сульфаты кальция не препятствуют последующему азотнокислотному выщелачиванию.

4. В ходе проведения лабораторных опытов по азотнокислотному выщелачиванию отмечено положительное влияние Ж:Т на переход As в раствор. С повышением соотношения жидкого к твердому в пульпе извлечение мышьяка возрастает с 72,95 до 90,2 % для декарбонизированного кека, а для обессурмяненного – 63,46 и 85,81 %, соответственно. С использованием методов математического планирования эксперимента выбраны параметры азотнокислотного выщелачивания: Ж:Т= 9:1; концентрация азотной кислоты 8 моль/дм³; продолжительность выщелачивания 90 минут. Для обработки данных была выбрана полная

квадратичная модель. Получены уравнения полных полиномов для извлечения железа и мышьяка из декарбонизированного кека. Модель адекватна поскольку значения коэффициентов детерминации для железа и мышьяка R^2 составили 96,73 и 93,25%.

5. По результатам укрупненных лабораторных исследований извлечение железа и мышьяка в раствор составило 98 и 92,2 %, соответственно. По данным РФА полученный кек состоит из ангидрита (CaSO_4) и кварца (SiO_2). Цианирование кеков азотнокислотного выщелачивания показало, что извлечение золота в раствор составляет порядка 87,17%.

4 КИНЕТИКА АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВСКРЫТИЯ СУЛЬФИДНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ

В гидрометаллургии скорость химической реакции определяет выбор аппаратуры, производительность, условия систем управления технологическими процессами (АСУТП). Неотъемлемой частью любого технологического процесса является определение скорости химической реакции, условий, при которых реакция будет протекать с требуемой скоростью.

4.1 Расчет кинетических характеристик азотнокислотного выщелачивания по методу определения мгновенных скоростей

Для определения кинетических характеристик использовали декарбонизированный кек. Его состав декарбонизированного кека представлен в таблице 4.1. Крупность исследуемого материала составляла 90 % -0,74 мм.

Таблица 4.1 – Химический состав декарбонизированного кека

Элемент	O	S	Si	Ca	Fe	As	Al	Sb	K	Ti	Mg	Прочие
масс.,%	34,08	19,17	17,71	12,81	6,27	1,94	1,69	0,91	0,60	0,19	0,12	4,5

Определение основных кинетических характеристик реализовано посредством графического дифференцирования и построения зависимостей скорости от температуры с применением ПО MS Office.

Исследования проводили при атмосферном давлении в стеклянном круглодонном термостатированном реакторе объемом 500 см³. Равномерное перемешивание пульпы достигали с помощью магнитной мешалкой вращающейся со скоростью 400 мин⁻¹. В реактор подавали воздух со скоростью 5 дм³/мин. Изменяемыми параметрами были: концентрация азотной кислоты – 10–40 %, температура – 70–85 °С. Температуру термостата устанавливали на необходимом значении, затем нагревали выщелачивающийся раствор до 40 °С, и добавляли навеску декарбонизированного кека 10 г. Вследствие экзотермических реакций температура поднималась до необходимой. Ж:Т поддерживали на уровне 20:1 для обеспечения стабильного протекания процесса в заданных условиях [98].

4.2 Определение скоростей окисления сульфидов железа и мышьяка

Для определения скоростей химических реакций использовали зависимость доли растворенного компонента α от продолжительности опытов по растворению железа и мышьяка в составе декарбонизированного кека τ [96].

На рисунке 4.1 представлены экспериментальные зависимости долей растворенных железа и мышьяка от продолжительности процесса при концентрациях азотной кислоты 10 и 40 % и температурах 70 и 85 °С.

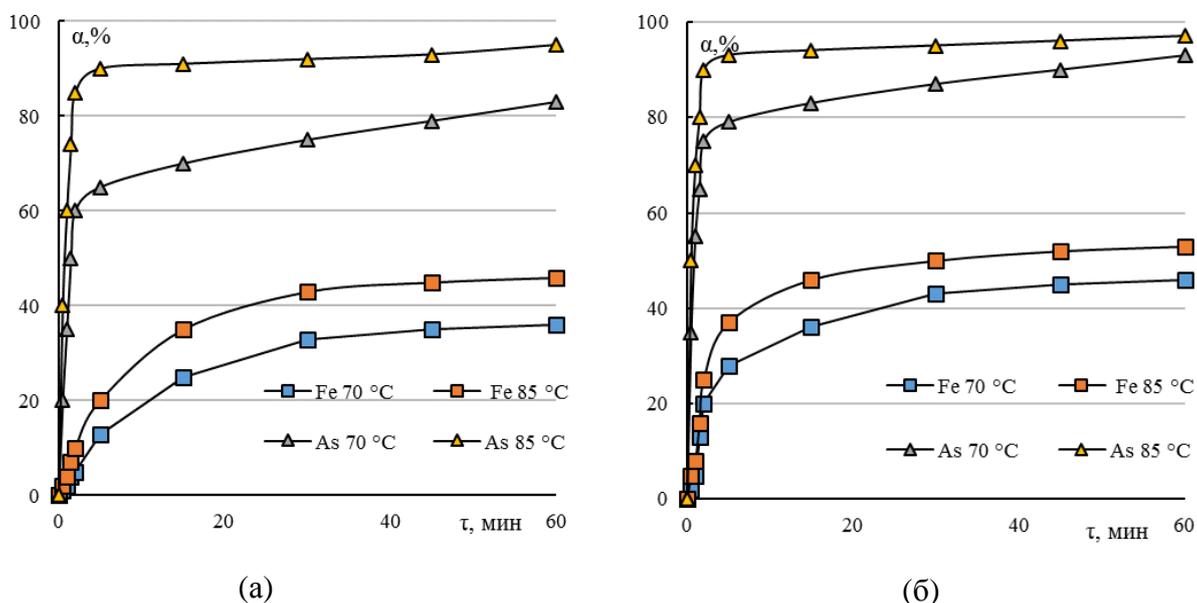


Рисунок 4.1 – Зависимости долей растворенных: железа и мышьяка при различных температурах и концентрациях азотной кислоты: 10 % (а) и 40 % (б);

В интервале температур 70–85 °С степень извлечения железа в раствор увеличивается с 36 до 46 % при концентрации азотной кислоты 10 %. Увеличение начальной концентрации азотной кислоты до 40 % положительно сказывается на динамике процесса, увеличивая степень извлечения железа до 46 % при температуре 70 °С. С ростом температуры до 85 °С извлечение железа повышается до 53 %.

При концентрациях азотной кислоты 10 % мышьяк активно окисляется и переходит в раствор. Извлечение 83 % достигается при температуре 70 °С. Повышение температуры с 70 до 85 °С увеличивает степень извлечения мышьяка до 95 %. Повышение концентрации азотной кислоты с 10 до 40 % увеличивает степень извлечения мышьяка до 93 % при температуре 70 °С. Увеличение температуры с 70 до 85 °С не оказывает значительного влияния на степень перехода мышьяка в раствор.

В ходе экспериментов было установлено, что порядка 60 % мышьяка переходит в раствор в первые 2 минуты процесса. Увеличение продолжительности выщелачивания не оказывает значительного влияния на скорость растворения, поэтому для мышьяка расчеты проводили в этом временном интервале (рисунок 4.2).

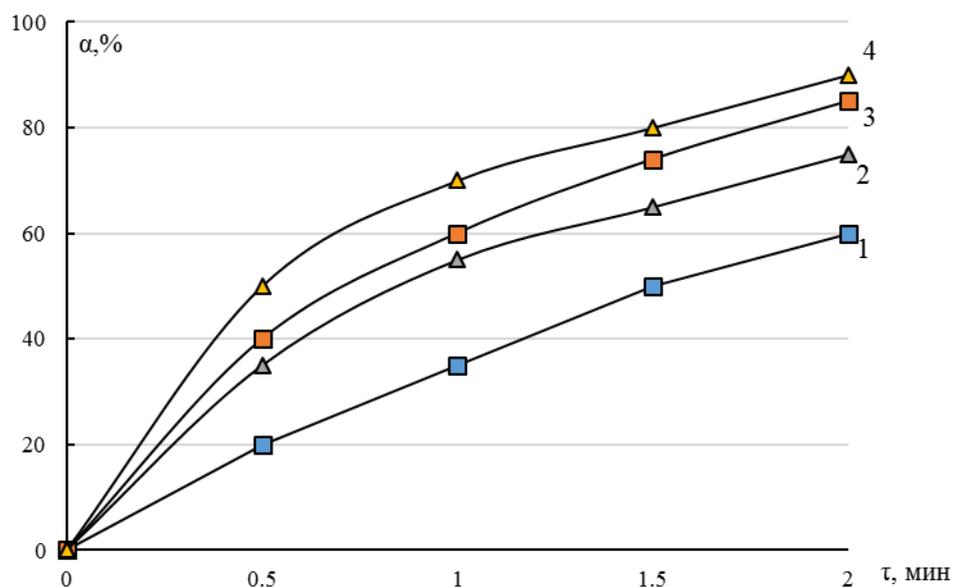


Рисунок 4.2 - Зависимость доли растворенного мышьяка от продолжительности выщелачивания: 1 – $C_{\text{HNO}_3} = 10 \%$, $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 – $C_{\text{HNO}_3} = 40 \%$, $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$; 3 – $C_{\text{HNO}_3} = 10 \%$, $T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$; 4 – $C_{\text{HNO}_3} = 40 \%$, $T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$

Для определения скорости химической реакции применены уравнения, полученные из закона Гульдберга – Вааге. Для расчета взяты следующие доли растворенного железа, %: 5, 10, 15, 25, 30, 35; мышьяка, %: 5, 15, 25, 35, 45.

Для нахождения экспериментальной энергии активации использовали уравнение:

$$V = V_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (4.1)$$

где V_0 – начальная скорость реакции, % /мин;

E_a – энергия активации процесса, Дж/моль;

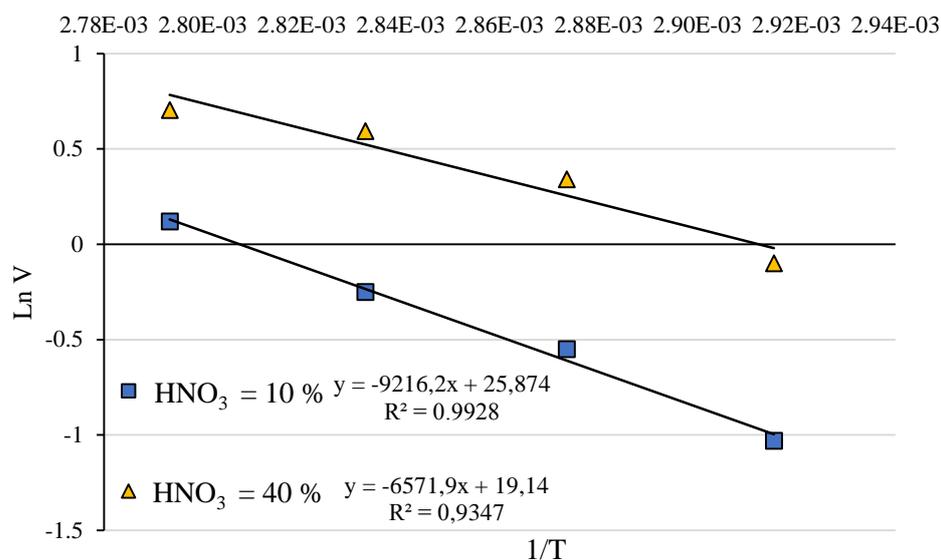
R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура, К.

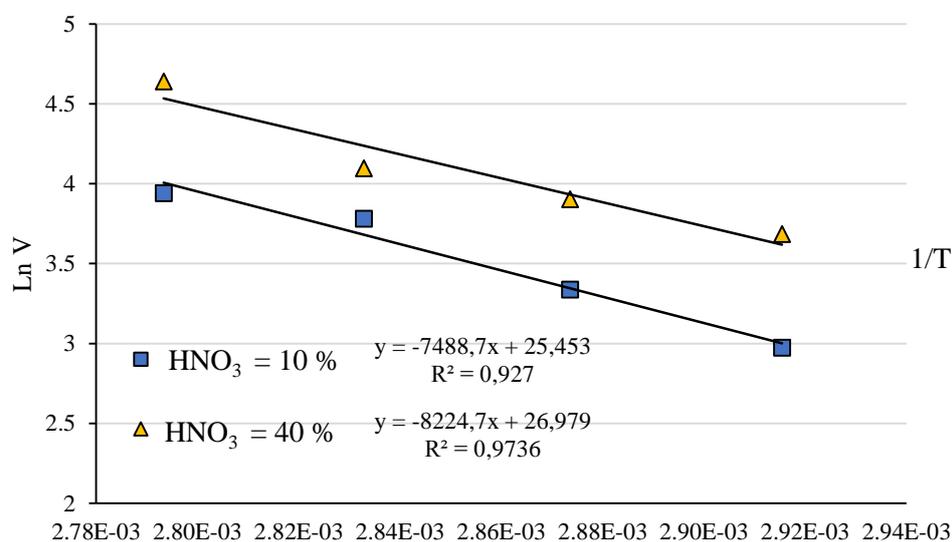
После логарифмирования получаем уравнение линейного вида:

$$\ln V = \ln V_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (4.2)$$

Определение энергии активации проводили по тангенсу угла наклона кривой графика $\ln V = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рисунок 4.3).



(a)



(б)

Рисунок 4.3 – Зависимость натуральных логарифмов скоростей от обратных температур; для железа (а) и мышьяка (б)

Таким образом, экспериментальная энергия активации для железа при использовании 10 % азотной кислоты составила 76,21 кДж/моль, мышьяка – 68,3 кДж/моль; при использовании 40 % азотной кислоты – 54,6 кДж/моль для железа и 62,2 к Дж/моль – для мышьяка.

Определение режима реакции и констант скоростей растворения железа и мышьяка проведено графическим способом с использованием уравнения Ерофеева-Колмогорова [96]:

$$\alpha = 1 - e^{-K_c \cdot \tau^n} \quad (4.3)$$

где τ – время, мин;

n – коэффициент режима реакции;

K_c – константа скорости химической реакции.

После логарифмирования получаем уравнение линейного вида:

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \ln K_c + n \cdot \ln \tau \quad (4.4)$$

Кинетические зависимости $\ln(-\ln(1-\alpha))$ от $\ln \tau$ для опытов по окислению железа и мышьяка в составе декарбонизированного кека при концентрации азотной кислоты 10 % приведены на рисунках 4.5, 4.6.

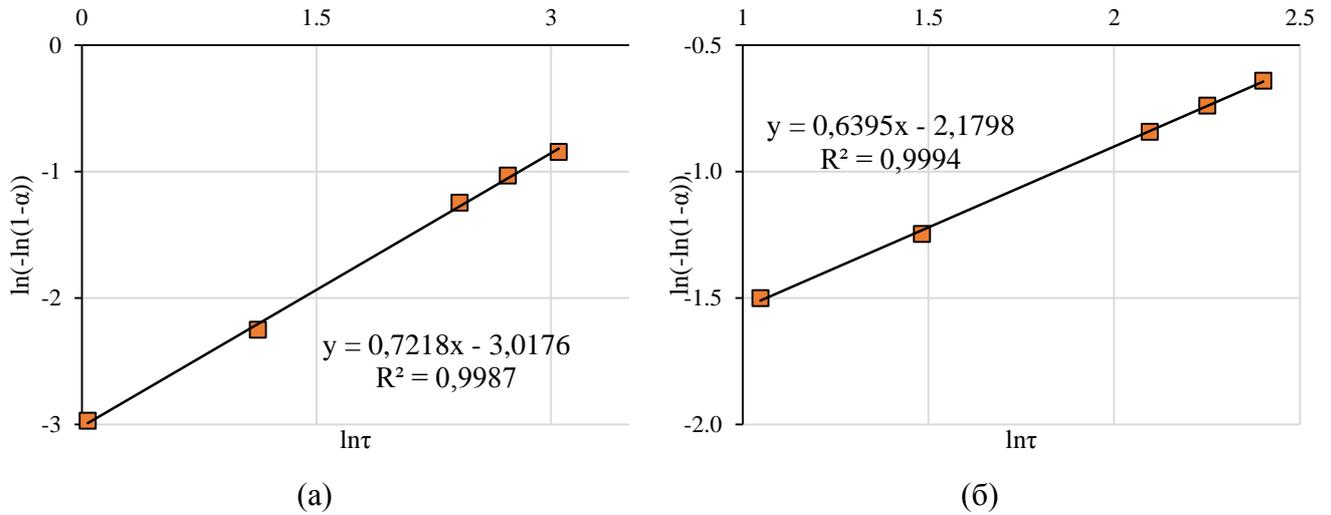


Рисунок 4.5 – Кинетическая зависимость $\ln(-\ln(1-\alpha))$ от $\ln \tau$ для опытов по окислению железа в составе декарбонизированного кека при концентрациях HNO_3 10 (а) и 40 % (б)

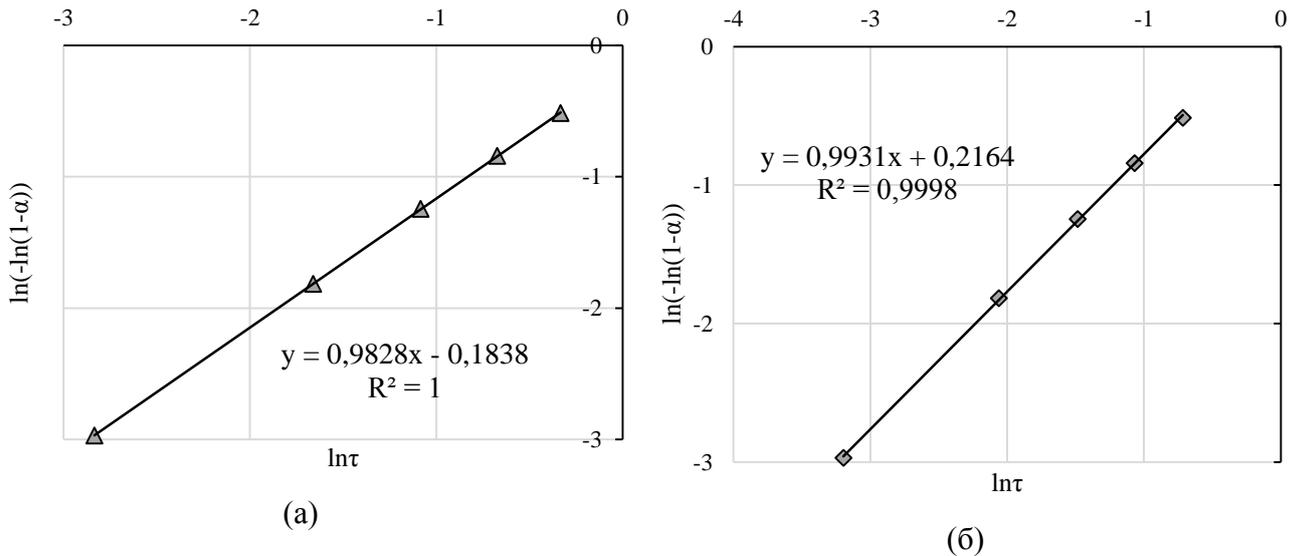


Рисунок 4.6 – Кинетическая зависимость $\ln(-\ln(1-\alpha))$ от $\ln \tau$ для опытов по окислению мышьяка в составе декарбонизированного кека при концентрациях HNO_3 10 (а) и 40 % (б)

Согласно полученным данным, экспериментальный порядок реакции равен 0,72 для железа и 0,98 для мышьяка при концентрации азотной кислоты 10 %. Полученные значения линейной аппроксимации близки к единице, что указывает на приемлемость применения уравнения Ерофеева-Колмогорова. Кинетические характеристики азотнокислотного выщелачивания железа и мышьяка из декарбонизированного кека при разных температурах и концентрациях азотной кислоты определяли аналогично. Результаты приведены в таблицах 4.2 и 4.3.

Таблица 4.2 – Результаты определения режимов реакции и значений констант скорости окисления железа при различных температурах и концентрациях азотной кислоты в интервале 0-60 мин

Температура, °C/ Концентрация HNO ₃ , %	70/10	75/10	80/10	85/10	70/40	75/40	80/40	85/40
Константа скорости реакции	3,36	3,18	3,02	2,81	2,35	2,27	2,18	2,07
Порядок реакции	0,71	0,74	0,72	0,74	0,61	0,63	0,64	0,62
Режим реакции	Дифф.							

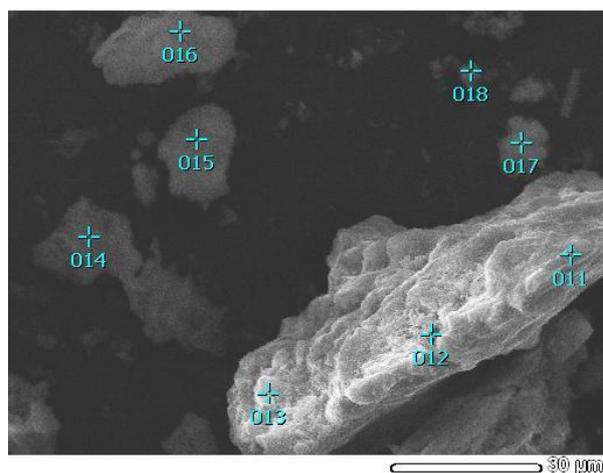
Таблица 4.3 – Результаты определения режимов реакции и значений констант скорости окисления мышьяка при различных температурах и концентрациях азотной кислоты в интервале 0-2 мин

Температура, °C/ Концентрация HNO ₃ , %	70/10	75/10	80/10	85/10	70/40	75/40	80/40	85/40
Константа скорости реакции	0,93	0,42	0,18	0,02	0,16	0,03	0,02	0,34
Порядок реакции	0,91	0,93	0,98	0,97	0,97	0,98	0,99	1
Режим реакции	Смеш.							

В ходе кинетического анализа установлено, что в процессе азотнокислотного выщелачивания декарбонизированного кека реакции окисления железа протекают во внутридиффузионной области во всём исследуемом интервале, на это указывают рассчитанные значения порядка реакции, варьирующиеся от 0,61 до 0,74. Режим реакции окисления мышьяка – смешанный, в интервале от 0 до 2 минут, о чем свидетельствуют близкие к единице значения порядка реакции, что весьма типично для начальной стадии процесса. Полученные величины достоверности линейной аппроксимации близки к единице, что подтверждает установленные режимы реакции [97].

Дополнительным критерием подтверждения оценки режима реакции являются результаты анализа кеков азотнокислотного выщелачивания. На рисунке 4.7 представлена микрофотография кека (концентрация азотной кислоты – 40 %, температура – 80 °C и продолжительность выщелачивания – 60 мин). Обнаружено наличие элементной серы от 0,2 до 3,3 %. В

исследованных точках содержание серы превышает её суммарное содержание в пирите и арсенопирите (по стехиометрии). Это косвенно указывает на то, что в ходе азотнокислотного выщелачивания происходит образование элементной серы в виде поверхностных пленок, затрудняющих проникновение реагента к поверхности минералов. Процесс растворения постепенно переходит в область внутренней диффузии, что согласуется с данными [98, 99].



Точка	S	Fe	As	S _(FeS₂)	S _(FeAsS)	ΔS
11	3,3	2,9	3,9	0,4	0,8	2,1
12	3,7	3,3	3,3	0,6	0,6	2,5
13	9,7	13,6	26,4	5,2	1,2	3,3
14	9,2	24,7	26,8	5,3	4,1	0,2
15	9,0	28,5	30,9	6,1	4,8	0,3
16	1,1	0,5	0,1	0,02	0,1	1
17	8,2	6,3	25,9	5,1	0	3,1
18	7,1	14,3	19,8	3,9	2,0	1,2

Рисунок 4.7 – Результаты изучения состава кеков азотнокислотного выщелачивания в отдельных точках

4.3 Выводы

1. Кинетический анализ процесса извлечения железа при азотнокислотном выщелачивании декарбонизированного кека в раствор проводили во временном интервале 0-60 мин. Из-за высокой скорости растворения мышьяка (более 60% за 2 мин) кинетика его растворения изучена для 0–2 мин. Определена экспериментальная энергия активации для 10 и 40 % азотной кислоты, кДж/моль: 76,21 и 54,6 для железа; 68,3 и 62,2 для мышьяка. Рассчитаны экспериментальные константы скорости и порядки реакции в исследуемых условиях. Окисление железа протекает во внутридиффузионной области во всём исследуемом интервале 0-60 мин. Для мышьяка в интервале 0-2 мин реакции растворения проходит в смешанной области. Полученные величины достоверности линейной аппроксимации близки к единице, что подтверждает установленные режимы реакции.

2. Микрорентгеноспектральным анализом кека азотнокислотного выщелачивания обнаружено присутствие пленки элементной серы, что замедляет подвод реагентов к поверхности минерала и способствует переходу процесса в внутридиффузионной области. Указанное подтверждают данные кинетического анализа и коррелирует с результатами ранее опубликованных работ [98, 99].

ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СУРЬМЫ И ЗОЛОТА ИЗ ФЛОТАЦИОННОГО КОНЦЕНТРАТА ОЛИМПИАДИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

С учетом полученных в лабораторных условиях экспериментальных данных проведены укрупненные испытания по переработке флотационного концентрата Олимпиадинского месторождения. Эксперименты проводили в ООО «Химмаш-Инжиниринг» (г. Екатеринбург). Основными целями являлись:

- Оптимизация параметров отдельных стадий переработки флотационного концентрата в сульфидно-щелочном растворе с последующим электролизом и плавкой сурьмы, а также регенерацией электролита.
- Отработка режимов азотнокислотного вскрытия сульфидных золотосодержащих минералов с последующим цианированием нерастворенного остатка, регенерацией азотной кислоты и нейтрализацией растворов.
- Составление материального баланса технологической схемы по всем стадиям с определением расхода реагентов и количества образующихся полупродуктов и продуктов, установлением их составов. Подготовка исходных данных для оценки технико-экономической эффективности разрабатываемой технологии.

5.1 Извлечение сурьмы

Принципиальная технологическая схема получения сурьмы представлена на рисунке 5.1.

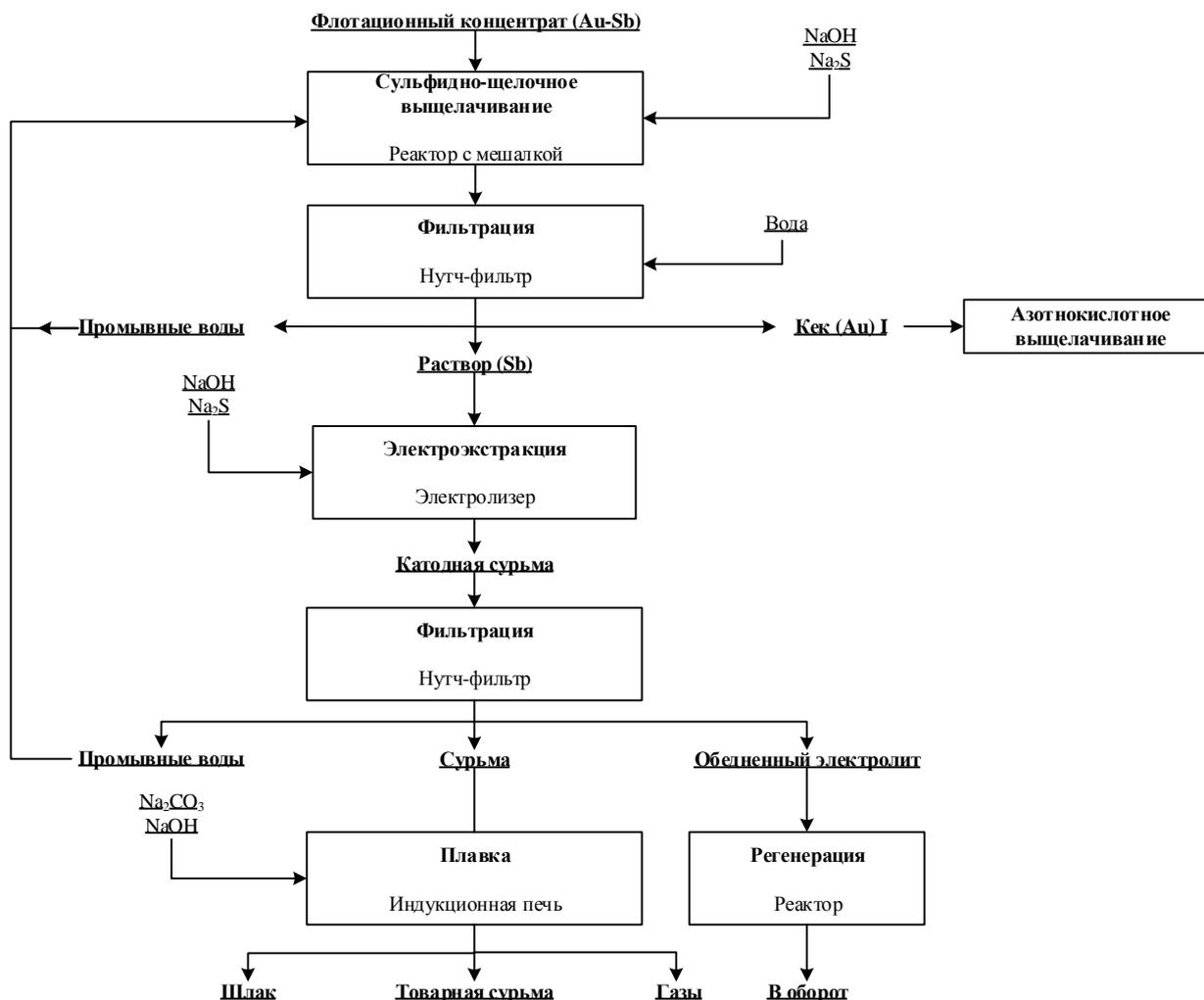


Рисунок 5.1 – Принципиальная технологическая схема получения металлической сурьмы из Олимпиадинского флотационного концентрата

Использовали реактор из стали марки Ст-3 объемом 30 дм³. Применение стали при сульфидно-щелочном выщелачивании обосновано её химической стойкостью в щелочных растворах. Перемешивание осуществляли при помощи миксера. Нагрев реактора осуществляли за счёт тепла индукционного термостата (рисунок Б.1 приложение Б). Измерение температуры раствора осуществляли ртутным термометром и пирометром Testo 830-T2 с поверхностным зондом.

Фильтрацию растворов проводили в закрытом друк-филтре. Фильтр выполнен из полипропилена и стальных фланцев, скреплённых шпильками. Дополнительно оборудован манометром с диапазоном измерения от 0 до 12 бар для контроля давления, создаваемого внутри камеры. Фильтровальная перегородка выполнена из полипропилена, поверх которого укладывали фильтр-ткань.

Электролизер состоит из 4-х отдельных катодных камер, последовательно соединенных с источником тока. Материал емкостей – сталь марки Ст-3. Полезный объем каждой емкости составлял 2,5 дм³. Анод выполнен в виде стального стержня, погружаемого на всю глубину реактора. Анод фиксировали строго перпендикулярно относительно дна катодной ванны на крышке, изготовленной из полиметилметакрилата. Питание ванны электрическим током осуществляли при помощи блока трансформатора выпрямителя. Измерение и контроль силы тока и напряжения осуществляли мультиметром «Ресанта» (модель DT 832 61/10/512). Плавку получаемой катодной сурьмы проводили в лабораторной муфельной печи Nabertherm L 3/11.

Химический анализ исходного концентрата и полученных продуктов проводили на рентгеноспектральном флуоресцентном спектрометре Axios MAX фирмы PANalytical. Содержание золота в материалах определяли пробирным методом анализа. Полученные растворы анализировали масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (Perkin-Elmer ELAN DRC-e).

Сульфидно-щелочное выщелачивание

Сульфидно-щелочной раствор объемом 9 дм³ готовили в реакторе добавлением сульфида натрия и гидроксида натрия для обеспечения их концентраций 60 и 16 г/дм³ соответственно. После этого раствор нагревали до температуры 50°C и загружали материал (2000 г) через верхнюю крышку реактора.

Параметры процесса:

- Ж:Т = 4,5:1;
- скорость перемешивания, об/мин: 500;
- продолжительность, мин: 180.

По окончании процесса полученная пульпа поступала на стадию фильтрации с получением продуктивного раствора, направляемого на следующую операцию технологической цепочки, и осадка, в котором концентрировалось золото.

Осадок промывали, сушили и взвешивали. Промывную воду направляли на новую стадию сульфидно-щелочного выщелачивания. Составы продуктов сульфидно-щелочного выщелачивания представлены в таблице 5.1. Выход высушенного кека составил 75 % (1490 г), влажность кека до сушки – 18,6 %.

Таблица 5.1 – Состав исходного концентрата и кека после сульфидно-щелочного выщелачивания

Наименование	Содержание, %									
	Si	Sb	Ca	S	Fe	C	Al	Mg	As	Au, г/г
Исходный к-т	15,8	20,4	10,9	12,2	5,98	1,13	1,53	1,15	1,42	66
Кек	18,6	1,09	12,4	5,29	6,84	1,52	1,86	1,54	1,73	80

Содержание сурьмы: в фильтрате – 30 г/дм³; в промывных водах – 2 г/дм³; общее извлечение в раствор – 96,1 %.

Электроэкстракция сурьмы

Для электролиза взяли 8,5 дм³ продуктивного раствора с содержанием сурьмы 30 г/дм³.

Параметры электролиза:

- катодная плотность тока, А/м²:140-150;
- анодная плотность тока, А/м²:900-1000;
- напряжение на ванне, В: 2,4-4,0;
- сила тока, А: 12;
- продолжительность, ч:16.
- температура электролита, °С: 50-55.

Для увеличения эффективности процесса в электролит добавляли щелочь и сульфид натрия (до концентрации в электролите 30 и 60 г/дм³, соответственно).

По окончании процесса катодную сурьму вместе с электролитом фильтровали на нутч-фильтре. Катодный осадок промывали и сушили. Отработанный электролит анализировали на содержание солей и сурьмы. Масса катодной сурьмы составила 183,6 г. Остаточное содержание сурьмы в электролите – 8,4 г/дм³; выход по току – 63,1%; производительность – 11,4 г/(м²·ч), расход электроэнергии – 4190 кВт·ч/т. Составы электролитов представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Составы электролитов

Наименование продукта	Содержание, г/дм ³					
	Sb	Na₂S	NaOH	Na₂S₂O₃	Na₂SO₃	Na₂SO₄
Готовый электролит	30,0	60,2	30,1	20,4	5,7	40,3
Отработанный электролит	8,4	19,9	15,3	35,4	25,8	120,2

Рафинирование катодной сурьмы

Высушенный катодный осадок шихтовали с технической содой и гидроксидом натрия в пропорции 1:1 (22,94 г –NaOH и 57,35 г – Na₂CO₃), после чего помещали в тигель. Плавил в индукционной печи в течение 80 минут при температуре 1000 °С.

Расплав охлаждали до комнатной температуры и отделяли сурьму от шлака. Масса полученной металлической сурьмы – 73,98 г. Масса шлака – 86,62 г. Результаты плавки сурьмы приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Результаты плавки сурьмы

Наименование	Содержание, %						
	Sb	S	As	Fe	Al	Ca	Si
Катодная сурьма	92,1	2,6	0,73	3,35	0,23	0,1	0,95
Рафинированная сурьма	99,759	0,05	0,02	0,03	0,02	0,05	0,1
Шлак	0,24	2,37	0,66	3,08	0,20	5,04	0,80

Полученная рафинированная сурьма соответствует марке Су 0 (ГОСТ 1089-82) для изготовления антифрикционных, аккумуляторных, типографических сплавов и сплавов для оболочек кабелей [102].

5.2 Выщелачивание обесурьмяненных кеков в азотнокислых растворах

Принципиальная технологическая схема извлечения золота представлена на рисунке 5.2.



Рисунок 5.2 – Принципиальная технологическая схема азотнокислотного выщелачивания обесурьмяненного

Полученный кек сульфидно-щелочного выщелачивания представляет собой полисульфидный концентрат, состав которого представлен в таблице 5.1. Основной задачей следующего гидрометаллургического передела является вскрытие пирита и арсенопирита для высвобождения дисперсного золота с его последующим извлечением методом цианирования.

В лабораторных исследованиях использовали дополнительную стадию декарбонизации, в ходе которой кек сульфидно-щелочного выщелачивания подвергали обработке серной кислотой с целью последующего сокращения расхода азотной кислоты и повышения извлечения железа и мышьяка в раствор. В укрупненных испытаниях данную операцию проводили посредством

противоточного азотнокислотного выщелачивания с добавкой серной кислоты в одном реакторе, исключая предварительные стадии фильтрации и сушки декарбонизированного материала.

Указанные процессы проводили в круглодонном стеклянном реакторе (объем растворов составлял 1,8 дм³) со стеклянной крышкой, имеющей 5 технологических отверстий (рисунок А.2 приложение А). Реактор помещен в водяной термостат. Перемешивание осуществляли при помощи верхнеприводной мешалки со скоростью 450 об/мин. Серную и азотную кислоты подавали через капельную воронку. Подачу воздуха осуществляли через воздушный компрессор. Отвод оксидов азота проводили через водоохлаждаемый обратный холодильник в абсорбционные колонны для регенерации азотной кислоты. Измерение температуры раствора осуществляли ртутным термометром. По окончании процесса полученная пульпа поступала на стадию фильтрации. Кек промывали, сушили и передавали на извлечение золота методом цианистого выщелачивания. Промывную воду направляли на стадию улавливания нитрозных газов.

Полученные растворы после азотнокислотного выщелачивания направляли на осаждение мышьяка в виде его сульфидов. Главной задачей данной стадии является получение малорастворимых соединений, пригодных для захоронения на специализированных полигонах. Изменение рН системы фиксировали с помощью универсального рН-метра «рН-410». После завершения процесса осаждения пульпу фильтровали под вакуумом с получением продуктивного раствора, кеки сушили при температуре 60 °С до постоянной массы.

Азотнокислотное выщелачивание

Пульпу предварительно готовили в реакторе: загружали навеску кека сульфидно-щелочного выщелачивания массой 144 г и добавляли воду в объеме 400 см³. Реактор нагревали до 80 °С и подавали концентрированную серную кислоту с целью растворения карбонатов. Серная кислота подавалась в объеме 115 см³ до окончания выделения углекислого газа, затем уже приливали азотную кислоту.

Параметры процесса:

- Ж:Т : 5:1;
- температура, °С: 80;
- скорость перемешивания, об/мин: 450;
- продолжительность, мин:90;
- концентрация азотной кислоты, моль/дм³: 5.

Пульпу фильтровали, раствор и промытый кек передавали на вторую стадию выщелачивания при тех же параметрах. Выход кека после вторичной обработки составил 73 % (105,5 г), извлечение элементов в раствор: железа – 97,5 %, мышьяка – 89,2 %. Полученный раствор после первой стадии выщелачивания направляли на нейтрализацию с добавлением

свежей порции нового обессурьмяненного кека. Полученный раствор со второй стадии поступал на первую стадию азотнокислотного выщелачивания кека. Результаты азотнокислотного выщелачивания представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Состав продуктов азотнокислотного выщелачивания

Наименование	Содержание									
	As	Ca	Fe	Mg	S	Sb	Si	Al	NO ₃ ⁻	Au
Кек, масс., %	0,26	11,30	0,18	0,12	16,40	0,71	16,20	1,49	н/д	101 г/т
Фильтрат, г/дм ³	11,10	1,60	31,00	0,21	74,00	0,16	н/д	0,27	5,8	< 0,001

Осаждение мышьяка из фильтрата

Выделение мышьяка проводили при следующих условиях: в реактор приливали фильтрат, включали перемешивание и начинали подачу гидросульфида натрия из расчета продолжительности процесса осаждения сульфида мышьяка около одного часа. Стехиометрический расход NaHS/As составил 1,6 при рН 1,96. Остаточная концентрация железа в растворе – 21,5 г/дм³. После завершения процесса осаждения пульпу выдерживали в течение 10-20 мин для прохождения обменных реакций между железом и мышьяком. Двухстадийное азотнокислотное выщелачивание позволяет восстановить Fe (III) до Fe (II) в растворе, препятствуя окислению реагента-осадителя. Извлечение мышьяка в осадок составило 99% [101].

Цианирование золота

Полученный кек азотнокислотного выщелачивания направляли на цианирование. Процесс проводили в бутылочном агитаторе объемом 1 дм³. Поддержание необходимого рН при выщелачивании обеспечивали добавлением NaOH.

Параметры процесса:

- Ж:Т = 3:1;
- температура, °С: 20-22;
- рН раствора: 10;
- продолжительность, ч: 24;
- концентрация цианида натрия, г/дм³: 5.

Полученный кек анализировали пробирным методом. Извлечение золота составило 90,5 %. Результаты цианирования представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Результаты цианирования

Материал	Количество	Au		
		г/т (мг/дм ³)	мг	Извл., %
Кек после HNO ₃ , г	105,4	95	10,20	100
Раствор, дм ³	0,3	30,8(мг/дм ³)	9,25	90,5
Хвосты, г	100	9,07	0,95	9,47

В результате проведенных укрупненных испытаний подтверждена возможность переработки Олимпиадинского флотационного концентрата с получением рафинированной сурьмы марки Су 0 и золотосодержащего кека. Извлечение сурьмы в раствор составило 96,1 %. Извлечение золота при цианировании – 90,5%. Степень осаждения мышьяка из раствора азотнокислотного выщелачивания – 99 %.

5.3 Описание аппаратурно-технологической схемы

Полученные при проведении лабораторных и укрупненных исследований данные позволили выбрать основные технологические параметры и рассчитать материальный баланс технологической схемы, а также предложить принципиальную аппаратурно-технологическую схему переработки золотосурьмяных концентратов Олимпиадинского месторождения (рисунок 5.3).

Исходный флотоконцентрат из бункера (1) поступает на распульповку (2) и перекачивается центробежным насосом в основной реактор (3) на сульфидно-щелочное выщелачивание сурьмы обратными растворами. Продолжительность выщелачивания в реакторе составляет 3 ч при температуре 50-55 °С. Откачка пульпы в сгуститель (4) осуществляется мембранными насосами, исключая подсос воздуха в пульпу. После отстаивания пульпы нижний слив поступает на фильтрацию в пресс-фильтре (5). Полученный кек направляется на промывку в реакторе (6) и повторное фильтрование. Промывные воды направляют на распульпование новых партий, а также корректирование концентраций сульфидно-щелочного раствора. Отфильтрованный кек поступает на азотнокислотное выщелачивание. Верхний слив сгустителя перекачивается в буферные емкости (7).

Отфильтрованные растворы объединяют с промывной водой после контрольной фильтрации и направляют в сорбционную колонну (8) для извлечения золота. Применяют смолу марки Purolite® А 500С. Скорость потока составляет 6-10 дм³/ч, температура – 60°С, сорбционная емкость смолы по золоту 2000-3000 г/т. Применение сорбента позволяет исключить потери золота на этапе электроэкстракции сурьмы из растворов. После извлечения золота растворы перекачивают в буферную емкость (9) для дальнейшего восстановления и снижения концентрации основных примесей полисульфидов и тиосульфата натрия. Предусмотрено

добавление металлической мелкодроблённой сурьмы марок Су-1 или Су-2, полученной путём дробления в мельнице сухого помола (10). Применение металлической сурьмы в качестве восстановителя раствора позволяет снизить наличие дополнительных примесей в готовом растворе, одновременно повысив начальное содержание сурьмы в нём на 5-10 г/дм³. Восстановление электролита проводят в течение 1–1,5 ч и температуре – 100 °С в реакторе (11). Концентрация тиосульфата 12-14 г/дм³ соответственно, что обеспечивает высокий выход по току при электроэкстракции. Полученные растворы фильтруют на вакуум-фильтре (12) и перекачивают в сборник электролита (13), откуда они поступают в электролизеры (14).

Очищенный от примесей раствор поступает на мембранный электролиз: плотность тока – 150 А/м², напряжение на ванне – 3–3,2 В; выход сурьмы по току – 73%, расход электроэнергии – 4000 кВтч/т; концентрация сурьмы в растворе – 30 г/дм³. Размещение электролизных ванн выполнено в каскадном варианте, что обеспечивает минимальную окисляемость раствора.

После снижения концентрации сурьмы сурьме с 35-40 г/дм³ до 15-20 г/дм³ основная часть электролита (оборотный раствор) направляется на фильтрацию от шлама на вакуум-фильтре (16), а затем на выщелачивание сурьмы. Оставшаяся часть электролита направляется на доизвлечение сурьмы в электрохимическом каскаде обеднения (15) до её остаточного содержания в растворе 1 г/дм³. Технологические показатели процесса обеднения: плотность тока 200 А/м²; напряжение на ванне – 3 В; выход сурьмы по току – 35 %; расход электроэнергии – 5100 кВтч/т.

Обедненный раствор после фильтрации поступает на выпарной вакуум-аппарат, что (18), предотвращает окисление сернистого натрия. После кристаллизации товарный продукт – технический серный натрий – отфильтровывают на нутч-фильтре от маточного раствора и расфасовывают в тару. Полученный маточный раствор объемом 20–25 % от первоначального направляется на выщелачивание. Содержание в нём Na₂S – 150–200 г/дм³, Sb – 3–3,5 г/дм³. Образованная очищенная вода является оборотной.

Полученный кек после сульфидно-щелочного выщелачивания загружают в реактор приготовления пульпы (19); полученную пульпу мембранными насосами подают в реактор выщелачивания. Соотношение Ж:Т регулируют добавлением оборотной воды, полученной на стадиях промывки. Выщелачивание протекает в двухстадийном противоточном режиме: на первой стадии происходит декарбонизация серной кислотой, а также выщелачивание обогащенным раствором со второй стадии выщелачивания. Тем самым обеспечивается нейтрализация избыточного количества азотной кислоты и повышается эффективность регенерации азотной кислоты. Остаточная концентрация NO⁻³ составляет 5-8 г/дм³, содержание мышьяка в растворе – 8-10 г/дм³. Полученный раствор с этой стадии поступает на осаждение мышьяка.

На второй стадии в реакторе протекает процесс доокисления сульфидов в более концентрированных растворах азотной кислоты – 5 моль/дм³. Продолжительность выщелачивания – 80–90 мин, температура – 80 °С. Полученный нерастворенный остаток перекачивают в фильтр-пресс (22) с последующей промывкой. Получаемый фильтрат является оборотным и поступает на первую стадию окисления (в оборот). Промывные воды поступают на регенерацию азотной кислоты и/или на приготовление пульпы новой партии кека. Промытый золотосодержащий кек направляется на цианирование.

Фильтрат после первой стадии выщелачивания перекачивают мембранными насосами в реактор осаждения мышьяка. В реактор приливают раствор гидросульфида натрия (стехиометрический расход $\text{NaHS}/\text{As} - 1,6$).

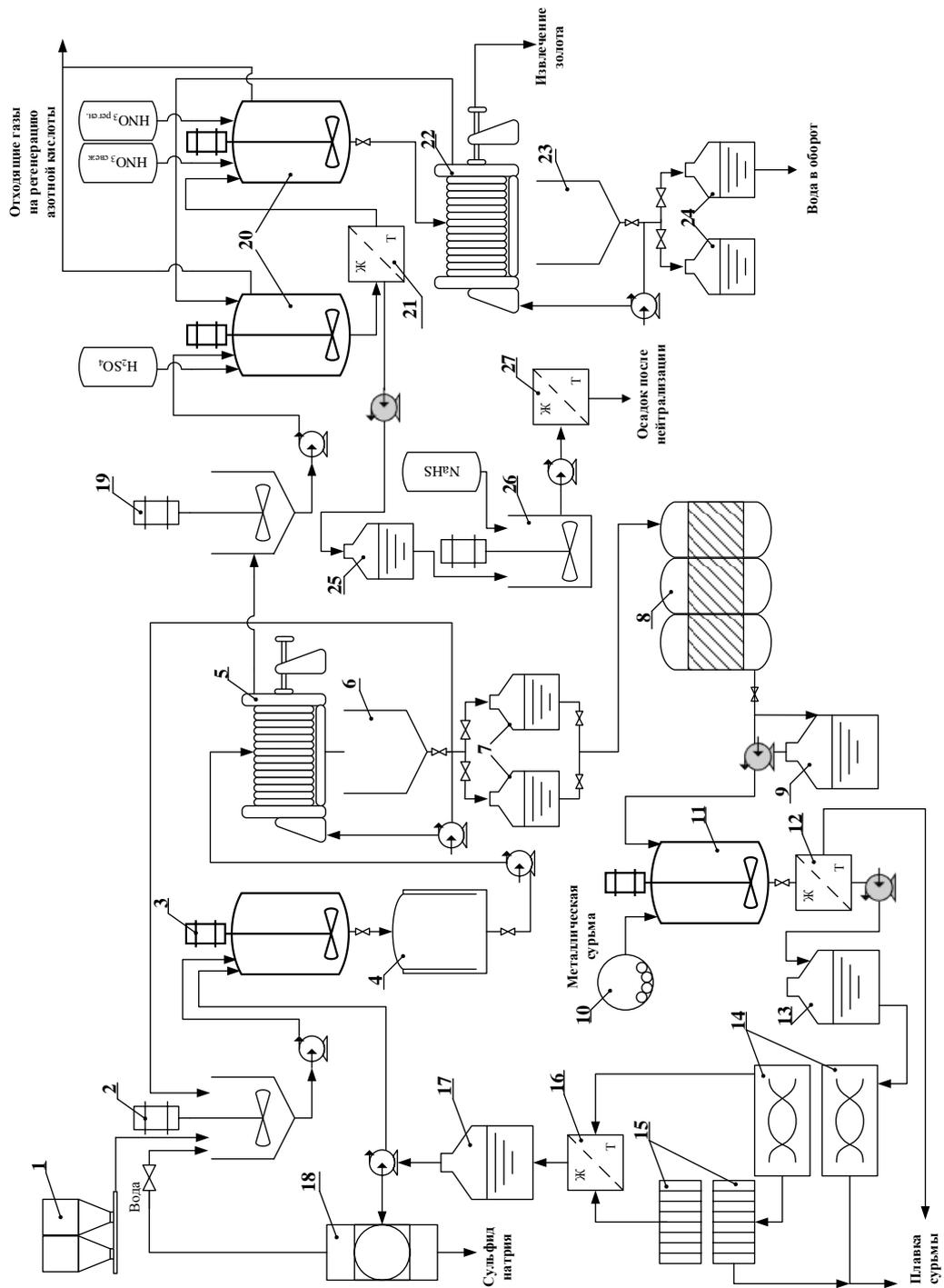


Рисунок 5.3 – Принципиальная аппаратурная схема переработки золотосурьмяных концентратов

1 – бункер; 2, 19 – репульпатор; 3, 11, 20 – реактор выщелачивания; 4 – ступитель; 5, 22 – фильтр-пресс; 6, 23 – промежуточная емкость; 7, 9, 13, 17, 24, 25 – буферные емкости; 8 – сорбционные колонны; 10 – шаровая мельница; 12, 16, 21, 27 – нутч-фильтр; 14, 15 – электролизеры; 18 – кристаллизатор; 26 – реактор нейтрализации.

Образующиеся оксиды азота (рисунок 5.3) далее направляются на регенерацию азотной кислоты (рисунок 5.4). Газы отводятся из реактора через холодильник 6 с помощью жидкостно-кольцевого компрессора в абсорбер 2. В самом компрессоре происходит абсорбция нитрозных газов азотной кислотой. Вода с промывки подается в абсорбер 3, стекает в промежуточную емкость 4, откуда погружным насосом перекачивается на верхнюю ступень абсорбера 2. Абсорбер представляет собой многотарельчатую колонну с вихревым контактным устройством. Процесс абсорбции оксидов азота сопровождается выделением тепла. Выделяющееся в процессе реакции тепло отводится обратной водой с температурой на входе не более 28 °С, проходящей по змеевикам. Полученная 40-50% азотная кислота из абсорбера 2 поступает в приемную емкость 5, откуда насосом перекачивается в хранилище [104, 105].

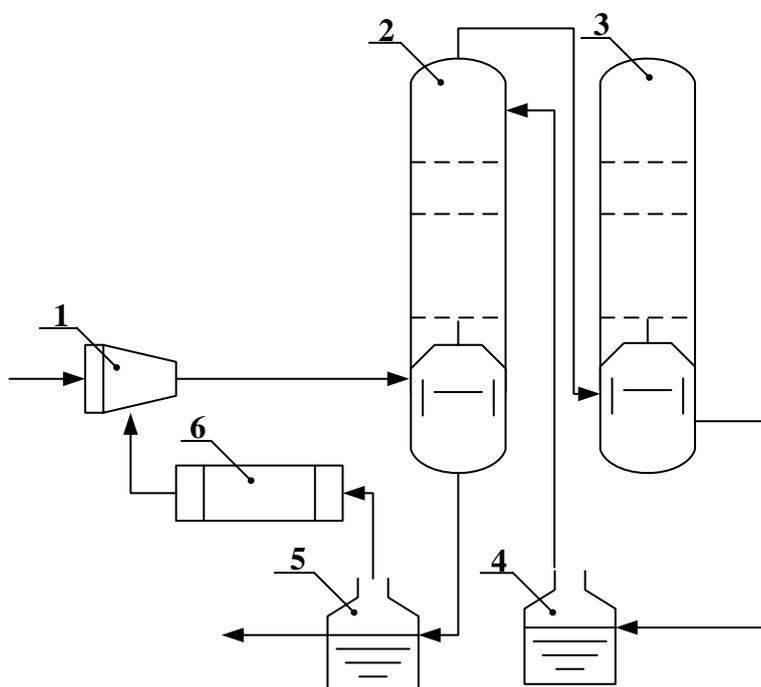


Рисунок 5.4 – Принципиальная аппаратурная схема регенерации азотной кислоты [104]:
 1 – жидкостно-кольцевой компрессор; 2, 3 – абсорбционные колонны; 4, 5 – буферные емкости;
 6 – водоохлаждаемый холодильник

В таблице 5.6 приведена спецификация основного технологического оборудования, рекомендуемого к использованию для проведения предварительной технико-экономической оценки проекта создания цеха по переработке золотосурьмяных концентратов Олимпиадинского месторождения, рассчитанной на производительность участка 25 тыс. т/год.

Таблица 5.6 – Спецификация и характеристики основного оборудования

№	Наименование оборудования	Стадия технологического процесса (назначение)	Характеристика	Кол-во ед.	Материал, контактирующий с рабочей средой
1	2	3	4	5	6
Выщелачивание сурьмы					
1	Репульпатор	Распульповка концентрата	$V = 10 \text{ м}^3$	2	Ст 3
2	Реактор выщелачивания	Выщелачивание сурьмы	$V = 20 \text{ м}^3$	3	Ст 3
3	Сгуститель	Сгущение пульпы после выщелачивания	$V = 50 \text{ м}^3$	2	Ст 3
4	Промывочный сгуститель	Промывка кеков после выщелачивания	$V = 50 \text{ м}^3$	1	Ст 3
5	Фильтр-пресс	Фильтрация кеков	$F=20\text{м}^2$	2	Сборный, мембраны из полипропилена
6	Буферная емкость СЦР	Промежуточное хранение перед электроэкстракцией	$V = 150 \text{ м}^3$	3	Ст 3
7	Сорбционная колонна	Сорбция золота	$V = 10 \text{ м}^3$	2	Полипропилен
8	Реактор восстановления	Очистка от балластных солей	$V = 10 \text{ м}^3$	2	Ст 3
9	Электролизер мембранный	Электроэкстракция сурьмы	$V = 2.4 \text{ м}^3$	20	Полипропилен
10	Электролизер обеднения	Доизвлечение сурьмы	$V = 1.5 \text{ м}^3$	15	Полипропилен
11	Насос мембранный	Перекачивание н/остатка	$Q=2 \text{ м}^3/\text{час}$; $H=24 \text{ м}$ вод.ст.	5	
Азотнокислотное выщелачивание					
12	Реактор	Приготовление пульпы	$V= 10 \text{ м}^3$	1	Ст 3
13	Реактор	Выщелачивание промежуточного продукта	$V= 16 \text{ м}^3$; $P= 0,6 \text{ МПа}$, комбинированное перемешивание: импеллер снизу + самовсасывающая турбинная мешалка сверху	2	Дуплексная сталь (Оборудован 2-мя опускаемыми сифонами и 5-ю патрубками; $N=14\text{кВт}$, $n=250 \text{ мин}^{-1}$)

Продолжение таблицы 5.6

14	Насос мембранный	Перекачивание пульпы	$Q = 8 \text{ м}^3/\text{ч};$ $H = 40 \text{ м вод.ст.}$	2	СКФ – 26 фторкаучук
15	Фильтр-пресс	Фильтрация и промывка кека выщелачивания	$F=16\text{м}^2$	2	Сборный, мембраны из полипропилена
16	Насос перистальтический	Подача пульпы на выщелачивание и фильтр-пресс	$Q=2 \text{ м}^3/\text{ч}; H=24 \text{ м вод.ст.}$	2	PVDF
17	Сборник	Сбор фильтрата и промвод	$V=10 \text{ м}^3$	2	Полипропилен
18	Насос ц/б	Подача фильтрата и промвод на выщелачивание	$Q = 8 \text{ м}^3/\text{ч};$ $H = 40 \text{ м вод.ст.}$	2	
19	Сборник	Сбор продуктивного раствора	$V=16 \text{ м}^3$	1	Полипропилен
20	Реактор	Осаждение мышьяка	$V=16 \text{ м}^3;$ Рамная мешалка $n=30 \text{ мин}^{-1}$	1	Полипропилен
21	Реактор	Приготовление р-ра сульфида натрия	$V=6.3 \text{ м}^3$ Турбинная мешалка $n=90 \text{ мин}^{-1}$	1	Полипропилен
22	Насос ц/б	Дозировка р-ра на осаждение мышьяка	$Q=2 \text{ м}^3/\text{ч};$ $H=24 \text{ м вод.ст.}$	2	12X18H10T
23	Насос перистальтический	Подача пульпы на фильтр-пресс	$Q=8 \text{ м}^3/\text{ч};$ $H=40 \text{ м вод.ст.}$	1	PVDF
24	Фильтр-пресс	Отжим и отмывка железо-фосфорного осадка	$F=32\text{м}^2$	2	Сборный, мембраны из полипропилена
25	Сборник	Сбор азотнокислого раствора	$V=10 \text{ м}^3$	1	Полипропилен
26	Сборник	Сбор промвод	$V=16 \text{ м}^3$	1	12X18H10T
27	Обратный холодильник	Узел улавливания нитрозных газов и регенерации HNO_3	Кожухоторубчатый теплообменник $F= 250 \text{ м}^2$	2	Полипропилен
28	Гидрозатвор	«	Нестандартный, $H=7\text{м}$	1	Полипропилен
29	Ловушка-каплеотбойник	«	$V= 3,0 \text{ м}^3$	1	Полипропилен

Продолжение таблицы 5.6

30	Фильтр-осушитель	«	$V=3,0 \text{ м}^3$	1	Полипропилен
31	Жидкостно-кольцевой компрессор	Компримирование нитрозных газов	$Q=14000 \text{ м}^3/\text{ч};$ $H=6000 \text{ мм вод.ст.}$	1	
32	Холодильник-конденсатор	Узел улавливания нитрозных газов и регенерации HNO_3	Кожухоторубчатый Теплообменник ($F=350 \text{ м}^2$)	1	Полипропилен
33	Компрессор винтовой	Подача сжатого воздуха	Винтовой $Q=12000 \text{ м}^3/\text{ч};$ $H=6000 \text{ мм вод.ст.}$	2	
34	Колонна абсорбционная	Узел улавливания нитрозных газов и регенерации HNO_3	Колонна с ситчатыми тарелками и встроенными холодильниками, ($\Phi 1000 \text{ мм},$ $H=26 \text{ м}$)	2	12X18H10T (Конструкция ГИАП для агрегата по пр-ву HNO_3)
35	Реактор каталитической очистки хвостовых газов		$V=10 \text{ м}^3$ Конструкция ГИАП	1	Жаропрочная н/ж сталь (Конструкция ГИАП для агрегата по пр-ву HNO_3)
36	Сборник	Прием регенерированной HNO_3	ВПП ($V=25 \text{ м}^3$)	1	PVDF
37	Насос ц/б	Подача поглотительного раствора в колонну абсорбции	$Q=8 \text{ м}^3/\text{ч}; H=40 \text{ м}$ вод.ст.	1	12X18H10T
38	Насос-дозатор	Возврат на выщелачивание регенерированной HNO_3	$Q=8 \text{ м}^3/\text{ч};$ $H=40 \text{ м вод.ст.}$	2	12X18H10T (с частотно-регулируемым приводом)

5.4 Расчет себестоимости переработки Олимпиадинского флотационного концентрата

Материальный баланс гидрометаллургической переработки флотационного концентрата Олимпиадинского месторождения рассчитан с использованием данных, полученных при укрупненных испытаниях (Приложение Б). Для рассчитанного материального баланса и основного технологического оборудования в таблице 5.7 приведен расчет себестоимости.

Стоимость флотационного концентрата взята из расчета содержания золота и сурьмы в одной тонне с учетом дисконта в 50 % от усредненных цен на Лондонской бирже металлов. Стоимость всех расходных материалов взята по максимальным рыночным ценам. Расчет фонда оплаты труда (ФОТ) произведен в рублях для обеспечения непрерывного производства.

Себестоимость переработки 25 тыс. тонн флотационного концентрата составляет 65 258 610,00 долл. США / год.

Цена золота и сурьмы принята по усредненным данным фьючерсов на Лондонской бирже металлов в размере 1 700 долл. США/гр. унцию и 8 000 долл. США/т за марку Су-0 (таблица 5.8). Ориентировочный доход от реализации ценных компонентов составит 64 334 500,00 долл./ год. Ежегодная прибыль составит 1 075 890,00 долл. США/год.

Таблица 5.7 – Себестоимость переработки флотационного концентрата Олимпиадинского месторождения (25 тыс. т/год)

№	Статьи расхода	Ед, изм	Ориент. расход, тонн/тонн концентрата	Ориент. расход, ед./год	Рыночная цена, долл./тонн	Затраты, тыс. долл./год
0 0	Ориентировочная себестоимость					63 258,61
1 0	Реагенты					55 242,92
0	Флотационный концентрат	тонн	1,00	25 000,00	1 700,00	42 500,00
1	Сульфид натрия (Na ₂ S*9H ₂ O)	тонн	0,20	5 000,00	400,00	2 000,00
2	Едкий натр (NaOH)	тонн	0,09	2 125,00	560,00	1 190,00
3	Вода	тонн	4,70	117 500,00	0,33	39,17
4	Азотная кислота	тонн	0,51	12 800,00	375,00	4 800,00
5	Серная кислота	тонн	1,30	32 500,00	137,50	4 468,75
6	Гидросульфид натрия	тонн	0,03	700,00	350,00	245,00
2 0	Фильтрация					4,44
1	Фильтроткань	м ²	49,60	1 240,00	3,58	4,44
3 0	Электролиз					2 778,75
1	Диафрагма	м ²	27,00	675 000,00	4,12	2 778,75
4 0	Электроэнергия					4 782,50
4 1	Выщелачивание					3 232,50
1	Реактор	кВт•ч	1 000,00	25 000 000,00	0,06	1 500,00
2	Вытяжной вентилятор	кВт•ч	135,00	3 375 000,00	0,06	202,50
3	Вакуум насос	кВт•ч	900,00	22 500 000,00	0,06	1 350,00
4	Насос	кВт•ч	120,00	3 000 000,00	0,06	180,00
4 2	Электролиз					300,00
1	Электролизная ванна	кВт•ч	80,00	2 000 000,00	0,06	120,00
2	Насос	кВт•ч	120,00	3 000 000,00	0,06	180,00
4 3	Неучтенное	доля	0,25			1 250,00
5 0	Услуги					450,00
1	Заработная плата (в т, ч, отчисления)	чел	60,00	450 000,00		450,00

Таблица 5.8 – Прибыль от переработки флотационного концентрата Олимпиадинского месторождения (25 тыс. т/год)

№ п.п.	Наименование	Ед. изм	Стоимость на рынке, долл.	Извлечение из тонны	Кол-во извлекаемого металла в год	Доход, тыс. долл./год
1	Золото	тр./унц	1 700,00	1,43	35 825	60 902,50
2	Сурьма (Марка Су 0)	кг	8,00	17,16	429 000	3 432,00
ИТОГО						64 334,50

5.5 Выводы

1 Проведены укрупненные испытания технологии переработки флотационного концентрата Олимпиадинского месторождения. Извлечение сурьмы в раствор составило 96,1 %, последующее азотнокислотное растворение обессурьмяненных кеков позволило перевести железо и мышьяк в раствор на 97 и 89 %. Извлечение золота в цианистый раствор составило 90,5 %.

2 Предложена технологическая схема переработки флотационного золотосодержащего концентрата Олимпиадинского месторождения, включающая сульфидно-щелочное выщелачивание сурьмы, электроэкстракцию сурьмы из сульфидно-щелочных растворов, азотнокислотное выщелачивания, утилизацию мышьяка, цианирование кека для извлечения золота.

3 Экономические расчеты показали, что ежегодная прибыль составит 1 075 890,00 долл. США/год. при переработке 25 тыс. тонн флотационного концентрата Олимпиадинского месторождения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Золотосурьмяные руды занимают особое место в переработке упорных золотосодержащих материалов. Применение традиционных (пирометаллургических) способов извлечения сурьмы осложнено из-за наличия значимого количества мышьяка. Существующие гидрометаллургические технологии переработки золотосурьмяных концентратов включают кислотные и щелочные методы. Процесс сульфидно-щелочного выщелачивания обладает рядом преимуществ: высокая селективность к стибниту, возможность комплексного подхода к переработке золотосурьмяного сырья, относительная простота аппаратного оформления.

2 Тонкая вкрапленность золота в породообразующих минералах – стибните, пирите, арсенопирите, алюмосиликатах – наиболее распространённая причина упорности подобного сырья. Высокая окислительная способность азотной кислоты и возможность регенерации выгодно отличают её от известных реагентов, применяемых при вскрытии упорных сульфидных концентратов; в том числе при использовании распространенных технологий окислительного обжига, автоклавного и бактериального выщелачивания и др.

3 Термодинамические исследования сульфидно-щелочного выщелачивания позволили установить основные реакции и условия селективного растворения сурьмы с одновременной минимизацией потерь золота. Для максимального перевода сурьмы в раствор и извлечения золота в кека необходимо поддерживать рН растворов при выщелачивании более 13 для снижения диссоциации сульфид-ионов, комплексуемых частицы золота. Установлено необходимое соотношение молярных концентраций Sb и S при выщелачивании – 1:3. Обеспечивается более высокий выход по току сурьмы при электроэкстракции.

4 Рекомендованы параметры процесса сульфидно-щелочного выщелачивания исходного флотационного концентрата, обеспечивающие максимальное извлечение сурьмы в раствор: отношение Ж:Т = 4,5:1; концентрация сульфида натрия – 61 г/дм³; концентрация гидроксида натрия – 16,5 г/дм³ при продолжительности 3 ч и температуре 50 °С.

5 Термодинамическая оценка поведения пирита и арсенопирита в нитратно-сульфатных растворах показала, что для полного перевода железа и мышьяка в водорастворимые формы необходимо вести процесс при: $E \geq +0,7$ и $pH < 7$.

6 Дополнительная обработка кека сульфидно-щелочного выщелачивания серной кислотой улучшает показатели азотнокислотного выщелачивания и позволяет сократить расход азотной кислоты.

Лабораторные исследования по азотнокислотному выщелачиванию декарбонизированного кека позволили установить основные параметры для максимального извлечения железа и мышьяка в раствор (98 и 92,2 % соответственно): отношение Ж:Т = 9:1;

концентрация азотной кислоты – 8 моль/дм³; продолжительность – 90 мин. Цианирование кеков азотнокислотного выщелачивания обеспечило извлечение золота в раствор не менее 87%.

7 Впервые получены кинетические характеристики азотнокислотного выщелачивания железа и мышьяка из обессурмяненного золотосодержащего кека. Из-за высокой скорости растворения мышьяка исследован временной интервал 0–2 мин. Экспериментальная энергия активации для 10 и 40 % азотной кислоты составила, кДж/моль: 76,21 и 54,6 для железа; 68,3 и 62,2 для мышьяка. Экспериментальные порядки реакции равны 0,72 для железа и 0,98 для мышьяка при концентрации азотной кислоты 10 %. Окисление железа протекает во внутридиффузионном режиме во всём исследуемом интервале. Для мышьяка в интервале 0-2 мин установлен смешанный режим реакции.

Энергодисперсионный анализ кеков азотнокислотного выщелачивания показал наличие пленки элементной серы, что замедляет подвод реагентов к поверхности растворяемых минералов, способствуя переходу процесса в режим внутренней диффузии.

8 Проведены укрупненные лабораторные испытания и разработана технология переработки флотационного концентрата Олимпиадинского концентрата, включающая два этапа: получение металлической сурьмы и вскрытие золотосодержащих сульфидов.

Первый этап состоит из сульфидно-щелочного выщелачивание сырья, электроэкстракции сурьмы и рафинирования катодного осадка с получением металлической сурьмы, соответствующей марке Су 0 (ГОСТ 1089-82).

Второй этап предусматривает декарбонизацию кека сульфидно-щелочного выщелачивания, противоточное азотнокислотное выщелачивание с регенерацией азотной кислоты, утилизацию растворов с выделением мышьяка в виде труднорастворимого сульфида, пригодного для захоронения.

9 Проведена оценка себестоимости предложенной технологии показал, что при переработке 25 тыс. т концентрата прибыль составит до 1,1 млн. долл. США/год.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

Дальнейшие исследования по переработке золотосурьмяных сульфидных концентратов будут связаны с углубленным изучением кинетики и механизмов протекающих процессов с целью интенсификации и селективности выщелачивания; исследованиями процессов улавливания нитрозных газов и регенерации азотной кислоты. Планируется оптимизировать способы доизвлечения золота из кеков азотнокислотного выщелачивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 USGS. Mineral Commodity Summaries. Gold [Электронный ресурс] / USGS. – Режим доступа: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/gold-statistics-and-information#pubs> (дата обращения 01.09.2019).
- 2 Итоги работы мировой золотодобывающей промышленности за 2014 год [Электронный ресурс]. – Золотодобыча. – Режим доступа: <https://devdemo.zolotodb.ru/articles/other/world/11193> (Дата обращения: 29.11.2017).
- 3 Себестоимость золотодобычи в России на \$200 ниже среднемировой [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://goldenfront.ru/articles/view/obzor-zoloto-uzhe-torguetsya-nizhe-srednej-sebestoimosti-dobychi/> (Дата обращения: 29.11.2019).
- 4 Вестник Золотопромышленника: 2016 - последний год без CapEx [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://gold.1prime.ru/analytics/20170411/193998.html> (Дата обращения: 29.11.2017).
- 5 World Gold Council. Economic impact [Электронный ресурс]. – World Gold Council. – Режим доступа: www.gold.org (дата обращения 29.11.2017).
- 6 Плешивцева А.Н. Мировой рынок золота: промышленное потребление / А.Н. Плешивцева // Социально-экономические явления и процессы. 2017. – Т.12, №2. – С. 98-105.
- 7 USGS. Mineral Commodity Summaries. Antimony. Statistics and Information [Электронный ресурс] / USGS. – Режим доступа: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/antimony/> (дата обращения 04.12.2017).
- 8 Uysal S. Minor, Critical and Strategic: Antimony / S. Uysal // Mining Turkey. 2013. — P.48-51.
- 9 Report on Critical Raw Materials for the EU Critical Raw Materials Profiles/ Ref. Ares (2015)3396873 - 14/08/2015.
- 10 Study of the antimony market / Roskill Consulting Group Limited // London, UK, October 2011. – P 15-16.
- 11 Богинская А.С. Автоклавное окисление высокосернистых пиритно-арсенопиритных золотосодержащих флотационных концентратов : дис. канд. тех. наук 05.16.02. / Богинская Анна Станиславовна. – Санкт-Петербург, 2014. – 149 с.

- 12 Полежаев С.Ю. Повышение извлечения золота в технологии автоклавного окисления концентратов «двойной упорности» путем предварительной термической обработки : дис. канд. тех. наук 05.12.02. / Полежаев Сергей Юрьевич. – Санкт-Петербург, 2015, 132 с.
- 13 Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд / В.В. Лодейщиков; Том 2. -Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999. –342 с.
- 14 Стрижко Л.С. Metallurgy of gold and silver / Стрижко Л.С. - М.: «МИСИС». – 2001. – 336 С.
- 15 Захаров Б.А., Меретуков М.А. Золото: упорные руды,/ Б.А. Захаров, М.А. Меретуков М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2013,— 452 с.
- 16 Flatt J.R. The Kinetics of Pyrite and Elemental Sulfur Reaction During Nitric Acid Pre-Oxidation of Refractory Gold Ores: thesis for degree of Doctor of Philosophy /Flatt James R. – Adelaide, South Australia, 1996, 292 p.
- 17 Adams M.D. Advances in Gold Ore Processing / M.D. Adams, B.A. Wills.; First Edition. - Elsevier Ltd, 2005, – 1077 p.
- 18 Котляр Ю.А. Metallurgy of noble metals / Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. - М.: МИСИС, Издательский дом «Руда и металлы». – 2005. – 824 с.
- 19 Avraamides, J., Drok, K., Durack, G., Ritchie, I.M., Effect of antimony(III) on gold leaching in aerated cyanide solutions: a rotating electrochemical quartz crystal microbalance study. In: Minor Elements 2000: Processing and Environmental Aspects of As, Sb, Se, Te, and Bi // Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. - 2000. - P. 171-178.
- 20 Marsden J., House C. The Chemistry of Gold Extraction / J. O. Marsden, C. Iain House.; Second Edition. – Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc, (SME), 2006. – 652 p.
- 21 Nicol, M.J., Fleming, C.A., Paul, R.L., The Chemistry of the Extraction of Gold // Stanley, G.G. (Ed.). 1987. - №Monograph Series M7. – P. 831-906.
- 22 Nagy, I., Mrkusic, P., McCulloch, H.W. Chemical treatment of refractory gold ores // NIM Report 38. - Johannesburg: National Institute for Metallurgy, 1966.
- 23 Kyle J.H. Review of trace toxic elements (Pb, Cd, Hg, As, Sb, Bi, Se, Te) and their deportment in gold processing: part II: deportment in gold ore processing by cyanidation. / J.H. Kyle, P.L. Breuer, K.G. Bunney, R. Pleyzier // Hydrometallurgy. 2012. – P. 111–112.
- 24 Milham L. Antimony mobilization through two contrasting gold ore processing systems / L, Milham, D. Craw //New Zealand. Mine Water Environ. 2009. – P. 136–145.

- 25 Ubaldini S., Veglio F., Fornari P., Process flow-sheet for gold antimony recovery from stibnite / S. Ubaldini, F. Veglio, P. Fornari // Hydrometallurgy 2000. Vol. 57. – P. 187– 199.
- 26 Matsukawa, T., Sakai, T. J Metallurgy of antimonial ores bearing gold and silver. // - Japan: Min. Inst, 1956. – P. 123-128.
- 27 Halverson, G.B. Fluosolids roasting practice at Giant Yellowknife Mines Ltd // 96th Annual North West Mining Association. - Spokane, WA.: North West Mining Association, 1990.
- 28 Сурьма / С.М. Мельников [и др.] ; под ред. С.М. Мельникова. – Москва : Металлургия, 1977. – 534 с.
- 29 Соложенкин П.М. К проблеме выщелачивания сульфидных минералов сурьмы галогенидами металлов / П.М. Соложенкин // Семинар № 18, 2007. С. 280-286.
- 30 Давиденко П.С. Кинетика взаимодействия сульфида сурьмы с раствором азотной кислоты / П.С. Давиденко, А.М. Трошкин, Ю.Т. Мельников // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2006. – № 1. – С. 24-27.
- 31 Celep O., Alp I., Deveci H. Improved gold and silver extraction from a refractory antimony ore by pretreatment with alkaline sulphide leach. // Hydrometallurgy. - 2011. - №105. - P. 234-239.
- 32 Соложенкин П. М., Алексеев А. Н. Инновационные технологии при обогащении и гидрометаллургии комплексных сурьмяных руд и концентратов. ч. II. Гидрометаллургия комплексных сурьмяных руд / П. М. Соложенкин, А. Н. Алексеев // Обогащение полезных ископаемых. №4. 2010. – С. 91-98.
- 33 Kanarskii A.V., Adamov E.V., Krylova L.N. Flotation concentration of the sulfide antimony-arsenic gold-bearing ore // Non-ferrous metals. - 2012. - №53. - P. 120-124.
- 34 Ping Guo, Shinx Wang, Libo Zhang Selective removal of antimony from refractory gold ores by ultrasound // Hydrometallurgy. - December 2019. - №190.
- 35 Бобоев И.Р. Исследование и разработка технологии извлечения золота из окисленных золото-медно-мышьяковистых руд таррорского месторождения: Бобоев Икрим Рахмонович. – дис. канд. тех. наук: 05.16.02. - М., 2013.
- 36 Tranquilia J.M. Microwave for carbonaceous ores. // Proceeding Randol Gold&Silver Forum. Randol International Ltd, 2000.
- 37 Brunk K.A., Ramadorai G., Seymour D. Flash chlorination - a new process for treatment of refractory sulphide and carbonaceous gold ores/ K.A. Brunk [и др.] // Proceedinngs of Randol Gold Forum. - Randol: Randol International Ltd., 1988. – P. 127-129.

- 38 Taylor P.R., Jin Z., Spangler M. Metallurgy of refractory gold ores - an overview // *Engineering & Mining Journal*. - 1989. - №2. – P. 1037-1065.
- 39 Набойченко С.С. и др. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. – 2009. – Т. 2. – 612 с.
- 40 Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд / Лодейщиков В.В. - Иркутск: ОАО «Иргиредмет». – 1999. – 452 с.
- 41 Chao M.S. Diffusion coefficients of hypochlorite, hypochlorous acid and chlorine in aqueous media by potentiometry // *Journal of the Electrochemical Society* . - 1968. - №11. – P. 1172-1174.
- 42 Полькин С.И., Юдина И.Н., Панин В.В. Безобжиговая схема извлечения золота из упорных мышьяксодержащих руд и концентратов с применением бактериального выщелачивания. / Полькин С.И., Юдина И.Н., Панин В.В. // *Гидрометаллургия золота* - М.: Наука. – 1980. – С. 67-71.
- 43 Van Aswegen, P.C. Design and operation of a commercial bacterial oxidation plant at Fairview / Van Aswegen P.C., Godfrey M.W., Miller D.M., Haines A. K.// *Randol Perth International Gold Conference '89*. –1989. – P. 127-144.
- 44 Van Aswegen P.C. New development in the bacterial oxidation technology to enhance the efficiency of the BIOX process // *Proceedings of Bac-Min Conference* . - Carlton: Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 2004. – P. 181-189.
- 45 Southwood M.J., Southwood A.J. Mineralogical observation on bacterial leaching of puriferous pyrites // *Fundamental and Applied Biohydrometallurgy: Proceedings of 6th International Symposium on Biohydrometallurgy*. - New York: Elsevier, 1985. – P. 98-114.
- 46 Marchant P.B. Commercial piloting and the economic feasibility of plant scale continuous biological tank leaching at Equity Silver Mines Ltd. // *Fundamental and Applied Biohydrometallurgy: Proceedings of 6th International Symposium on Biohydrometallurgy*. - New York: Elsevier, 1985. – P. 53-76.
- 47 Anderson C.G., Fayram T.S., Twidwell L.G. NSC Hydrometallurgical Pressure Oxidation of Combined Copper and Molybdenum Concentrates / C.G. Anderson, T.S. Fayram, L.G. Twidwell // *Powder Metallurgy & Mining*. - 2013. – Vol. 2. - P. 1-10.
- 48 Anderson C.G., Harrison K.D. Optimization of nitric-sulfuric acid pressure leaching of silver from refractory sulfide concentrates // *Proceedings of 14th International International Precious Metals Conference*. - Warrendale: TMS, 1990.

- 49 Anderson, C. G., Twidwell, L. G. Hydrometallurgical processing of gold-bearing copper enargite concentrates CANADIAN METALLURGICAL QUARTERLY, 2008, 47, – P. 337-345.
- 50 Anderson C.G., Kryz L.E. Leaching of antimony from a refractory precious metals concentrate / C.G. Anderson, L.E. Kryz, // SME–AIME Meeting Hydrometallurgy-Fundamentals, Technology and Innovations, Littleton, –1993. – P. 341– 365
- 51 Prasad, M.S., Mensah B.R., Pizarro R.S. Modern trends in gold processing overview / M.S. Prasad, B.R. Mensah, R.S. Pizarro, // Minerals Engineering. - 1991. – Vol 4 №12. – P. 1257-1277
- 52 Филиппов А.П., Нестеров Ю.В. Редокс-процессы и интенсификация выщелачивания металлов / М.: ИД «Руда и металлы». – 2009. – 543 с.
- 53 Русалев Р.Э. Технология и оборудование гидрохимического окисления упорных сульфидных золотосодержащих концентратов / Р.Э. Русалев, Д.В. Судаков, А.Н. Елшин // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. – 2016. – № 21. – С. 141-145.
- 54 Sudakov D.V., Chelnokov S.Yu., Rusalev R.E., Elshin A. N. Technology and Equipment for Hydrometallurgical Oxidation of Refractory Gold-Bearing Concentrates (ES-Process) // Tsvetnye Metally 2017. Vol.3. P. 40–44
- 55 Guangxiang X., Taozhi T. Pretreatment of Pyritic Gold Concentrates With Catalytic Acid Leaching / X.G uangxiang, T. Taozhi // Engineering Chemistry & Metallurgy. - 1989. – Vol. 30, №1. - P. 23-41
- 56 Anderson, C.G. and S.M. Nordwick. The Application of Sunshine Nitrous–Sulfuric Acid Pressure Leaching to Sulfide Materials Containing Platinum Group Metals. Precious Metals 1994. Proceedings of the 18th Annual IPMI Conference, Vancouver, B.C. –1994. – P. 223–234.
- 57 Anderson, C. G. Nitrogen Species catalyzed pressure leaching of copper ores and concentrates. ALTA Copper 2000, Adelaide, South Australia.
- 58 Anderson, C. G. NSC pressure leaching: Industrial and potential applications, Hydrometallurgy 2008 Proceedings of the Sixth International Symposium, SME, 858–885 Awad, H. H., & Stanbury, D.M., 1993, Autooxidation of NO in aqueous solution. Int. J. Chem. Kinet. 25, – P. 375–381.
- 59 Ubaldini S. Process flow–sheet for gold antimony recovery from stibnite/ S. Ubaldini / Hydrometallurgy. – 2000. – Vol. 57. – P. 187– 199

- 60 Anderson C.G., Kryszewski L.E. Leaching of antimony from a refractory precious metals concentrate SME–AIME Meeting Hydrometallurgy-Fundamentals, Technology and Innovations, Littleton 1993. – P. 341– 365
- 61 Ubaldini S., Veglio F., Fornari P. Process flow–sheet for gold antimony recovery from stibnite. Hydrometallurgy 2000. Vol. 57. – P.187– 199
- 62 Sminčáková E., Raschman P. Leaching of Stibnite by Mixed Na₂S and NaOH Solutions. ACTA TECHNICA CORVINIENSIS–Bulletin of Engineering 2012. Vol.5. – P. 35-37.
- 63 Sminčáková E. Leaching of Natural Stibnite Using Na₂S and NaOH Solutions. International Journal of Energy Engineering 2011. Vol.1(2) – P. 85–89.
- 64 Motang T., Tiancong Z. A thermodynamic study on the basic and negative potential fields of the systems of Sb–S–H₂O and Sb–Na–S–H₂O Journal for Central South Institute of Mining and Metallurgy 1988. – P. 35–43.
- 65 D. Filippou, P. St-Germain, T. Grammatikopoulos, Recovery of metal values from copper-arsenic minerals and other related resources, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 28 (2007) 247-298.
- 66 S.A. Awe, Å. Sandström, Selective leaching of arsenic and antimony from a tetrahedrite rich complex sulphide concentrate using alkaline sulphide solution, Minerals Engineering. 23 (2010) pp. 1227-1236.
- 67 M. Delfini, M. Ferrini, A. Manni, P. Massacci, L. Piga, Arsenic leaching by Na₂S to decontaminate tailings coming from colemanite processing, Minerals Engineering. 16 (2003) pp. 45-50.
- 68 D.J. Vaughan, J.R. Craig, Mineral chemistry of metal sulfides, Cambridge University Press, UK, 1978.
- 69 Z. Tian-cong, The metallurgy of antimony, Central South University of Technology Press Changsha, ISBN: 7-81020-152-2, The People's Republic of China, 1988.
- 70 Anderson C.G. Twidwell L.G. The Alkaline Sulfide Hydrometallurgical Separation, Recovery and Fixation of Tin, Arsenic, Antimony, Mercury and Gold / C.G. Anderson, L.G. Twidwell // The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Lead and Zinc 2008, 121-131 p.
- 71 R. Raudsepp, The alkaline sulphide leaching of tetrahedrite concentrate. Master thesis, Department of Metallurgical Engineering, The University of British Columbia (1981) 129 p.

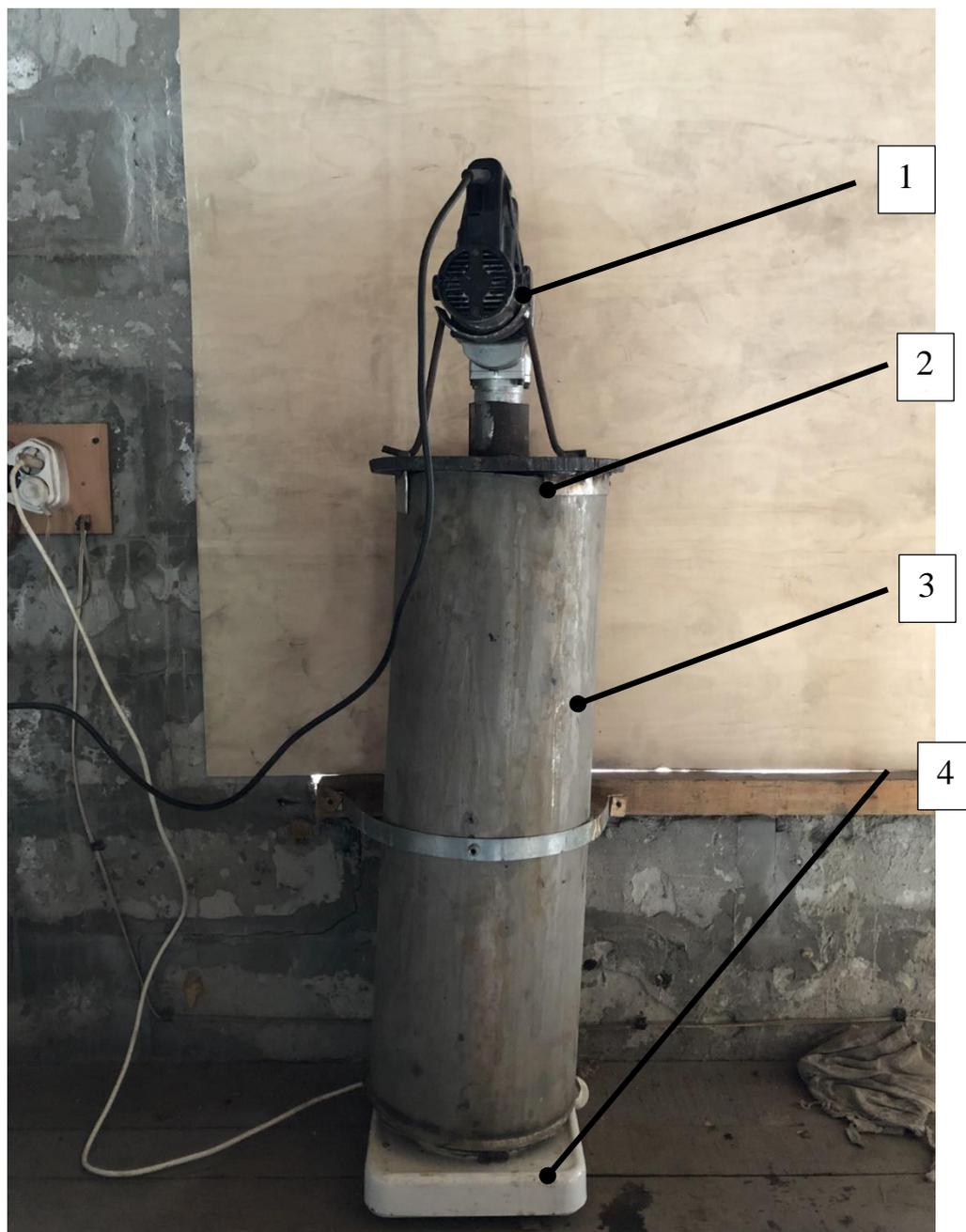
- 72 D. Filippou, P. St-Germain, T. Grammatikopoulos, Recovery of metal values from copper-arsenic minerals and other related resources, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 28 (2007). – P. 247-298.
- 73 T. Motang, Z. Tiancong, A thermodynamic study on the basic and negative potential fields of the systems of Sb-S-H₂O and Sb-Na-S-H₂O, *J. Cent. South Inst. Min. Metall.* №19 (1988).– P. 35-43.
- 74 Минералы и месторождения России: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://webmineral.ru/deposits/item.php?id=1251> (Дата обращения 18.09.2018)
- 75 Rusalev R.E., Grokhovskii S.V., Rogozhnikov D.A., Naboichenko S.S. Investigation and development of the technology of processing gold-antimony flotation concentrates, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2018, 11(1). – P. 110-121.
- 76 Васильев В.П. Аналитическая химия. Книга 1. Титриметрические и гравиметрический методы анализа / В.П. Васильев. – Москва : Дрофа, 2002. – 366 с.
- 77 Немодрук А.А. Аналитическая химия сурьмы / А.А. Немодрук ; под ред. П.К. Агасян. – Москва : Наука, 1978. – 222 с
- 78 Халафян А.А. Statistica 6. Математическая статистика с элементами теории вероятностей: учеб. пособие / А.А. Халафян – Москва : Бинوم, 2010. – 496 с.
- 79 Каковский И.А., Поташников Ю.М. Кинетика процессов растворения. / И.А. Каковский, Ю.М. Поташников. – М.: Metallurgia, 1975. – 224 с
- 80 S.A. Awe, Hydrometallurgical upgrading of a tetrahedrite-rich copper concentrate. Licentiate Thesis. Process Metallurgy, Luleå University of Technology, Sweden. (2010)
- 81 F. Habashi, Textbook of hydrometallurgy. Second Edition, Metallurgie Extractive Quebec, Canada, 1999.
- 82 F. Habashi, Principles of Extractive Metallurgy, Second ed., Gordon & Breach, New York, 1980.
- 83 S. Wang, Aqueous lixivants: principle, types and applications, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. – 2007. – P. 37-42
- 84 J.J. Moore, Chemical Metallurgy, Butterworth & Co Ltd, United Kingdom, 1981.
- 85 ГОСТ 14180-80. Руды и концентраты цветных металлов. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения влаги. – Переизд. Июль 1990 с изм. 2. – М.: Издательство стандартов, 1990.

- 86 Dodangeh A., Halali M., Hakim M., Bakhshandeh R. Leaching Kinetics of Stibnite in Sodium Hydroxide Solution // *International Journal of Engineering*. - Февраль, 2014. - №27. - P. 325-332.
- 87 Чубаров А. В., Белоусова Н. В., Казаченко А. С., Максименко В. В. Растворение элементной серы в системах $S - H_2O - OH^- - S^{2-}$ *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2008 №1(3). – С. 235-241.
- 88 Volkov A.V., Genkin A.D., Goncharov V.I., About the forms of gold in the ores of the Natalkinskoye and Maiskoye deposits (the North-East of Russia) *Pacific Geology* 2007 Vol. 25(6). – P. 18-29
- 89 Rusalev R. E., Rogozhnikov D. A., Koblik A.A. Optimization of alkaline sulfide leaching of gold-antimony concentrates / R.E. Rusalev, D. A. Rogozhnikov, A.A. Koblik / *Materials Science Forum*, 2019, Vol 989. – P. 525-531.
- 90 Русалев Р.Э., Рогожников Д.А., и др. / Гидрометаллургическая технология извлечения сурьмы из золото-сурьмянистых флотационных концентратов // XI международный конгресс «цветные металлы и минералы – 2019», Красноярск. – 2019. С. 900-908.
- 91 Rusalev R. E., Rogozhnikov D. A., Naboichenko S. S. Investigation of Complex Treatment of the Gold-Bearing Antimony Flotation Concentrate /R.E. Rusalev, D. A. Rogozhnikov, S. S. Naboichenko, *Solid State Phenomena*, 2018, Vol. 284. – P. 863-869.
- 92 Рогожников Д.А. Комплексная гидрометаллургическая переработка многокомпонентных сульфидных промпродуктов: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.16.02 / ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». – Екатеринбург, 2013. – 22 с.
- 93 Рогожников Д.А., Русалев Р. Э., Дизер О. А., Набойченко С. С. Азотнокислотное вскрытие упорных сульфидных концентратов, содержащих благородные металлы // Д.А. Рогожников, Р. Э. Русалев, О. А. Дизер, С.С. Набойченко // *Цветные металлы*. – 2018. – №12 СС.
- 94 Rogozhnikov D.A., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S. Nitric Acid Leaching of Copper-Zinc Sulfide Middlings / *Metallurgist*. – V. 60 (1-2,). – 2016. – P. 229-233.
- 95 Rusalev R. E., Rogozhnikov D. A., Naboichenko S. S. Nitric acid treatment of Olimpiada deposit refractory gold-bearing concentrate / R. E. Rusalev, D. A. Rogozhnikov, S. S. Naboichenko // *Materials Science Forum*, 2018 Vol. 946, pp 541-546.

- 96 Вольдман Г.М., Тетерин В.В., Овчинников Н.Б., Сидоров В.А. Универсальная методика определения кинетических параметров выщелачивания // Изв.Вузов. Цветная металлургия. – 2005. – №5. – С. 4-7.
- 97 Кузас Е.А., Потапов П.С., и др. / Кинетика растворения арсенопирита в растворах азотной кислоты //XI международный конгресс «цветные металлы и минералы – 2019», Красноярск. – 2019. С. 895-900.
- 98 Rogozhnikov D. A, Shoppert A.A., Dizer O.A., Karimov K.A., Rusalev R.E., Leaching Kinetics of Sulfides from Refractory Gold Concentrates by Nitric Acid / D. A. Rogozhnikov [and others] / Metals (MDPI), March 2019, pp 1-15.
- 99 Rogozhnikov D. A, Karimov K.A., Shopert A.A., Dizer O.A., Naboichenko S.S., Kinetics and mechanism of arsenopyrite leaching in nitric acid solution the presence of pyrite and Fe (III) ions / D. A. Rogozhnikov [and others] / Hydrometallurgy, 2020,105525.
- 100 Карелин В.А. Гидроэлектрометаллургия сурьмы: практ. пособие / В.А. Карелин, А.Н. Страшко, Л.Ф. Скорик // НИТПУ. – 2013. № 1. – 17 с.
- 101 Мамяченков С.В. Совершенствование процесса осаждения трисульфида мышьяка из промывных вод сернокислотного производства медеплавильных заводов / С. В. Мамяченков, О. С. Анисимова, Д. А. Костина. Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2017. – № 2. – С. 36-42.
- 102 ГОСТ 1089-82. Сурьма. Технические условия (с Изменениями №1,2,3,4). – Переизд. январь 1991. – М.: Министерство цветной металлургии, 1983.
- 103 Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В. Мышьяк в цветной металлургии. Екатеринбург: УрО РАН. – 2004.
- 104 Фазуллин Р.Ф., Халитов Р.А. Абсорбция нитрозных газов под повышенным давлением // Химия и химическая технология: достижения и перспективы. Новосибирск: ООО «Химмед Сибирь», 27-28 ноября 2018 г.
- 105 Атрощенко В.И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты / М.: Изд. «Химия». – 1970. – 496 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А Конструкции реакторов

В приложении приведены изображения реакторов для сульфидно-щелочного и азотнокислотного выщелачивания.

А. 1 Реактор для сульфидно-щелочного выщелачивания

(б)

Рисунок Б.1 – Укрупненный реактор для сульфидно-щелочного выщелачивания сурьмы
1 – перемешивающее устройство; 2 – крышка реактора; 3 – реактор; 4 – индукционный термостат;

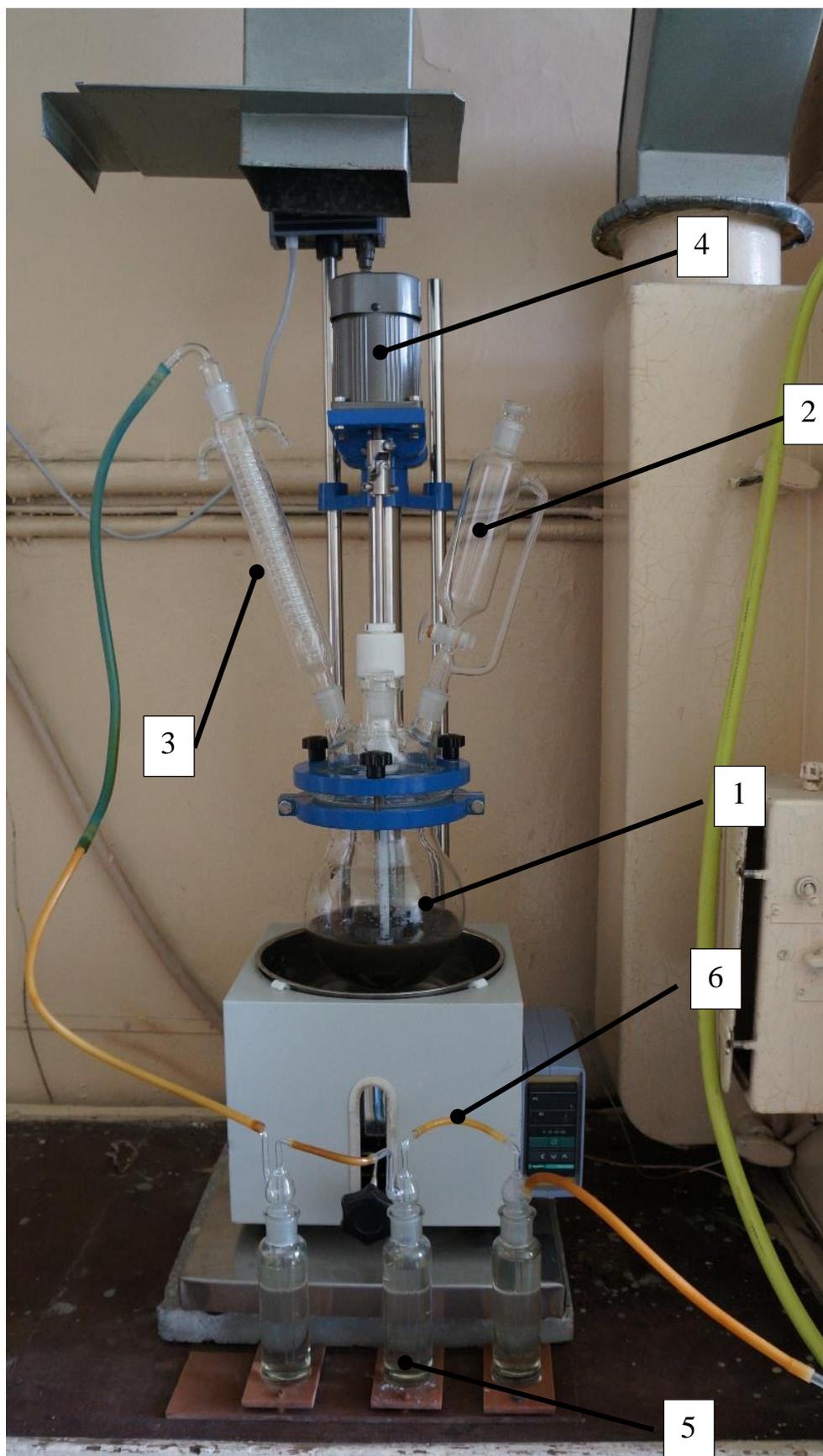


Рисунок Б.2 – Изображение установки для азотнокислотного выщелачивания
1 – реактор; 2 – капельная воронка; 3 – водоохлаждаемый обратный холодильник;
4 – электродвигатель; 5 – абсорбционные колонны; 6 – водяной термостат

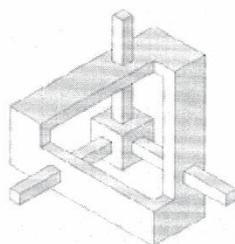
Продолжение таблицы Б.1

<i>Азотнокислотное выщелачивание</i>																			
Поступило:																			
Кек	894,00	3,48	31,14	0,00	53,94	10,01	89,50	2,13	19,00	5,44	40,53	0,00	0,00	29,43	263,10	50,42	450,73	100,91	894,00
HNO3 регенер	766,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	56,00	429,27	42,30	324,25	1,70	13,03	100,00	766,56
HNO3 конц	512,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	56,00	287,11	42,30	216,87	1,70	8,72	100,00	512,70
H2SO4 конц	1 310,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	30,24	396,36	0,00	0,00	7,50	98,31	62,26	816,15	100,00	1 310,82
Пром, Вода I	1 302,91	0,07	0,91	0,00	0,00	0,15	1,96	0,17	2,18	0,22	2,84	0,69	9,02	93,45	1 217,51	5,33	69,40	100,07	1 303,82
В С Е Г О	4 786,96	0,67	32,05	0,00	53,94	1,91	91,46	0,44	21,18	9,19	439,73	15,15	725,41	44,29	2 120,04	28,37	1 358,03	100,02	4 787,90
Получено:																			
Пульпа	4 045,54	0,67	32,05	0,00	53,94	2,26	91,46	0,52	21,18	10,87	439,73	2,77	112,15	60,10	2 056,44	31,97	1 293,47	109,17	4 046,48
Нитрозные газы	655,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	98,00	613,25	2,00	42,40	0,00	0,00	100,00	655,65
CO2	85,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	24,72	21,20	75,28	64,56	100,00	85,76
В С Е Г О	4 786,96	0,67	32,05	0,00	53,94	1,91	91,46	0,44	21,18	9,19	439,73	15,15	725,41	44,29	2 120,04	28,37	1 358,03	100,02	4 787,90
Фильтрация																			
Поступило:																			
Пульпа	4 045,54	0,67	32,05	0,00	53,94	2,26	91,46	0,52	21,18	10,87	439,73	2,77	112,15	50,83	2 056,44	31,97	1 293,47	99,90	4 046,48
В С Е Г О	4 045,54	0,67	32,05	0,00	53,94	2,26	91,46	0,52	21,18	10,87	439,73	2,77	112,15	50,83	2 056,44	31,97	1 293,47	99,90	4 046,48
Получено:																			
БМ Осадок	775,78	1,94	15,02	0,00	53,94	0,57	4,39	0,46	3,60	10,23	79,33	1,19	9,24	22,80	176,89	62,81	487,30	100,00	775,78
Продуктивный р-р	3 269,77	0,52	17,03	0,00	0,00	2,66	87,07	0,54	17,58	11,02	360,40	3,15	102,91	57,48	1 879,55	24,66	806,17	100,03	3 270,71
В С Е Г О	4 045,54	0,79	32,05	0,00	0,00	2,26	91,46	0,52	21,18	10,87	439,73	2,77	112,15	50,83	2 056,44	31,97	1 293,47	100,02	4 046,48
Промывка + Фильтрация																			
Поступило:																			
БМ Осадок	775,78	1,94	15,02	0,00	53,94	0,57	4,39	0,46	3,60	10,23	79,33	1,19	9,24	22,80	176,89	62,81	487,30	100,00	775,78
Вода	3 878,88	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	3 878,88	0,00	0,00	100,00	3 878,88
В С Е Г О	4 654,66	0,32	15,02	0,00	53,94	0,09	4,39	0,08	3,60	1,70	79,33	0,20	9,24	87,13	4 055,77	10,47	487,30	100,00	4 654,66
Получено:																			
БМ кек	678,00	2,01	13,65	0,00	53,94	0,40	2,74	0,34	2,29	11,14	75,52	0,31	2,13	21,28	144,28	64,69	438,57	100,17	679,18
Пром, вода	3 976,66	0,03	1,37	0,00	0,00	0,05	1,96	0,05	2,18	0,10	3,81	0,18	7,12	98,36	3 911,49	1,23	48,73	100,00	3 976,66
В С Е Г О	4 654,66	0,32	15,02	0,00	53,94	0,10	4,70	0,10	4,47	1,70	79,33	0,20	9,24	87,13	4 055,77	10,47	487,30	100,03	4 655,83

Продолжение Таблицы Б.1

Регенерация азотной кислоты																		
Поступило:																		
Нитрозные газы	655,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	613,25	2,00	42,40	0,00	0,00	100,00	655,65
Вода	324,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	324,26	0,00	0,00	100,00	324,26
В С Е Г О	979,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	613,25	37,42	366,66			100,00	979,91
Получено:																		
HNO ₃ регенр	766,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	429,28	42,30	324,26	1,70	13,03	100,00	766,56
Газовая фаза	213,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	183,98	13,77	29,37	0,00	0,00	100,00	213,35
В С Е Г О	979,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	613,25	36,09	353,63	1,70	13,03	100,37	979,91

ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт об испытаниях



Общество с Ограниченной Ответственностью "Химмаш-Инжиниринг"

620078, РФ, г. Екатеринбург, ул. Коминтерна д. 16 оф. 626, ИНН 6672347607, КПП 667001001
тел +7 (343) 3890852. Факс +7 (343) 3890862; e-mail vat2003@bk.ru

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ООО «Химмаш-Инжиниринг»

Тюленев В.А.

2019 года



АКТ

о проведении укрупненных опытов гидрометаллургической переработки золото-сурьмяного концентрата

В сентябре 2019 года на Опытном участке ООО «Химмаш-Инжиниринг» (г. Екатеринбург) были проведены укрупненные опыты гидрометаллургической переработки золото-сурьмяного сульфидного концентрата Олимпиадинского месторождения в сульфидно-щелочных растворах с получением сурьмы марки Су 0, последующим азотнокислотным вскрытием золотосодержащего осадка и цианистым выщелачиванием золота.

При проведении испытаний использовали флотационный концентрат Олимпиадинского месторождения, предоставленный АО «ЕЗ ОЦМ», химический состав представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав флотационного концентрата Олимпиадинского месторождения

Элемент	Sb	Fe	As	S	Ca	Mg	Al	C	Si	O	Au, г/т
масс. %	19,18	8,95	1,90	11,45	13,14	1,46	1,69	1,44	15,71	25,08	60

Фазовый состав концентрата представлен основными сульфидными минералами, %: кварц 33,6; стибнит 26,7; доломит – 5,3; оксид кальция 15,0; пирит – 5,7; арсенопирит – 4,7; корунд – 3,1.

В ходе проведения испытаний технологии гидрометаллургической переработки золото-сурьмяного концентрата Олимпиадинского месторождения были получены следующие результаты:

1. Уточнены основные параметры процесса сульфидно-щелочного выщелачивания: концентрация сульфида натрия 61 г/дм^3 , концентрация гидроксида натрия $16,5 \text{ г/дм}^3$, соотношение жидкого к твёрдому $4,5:1$, продолжительность 3 часа. При этом удалось достичь извлечения сурьмы в раствор $96,1\%$.

2. Проведена электроэкстракция сурьмы из сульфидно-щелочных растворов: выход по току составил $63,1\%$, затраты электроэнергии $4190 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$ катодного осадка. После рафинирующей плавки в индукционной печи сурьма соответствует требованиям ГОСТ 1089-82 марки Су 0. Химический состав полученного металла представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Состав полученной металлической сурьмы

Наименование	Содержание, %						
	Sb	S	As	Fe	Al	Ca	Si
Рафинированная сурьма	99,759	0,05	0,02	0,03	0,02	0,05	0,1

3. Уточнены основные параметры вскрытия кеков сульфидно-щелочного выщелачивания с целью высвобождения золота: концентрация азотной кислоты 5 моль/дм^3 , расход серной кислоты $1,2 \text{ дм}^3/\text{кг}$, соотношение жидкого к твёрдому $6:1$, продолжительность 90 минут. Достигнуты следующие показатели извлечения основных компонентов в раствор, %: Fe – $97,5$; As – $89,2$.

4. Кек азотнокислотного выщелачивания подвергали цианированию при стандартных параметрах: соотношение жидкого к твёрдому $3:1$, $\text{pH} = 10$, продолжительность выщелачивания 24 часа, концентрация цианида натрия 5 г/дм^3 , температура $20-22 \text{ }^\circ\text{C}$. Извлечение золота составило $90,5\%$.

Полученные в ходе проведения испытаний укрупнённого опыта гидрометаллургической технологии золото-сурьмяного концентрата Олимпиадинского месторождения результаты рекомендуется использовать при расчете материального баланса распределения основных целевых компонентов по продуктам проводимых процессов.

От ООО «Химмаш-Инжиниринг»:

Технический директор



А.В. Никитин

Начальник цеха,



Е.Н. Мандра

Главный технолог

к.т.н.



В.Л. Подберезный

От Уральского федерального университета:

аспирант каф. МЦМ



Р.Э. Русалев

аспирант каф. МЦМ



Д.И. Головкин

С.н.с. каф. МЦМ,

к.т.н., доц.



Д.А. Рогожников

Зав. каф. МЦМ,

д.т.н., проф.



С.В. Мамяченков