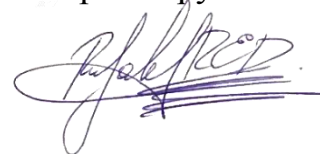


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2021

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

Научный руководитель – кандидат технических наук, доцент,
Рогожников Денис Александрович

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

Официальные оппоненты: **Богатырева Елена Владимировна,**
доктор технических наук, доцент, ФГАОУ
ВО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
г. Москва, профессор кафедры цветных
металлов и золота;

Сабирзянов Наиль Аделевич,
доктор технических наук, старший научный
сотрудник, ФГБУН Институт химии
твердого тела Уральского отделения
Российской академии наук г. Екатеринбург,
заведующий лабораторией химии
гетерогенных процессов;

Тимофеев Константин Леонидович,
кандидат технических наук,
АО «Уралэлектромедь» г. Верхняя Пышма
Свердловской обл., начальник
технического отдела инженерно-
производственного управления.

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

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=1944>

Автореферат разослан «_____» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сулицин Андрей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 пылегазоочистки. 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, серноокислотной 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.G. 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 pH 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 элементной 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 элементной 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 исследования, непосредственном участии в проведении лабораторных и укрупненных исследований; обработке, анализе и обобщении полученных результатов; 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В **первой главе** описано современное состояние мирового золотодобывающего сектора и количественные индикаторы производства

сурьмы. Высокий спрос на золото обеспечивается государственными золотовалютными резервными фондами, а также ювелирным производством. Усовершенствование пиро- и гидрометаллургических технологий по переработке упорных руд и концентратов сделали рентабельной переработку низкосортных руд и скопившихся отходов обогащения большинства ЗИФ с содержанием золота на уровне 1 г/т.

Дана количественная оценка состояния мирового рынка сурьмы, приведены обобщённые данные мировой добычи и запасов. Рассмотрены основные сферы и рынки потребления сурьмы.

Подробно описаны признаки упорных золотосодержащих руд, приведена их классификация и обобщены материалы о разновидностях «невидимого» золота. Собраны данные о возможных вариантах ассоциации золота с сульфидами. Обобщена информация ассоциации золота с пиритом, марказитом, арсенопиритом и другими сульфидными минералами. Рассмотрены формы нахождения золота в золотосурьмяных рудах, приведены основные лимитирующие факторы растворения золота в цианистых растворах.

Приведен обзор способов переработки золотосурьмяных руд в зависимости от типа руды и присутствующих в ней примесей. Рассмотрены пирометаллургические и гидрометаллургические способы извлечения сурьмы. Показано что пирометаллургические технологии позволяют извлекать золото на стадии электроэкстракции сурьмы. Использование указанных методов не позволяет вовлечь золотосурьмяные концентраты с высоким содержанием мышьяка (более 1 %). Применение кислотных растворителей для выщелачивания золотосурьмяных концентратов обладает рядом недостатков: низким извлечением сурьмы в раствор и образованием элементной серы, которая негативно влияет на последующее цианирование золота.

Установлено, что главным преимуществом сульфидно-щелочного выщелачивания сурьмы является высокая селективность, возможность переработки сложного сырья, высокий показатель извлечения и отсутствие негативного влияния на экологию. Однако известные технологии, приведенные в рассмотренных литературных источниках, не могут быть применимы к упорному золотосодержащему сырью, где золото тесно связано с сульфидными минералами: пиритом и арсенопиритом.

Рассмотрены известные методы окисления сульфидных упорных золотосодержащих руд и концентратов. Приведено обобщенное описание перспективных и существующих технологий вскрытия сульфидной золотоносной матрицы. Технологии окислительного обжига находят

применение для руд с низким содержанием мышьяка. В России используют способы автоклавного окисления и биовыщелачивания, однако в силу многих ограничивающих факторов, таких как сложность ведения процесса и капиталоемкость, их внедрение на золотодобывающих предприятиях ограничено.

Проведен критический анализ известных азотнокислотных технологий вскрытия золотосодержащих сульфидов. Ввиду высокой окислительной способности азотной кислоты удастся значительно интенсифицировать процессы окисления сульфидов, однако отсутствие промышленной практики сдерживает золотодобывающую отрасль во внедрении данных технологий.

Во **второй главе** приведены результаты исследования физико-химических закономерностей процесса сульфидно-щелочного выщелачивания сурьмы. Рассмотрены вопросы предотвращения гидролиза сульфид-ионов, а также растворения золота в виде комплексных тиосульфатных соединений.

Посредством построения диаграмм Пурбэ определены параметры ведения процесса сульфидно-щелочного выщелачивания сурьмы. Показаны условия существования различных соединений серы и золота, образования тиосульфатных соединений (рисунок 1, а). Для устойчивого существования катионов S^{2-} необходимо поддерживать окислительно-восстановительный потенциал системы в диапазоне от -0,8 до -0,6 В при pH 14. Анализ термодинамических данных для системы Au-S-H₂O (рисунок 1, б) показал, что золото образует растворимые соединения $[Au(HS)_2^-]$ и $[AuS^-]$ при pH от 6 до 13. При pH > 13 существенно снижается степень диссоциации сульфид-ионов, что препятствует растворению золота и способствует накоплению в растворе ионов сурьмы с более высоким координационным числом ($[SbS_3]^{3-}$, $[Sb_2S_6]^{6-}$).

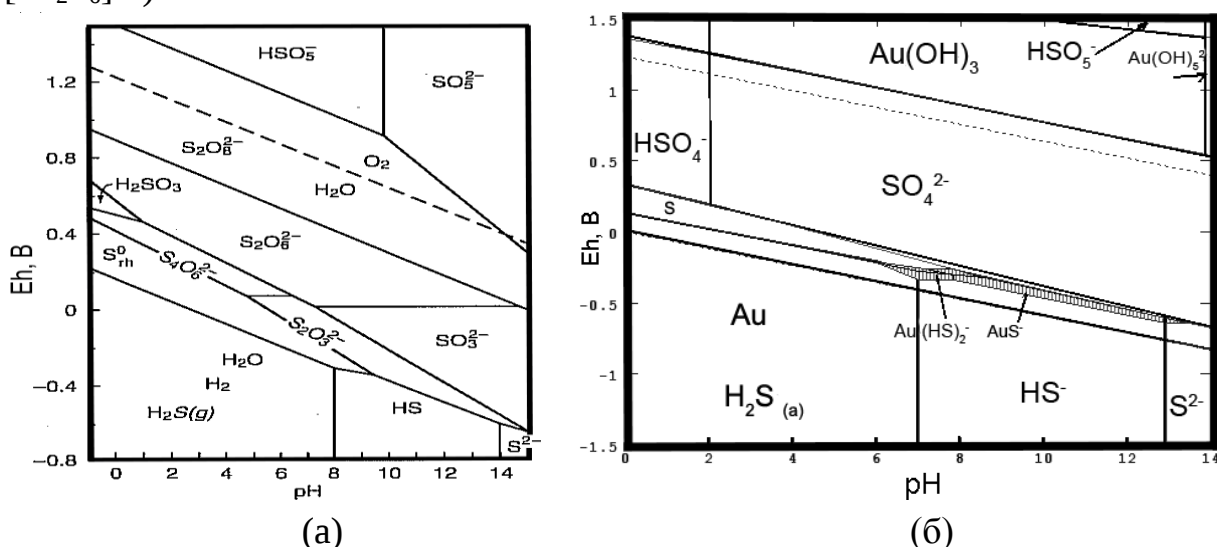


Рисунок 1 – Eh-pH диаграммы для систем S-H₂O (а) и Au-S-H₂O (б) при 25 °С

Показано, что 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.

В качестве объекта исследования выбран флотационный концентрат Олимпиадинского месторождения, полученный на обогатительной фабрике ПАО «ПОЛЮС». Химический состав исходного концентрата представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исходного концентрата Олимпиадинского месторождения

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

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).

На рисунке 2 и в таблице 2 представлены результаты изучения состава отдельных зерен флотационного сульфидного концентрата. Зафиксировано преобладание Sb_2S_3 и FeS_2 . Помимо стибнита и пирита вероятно наличие SiO_2 , FeO и CaO . Присутствие 0,35–2,34 % Au указывает на его возможную ассоциацию с сульфидами, где оно находится на поверхности минералов.

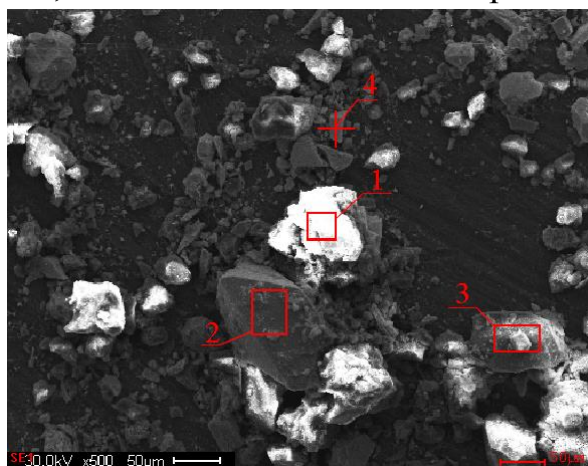


Рисунок 2 – Микрофотография исследования состава отдельных частиц исходного концентрата Олимпиадинского месторождения

Таблица 2 – Результаты исследования отдельных зерен исходного концентрата Олимпиадинского месторождения

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

Для экспериментов по сульфидно-щелочному выщелачиванию был построен центральный композиционный план с тремя изменяемыми параметрами (отношение Ж:Т, концентрация сульфида натрия, концентрация гидроксида натрия) в семнадцати экспериментах, для обработки результатов выбрали полную квадратичную модель. Полученные результаты извлечения сурьмы в раствор обобщены в виде поверхностей отклика (рисунок 3).

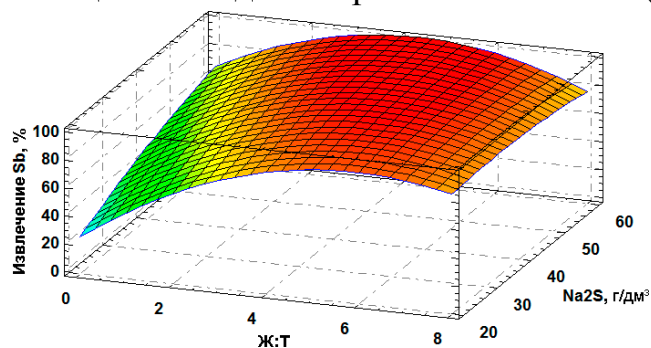


Рисунок 3 – Зависимость извлечения сурьмы от Ж:Т и концентрации Na_2S ($\text{NaOH} - 40 \text{ г/дм}^3$)

Для полученной модели выведено уравнение регрессии и рассчитан коэффициент множественной корреляции.

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

где U_{Sb} – извлечение сурьмы, %, X – отношение Ж:Т, Y – концентрация NaOH г/дм³, Z – концентрация Na_2S , г/дм³.

Коэффициент множественной корреляции составил 95,4 %, что свидетельствует об адекватности выбранной полной квадратичной модели и полученного уравнения регрессии.

Рекомендованы параметры ведения процесса сульфидно-щелочного выщелачивания: отношение Ж:Т = 4,5:1; концентрация сульфида натрия – 61 г/дм³; концентрация гидроксида натрия – 16,5 г/дм³. Извлечение сурьмы при этих параметрах составило 97,6 %.

Для подтверждения упорности исходного концентрата Олимпиадинского месторождения было проведено цианирование при стандартных условиях. Извлечение золота составило 30,4 %. При цианировании кека сульфидно-щелочного выщелачивания удалось извлечь 32,2 % Au. Указанное подтверждает, что золото не ассоциировано со стибнитом и для его извлечения требуется проведение дополнительных операций переработки обессурьмяненных кеков. Здесь и далее эффективность цианирования оценивалась по результатам пробирного анализа кеков.

В третьей главе приведены результаты исследования переработки кеков сульфидно-щелочного выщелачивания. Изучен фазовый и химический (таблица 3) составы обессурьмяненного кека.

Таблица 3 – Химический состав исследуемого кека сульфидно-щелочного выщелачивания

Элемент	As	Ca	Fe	Mg	O	S	Sb	Si	Прочие	Au (г/т)
Масс., %	3,30	14,98	10,70	2,00	35,35	6,20	4,20	16,55	4,32	78,00

Породообразующие минералы концентрата представлены в основном кварцем (SiO₂ – 35,41 %) и карбонатами, такими как доломит CaMg(CO₃)₂ – 15,17 % и кальцит CaO – 16,34 %. Основные сульфидные минералы: пирит (FeS₂ – 7,53 %) и арсенопирит (FeAsS – 7,17 %), а также невыщелоченный стибнит (Sb₂S₃ – 2,71 %). Отмечено наличие окисленных минералов сурьмы (Sb₂O₃ – 2,34 %) и железа (FeO – 6,1 %).

Размер зерен и морфологию полученного кека анализировали при помощи сканирующего электронного микроскопа. На изображениях (рисунок 4) видно, что частицы изучаемого кека имеют на своей поверхности поры и каверны, что связано с воздействием на них сульфидно-щелочных растворов.

В таблице 4 приведены основные реакции растворения компонентов обессурьмяненного кека в азотной кислоте и расчетные значения изменения энергии Гиббса при температуре 80 °С. Реакции окисления сульфидов протекают со значительным тепловым эффектом.

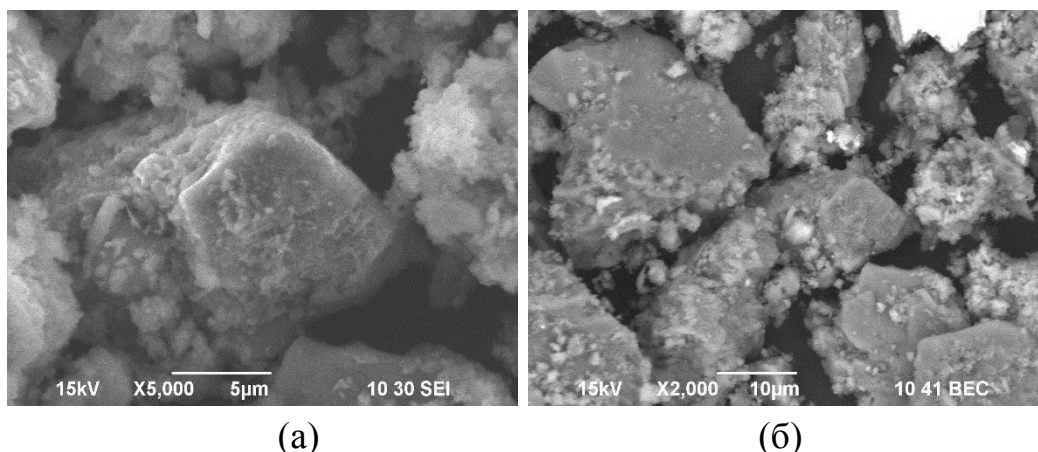


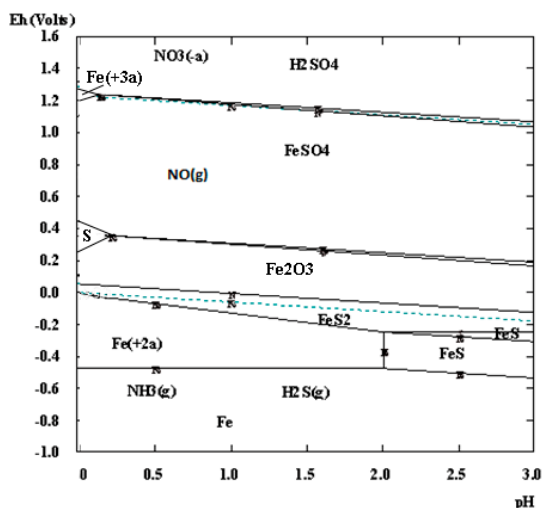
Рисунок 4 – Изображения отдельных частиц кека после сульфидно-щелочного выщелачивания при 2000-кратном (а) и 5000-кратном (б) увеличении

Таблица 4 – Основные реакции растворения компонентов обессурмяненного кека в азотной кислоте при температуре 80 °С

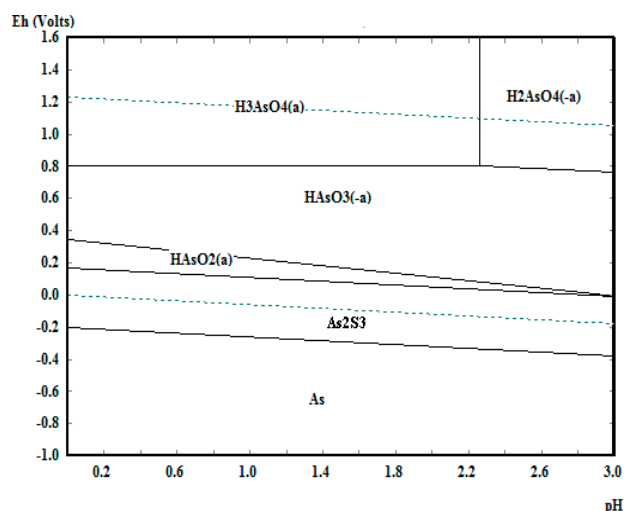
№	Химическая реакция	ΔG , кДж/моль
1	$\text{FeS}_2 + 18\text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 15\text{NO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	-1086,2
2	$3\text{FeAsS} + 23\text{HNO}_3 = 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 14\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	-3146,1
3	$3\text{FeAsS} + 13\text{HNO}_3 = 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{S}^0 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1889,7
4	$\text{FeO} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-62,6
5	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-252,1
6	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 4\text{HNO}_3 = \text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-194,5

Проведена термодинамическая оценка поведения соединений железа и мышьяка в азотной кислоте построением диаграмм Пурбэ для систем As-S-N-H₂O и Fe-S-N-H₂O (рисунок 5).

Для полного перевода железа в форму Fe (III) необходимо высокое значение потенциала системы ($E_h > +1,1$ В). В кислых средах ($\text{pH} = 0-2$) в системе As-S-N-H₂O (рисунок 5, а) происходит образование As₂S₃ при $E_h = -0,3...+0,2$ В. Окисление As (III) до As (V) происходит при повышении окислительно-восстановительного потенциала ($E = +0,3...+0,7$ В). Для получения Fe (III) и As (V), т.е. полного вскрытия сульфидных минералов, необходимы следующие условия: $E \geq +0,7$ В и $\text{pH} < 7$.



(а)



(б)

Рисунок 5 – Диаграммы Пурбэ для систем Fe-S-N-H₂O (а) и As-S-N-H₂O (б)

Содержание в кеках 15 % доломита и 16 % СаО значительно увеличивает расход азотной кислоты. Для их удаления применили операцию декарбонизации. Процесс проводили с использованием концентрированной серной кислоты. С целью сравнения эффективности азотнокислотного выщелачивания полученных материалов (обессульфурованный и декарбонизированный кеки) проведен ряд опытов. На рисунке 6 изображены зависимости извлечения железа и мышьяка в раствор от Ж:Т при концентрации азотной кислоты 600 г/дм³ и продолжительности 80 мин.

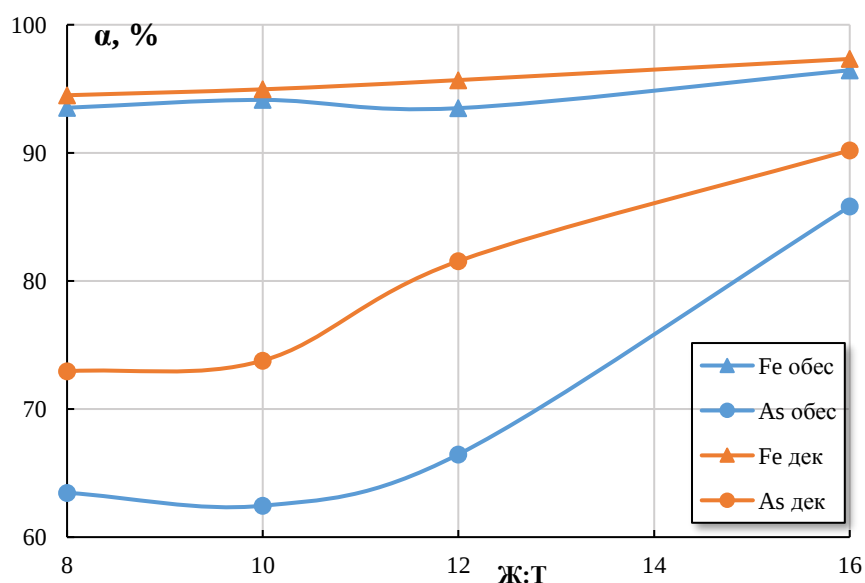


Рисунок 6 – Зависимости извлечения Fe и As от Ж:Т для обессульфурованного и декарбонизированного кеков

Увеличение отношения Ж:Т с 8 до 16 незначительно влияет на переход железа в раствор: извлечение повысилось с 93,52 до 96,45 % для обессурмяненного 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 превышало 85,81 %.

Для определения параметров ведения азотнокислотного выщелачивания с помощью ПО Statgraphics построен центральный композиционный план с тремя изменяемыми параметрами в семнадцати экспериментах; для обработки результатов выбрана полная квадратичная модель. Полученные результаты представлены в виде поверхностей отклика. Выведено общее уравнение регрессии, получены значения коэффициента множественной корреляции R^2 .

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:

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

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

где U_{Fe} – извлечение железа, %, U_{As} – извлечение мышьяка, %, X – отношение Ж:Т, Y – концентрация HNO_3 , моль/дм³, Z – продолжительность выщелачивания, мин.

Коэффициенты множественной корреляции 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. Рекомендованы параметры процесса: концентрация азотной кислоты – 8 моль/дм³, отношение жидкого к твёрдому – 9:1, продолжительность – 90 мин, температура – 80 °С. 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 и кварца (рисунок 7). Цианирование кеков азотнокислотного выщелачивания позволило извлечь в раствор 87 % золота.

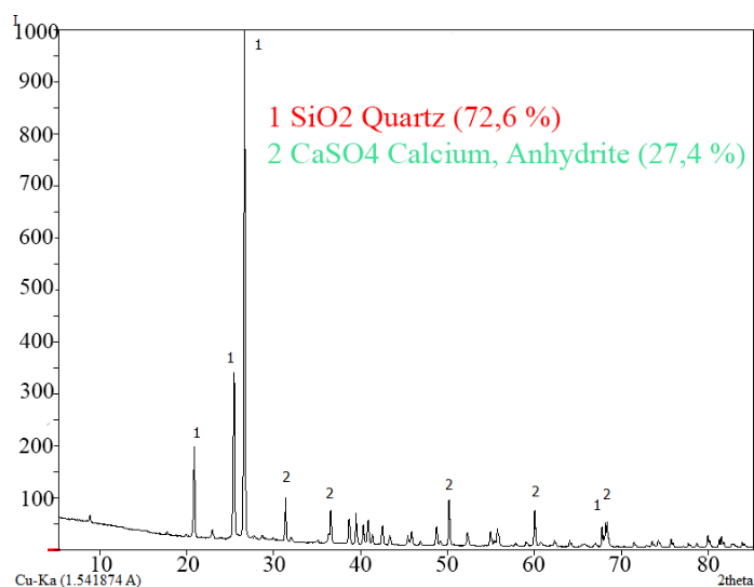


Рисунок 7 – Рентгенограмма кека азотнокислотного выщелачивания

В **четвертой главе** приведены результаты исследования кинетики азотнокислотного растворения железа и мышьяка из декарбонизированного кека. Получены полиномиальные зависимости степени извлечения железа и мышьяка (рисунок 8) от времени при концентрации азотной кислоты 10 и 40 %.

Кинетический анализ извлечения железа при азотнокислотном выщелачивании декарбонизированного кека в раствор проводили во временном интервале 0-60 мин.

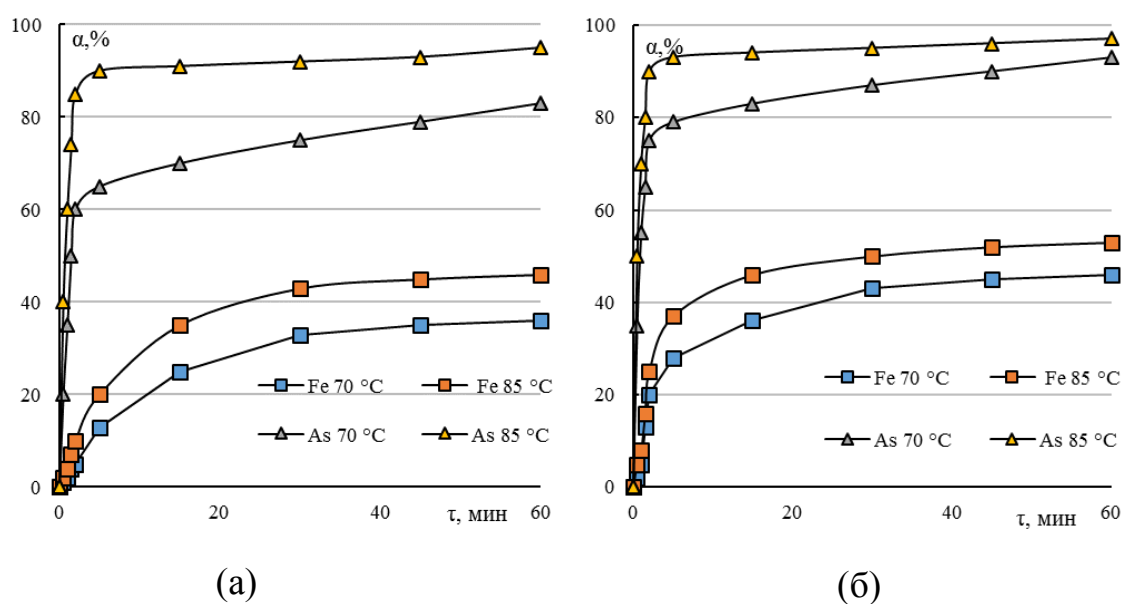


Рисунок 8 – Зависимости извлечения железа и мышьяка при различных температурах и концентрациях азотной кислоты 10 (а) и 40 % (б)

Из-за высокой скорости растворения мышьяка (более 60 % за 2 мин) кинетика его растворения изучена для интервала 0–2 мин (рисунок 9).

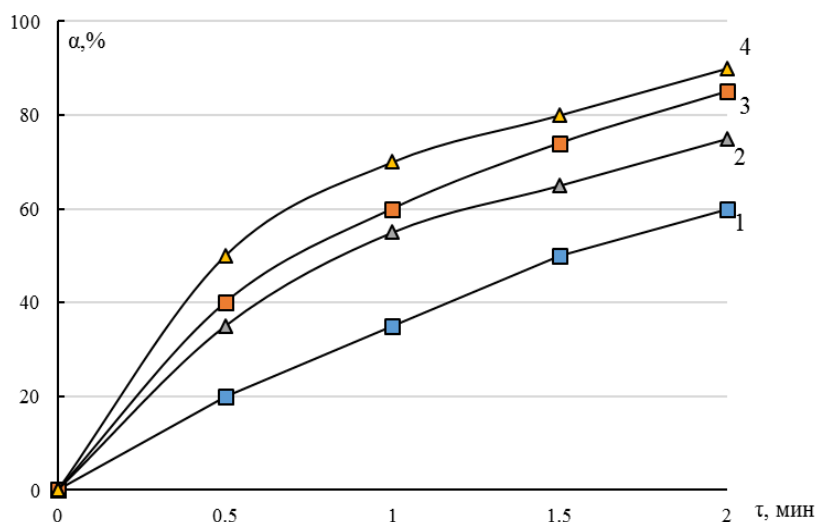


Рисунок 9 – Зависимость извлечения мышьяка от продолжительности выщелачивания: 1 – $C_{\text{HNO}_3} = 10 \%$, $T = 75 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 – $C_{\text{HNO}_3} = 40 \%$, $T = 75^{\circ}\text{C}$, 3 – $C_{\text{HNO}_3} = 10 \%$, $T = 85 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 4 – $C_{\text{HNO}_3} = 40 \%$, $T = 85 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Определена экспериментальная энергия активации для процессов, в которых использовали растворы 10 и 40 % азотной кислоты, кДж/моль: 76,21 и 54,6 – для железа; 68,3 и 62,2 – для мышьяка (рисунок 10).

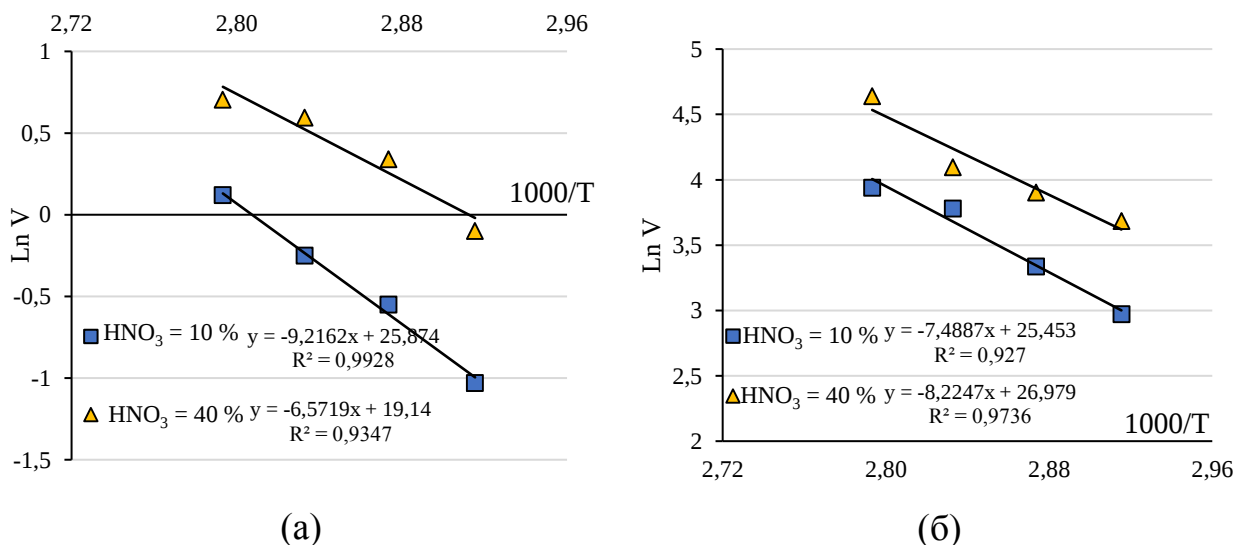


Рисунок 10 – Зависимость натуральных логарифмов скоростей от обратных температур для железа (а) и мышьяка (б)

Определение режима реакции растворения железа и мышьяка из декарбонизированного кека проведено графическим способом с

использованием уравнения Ерофеева-Колмогорова в логарифмической форме. Пример расчета для растворов азотной кислоты 10 % представлен на рисунке 11. Согласно полученным данным, экспериментальный порядок реакции для растворов азотной кислоты 10 и 40 % составил: 0,72 и 0,64 – для железа; 0,98 и 0,99 – для мышьяка.

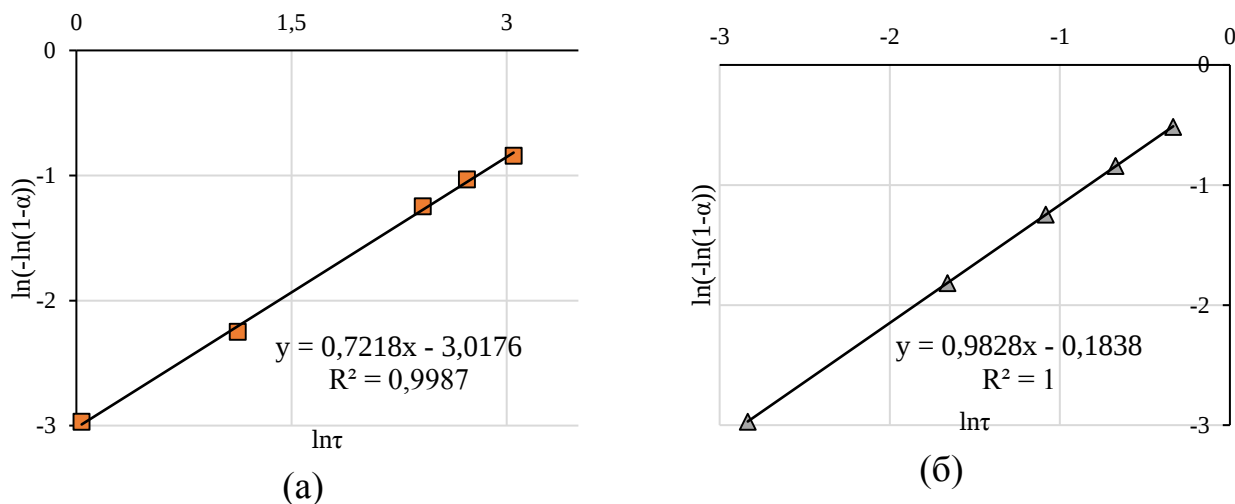
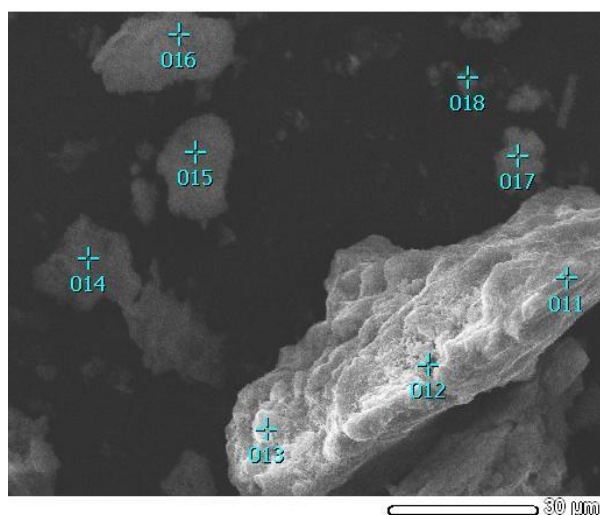


Рисунок 11 – Кинетическая зависимость $\ln(-\ln(1 - \alpha))$ от $\ln\tau$ для опытов по окислению железа (а) и мышьяка (б) в составе декарбонизированного кека при концентрации HNO_3 10 %

В ходе кинетического анализа установлено, что в процессе азотнокислотного выщелачивания декарбонизированного кека реакции растворения железа протекают во внутридиффузионной области во всём исследуемом интервале, на это указывают рассчитанные значения порядка реакции, варьирующиеся от 0,64 до 0,72. Режим реакции окисления мышьяка в интервале от 0 до 2 минут – смешанный, о чем свидетельствуют близкие к единице значения порядка реакции, что весьма типично для начальной стадии процесса. В дальнейшем режим реакции окисления мышьяка меняется на внутридиффузионный. Полученные значения линейной аппроксимации близки к единице, что указывает на приемлемость применения уравнения Ерофеева-Колмогорова.

Микрорентгеноспектральным анализом обнаружено присутствие на поверхности частиц кека азотнокислотного выщелачивания пленок элементной серы (рисунок 12), замедляющих подвод реагентов к поверхности минералов. Это способствует переходу процесса в режим внутренней диффузии, что подтверждает данные кинетического анализа.



Точка	S	Fe	As	S _(FeS₂)	S _(FeAsS)	ΔS
	Масс. %					
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 12 – Результаты изучения состава кеков азотнокислотного выщелачивания в отдельных точках

В пятой главе приведены результаты укрупнённых испытаний и предложена технологическая схема с аппаратным оформлением. В технологической схеме можно выделить 2 основных цикла: получение металлической сурьмы (рисунок 13) и золотосодержащего остатка (рисунок 14), пригодного для цианирования.

Эксперименты по сульфидно-щелочному выщелачиванию проводили на опытном участке ООО «Химмаш-Инжиниринг». Использовали реактор из стали марки Ст-3 объемом 30 дм³. Фильтрацию растворов проводили в закрытом друк-филтре. Рекомендованы следующие технологические параметры выщелачивания сурьмы из флотационного концентрата Олимпиадинского месторождения: отношение Ж:Т = 4,5:1; концентрация NaOH = 16 г/дм³; концентрация Na₂S = 60 г/дм³; продолжительность выщелачивания – 3 часа, температура – 50 °С. Извлечение сурьмы в раствор составило 96,1 %.

Полученные сульфидно-щелочные растворы направляли на электроэкстракцию сурьмы при следующих параметрах: катодная плотность тока 140-150 А/м²; напряжение на ванне 2,4-4,0 В; продолжительность 16 ч; температура электролита 50-55 °С. Высушенный катодный осадок шихтовали с технической содой и гидроксидом натрия в пропорции 1:1 и плавил в индукционной печи. Полученная сурьма соответствует марке Су0 (ГОСТ 1089-82).

Полученный обессурьмяненный кек направляли на азотнокислотное выщелачивание. Процесс проводили посредством противотока с добавкой серной кислоты в одном реакторе, исключая предварительные стадии

фильтрации и сушки декарбонизированного материала. Отвод оксидов азота проводили через водоохлаждаемый обратный холодильник в абсорбционные колонны для регенерации азотной кислоты. Рекомендованы следующие параметры процесса: концентрация азотной кислоты – 5 моль/дм³, отношение жидкого к твёрдому – 5:1, продолжительность – 90 мин, температура – 80-85 °С. Достигнуты следующие показатели извлечения основных компонентов в раствор, %: Fe более 97, As более 89. Извлечение золота из кеков в цианистый раствор составило 90,5 %.

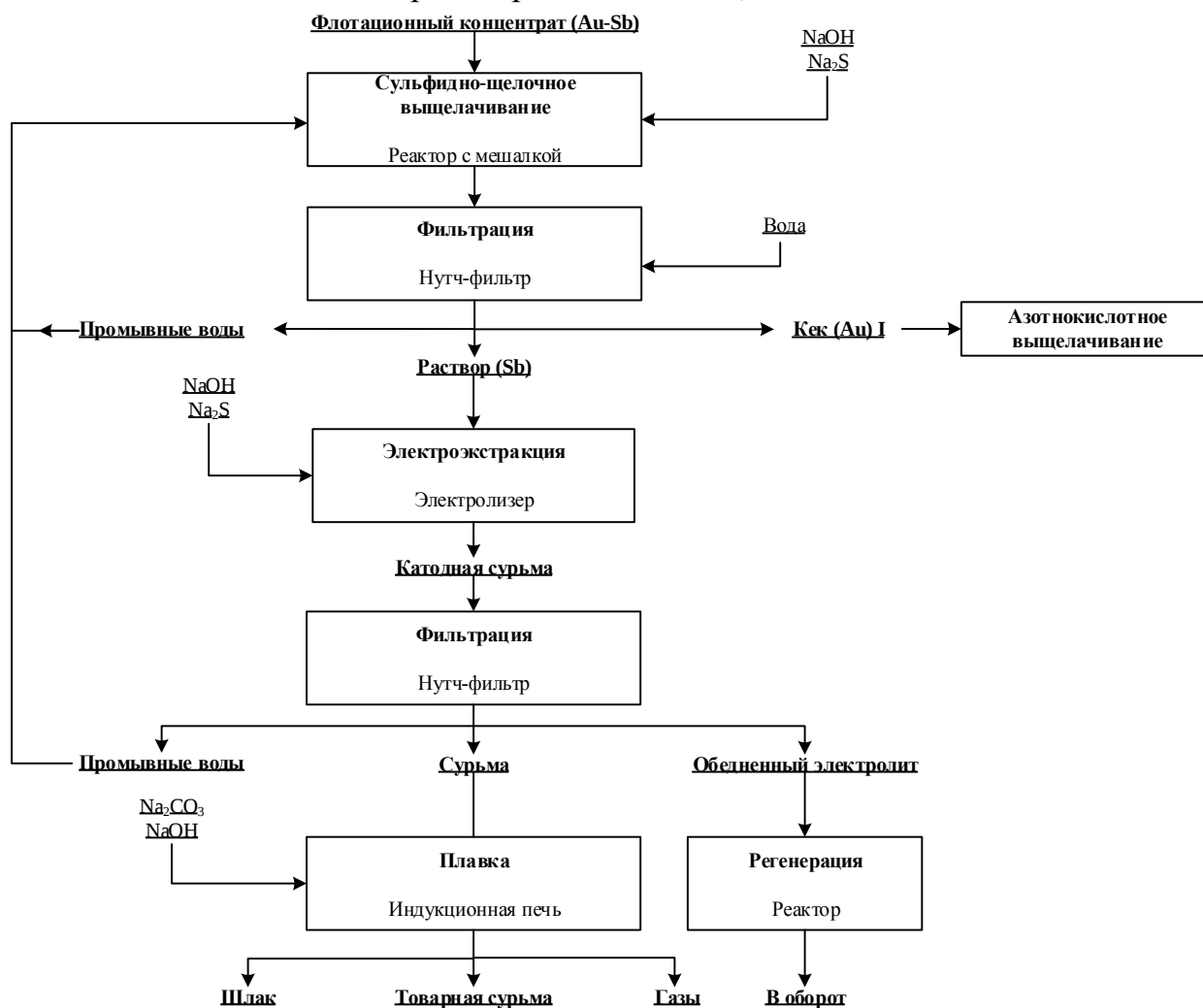


Рисунок 13 – Предлагаемая технологическая схема извлечения сурьмы

Выделение мышьяка из азотнокислотных растворов проводили гидросульфидом натрия из расчета продолжительности процесса осаждения сульфида мышьяка около одного часа. Стехиометрический расход $\text{NaHS}/\text{As} = 1,6$ при pH 1,96. Извлечение мышьяка в осадок составило 99 %.

Предложена аппаратная схема, спецификация основного технологического оборудования, рекомендуемого к использованию для проведения предварительной технико-экономической оценки проекта

создания цеха по переработке золотосурьмяных концентратов Олимпиадинского месторождения, рассчитанной производительностью участка 25 тыс. т/год. Экономические расчеты показали, что ежегодная прибыль до вычета налогов составит 1 075 890 долл. США/год.



Рисунок 14 – Предлагаемая технологическая схема переработки обессурьмяненного кека

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Золотосурьмяные руды занимают особое место в переработке упорных золотосодержащих материалов. Применение традиционных (пиromеталлургических) 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 пороодообразующих 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 кеки необходимо поддерживать pH 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: $E \geq +0,7$ В 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 выщелачивания сырья, электроэкстракции сурьмы и рафинирования катодного осадка с получением металлической сурьмы, соответствующей марке Су0 (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 Проведенная оценка себестоимости предложенной технологии показала, 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.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

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

1. Русалев Р.Э. Технология и оборудование для гидрохимического окисления упорных золотосодержащих концентратов (ES-процесс) / Р.Э. Русалев, Д.В. Судаков, С.Ю. Челноков, А. Н. Елшин // Цветные металлы. – 2017. – № 3. – С. 40-44; 0,3 п.л. / 0,1 п.л. (Scopus)

2. Rusalev R.E. Investigation and development of the technology of processing gold-antimony flotation concentrates / R.E. Rusalev, S.V. Grokhovskii, D.A. Rogozhnikov, S.S. Naboichenko // J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2018, 11(1), PP. 110-121; 0,18 п.л./ 0,06 п.л. (Web of Science)

3. Rusalev R.E. Investigation of complex treatment of the goldbearing antimony flotation concentrate / R.E. Rusalev, D.A. Rogozhnikov, S.S. Naboichenko // Solid State Phenomena. – 2018. – Vol. 284. – PP. 863-869; 0,18 п.л./ 0,06 п.л. (Scopus)

4. Русалев Р.Э. Азотнокислотное вскрытие упорных сульфидных концентратов, содержащих благородные металлы / Р.Э. Русалев, Д.А. Рогожников, О.А. Дизер, С.С. Набойченко // Цветные металлы. – 2018. – №12. – С. 38-44; 0,3 п.л./ 0,1 п.л. (Scopus)

5. Rusalev R.E. Nitric acid treatment of Olimpiada deposit refractory gold-bearing concentrate / R. E. Rusalev, D.A. Rogozhnikov, S.S. Naboichenko // Material Science Forum. – 2019. – Vol. 946. – PP. 541-546; 0,3 п.л./ 0,1 п.л. (Scopus)

6. Rusalev R.E. Leaching Kinetics of Sulfides from Refractory Gold Concentrates by Nitric Acid / R.E. Rusalev, D.A. Rogozhnikov, A.A. Shoppert, O.A. Dizer, K.A. Karimov // Metals. – 2019. Vol. 9. – №4. – PP. 465; 0,8 п.л./ 0,3 п.л. (Scopus, Web of Science).

7. Rusalev R.E. Optimization of alkaline sulfide leaching of gold-antimony concentrates / R.E. Rusalev, D.A. Rogozhnikov, A.A. Koblik // Material Science Forum. – 2020. – №1. – PP. 525-531; 0,4 п.л./0,2 п.л. (Scopus)

Патенты:

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

Публикации в других изданиях:

9. Русалев Р.Э. Технологическое и аппаратурное решение переработки упорных сульфидных золотосодержащих концентратов / Р.Э. Русалев, Д.В. Судаков // Тезисы XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. 14-18 ноября 2016, г. Верхняя Пышма. – Верхняя Пышма, 2016. – С. 79-80; 0,12 п.л./0,06 п.л.

10. Русалев Р.Э. Технология и оборудование гидрохимического окисления упорных сульфидных золотосодержащих концентратов / Р.Э. Русалев, Д.В. Судаков, А.Н. Елшин // Тезисы XXI Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья», 6-7 апреля 2016, г. Екатеринбург. – Екатеринбург, 2016. – С. 141-145; 0,3 п.л./0,1 п.л.

11. Русалев Р.Э. Комплексная переработка золото-сурьмянистых концентратов АО «Полюс» / Р.Э. Русалев, Д.А. Рогожников, С.С. Набойченко, С.В. Гроховский, С.Ю. Челноков, Д.В. Судаков // Тезисы III Конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований»

«ТЕХНОГЕН-2017» 5-9 июня 2017 г. Екатеринбург. – Екатеринбург, 2017. – С. 287-289; 0,18 п.л./0,09 п.л.

12. Русалев Р.Э. Исследование гидрометаллургической переработки золото-сурьмянистого флотационного концентрата / Р.Э. Русалев, Д.А. Рогожников, С.В. Гроховский, С.Ю. Челноков // Сборник докладов IX Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» 18-22 сентября 2017, г. Красноярск. – Красноярск, 2017. – С. 1308-1312; 0,3 п.л./0,15 п.л.

13. Русалев Р.Э. Комплексная гидрометаллургическая переработка золото- сурьмянистого флотоконцентрата / Р.Э. Русалев, Д.А. Рогожников, С.С. Набойченко, С.В. Гроховский, С.Ю. Челноков // Материалы научно-технической конференции «Инновационные технологии обогащения минерального и техногенного сырья», в рамках VII Уральского Горнопромышленного Форума 17-19 октября 2017, г. Екатеринбург. – Екатеринбург, 2017. – С. 96-103; 0,4 п.л./0,2 п.л.

14. Русалев Р.Э. Исследование азотнокислотного выщелачивания золотосодержащего упорного сырья / Р.Э. Русалев, Д.А. Рогожников, О.А. Дизер, С.С. Набойченко // Санкт-Петербург: СПбГТИ (ТУ), 2018. – Санкт-Петербург, 2018. – С. 117-120; 0,25 п.л./0,1 п.л.

15. Русалев Р.Э. Исследование комплексной переработки полиметаллического сульфидного сырья / Р.Э. Русалев, О.А. Дизер, Д.А. Рогожников, С.С. Набойченко, П.С. Потапов, И.И. Евтушевич // Сборник докладов X Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» 18-22 сентября 2018, г. Красноярск. – Красноярск, 2018. — С. 1322–1329; 0,5 п.л./0,1 п.л.

16. Русалев Р.Э. Возможность переработки обессурьмянистых кеков Удере́йского месторождения азотнокислотным способом / Р.Э. Русалев, О.А. Дизер, Д.А. Рогожников, С.С. Набойченко, Ч.Т. Дзогоев, И.И. Евтушевич // XXIII Международная научно-техническая конференция «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» 6-7 апреля 2018. г. Екатеринбург.– Екатеринбург, 2018. – С. 345-348; 0,25 п.л./0,15 п.л.

17. Русалев Р.Э. Гидрометаллургическая технология извлечения сурьмы из золото-сурьмянистых флотационных концентратов / Р.Э. Русалев, Д.А. Рогожников, А.А. Коблик, С.С. Набойченко // Сборник докладов XI Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» 18-22 сентября 2019. г. Красноярск. – Красноярск, 2019 — С. 900-908; 0,5 п.л./0,2 п.л.