

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

Дизер Олег Анатольевич

**Гидрометаллургическая переработка медно-мышьяковистого
сульфидного сырья**

2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель

д-р техн. наук, доцент

Рогожников Денис Александрович

Екатеринбург – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Пирометаллургические методы переработки медно-мышьяковистых материалов	11
1.2 Гидрометаллургические методы переработки медно-мышьяковистых материалов	15
1.3 Выводы	26
2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕДНО-МЫШЬЯКОВИСТОГО СЫРЬЯ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ	28
2.1 Исследование сырья	28
2.2 Термодинамические исследования	31
3 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ Cu-As КОНЦЕНТРАТА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Fe (III) и FeS ₂ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА	41
3.1 Используемое оборудование и методика проведения экспериментов	41
3.2 Методика расчётов	41
3.3 Установление оптимальных параметров ведения азотнокислотного выщелачивания	43
4 КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ Cu-As СЫРЬЯ В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ	56
4.1 Материалы и методика расчётов	56
4.2 Влияние температуры на растворение смеси сульфидных минералов	58
4.3 Влияние концентрации азотной кислоты на растворение смеси сульфидных минералов	59
4.4 Влияние концентрации ионов Fe (III) на растворение смеси сульфидных минералов	60
4.4 Влияние количества пирита на растворение смеси сульфидных минералов ...	61

4.5 Характеристика получаемых осадков	62
4.6. Расчёт кинетических характеристик	65
ГЛАВА 5 ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДНО-МЫШЬЯКОВИСТОГО КОНЦЕНТРАТА	78
5.1 Состав сырья, описание методики проведения исследований и технологической схемы процесса.....	79
5.2 Описание аппаратурно-технологической схемы	85
5.3 Расчет себестоимости переработки Учалинского концентрата	89
5.4 Выводы.....	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	92
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	96
ПРИЛОЖЕНИЕ А Материальный баланс переработки медно-мышьяковистого концентрата Учалинского месторождения.....	107
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Расчет экономической эффективности переработки медно- мышьяковистого концентрата Учалинского месторождения	117

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Медная промышленность проявляет большой интерес к разработке и использованию медно-мышьяковых месторождений. Большинство заводов, как правило, используют традиционные технологии переработки, истощение основных запасов медных руд создало конкуренцию в разработке и внедрении новых технологических альтернатив для обработки медно-мышьяковых руд, содержащих такие минералы, как энаргит и теннантит. Тем не менее, последующая переработка медных концентратов с высоким содержанием мышьяка представляет собой серьезную проблему для металлургов как с точки зрения отделения мышьяка, так и его стабилизации в экологически безвредной форме, которая соответствует экологической политике РФ.

Ограничения в переработке подобного сырья пирометаллургическими методами, в первую очередь с точки зрения экологии, а также усложнения технологических и аппаратурных схем, приводят к необходимости разработки гидromеталлургических способов. Основной задачей является не только извлечение ценных металлов и выделение мышьяка из сырья, но и стабилизация его в виде безопасного соединения.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 19-38-90190\19 «Комплексная переработка медно-мышьяковистого золотосодержащего сырья».

Степень разработанности темы исследования

Исследования Набойченко С.С., Шнеерсона Я.М., Anderson C.G. и др. ясно показывают, что многие усилия были направлены на разработку технологических процессов для переработки медно-мышьяковистых концентратов, но их использование и промышленная реализация ограничены из-за высокого содержания в них мышьяка и экологических проблем, связанных с его утилизацией.

Пирометаллургические процессы подразумевают использование дорогостоящего оборудования, необходимого для улавливания и обработки отходящих газов, а гидрометаллургические способы не всегда могут обеспечить высокое извлечение ценных компонентов из перерабатываемого сырья.

По вышеупомянутым причинам исследования по проблемам переработки подобного сложного медного сырья с высоким содержанием мышьяка представляют собой серьезную научно-техническую проблему.

Цель работы

Разработка и научное обоснование гидрометаллургической технологии переработки медно-мышьяковистых сульфидных концентратов с селективным выделением мышьяка в экологически безопасную форму, меди и цинка – в товарный продукт, получением золотосодержащего остатка, пригодного для аффинажа.

Задачи исследования

- Изучить химический и минералогический составы исходного медно-мышьяковистого сырья.
- Установить основные теоретические закономерности растворения сульфидных медно-мышьяковистых минералов в растворах азотной кислоты и ионов Fe (III).
- Определить условия ведения процесса азотнокислотного выщелачивания с добавлением FeS_2 и ионов Fe (III) с возможностью растворения основных сульфидов изучаемого медно-мышьяковистого сырья более чем на 90 %.
- Изучить кинетические закономерности и выявить особенности механизма азотнокислотного растворения с добавлением FeS_2 и ионов Fe (III) смеси природных сульфидных минералов халькопирита, теннантита, сфалерита.

- Разработать способ полного осаждения мышьяка из растворов азотнокислотного выщелачивания в виде экологически безопасного соединения – арсената железа.

Научная новизна

1. Установлены новые физико-химические закономерности азотнокислотного выщелачивания сульфидного медно-мышьяковистого концентрата Учалинского месторождения: показано что для полного растворения основных сульфидов изучаемого сырья и получения необходимых конечных продуктов рассматриваемого процесса (CuSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и H_3AsO_4) необходимо придерживаться пределов значений pH менее 1 и $E_h > 0,8$ В; определена последовательность растворения сульфидов в изучаемом процессе – первыми растворяются галенит и сфалерит, затем пирит и теннантит, халькопирит растворяется в последнюю очередь; показано снижение необходимого количества азотной кислоты для растворения основных сульфидов изучаемого сырья путём введения в процесс ионов Fe (III).

2. Впервые показано совместное влияние добавок FeS_2 и ионов Fe (III) на степень растворения смеси сульфидных минералов теннантита, халькопирита и сфалерита в растворе азотной кислоты.

3. Проведены кинетические исследования растворения теннантита, халькопирита и сфалерита в растворе азотной кислоты с добавлением FeS_2 и ионов Fe (III) при помощи модели сжимающегося ядра, что позволило определить:

- значения кажущейся энергии активации процесса азотнокислотного растворения: для теннантита, - 28,8 кДж/моль, халькопирита - 33,7 кДж/моль, сфалерита - 53,7 кДж/моль;

- эмпирические порядки для теннантита, халькопирита и сфалерита: по концентрации азотной кислоты составили 1,2; 1,4; 1,6 соответственно; по концентрации ионов железа (III) 0,34; 0,82; 0,62 соответственно; по пириту 0,47; 0,69; 0,59 соответственно.

Установлено, что в изучаемых условиях ведения процесса растворение медных сульфидных минералов лимитируется внутренней диффузией, что связано с пассивацией поверхности этих минералов плёнкой элементарной серы.

4. Впервые показано, что при совместном азотнокислотном растворении халькопирита, теннантита и пирита, последний выступает в качестве альтернативной каталитической поверхности для медных минералов, пассивированных элементарной серой, облегчая подвод азотной кислоты к зоне реакции.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработан новый метод азотнокислотного выщелачивания Учалинского концентрата, позволяющий путем введения в процесс добавок FeS_2 и ионов Fe (III) снизить требуемую начальную концентрацию кислоты с 12 до 6 моль/дм³.

2. Разработаны математические модели процесса азотнокислотного выщелачивания, устанавливающие зависимость степени растворения теннантита, халькопирита и сфалерита от концентрации азотной кислоты, продолжительности процесса, температуры, концентрации ионов Fe (III) и количества FeS_2 . Данные модели могут быть использованы для оптимизации и автоматизации разрабатываемых технологий.

3. Оптимизированы основные технологические параметры процесса азотнокислотного выщелачивания медно-мышьяковистого концентрата, позволяющие проводить регенерацию основных реагентов при высокой степени растворения теннантита, халькопирита и сфалерита: концентрация азотной кислоты 6 моль/дм³, продолжительность процесса 60 мин, температура 80 °С, концентрация ионов Fe (III) 16,5 моль/дм³ и массовое соотношение FeS_2 к минералам цветных металлов Cu-As концентрата 1,2:1.

4. Разработана универсальная технология переработки Cu-As сульфидного сырья, включающая вскрытие основных сульфидных минералов азотной кислотой

с добавлением FeS_2 и ионов Fe (III), что обеспечивает степень извлечения меди и цинка в раствор более 95 %; осаждение железа и мышьяка на 99,9 % из продуктивного раствора выщелачивания с минимальными потерями меди и цинка; высвобождение золота и серебра из сульфидной матрицы минералов медно-мышьяковистого сырья для их последующего извлечения традиционными методами. 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:

1. Результаты исследования процесса азотнокислотного выщелачивания медно-мышьяковистого концентрата в присутствии FeS_2 и ионов Fe (III).
2. Новые сведения о кинетике и механизмах взаимодействия азотной кислоты с CuFeS_2 , $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ и ZnS в присутствии FeS_2 и ионов Fe (III).
3. Технологическая схема переработки медно-мышьяковистого концентрата Учалинского месторождения с выделением меди и цинка в отдельные продукты,

утилизацией мышьяка в экологически безопасную форму и получением золотосодержащего остатка, пригодного для аффинажа.

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 и обсуждены на следующих международных, российских и региональных конференциях: «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований (Техноген)», г. Екатеринбург, 2017, 2019 гг.; «Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения)», Красноярск, 2017 г.; «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья», г. Екатеринбург, 2017, 2018, 2019, 2021 гг.; «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование», г. С-Петербург, 2018 г.; «Материаловедение и металлургические технологии», г. Челябинск, 2018 г.; «Цветные металлы и минералы», г. Красноярск, 2018, 2019, гг.; «Пром-Инжиниринг», г. Сочи, 2020 г.; «Инновационный потенциал молодежи – вклад в развитие АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, 2020 г.; «Металлургия цветных, редких и благородных металлов», г. Красноярск, 2021 г.

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

Основные положения и результаты работы доложены на 6 всероссийских и международных научно-технических конференциях. По теме диссертации опубликовано 22 работы, 11 из них в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК РФ, в том числе 10 в международных базах данных Scopus, WoS.

Структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 127 страницах, состоит из введения, 5 глав, заключения, 43 рисунков, 29 таблиц, списка литературы из 102 наименований, 2 приложений.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю, д.т.н., профессору кафедры металлургии цветных металлов УрФУ Д.А. Рогожникову, чл.-корр. РАН, д.т.н., профессору С.С. Набойченко, старшему научному сотруднику К.А. Каримову и коллективу кафедры металлургии цветных металлов за помощь в работе над диссертацией.

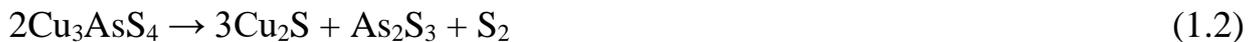
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Пирометаллургические методы переработки медно-мышьяковистых материалов

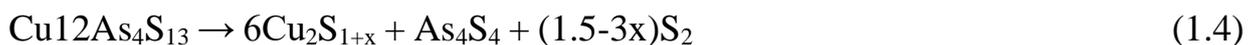
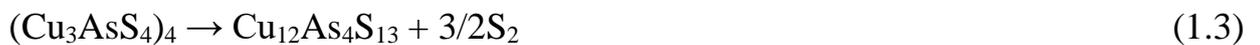
Высокое содержание мышьяка в медных концентратах, включая минералы энаргит, теннантит и лузонит, стало главной проблемой, вызывающей интерес в горнодобывающей промышленности. Это препятствует прямой плавке медно-мышьяковистых концентратов и значительно снижает ценность подобного сырья. По этим причинам мышьяк необходимо удалять перед плавкой, чтобы предотвратить выделение летучих соединений мышьяка [1-3].

Одним из вариантов предварительной пирометаллургической обработки для удаления мышьяка из медно-мышьяковистого сырья является обжиг [4-15].

Энаргит начинает термически разлагаться при 550 °С в соответствии с реакциями [16]:



Авторами [17] было исследовано разложение энаргита в атмосфере азота. В ходе своего исследования они обнаружили, что энаргит начал разлагаться при температуре около 550 °С с образованием теннантита и вторичных медных соединений по реакциям, приведенным ниже:



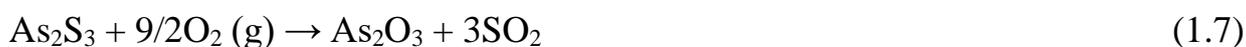
Энаргит чистотой около 93% превращается в промежуточные фазы теннантита ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) и дигенита (Cu_9S_5) с последующим образованием халькоцита (Cu_2S) в качестве конечного продукта разложения в диапазоне температур 575°С-900 °С. Мышьяк был полностью удален в виде сульфида мышьяка в нейтральной атмосфере при температуре ниже 727 °С. Согласно

исследованию, размер частиц играет важную роль в удалении примесей в энаргите, а образование шлака не препятствовало удалению мышьяка из энаргита. На основе реакции 1.3, при температуре ниже 500 °С энаргит превращается в теннантит, а при температуре 638 °С, по реакции 1.4, теннантит превращается в халькоцит [18].

Согласно исследованиям [19] в окислительной атмосфере энаргит разлагается на халькоцит, диоксид серы и триоксид мышьяка в соответствии с приведенной ниже реакцией:



Согласно исследованию Падилья [20], газы, образующиеся по реакциям 1.1 и 1.2, окисляются при температуре выше 600 °С в соответствии с побочными реакциями 1.6 и 1.7, приведенными ниже:



Линдквист и Холмстрем в своей работе [21] предположили, что конденсированные фазы Cu_3As и Cu_2O также могут образовываться при высоких потенциалах кислорода, что может стимулировать реакцию спекания и вызывать проблемы. Секко упоминал [17], что при окислительном обжиге энаргита, происходит окисление серы в виде диоксида серы и выделение мышьяка в газовую фазу в виде сульфида мышьяка по реакции:



Сравнение обжига энаргита в нейтральной и окислительной атмосфере показало, что термическое разложение в окислительных условиях происходит намного быстрее, чем его разложение в нейтральной атмосфере. Температура и кислородный потенциал играли важную роль в скорости окислительного обжига

энаргита (93% чистоты) в диапазоне температур 600 – 900 °С. Был получен промежуточный оксид меди в реакции 1.9, за которым следует оксид меди в реакции 1.10 при увеличенном времени реакции:



Обжиг с использованием извести были изучен Терри [22]. В своем исследовании он показал, что мышьяк и сера могут улавливаться с помощью CaO во время обжига, где газы As_2O_3 и SO_2 вступают в реакцию с известью и образуют различные арсенаты и сульфиды (1.11-1.12).



Авторы статьи [23] провели дополнительные исследования, касающиеся обжига с использованием извести. Проводили обжиг упорного золотосодержащего концентрата, в котором газы SO_2 и As_2O_3 были зафиксированы на основе следующих реакций:



В статье Тейлора [24] изучена возможность использования извести для реакции с мышьяком и серой в типичных условиях обжига. Была оценена кинетика обжига пирита и арсенопирита, а также влияние температуры, времени, скорости воздушного потока, размера частиц, типа извести и соотношения массы минерала к извести на скорости окисления, образования CaSO_4 и $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$. Результаты показали, что при обжиге сохраняется более 99,9% мышьяка и 98% серы.

В своих исследованиях Тейлор также изучал обжиг драгосодержащих As-Sb концентратов с кальцинированной содой [25]. Основное внимание в исследованиях уделяется обработке сложного сульфидного концентрата, т.е. минералов стибнита и арсенопирита, кальцинированной содой для извлечения сурьмы и драгоценных металлов с одновременным превращением мышьяка и серы в арсенат и сульфат натрия. Результаты показали, что твердый остаток от обжига содержит почти всю серу, мышьяк и сурьму. Затем мышьяк удаляют путем выщелачивания с использованием нагретого едкого раствора. Кроме того, мышьяк и некоторые сульфаты затем могут быть осаждены с использованием смеси гидроксида кальция и хлорида кальция.

В своих исследованиях Язава сосредоточил внимание на термодинамике поведения мышьяка в пирометаллургии [26]. Были исследованы термодинамические свойства мышьяка в металлической, штейновой, шлаковой и газовой фазах. Согласно исследованиям, мышьяк ассоциируется с сульфидными минералами и обычно имеет соединения с высокой летучестью, но он обладает слабым сродством к сере и сильным сродством к металлам, особенно меди и железу. Термодинамическое моделирование показало распределение мышьяка между штейном, шлаком и газом, изучена возможность конденсации мышьяка, а также фазовые соотношения и термодинамические свойства шпейзы. При восстановительной плавке в металле или штейне остается больше мышьяка, и иногда он концентрируется в виде отдельной фазы шпейзы.

Медно-мышьяковистые концентраты пробовали обжигать на предприятии Barrick в Эль-Индио в Чили [27]. Медно-мышьяковистое сырье обжигали в печи диаметром 6,5 м с 14 подами в диапазоне температур 500 – 700 °С с содержанием кислорода менее 0,5 %. При производительности сухой шихты около 8,5 т/ч расход мазута 250-300 дм³/ч и скорость вращения вала 2 об/мин, время пребывания подачи составляло около 3 часов. Выходящие газы улавливали в двух циклонах, где собранная пыль подавалась обратно в печь. Затем отходящие газы охлаждали до 350 – 400 °С в теплообменнике и направляли в электрофильтр. Полученную пыль, содержащую большое количество драгоценных металлов, смешивали с

флотационными концентратами. Газы, не содержащие пыли, охлаждали до 120 ± 5 °С холодным воздухом, в котором большая часть мышьяка конденсировалась и удалялась из газовой фазы в виде триоксида мышьяка. Конечный поток газа был выпущен в атмосферу. Предприятие столкнулось с некоторыми техническими проблемами, такими как спекание слоя, образование осадков на трубах теплообменника, непродуктивная работа электрофильтров и мешочной камеры, а также оплавление мелких частиц.

1.2 Гидрометаллургические методы переработки медно-мышьяковистых материалов

Из-за своей сложной кристаллической структуры энаргит и теннантит считаются упорным медными минералами для гидрометаллургической обработки [28-33]. Несмотря на низкий коммерческий интерес к вовлечению в производство руд и концентратов с повышенным содержанием мышьяка вследствие известных проблем, в литературе приводятся исследования по их переработке с применением различных подходов, таких как кислотное выщелачивание [34], автоклавная обработка [35], аммиачное выщелачивание [36], окисление в щелочных растворах [37] и бактериальное окисление [38].

Поскольку медно-мышьяковистые минералы чаще всего сопутствуют халькопиритным рудам, их переработка происходит совместно.

Наиболее важным аспектом переработки сырья с повышенным содержанием мышьяка является его удаление и стабилизация в менее токсичных соединениях. С этой точки зрения, технологическая циркуляция мышьяка протекает в двух вариантах – коллективное растворение меди и мышьяка, либо селективное растворение мышьяка, при котором он переходит в раствор, а вся медь остается в кеке, который и поступает на дальнейшую переработку. Классификация наиболее известных в мире технологий для переработки медных материалов по такому принципу приведена на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 - Схема процессов, применимых для переработки медно-мышьяковистых концентратов

Классификация гидрометаллургических приемов переработки мышьяксодержащего сырья проводится в зависимости от среды: аммиачно-окислительное выщелачивание, гипохлоритное вскрытие, выщелачивание в растворах хлорида или сульфата железа (III), сернокислотное окислительное выщелачивание [51-54].

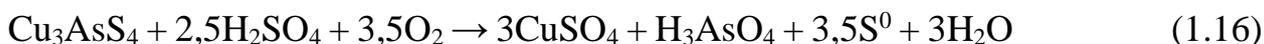
Атмосферное выщелачивание подобных концентратов в настоящее время считается экономически и технически не целесообразным. Основным недостатком атмосферного выщелачивания медно-мышьяковистых материалов в сульфатных средах является их крайне низкая скорость растворения. Кроме того, затруднен процесс удаления/стабилизации мышьяка из растворов выщелачивания в форме труднорастворимого соединения. Способ осаждения растворенного мышьяка известняком, который широко использовался в промышленности ранее, приводит к образованию растворимых соединений арсената кальция. В атмосферных процессах мышьяк может быть стабилизирован в виде ферригидрата мышьяка. Кроме того, известны способы [55] осаждения скородита в атмосферных условиях.

Сульфатные среды

В работе [56] исследовали скорость растворения энаргита в сернокислотной среде в температурном диапазоне от 60 до 95 °С. Было установлено, что добавление ионов Fe³⁺ и увеличение концентрации H₂SO₄ не приводит к значительному ускорению растворения синтетического энаргита. Химизм процесса определяется реакцией 1.15:



В работе [57] авторы изучали скорость растворения энаргита в атмосферных условиях в сернокислотных средах с добавлением NaCl и введением кислорода в качестве окислителя. Изменяли температуру (60-100 °С), скорость перемешивания (700-1000 об/мин), объем подачи кислорода (0,1-0,5 дм³/мин), концентрацию серной кислоты (0,1-0,4 М), концентрацию хлорид-иона (0-2 М) и крупность исходного материала (49-69 мкм). Было установлено, что скорость растворения энаргита в приведенных условиях крайне мала. За 7 часов эксперимента при 100 °С, 0,25 М H₂SO₄, 1,5 М NaCl и 0,3 дм³/мин кислорода, в раствор переходило не более 7 % мышьяка. Наибольшее влияние на процесс выщелачивания оказывали концентрация хлорид-иона и серной кислоты в исходном растворе. Химизм процесса авторы описывают реакцией 1.16:



Исследовали использование активированного угля в качестве катализатора процесса выщелачивания энаргита в сернокислотных средах [58]. Исследования проводили в широком диапазоне изменяемых параметров — отношение массы энаргита к массе угля (1÷5:1), содержание общего железа в растворе выщелачивания (0-27 г/дм³), соотношение Fe³⁺/Fe²⁺ (0,2-1), скорость перемешивания (450-1200 об/мин) при постоянной температуре (80 °С) и концентрации серной кислоты (53 г/дм³). При оптимальных параметрах —

53,3 г/дм³ H₂SO₄, 2 г/дм³ Fe_{общ}, 80 °С, 800 об/мин, отношение уголь/энаргит = 0,25 и ОВП = 515 мВ за 24 часа выщелачивания извлекали до 99 % Cu и 95 % As в раствор. Мышьяк совместно с железом из раствора выщелачивания предложено соосаждать на отдельной стадии.

В работах [59, 60] описывается метод растворения энаргита с использованием пирита в качестве катализатора выщелачивания в сернокислых сульфатных средах, в том числе в присутствии ионов Fe³⁺. Исследовали влияние температуры, продолжительности (1-60 ч), соотношения FeS₂/Cu₃AsS₄, ОВП раствора, исходной концентрации Fe³⁺, исходной концентрации H₂SO₄, крупности частиц и плотности раствора. При оптимальных параметрах — 80 °С, FeS₂/Cu₃AsS₄ = 4 за 24 часа достигается извлечение Cu на уровне 95-99 %. В качестве основных факторов, влияющих на интенсивность растворения энаргита в приведенных условиях, авторы называют температуру и крупность. Поведение мышьяка в данных условиях подобно поведению меди. При оптимальных параметрах более 90 % As извлекается в раствор. Анализ кеков выщелачивания подтвердил отсутствие продуктов осаждения мышьяка.

Также в литературе приводится метод выщелачивания энаргита в атмосферных условиях с использованием Ag₂SO₄ в качестве катализатора [61]. При добавлении в раствор 25 % серной кислоты 80 г Fe₂(SO₄)₃ и 250 мг/дм³ Ag₂SO₄ извлечение As и Cu достигает 94 % и 95 % соответственно.

Щелочные среды

Высокая степень селективного извлечения мышьяка из медно-мышьяковистых концентратов достигается при щелочном выщелачивании. При таком подходе мышьяк растворяется, а медь остается в твердом остатке преимущественно в виде халькозина [63]. Дальнейшую переработку медного концентрата предложено производить по самостоятельной цепочке, а мышьяк из раствора необходимо извлекать в виде нерастворимого соединения.

В работе [63] авторы исследовали селективное выщелачивание мышьяка в растворах сульфида натрия/гидроксида натрия. При температуре 50 °С и

суммарном содержании $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH} = 120 \text{ г/дм}^3$ через 10 минут извлекали до 85 % As. При повышении температуры до 80 °С достигали показателя извлечения более 95 %.

Похожий подход использован авторами в работах [64,65]. Метод селективного щелочного выщелачивания мышьяка запатентован в двух технологиях (Sunshine process и Equity Silver process).

Выщелачивание в щелочной среде в присутствии Na_2S и 2 М NaOH при 80 °С позволяет извлечь в раствор до 97 % As уже за 12 мин [64].

Выщелачивание медно-мышьяковистых концентратов в щелочных средах с добавлением гидросульфида натрия при совместном присутствии NaHS/NaOH за 6 ч при 80 °С позволяет селективно извлечь до 98 % As в раствор. Авторы утверждают, что в процессе выщелачивания образуется Cu_2S , а As^{5+} восстанавливается до As^{3+} серой (S^{2-}) гидросульфида натрия (NaHS) [66, 67].

В работе [50] предложено проводить очистку концентратов от мышьяка гипохлоритом натрия. При температуре 30 °С $\text{pH} = 12,5$ и крупности частиц энаргита 50 мкм в раствор извлекается до 96 % As, золото и серебро концентрируются в твердом остатке выщелачивания, при этом медь переходит в форму CuO .

Хлоридные среды

В работе [28] представлены результаты исследования кинетики процесса растворения энаргита в хлоридной системе (NaCl_2/HCl). Исследовали влияние скорости перемешивания, температуры, концентрации хлор-иона, размера частиц энаргита на скорость растворения. При условии измельчения материала до основного класса крупности -15 мкм, за 40 минут извлекали в раствор около 40 % Cu. Хлоридное выщелачивание в атмосферных условиях идет с образованием элементной серы, которая создает диффузионные затруднения при образовании пленки на поверхности сульфидов.

Методы автоклавной переработки

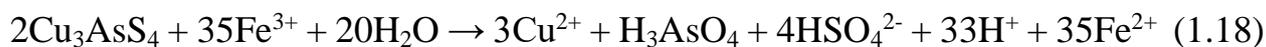
В процессе высокотемпературной автоклавной переработки медно-мышьяковистых концентратов возможно параллельное соосаждение мышьяка и железа в форме стабильных, нерастворимых в обычных средах соединений, к примеру в форме скородита ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). В работе [68] изучали окислительное автоклавное выщелачивание энаргита в сернокислотных средах при температуре 160-220 °С и давлении кислорода 0,03-0,10 МПа. При 220 °С, давлении кислорода 0,64 МПа и крупности -64 мкм в течение 120 мин извлекали до 99 % Cu. Химизм окисления энаргита в автоклавных условиях описан реакцией 1.17.



Позднее в работе [69] предложено использовать смесь энаргита с пиритом для значительного ускорения окислительного автоклавного выщелачивания. Таким образом, в присутствии пирита (40 % от массы энаргита) при температуре 200 °С, 0,68 атм. кислорода и крупности материала 100 % -75 мкм извлекали 99 % меди в течение 15 мин. Отмечено, что температура, парциальное давление кислорода и крупность исходного материала оказывают наибольшее влияние на скорость выщелачивания энаргита, при этом концентрация серной кислоты имеет незначительный эффект.

В работе [70] изучали роль ионов Fe^{2+} (0,09 М) при окислительном автоклавном выщелачивании энаргита в сернокислотных средах в температурном диапазоне 140-220 °С и парциальном давлении кислорода 0,03-0,14 МПа. При 180 °С и давлении кислорода 0,2-0,3 МПа извлекали более 98 % As за 60 минут. Отмечено, что роль кислорода в процессе сводится к окислению ионов Fe^{2+} до ионов Fe^{3+} , в то время как энаргит окисляется образуемыми ионами железа (III). Кроме того, присутствие ионов Cu^{2+} в исходном растворе выщелачивания ускоряет процесс окисления ионов Fe^{2+} до ионов Fe^{3+} , что в еще большей степени снижает роль кислорода в процессе окисления энаргита.

Авторы работ [70, 71] предлагают химизм автоклавного окисления энаргита, представленный реакциями 1.18-1.20:



Известен способ переработки энаргитовых концентратов при высокотемпературных условиях в автоклаве [72]. Медь и мышьяк переходят в раствор выщелачивания, а затем, после частичной нейтрализации, медь селективно извлекают жидкостной экстракцией. При этом мышьяк из обезмеженного раствора предлагается осаждать при атмосферных/автоклавных условиях в форме скородита.

Биовыщелачивание

В литературе отмечается, что процесс GEOSOAT^R применим для использования в переработке медно-мышьяковистых концентратов. В исходном варианте процесса медная руда выщелачивается подкисленным раствором серной кислоты с добавлением бактерий при температуре до 65 °С в течение 120 дней. Раствор выщелачивания подается на нейтрализацию для осаждения соединений мышьяка и их отделения. Далее, медь подается в цикл жидкостной экстракции – электроэкстракции, а твердый остаток цианируют для извлечения золота и серебра. Извлекали 86,2 % меди, 94,2 % золота и 64,3 % серебра.

Однако, в других работах [73, 74] по исследованию биовыщелачивания сообщается о более низких извлечениях меди на уровне 11-52 %. Мышьяк осаждали из растворов в форме арсената железа.

В работе [38] проводили лабораторные исследования кучного и агитационного бактериального выщелачивания, в результате которых удалось извлечь более 90 % Cu при 70 °С в течение 27 дней. При таких условиях мышьяк выщелачивается, а затем переходит в форму скородита и арсената меди, что влечет за собой некоторые

потери меди. Было установлено, что наиболее важным фактором, влияющим на степень формирования скородита, является концентрация железа (II). Биовыщелачивание Cu-As сырья не применялось в промышленных масштабах до настоящего времени.

Кислотная разварка с последующим водным выщелачиванием

Известен способ кислотной разварки руд/концентратов с последующим выщелачиванием. Разварку проводят при смешивании материала с концентрированной серной кислотой и последующим нагреванием смеси в пределах 150-300 °С. Выщелачивание разваренной смеси проводят в воде/слабокислом растворе.

В работе [75] изучали поведение мышьяка при разварке свинцовой пыли, содержащей 0,4 % As, в течение 4 часов при 200-300 °С. При разварке около 10 % As улетучивалось. 70 % As растворялось в воде при последующем выщелачивании. При увеличении температуры разварки увеличивалась степень возгонки мышьяка.

В диссертации [76] проводили детальное исследование процесса сернокислотной разварки медно-мышьяковистых концентратов различного качества с последующим водным выщелачиванием. Изучали поведение мышьяка при разварке в широком диапазоне температуры (100-300 °С), отношения массы серной кислоты к массе концентрата (1-5), продолжительности (30-560 мин) в лабораторных муфельной и трубчатой печах. Результаты показывают, что проведение разварки при температуре не более 200 °С не приводит к улетучиванию более 1 % мышьяка даже за 7 часов. При температуре 200 °С, отношении концентрированной серной кислоты к концентрату 3:7, после 6 часов разварки, извлекали 99 % Cu и 87 % As в раствор выщелачивания. Предлагаемая схема технологии приведена на рисунке 1.2.

Детальная информация по процессу кислотной разварки приведена в статьях [77-84].

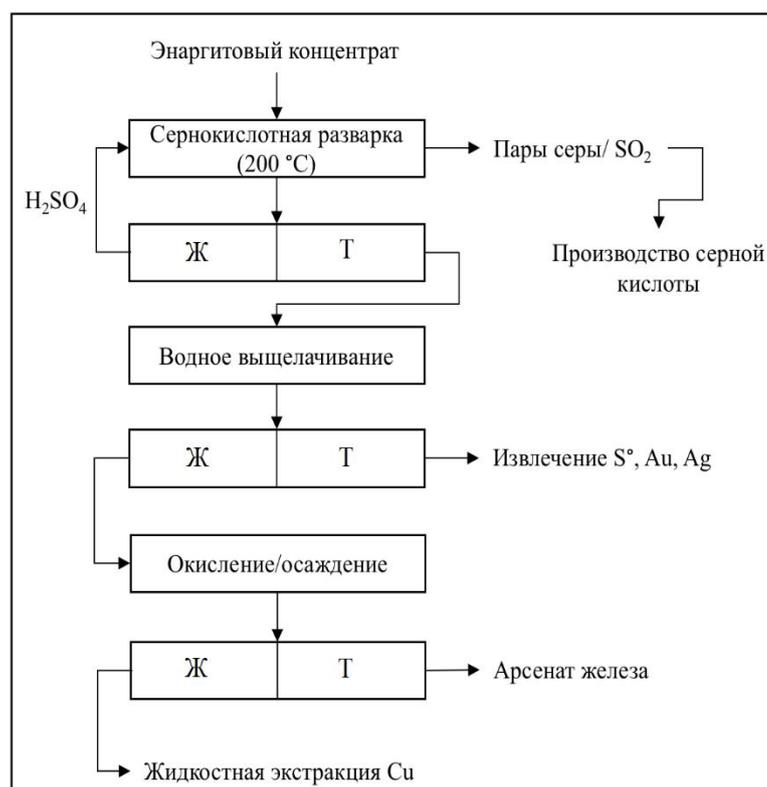


Рисунок 1.2 - Принципиальная схема процесса разварки медно-мышьяковистых концентратов, совмещенной с водным выщелачиванием

Азотнокислотные способы

Азотная кислота является перспективным растворителем с окислительным потенциалом 0,957 В, способная разлагать большинство сульфидных минералов [85-87], переводя необходимые ценные металлы (Cu, Fe, Zn и т. д.) в раствор. Благодаря ее окислительным свойствам, был разработан ряд процессов, направленных на переработку упорных сульфидных руд и концентратов, основными из них являются Nitrox, Redox, Arseno и НМС [88, 92].

Общий химизм процессов Nitrox/Redox одинаков, но существуют различия в рабочих температурах и давлении. Окислителем в этих процессах является рециркулируемая азотная кислота. В процессе Nitrox используется растворимый нитрат кальция, а в процессе Redox отработанная азотная кислота, регенерированная кислородом.

Рабочие условия для обоих процессов составляют около 100–400 кПа, 90–180°C и pH < 1. Реакции в реакторе протекают очень быстро, а поскольку азотная

кислота регенерируется и рециркулируется, достигается экономия основного окислителя. Кроме того, используются более низкие концентрации кислорода, чем при окислении под высоким давлением, поскольку азотная кислота является более сильным окислителем, чем кислород.

НМС процесс представляет собой одностадийный процесс азотно-солевого выщелачивания, который проводится при температуре 100 °С и давлении до 1400 кПа в трубчатом реакторе. Окисляющий раствор представляет собой 10-30 % по весу HNO_3 и 10 % по весу раствор хлорида натрия. За 1 ч достигается растворения основных сульфидов сырья свыше 95 %.

К сожалению, большинство из этих методов так и не были реализованы в промышленных масштабах [87]. Основным недостатком азотнокислотных технологий, препятствующим их внедрению, является сравнительно высокая стоимость азотной кислоты, хотя её можно легко регенерировать из продуктов реакции (NO и NO_2) [86, 88].

Сотрудниками Уральского Федерального Университета проведены исследования, направленные на создание комплексной азотнокислотной технологии переработки различных видов сульфидного сырья: медно-цинкового [89], мышьяковистого медьсодержащего [90], упорного золотосодержащего [91] и др. Основные результаты: установлены основные кинетические закономерности и механизмы протекающих взаимодействий при азотнокислотном растворении, как природных минералов, так и реальных концентратов; разработана технология осаждения мышьяка из растворов азотнокислотного выщелачивания в виде труднорастворимых экологически безопасных соединений – арсенатов железа и сульфида мышьяка; оптимизирована технология улавливания оксидов азота, образующихся при азотнокислотном выщелачивании, их суммарная степень улавливания составила в среднем более 99 % и др. [92]. В настоящее время в городе Жезказган (Республика Казахстан) заканчивают строительство опытного гидрметаллургического завода на территории ЖМЗ по переработке сульфидного медного сырья по технологии

азотнокислотного выщелачивания с получением 4200 тонн катодной меди в год [93].

В связи с вышесказанным, азотнокислотное выщелачивание может рассматриваться как один из основных методов для вскрытия медно-мышьяковистых сульфидных фаз, таких как теннантит и энаргит, с дальнейшей возможностью перевода ценных компонентов в товарную продукцию, а мышьяка в экологически безопасную форму с дальнейшим захоронением.

Помимо этого, из-за возможной ступенчатой диссоциации медно-мышьяковистых минералов, на полное растворение теннантита, энаргита и продуктов их диссоциации может приходиться большее количество окислителя в сравнении с широко распространенными медными минералами. В связи с этим целесообразно рассмотреть введение дополнительных добавок и окислителей, например, таких как FeS_2 и катионы Fe (III) , для возможного снижения расхода азотной кислоты и ускорения процесса.

Так, например, известно, что пирит может оказывать каталитическое действие при растворении различных сульфидных минералов [94-97], образуя с ними гальванические связи и являясь проводником для подвода реагента к поверхности растворяемых частиц через пассивирующий слой элементной серы. Однако до настоящего времени не было данных о влиянии его на растворение Cu-As минералов.

Также исследования [98, 99] показали, что ионы Fe (III) в сульфатных, хлоридных и пр. средах являются эффективными окислителями для растворения сульфидов цветных металлов. Применительно к изучаемому Cu-As сырью также необходимо проведение исследований по данному направлению.

1.3 Выводы

По мере истощения запасов полезных ископаемых медные руды становятся все более сложными для переработки из-за присутствия в них большого количества различных примесей. Наличие мышьяка во многих медных месторождениях Урала ограничивает их переработку по традиционным технологиям; в технологических потоках происходят большие затруднения на предприятиях медной промышленности вследствие необходимости его вывода. Усилия производителей направлены на разработку новых технологических процессов для переработки медно-мышьяковистых концентратов, но их использование сильно ограничено из-за высокого содержания в них мышьяка и, как следствие, экологических проблем, связанных с газовыми выбросами и образующимися стоками.

Прямая плавка концентратов с высоким содержанием мышьяка нецелесообразна по экологическим причинам, поэтому медеплавильные заводы обычно принимают медные концентраты с низким его содержанием. Применение пиromеталлургических технологий крайне ограничено вследствие необходимости использования дорогостоящего оборудования, необходимого для улавливания и обработки образующихся токсичных газов. Получаемые мышьяковые отходы представляют значительную опасность для человека и окружающей среды. Поэтому переработка медных ресурсов с высоким содержанием мышьяка является серьезной металлургической проблемой.

В этой связи, по нашему мнению, гидрометаллургические технологии должны быть всесторонне исследованы и адаптированы для использования при переработке подобных медно-мышьяковистых концентратов, что, вероятно, в дальнейшем позволит разработать комплексную технологию их переработки.

Весьма перспективным для этого является способ азотнокислотного выщелачивания. Благодаря высокой интенсивности процесса за счет протекания экзотермических реакций окисления сульфидных медно-мышьяковистых минералов, что сопровождается высоким тепловым эффектом, удастся с высокой

скоростью перевести основные компоненты в раствор. Дальнейшая переработка получаемых растворов позволяет селективно извлекать цветные металлы в товарную продукцию, мышьяк переводить в стабильную и экологически безопасную форму, извлекать благородные металлы из кеков выщелачивания по традиционным технологиям.

Учитывая вышеизложенные факторы, в данной работе предполагается решить следующие основные задачи:

1. Всесторонне изучить химический и минералогический составы медно-мышьяковистого сырья.
2. Провести термодинамическое моделирование исследуемых процессов для установления возможности получения искомым соединений при взаимодействии медно-мышьяковистых минералов с азотной кислотой.
3. Установить эффективность и оптимальные условия процесса азотнокислотного растворения Cu-As концентрата в присутствии ионов Fe (III) и FeS_2 .
4. Изучить кинетические характеристики растворения смеси природных минералов пирита, теннантита, халькопирита и сфалерита, характерных для изучаемых медно-мышьяковистых концентратов Уральских месторождений. Установить теоретические зависимости скорости химического растворения компонентов исходного концентрата от условий эксперимента, позволяющих определить лимитирующие факторы изучаемых процессов.
5. Исследовать возможность осаждения мышьяка из продуктивного раствора азотнокислотного выщелачивания в виде труднорастворимых соединений.

2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕДНО-МЫШЬЯКОВИСТОГО СЫРЬЯ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

2.1 Исследование сырья

Исследуемое сырьё представляет собой флотационный сульфидный медно-мышьяковистый концентрат Учалинского месторождения крупностью 90 % класса -0,040 мм. Химический анализ проводили на волнодисперсионном спектрометре ARL Advant'X 4200. Фазовый анализ изучаемого сырья выполнен на дифрактометре XRD 7000 Maxima. Для определения количества благородных металлов в изучаемом материале использовали пробирный метод анализа. Гранулометрический анализ медно-мышьяковистого концентрата выполнен методом лазерной дифракции на приборе Analysette 22 Nanotec Plus.

В таблице 2.1 представлен химический состав изучаемого концентрата. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что основными минералами в изучаемом сырье являются (рисунок 2.1): пирит (FeS_2), халькопирит (CuFeS_2), теннантит ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), сфалерит (ZnS), галенит (PbS), кварц (SiO_2).

Таблица 2.1 – Химический состав медно-мышьяковистого концентрата Учалинского месторождения

Содержание, масс. %									
S	Fe	Cu	Zn	As	Pb	Si	Al	Au, г/т	Ag, г/т
39,40	27,90	18,00	4,83	2,91	2,05	0,80	0,50	4,90	96,40

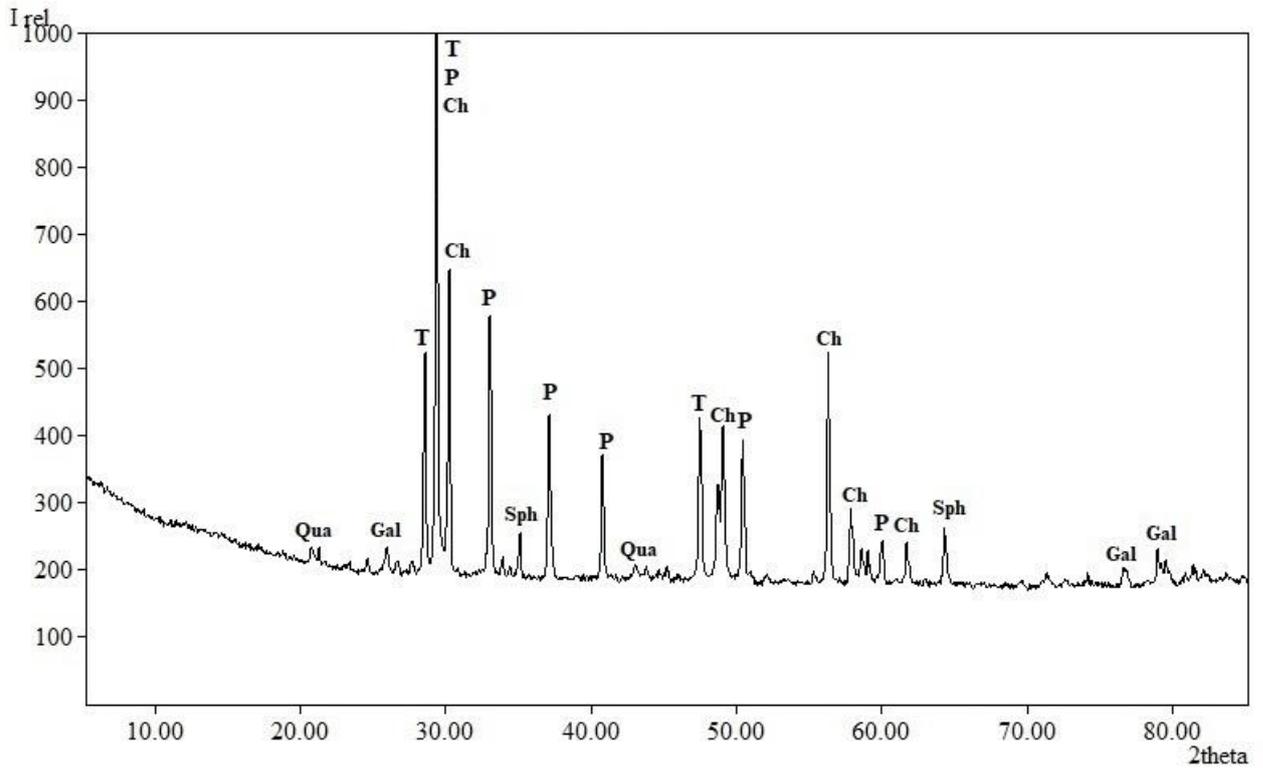


Рисунок 2.1 –Т-теннантит, Ch-халькопирит, P-пирит, Sph -сфалерит, Gal- галенит, Qua – кварц

С учетом данных химического и рентгенофазового анализов, рассчитан рациональный состав концентрата (таблица 2.2).

Таблица 2.2 - Рациональный состав пробы концентрата, масс. %

Фаза/Элемент	Fe	Cu	As	Zn	S	Pb	Si	O	Прочие	Итого
CuFeS ₂	9,32	10,60			10,68					30,61
Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃		7,40	2,91		4,04					14,34
FeS ₂	18,58				21,28					39,86
ZnS				4,83	2,36					7,19
PbS					0,32	2,05				2,37
SiO ₂							0,8	0,91		1,71
Прочие					0,72				3,20	3,92
Всего	27,9	18,00	2,91	4,83	39,40	2,05	0,8		3,20	100

Гранулометрический состав Учалинского концентрата представлен на рисунке 2.2.

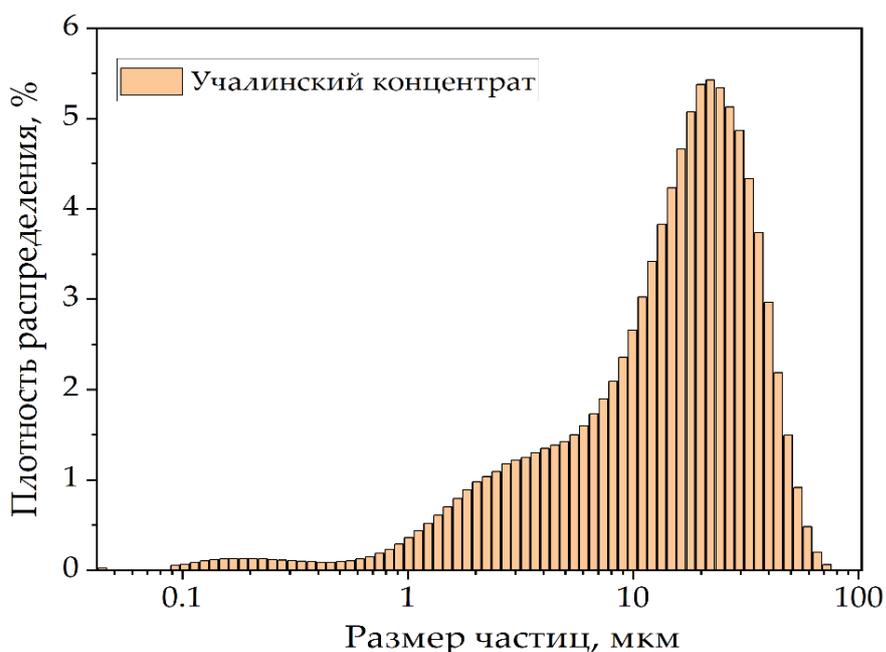


Рисунок 2.2 – Гранулометрический состав Учалинского концентрата

С целью подтверждения полученных данных химического и фазового составов изучаемого медно-мышьяковистого сырья проведен электронно-микроскопический анализ с использованием микроскопа JSM-6390LV фирмы Jeol с приставкой INCA Energy 450 X-Max 80, ускоряющее напряжение 20 кВ. На рисунке 2.3 представлены микрофотографии Учалинского концентрата при увеличении в 1000 раз. Результаты определения состава в точках (рис. 2.3 б) представлены в таблице 2.3.

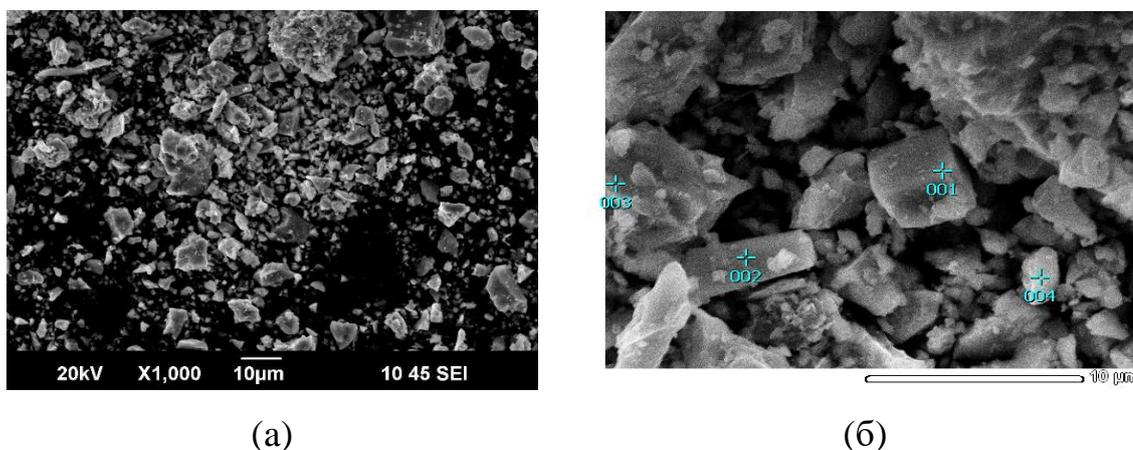


Рисунок 2.3 – Микрофотографии Учалинского концентрата (а) и некоторые точки определения состава (б)

Таблица 2.3 – Результаты энергодисперсионного анализа Учалинского концентрата, масс. %

Элемент	S	Fe	Cu	As	Общее
Точка 001	32,6	30,4	34,8	1,2	100,0
Точка 002	27,1	2,1	51,2	19,6	100,0
Точка 003	31,8	29,2	37,2	1,8	100,0
Точка 004	36,5	31,6	29,0	2,9	100,0

По результатам проведенного электронно-микроскопического анализа видимые золото и серебро не обнаружены. Исходя из результатов пробирного анализа (см. таб. 2.1) и микроскопических исследований, можно сделать вывод о том, что БМ находятся в наноразмерной (невидимой) форме в сульфидной матрице минералов изучаемого концентрата.

2.2 Термодинамические исследования

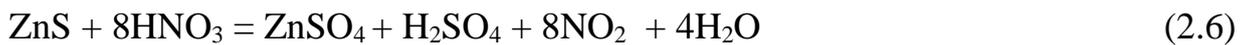
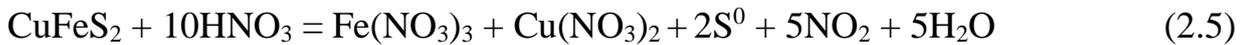
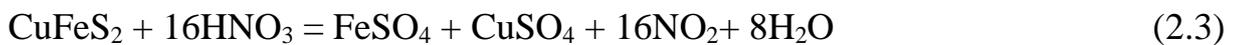
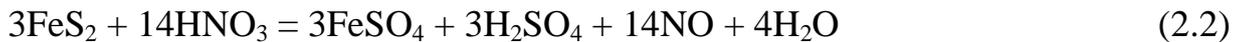
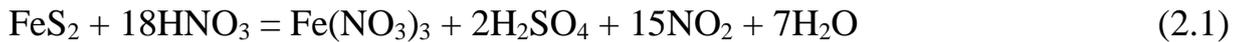
Понимание изучаемого процесса азотнокислотного выщелачивания требует определенных знаний термодинамики, которые необходимо учитывать, чтобы обеспечить хорошую основу для экспериментальной работы. В данном пункте описаны и рассмотрены некоторые важные условия для растворения основных сульфидных минералов исследуемого Cu-As концентрата в растворе азотной кислоты и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Термодинамический анализ в этой работе проведен посредством расчёта изменения свободной энергии Гиббса и логарифмов констант равновесия для изучения возможности протекания реакций между основными сульфидными минералами Cu-As концентрата и окислителями; построением диаграмм Пурбэ для наглядного отображения термодинамически устойчивых форм конечных продуктов реакций; построением графиков равновесного распределения для наиболее точного прогнозирования поведения сульфидных минералов в изучаемых процессах. Все термодинамические расчёты проводили в программе HSC Chemistry.

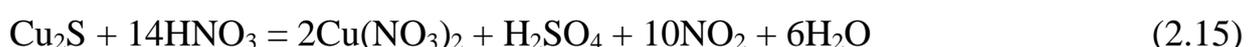
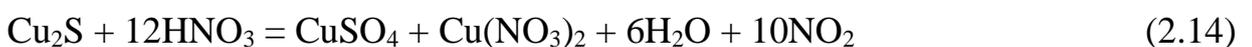
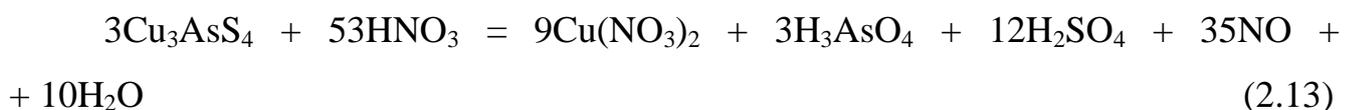
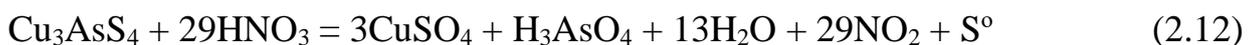
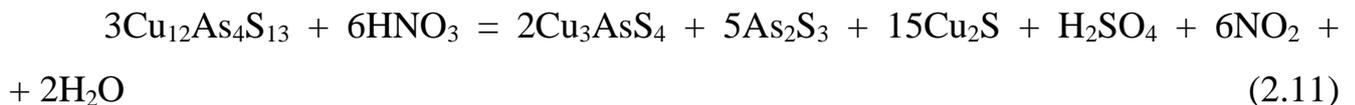
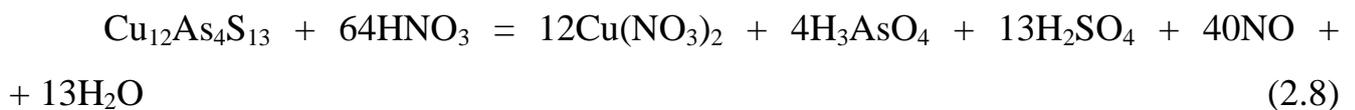
Химизм взаимодействия основных минералов исследуемого сырья с окислителями

На первом этапе термодинамического моделирования рассмотрено взаимодействие основных минералов сульфидного медно-мышьяковистого сырья и продуктов их диссоциации с азотной кислотой и раствором $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Взаимодействие пирита, халькопирита, сфалерита и галенита с азотной кислотой можно описать следующими реакциями:

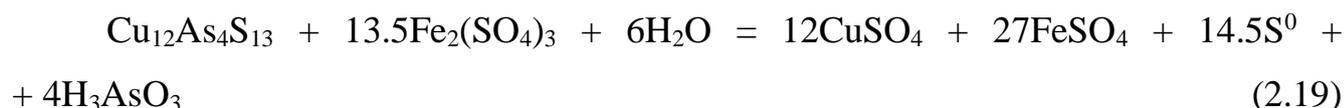


Теннантит является структурно сложным соединением, вследствие этого его взаимодействие с азотной кислотой может протекать как ступенчато с образованием различных продуктов диссоциации, так и полностью с образованием сульфата/нитрата меди и мышьяковистой кислоты по следующим вероятным реакциям:





Взаимодействие основных сульфидных минералов Cu-As концентрата с $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ может быть описано следующими реакциями:



Направление и полнота протекания реакций, указанных выше, характеризуются значениями изменения свободной энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль) и логарифма константы равновесия ($\text{Lg } K_p$). Расчёт этих величин произведен при следующих значениях температуры – 65, 80, 95 °С. Результаты выполненных расчетов представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Результаты расчётов ΔG и $\text{Lg } K_p$ для реакций 2.1-2.19

Номер реакции	65 °С		80 °С		95 °С	
	ΔG , кДж/моль	$\text{Lg } K_p$	ΔG , кДж/моль	$\text{Lg } K_p$	ΔG , кДж/моль	$\text{Lg } K_p$
2.1	-1062.2	164.1	-1085.9	160.6	-1109.1	157.3
2.2	-2737.7	308.0	-2763.0	308.0	-2788.1	308.0
2.3	-1157.9	178.8	-1187.2	175.6	-1216.2	172.5
2.4	-1237.6	191.1	-1262.5	186.7	-1286.8	182.6
2.5	-1855.8	286.6	-1866.5	276.1	-1876.8	266.3
2.6	-3569.1	308.0	-3647.0	308.0	-3734.5	308.0
2.7	-2703.7	308.0	-2757.4	308.0	-2788.2	308.0
2.8	-1942.9	300.1	-1994.2	294.9	-2044.9	290.1
2.9	-6543.4	308	-6581.5	308	-6618.1	308
2.10	-676.7	104.5	-692.7	102.4	-708.5	100.5
2.11	-737.2	113.8	-751.8	111.2	-766.0	108.7
2.12	-628.2	97.0	-640.9	94.8	-653.3	97.7
2.13	-609.1	94.1	-623.5	92.2	-637.5	90.4
2.14	-1853.8	286.3	-1905.9	281.9	-1957.4	277.7

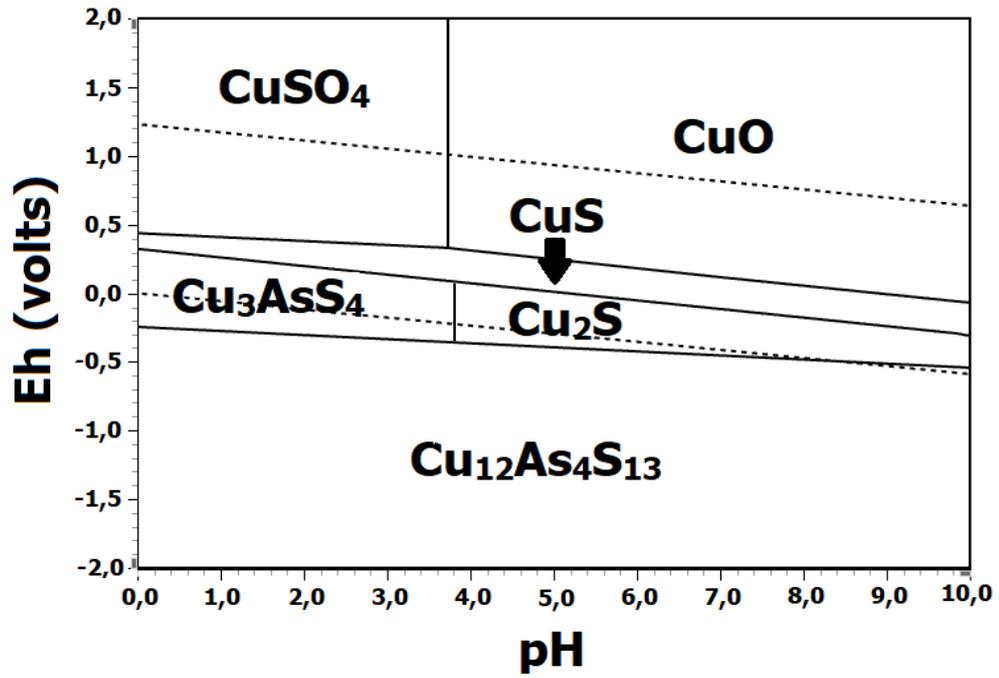
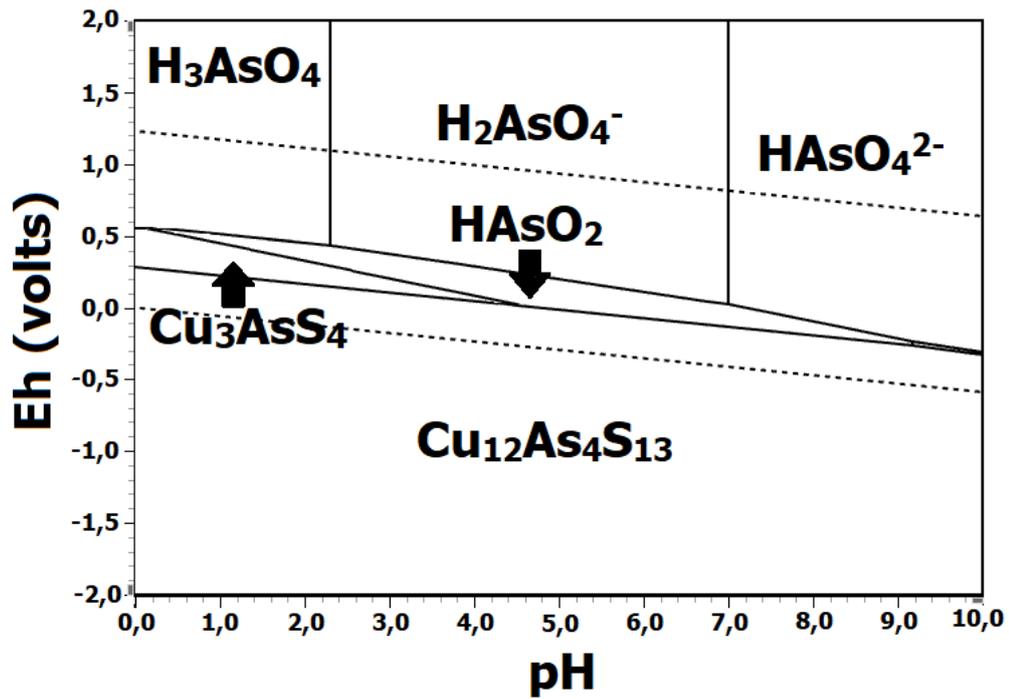
Продолжение таблицы 2.4

2.15	-569.7	117.4	-603.4	106.7	-638.0	99.1
2.16	-649.4	100.2	-663.8	98.2	-678.4	96.2
2.17	-69.1	10.6	-69.8	10.3	-70.5	10
2.18	56.5	8.7	-56.8	8.4	-57.2	8.1
2.19	-27.3	4.7	-28.93	4.1	-30.4	3.8

Из расчётов, представленных в таблице 2.4, можно сделать вывод о том, что все основные соединения, присутствующие в исследуемом медно-мышьяковистом концентрате, могут достаточно полно окисляться как в азотной кислоте, так и в растворе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, во всём рассматриваемом температурном диапазоне. При этом видно, что для реакций с $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ рассчитанные значения ΔG и $\text{Lg}K_p$ существенно меньше, чем для HNO_3 , что говорит о большей термодинамической вероятности протекания последних. Это требует дальнейшего подтверждения.

Анализ диаграмм Пурбэ

Построение диаграмм Пурбэ (Eh-pH) является удобным методом для установления границ термодинамической устойчивости соединений в изучаемых системах. Для определения условий существования основных конечных и промежуточных продуктов реакций азотнокислотного выщелачивания медно-мышьяковистого сульфидного сырья были построены диаграммы для следующих систем при температуре 95 °C: S – Cu – As – H₂O (рисунок 2.4); S – As – Cu – H₂O (рисунок 2.5) и S – Fe – Cu – H₂O (рисунок 2.6).

Рисунок 2.4 – Система S – Cu – As – H₂O при 95 °CРисунок 2.5 – Система S – As – Cu – H₂O при 95 °C

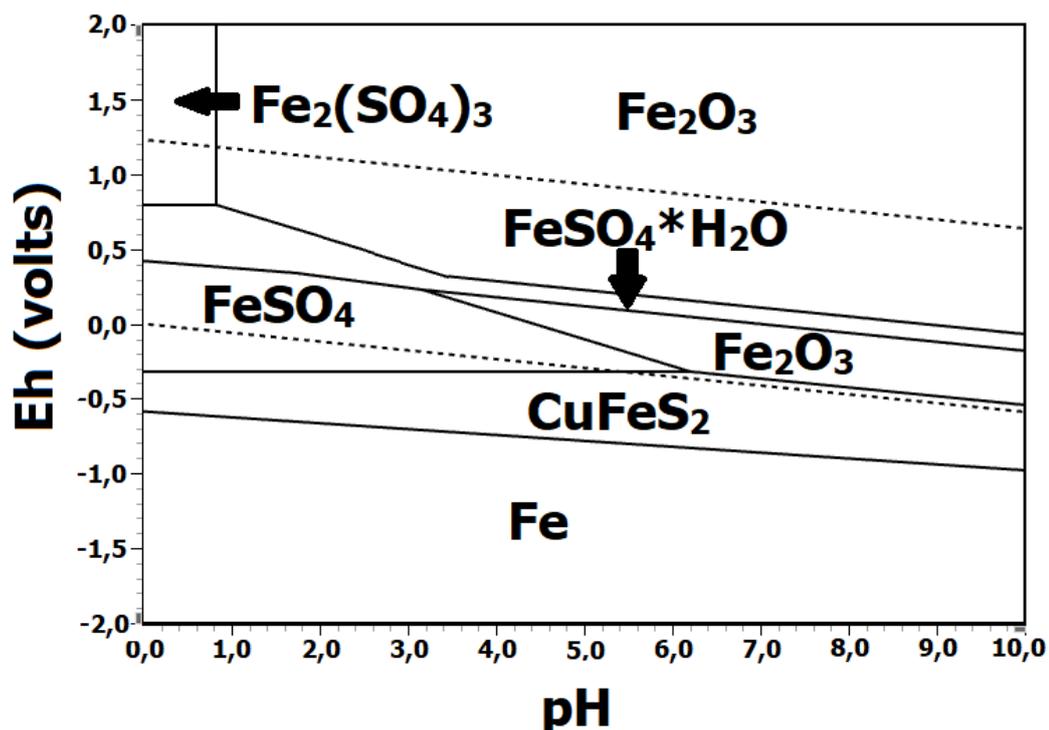


Рисунок 2.6 – Система S – Fe – Cu – H₂O при 95 °С

На диаграмме 2.4 видно, что при достижении окислительно-восстановительного потенциала $\sim -0,23$ В теннантит начинает диссоциировать с образованием энаргита и халькозина, что подтверждается термодинамическими расчётами для реакции 2.9. В дальнейшем, при достижении потенциала $\sim 0,6$ В и в диапазоне pH от 0 до 4 вторичные минералы будут разлагаться с образованием катионов Cu²⁺. Также, как и на диаграмме 2.4, на диаграмме 2.5 видно, что теннантит диссоциирует с образованием энаргита в кислой среде.

Мышьяк при Eh=0,4 В переходит в форму мета-мышьяковистой кислоты, а при достижении $\sim 0,9$ В – в форму орто-мышьяковистой кислоты в диапазоне pH от 5 до 2,5. Минералы железа, как показано на диаграмме 2.6, диссоциируют с образованием катионов Fe²⁺ при 0,4 В, в дальнейшем, при достижении потенциала больше 0,8 В катионы железа (II) переходят в форму Fe (III).

Для получения искоемых соединений меди (в виде CuSO₄), мышьяка (в виде H₃AsO₄) и препятствия перехода ионов Fe (III) из сульфатной формы в оксидную необходимо придерживаться жестких условий выщелачивания, а именно – окислительно-восстановительный потенциал системы следует удерживать в пределах от 0,8 В и выше, а pH менее 1.

Анализ диаграмм равновесного распределения

Ниже представлены диаграммы равновесного распределения для твердой и жидкой фаз при растворении медно-мышьяковистого сульфидного сырья в растворе чистой азотной кислоты и с добавлением 0,5 М $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

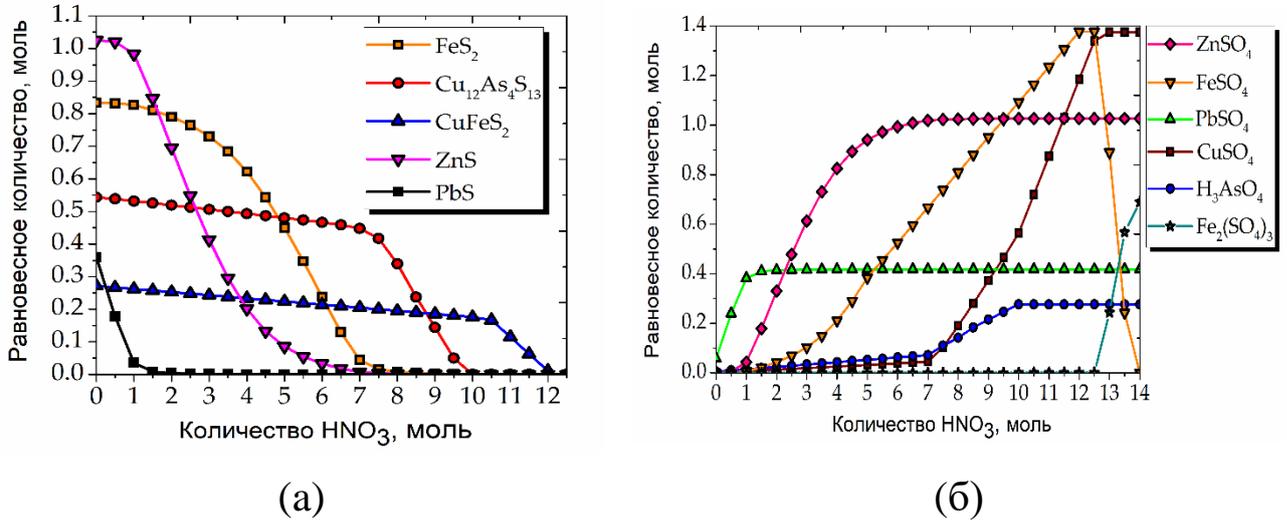


Рисунок 2.7 – Диаграммы зависимости равновесного распределения основных сульфидов медно-мышьяковистого концентрата от количества азотной кислоты (а); зависимости равновесного распределения продуктов окисления от количества азотной кислоты (б)

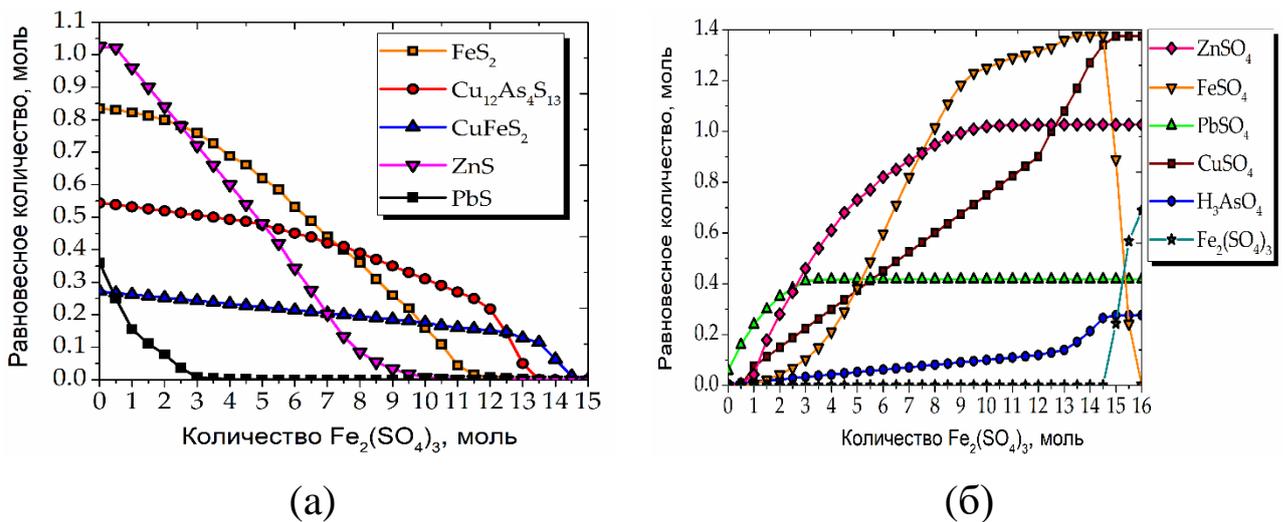
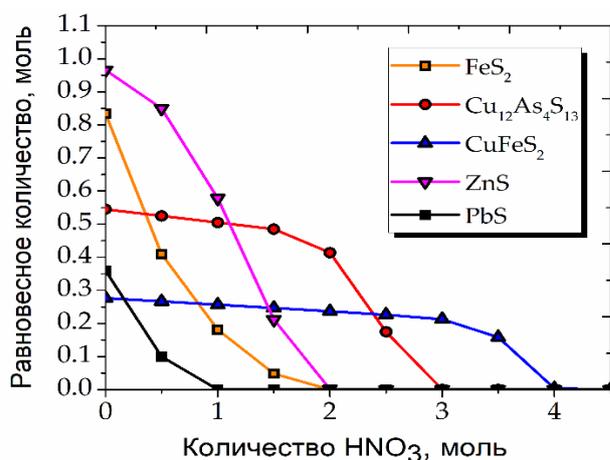
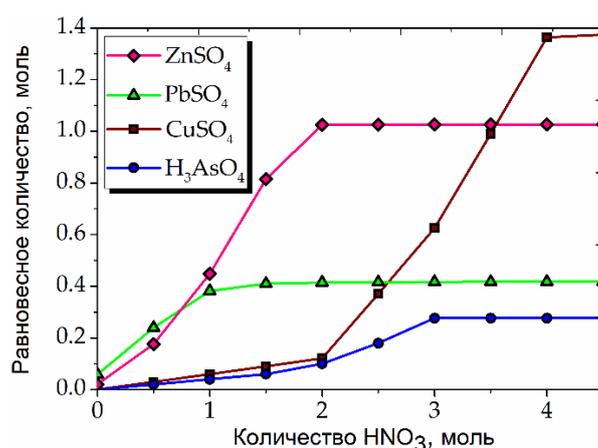


Рисунок 2.8 – Диаграммы зависимости равновесного распределения основных сульфидов медно-мышьяковистого концентрата от количества $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (а); зависимости равновесного распределения продуктов окисления от количества $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (б)



(В)



(Г)

Рисунок 2.9 – Диаграммы зависимости равновесного распределения основных сульфидов медно-мышьяковистого концентрата от количества азотной кислоты с добавлением 0,5 М Fe₂(SO₄)₃ (а); зависимости равновесного распределения продуктов окисления от количества азотной кислоты с добавлением 0,5 М Fe₂(SO₄)₃ (б)

Как показано на диаграмме равновесного распределения (рис. 2.7) все сульфидные соединения начинают постепенно растворяться с увеличением количества азотной кислоты. Первым полностью растворяется галенит с образованием PbSO₄ по реакции 2.7. Затем при достижении количества азотной кислоты 8 Моль практически полностью растворяются пирит и сфалерит с образованием FeSO₄ и ZnSO₄ по реакциям 2.2 и 2.6. Интенсивность растворения теннантита начинает увеличиваться при достижении количества азотной кислоты 7 Моль с образованием CuSO₄ и H₃AsO₄ по реакции 2.12. Халькопирит растворяется последним при достижении количества азотной кислоты 12 Моль с образованием FeSO₄ и CuSO₄ по реакции 2.3. На рисунке 2.8 показано, что последовательность растворения сульфидных минералов схожа с системой для чистой азотной кислоты без добавления Fe₂(SO₄)₃. Несмотря на это, для полного растворения сульфидов изучаемого концентрата требуется большее количество сульфата железа (III), чем чистой азотной кислоты. Исходя из результатов,

представленных на рисунке 2.9, последовательность растворения сульфидных минералов в растворе азотной кислоты с добавлением 0,5 М $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ аналогична таковой для систем с чистыми азотной кислотой и сульфатом железа (III). Необходимое количество азотной кислоты для полного растворения основных сульфидов Cu-As концентрата уменьшилась с 12 до 4 моль/дм³ при добавлении в систему 0,5 М $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

2.3 Выводы

1. Изучаемый Учалинский концентрат представляет собой сульфидное медно-мышьяковистое сырьё, содержащее благородные металлы. По результатам рентгенофлуоресцентного анализа содержание основных компонентов в сырьё составляет, %: S - 39,40; Fe - 27,90; Cu - 18,00; Zn - 4,83; As - 2,91. Содержание золота и серебра по результатам пробирного анализа составило 4,9 и 96 г/т соответственно. Установлено, что БМ находятся в сульфидной матрице минералов и не поддаются обнаружению оптическими методами анализа. Согласно фазовому анализу основными соединениями в Учалинском концентрате являются, %: пирит – 39,86; халькопирит – 30,61; теннантит – 14,36; сфалерит – 7,19; галенит – 2,37; кварц – 1,7.

2. Возможность растворения минералов, присутствующих в медно-мышьяковистом сульфидном концентрате, в растворах азотной кислоты и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ подтверждается следующими результатами термодинамических исследований:

- расчёты изменения свободной энергии Гиббса и логарифмов констант равновесия показали теоретическую возможность протекания реакций основных соединений исследуемого концентрата с HNO_3 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в температурном диапазоне от 65 до 95 °С;

- анализ диаграмм Пурбэ для изучаемых гетерогенных систем позволил установить, что для полного растворения основных сульфидов изучаемого сырья (соответственно, вскрытия золота из сульфидной матрицы минералов) и получения необходимых конечных продуктов рассматриваемого процесса (CuSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и

H_3AsO_4) необходимо придерживаться значений pH менее 1 и окислительно-восстановительного потенциала $> 0,8 \text{ В}$;

- построение диаграмм равновесного распределения изучаемых систем позволило установить возможность снижения необходимого количества азотной для полного растворения основных сульфидов изучаемого сырья в присутствии $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

3. Определена последовательность растворения сульфидных минералов в изучаемых гетерогенных системах на основе выполненного термодинамического анализа: первыми растворяются галенит, пирит и сфалерит; при достижении большего количества окислителя растворяется теннантит; халькопирит растворяется в последнюю очередь – он является самым упорным сульфидным минералом в изучаемом медно-мышьяковистом концентрате.

3 ИСЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ Cu-As КОНЦЕНТРАТА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Fe (III) и FeS₂ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА

3.1 Используемое оборудование и методика проведения экспериментов

Лабораторные эксперименты по азотнокислотному выщелачиванию проводили на установке, состоящей из боросиликатного стеклянного реактора с внешней рубашкой Lenz Minni-60 объемом 0,5 дм³ с отверстиями для добавления навески материала, контроля температуры и удаления нитрозных газов через стеклянный холодильник с водяным охлаждением. Термостатирование реактора осуществляли за счёт термостата-циркулятора Huber CC-205B. Перемешивание осуществляли за счёт верхнеприводной мешалки Cat R-100C со скоростью 350 об/мин для обеспечения однородности пульпы. Перед проведением эксперимента раствор нагревали до требуемой температуры и добавляли рассчитанную навеску концентрата. По ходу эксперимента проводили отбор проб в определенные моменты времени автоматическим дозатором Sartorius Proline. В конце эксперимента пульпу от выщелачивания фильтровали, растворы анализировали с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой PerkinElmer Elan 9000, кек от выщелачивания промывали дистиллированной водой, сушили при 80 °C до установления постоянной массы, взвешивали и отправляли на рентгенофлуоресцентный анализ.

3.2 Методика расчётов

За результат проведенного эксперимента принимали степени растворения основных сульфидных минералов изучаемого Cu-As концентрата, рассчитанные по следующей методике:

1. Рассчитывали массу растворенного теннантита ($m_{\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}}$) по формуле 3.1. По формуле 3.2 рассчитывали массу меди (m_{Cu}) в теннантите, перешедшую в раствор.

$$m_{\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}} = \frac{(C_{\text{As}_1} \times V) \times M_{\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}}}{M_{\text{As}}} \quad (3.1)$$

где C_{As_1} – концентрация мышьяка в растворе, определенная с помощью ICP-MS, [г/дм³]; V – объем полученного раствора [дм³]; $M_{\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}}$ – молярная масса теннантита, [г/моль]; M_{As} – молярная масса мышьяка, присутствующего в теннантите, [г/моль].

$$m_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}} \times M_{\text{Cu}_1}}{M_{\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}}} \quad (3.2)$$

где $m_{\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}}$ – масса растворенного теннантита, [г]; $M_{\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}}$ – молярная масса теннантита, [г/моль]; M_{Cu_1} – молярная масса меди, присутствующей в теннантите, [г/моль].

2. Исходя из массы меди, которая перешла в раствор при растворении теннантита, была рассчитана общая масса растворенного халькопирита (m_{CuFeS_2}) по формуле 3.3.

$$m_{\text{CuFeS}_2} = \frac{(m_{\text{Cu}_{\text{общ}}} - m_{\text{Cu}_1}) \times M_{\text{CuFeS}_2}}{M_{\text{Cu}_2}} \quad (3.3)$$

где $m_{\text{Cu}_{\text{общ}}}$ – масса всей меди, перешедшей в раствор при выщелачивании халькопирита и теннантита, [г]; m_{Cu_1} – масса меди, перешедшей в раствор при растворении теннантита, [г]; M_{CuFeS_2} – молярная масса халькопирита, [г/моль]; M_{Cu_2} – молярная масса меди, присутствующая в халькопирите, [г/моль].

3. Массу растворенного сфалерита (m_{ZnS}) рассчитывали по формуле 3.4.

$$m_{ZnS} = \frac{(C_{Zn} \times V) \times M_{ZnS}}{M_{Zn}} \quad (3.4)$$

где C_{Zn} – концентрация цинка в растворе выщелачивания, определенная с помощью ICP-MS, [г/дм³]; V - объем полученного раствора [дм³]; M_{ZnS} – молярная масса сфалерита, [г/моль]; M_{Zn} – молярная масса цинка, присутствующего в сфалерите, [г/моль].

4. Степень растворения теннантита, халькопирита и сфалерита рассчитывали по формуле 3.5.

$$\alpha_{MeS} = \frac{m_{MeS}}{m_{MeSисх}} \times 100 \quad (3.5)$$

где m_{MeS} – масса растворенного минерала, [г]; m_{MeS} – исходная масса минерала в Cu-As концентрате, [г].

3.3 Установление оптимальных параметров ведения азотнокислотного выщелачивания

Для установления оптимальных параметров азотнокислотного выщелачивания Cu-As сырья с помощью ПО StatGraphics была построена ортогональная матрица второго порядка с тремя изменяемыми параметрами: отношение жидкого к твердому 4-8:1, концентрация азотной кислоты 2-12 моль/дм³ и продолжительность выщелачивания 20-120 мин. Полученные результаты показали, что для максимального растворения основных сульфидных минералов изучаемого сырья (более 90 %) в азотнокислых растворах необходимо придерживаться следующих параметров: продолжительность процесса 60 минут, соотношение Ж:Т = 6:1, концентрация азотной кислоты 12 моль/дм³.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для вскрытия данного вида сложного упорного сырья необходимо поддержание очень высокой концентрации азотной кислоты не менее 12 моль/дм³, иначе при меньшей кислотности в системе не удастся достичь высоких показателей извлечения основных компонентов Cu-As сырья в раствор.

Поскольку технологически крайне сложно и нерентабельно регенерировать азотную кислоту такой концентрации из образующихся нитрозных газов, было решено рассмотреть возможность введения в систему дополнительных добавок для снижения требуемой концентрации азотной кислоты, при этом сохранив высокие показатели степени растворения основных сульфидов (не менее 90 %). В качестве таких добавок использовали FeS₂ и Fe₂(SO₄)₃.

Для определения эффективности добавления пирита и ионов Fe(III) на показатели азотнокислотного выщелачивания Cu-As концентрата была проведена серия опытов со следующими параметрами: концентрация азотной кислоты 6 моль/дм³, продолжительность 60 минут, температура 80 °С, концентрация ионов Fe(III) 5 г/дм³, пирит добавляли в массовом соотношении 1:1 к общей массе минералов цветных металлов изучаемого концентрата. Поскольку, согласно термодинамическим исследованиям, из всех сульфидных минералов, присутствующих в Cu-As концентрате, халькопирит является наиболее упорным, он был выбран в качестве демонстрации результатов проведенной серии экспериментов, представленных на рисунке 3.1.

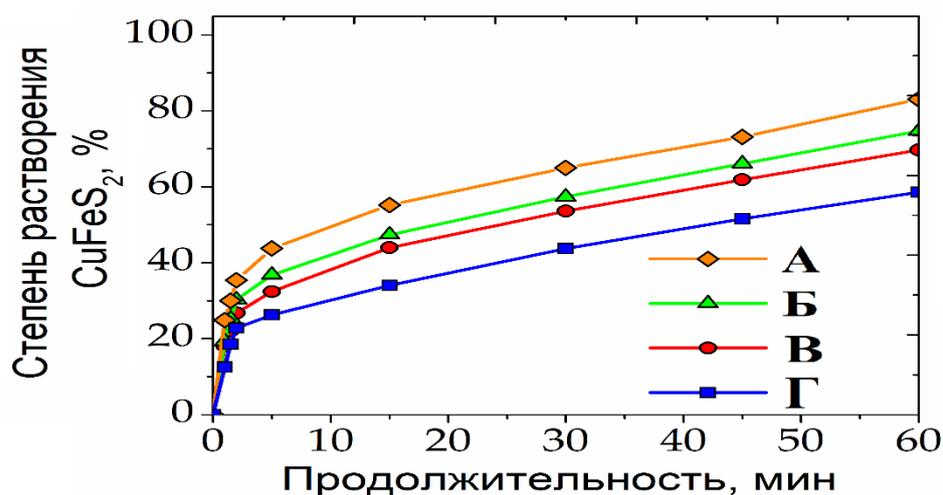


Рисунок 3.1 – Зависимость степени растворения халькопирита от продолжительности в растворе азотной кислоты с добавлением ионов Fe (III) и FeS₂ (А); с добавлением ионов Fe (III) (Б); с добавлением FeS₂ (В); без добавок (Г)

Как показано на рисунке 3.1, в эксперименте с одновременным введением пирита и ионов железа (III) степень растворения халькопирита за 60 минут увеличивается на 24,5 %, по сравнению с экспериментом без добавок, что говорит об их положительном влиянии на процесс азотнокислотного выщелачивания. Также заметно, что одновременное добавление Fe (III) и FeS₂ оказывает на процесс наибольший положительный эффект.

На основании полученных данных с целью оптимизации параметров ведения процесса азотнокислотного выщелачивания Cu-As концентрата провели математическую обработку полученных данных [100, 101]. С помощью ПО StatGraphics была построена ортогональная матрица второго порядка с пятью изменяемыми параметрами: температура 65-95 °С, концентрация азотной кислоты 3-8 моль/дм³, концентрация ионов Fe(III) 5-20 г/дм³, массовое отношение FeS₂ (0.5-2:1) к массе минералов цветных металлов Cu-As концентрата, продолжительность 15-60 мин. Опыты по установлению степени влияния данных параметров на растворение минералов теннантита, халькопирита и сфалерита проводили при постоянном значении Ж:Т=6:1, установленном в первой серии экспериментов.

Таблица 3.1 – Условия и результаты проведенных экспериментов

№ оп.	Температура, °С	Концентрация HNO ₃ , моль/дм ³	Концентрация Fe(III), г/дм ³	Отношение FeS ₂ к мин-ам кон-та	Продолжительность, мин	Степень растворения, %		
						Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃	CuFeS ₂	ZnS
1	80,0	5,5	12,5	1,25:1	37,5	76,0	86,0	96,3
2	65,0	8,0	20,0	2:1	15,0	65,8	71,3	82,5
3	95,0	5,5	12,5	1,25:1	37,5	97,7	99,9	99,9
4	65,0	8,0	5,0	2:1	60,0	87,7	94,8	98,8
5	80,0	9,5	12,5	1,25:1	37,5	98,1	99,9	99,9
6	95,0	3,0	5,0	0,5:1	15,0	28,9	33,9	48,9
7	80,0	1,5	12,5	1,25:1	37,5	45,7	41,8	48,1
8	95,0	3,0	20,0	2:1	15,0	57,3	70,4	84,2
9	80,0	5,5	12,5	1,25:1	1,5	20,9	21,5	26,6
10	95,0	8,0	5,0	0,5:1	60,0	87,9	98,9	99,9
11	95,0	8,0	5,0	2:1	15,0	87,4	77,1	97,9
12	65,0	3,0	5,0	2:1	15,0	28,4	31,5	40,1
13	80,0	5,5	12,5	1:1	73,0	98,3	99,5	99,9
14	80,0	5,5	24,5	1,25:1	37,5	83,6	98,0	99,9
15	65,0	3,0	5,0	0,5:1	60,0	34,4	40,6	55,1
16	80,0	5,5	12,5	0,0	37,5	33,7	48,7	89,9
17	95,0	8,0	20,0	0,5	15,0	70,5	81,5	98,7
18	55,0	5,5	12,5	1,25	37,5	64,8	64,1	63,1
19	80,0	5,5	12,5	2,5	37,5	91,4	96,6	99,9
20	65,0	3,0	20,0	2,0	60,0	71,2	81,2	79,8
21	95,0	3,0	20,0	0,5	60,0	76,1	81,3	97,2
22	65,0	8,0	5,0	0,5	15,0	34,7	42,7	50,6
23	95,0	3,0	5,0	2,0	60,0	77,0	87,0	96,2
24	65,0	3,0	20,0	0,5	15,0	30,3	30,8	32,3
25	65,0	8,0	20,0	0,5	60,0	85,0	91,7	95,9
26	80,0	5,5	0,5	1,3	37,5	28,3	46,1	83,3
27	95,0	8,0	20,0	2,0	60,0	99,9	99,9	99,9
28	80,0	5,5	12,5	1,3	37,5	83,6	85,9	96,3

3.3.1 Растворение теннантита

Для определения статистически значимых параметров и оценки их влияния на растворение теннантита в составе Cu-As концентрата приведены результаты дисперсионного анализа (таб. 3.2) и диаграмма Парето (рис. 3.2).

Таблица 3.2 – Результаты дисперсионного анализа

Параметр	Сумма квадратов	Степень свободы	Средний квадрат	Критерий Фишера	p-уровень
A: Температура	1896,92	1	1896,92	8,61	0,021
B: Концентрация кислоты	4238,39	1	4238,39	19,25	0,003
C: Fe(III)	2279,08	1	2279,08	10,35	0,014
D: FeS ₂	5471,07	1	5471,07	24,84	0,001
E: Продолжительность	1506,64	1	1506,64	6,84	0,034
AA	171,596	1	171,596	0,78	0,4067
AB	0,390625	1	0,390625	0,00	0,9676
AC	123,766	1	123,766	0,56	0,4779
AD	6,89063	1	6,89063	0,03	0,8646
AE	31,0806	1	31,0806	0,14	0,7183
BB	0,0151712	1	0,015171	0,00	0,9936
BC	113,956	1	113,956	0,52	0,4952
BD	0,140625	1	0,140625	0,00	0,9805
BE	8,55562	1	8,55562	0,04	0,8493
CC	514,377	1	514,377	2,34	0,1703
CD	242,581	1	242,581	1,10	0,3288
CE	0,030625	1	0,030625	0,00	0,9909
DD	178,118	1	178,118	0,81	0,3984
DE	30,5256	1	30,5256	0,14	0,7207
EE	306,88	1	306,88	1,39	0,2764

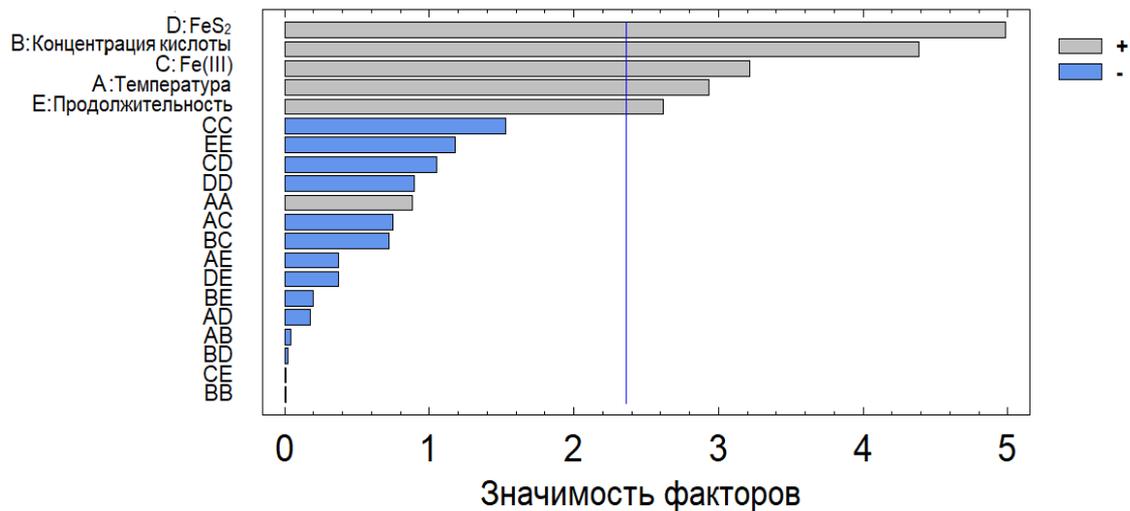


Рисунок 3.2 – Диаграмма Парето для растворения теннантита

Из результатов дисперсионного анализа, представленного в таблице 3.2, видно, что для растворения теннантита уровень значимости (p) критерия Фишера (F) меньше 0,05 для всех изменяемых параметров, причём для количества FeS_2 он является наименьшим. Из этого можно сделать вывод о высокой степени статистической значимости данного параметра на процесс выщелачивания. Полученные результаты дисперсионного анализа подтверждаются диаграммой Парето: положительное влияние на процесс также оказывают все пять параметров.

Диаграмма зависимости растворения теннантита от количества FeS_2 и ионов Fe (III) при постоянных значениях концентрации азотной кислоты (6 моль/дм³), продолжительности (60 мин) и температуре (80 °C) представлена на рисунке 3.3.

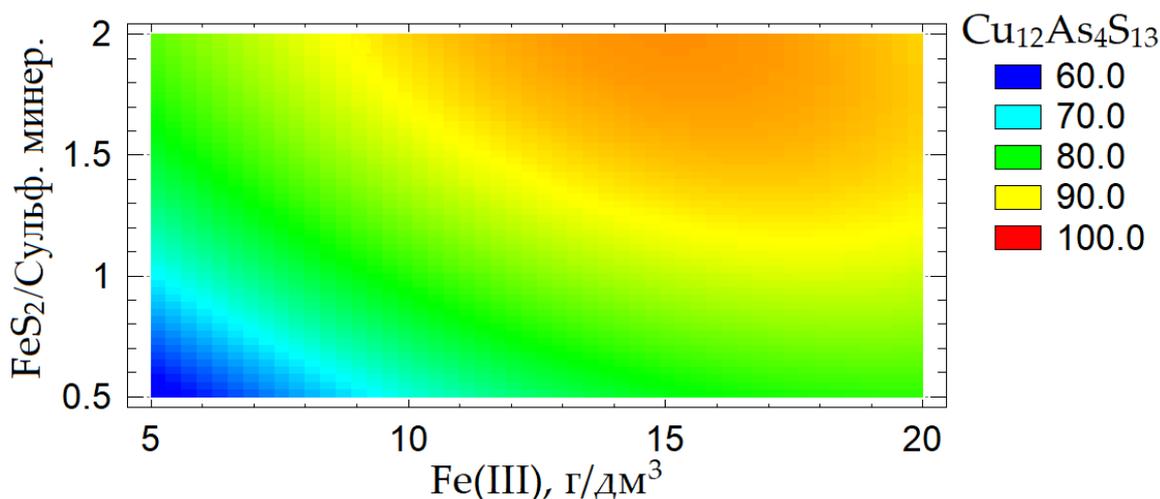


Рисунок 3.3 – Зависимость растворения теннантита от количества FeS₂ и концентрации ионов Fe (III)

Как показано на рисунке 3.3, для достижения максимального значения растворения теннантита (90 % и выше) необходимо придерживаться значений концентрации Fe (III) – 17 г/дм³ и количества FeS₂ по массовому отношению к минералам цветных металлов концентрата – 1,3:1.

Также было выведено регрессионное уравнение 3.6, где: T – температура, C_{HNO₃} – концентрация кислоты, C_{Fe(III)} – количество ионов Fe (III), N_{FeS₂} – количество пирита, t – продолжительность. Адекватность полученного регрессионного уравнения подтверждается полученным значением коэффициента множественной корреляции – 0,93.

$$\begin{aligned}
 \text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13} = & -76,52 - 1,4 \cdot T + 8,43 \cdot C_{\text{HNO}_3} + 7,57 \cdot C_{\text{Fe(III)}} + 46,72 \cdot N_{\text{FeS}_2} + 1,9 \cdot t + \\
 & 0,02 \cdot T^2 - 0,02 \cdot T \cdot C_{\text{Fe(III)}} - 0,06 \cdot T \cdot N_{\text{FeS}_2} - 0,14 \cdot C_{\text{HNO}_3} \cdot C_{\text{Fe(III)}} - 0,05 \cdot C_{\text{HNO}_3} \cdot N_{\text{FeS}_2} - \\
 & - 0,013 \cdot C_{\text{HNO}_3} \cdot t - 0,1 \cdot C_{\text{Fe(III)}}^2 - 0,7 \cdot C_{\text{Fe(III)}} \cdot N_{\text{FeS}_2} + 6,49 \cdot N_{\text{FeS}_2}^2 - 0,08 \cdot N_{\text{FeS}_2} \cdot t \quad (3.6)
 \end{aligned}$$

3.3.2 Растворение халькопирита

Для определения статистически значимых параметров и оценки их влияния на растворение халькопирита приведены результаты дисперсионного анализа (таб. 3.2) и диаграмма Парето (рис. 3.4).

Таблица 3.2 – Результаты дисперсионного анализа

Параметр	Сумма квадратов	Степень свободы	Средний квадрат	Критерий Фишера	p-уровень
A: Температура	1617,19	1	1617,19	9,01	0,0199
B: Концентрация кислоты	4099,75	1	4099,75	22,83	0,0020
C: Fe(III)	1945,73	1	1945,73	10,84	0,0133
D: FeS ₂	6176,19	1	6176,19	34,39	0,0006
E: Продолжительность	1683,8	1	1683,8	9,38	0,0183
AA	44,577	1	44,577	0,25	0,6336
AB	62,41	1	62,41	0,35	0,5740
AC	53,29	1	53,29	0,30	0,6028
AD	73,1025	1	73,1025	0,41	0,5438
AE	48,3025	1	48,3025	0,27	0,6200
BB	82,6583	1	82,6583	0,46	0,5193
BC	99,0025	1	99,0025	0,55	0,4819
BD	190,44	1	190,44	1,06	0,3374
BE	7,29	1	7,29	0,04	0,8461
CC	54,6802	1	54,6802	0,30	0,5982
CD	84,64	1	84,64	0,47	0,5145
CE	81,0	1	81,0	0,45	0,5234
DD	42,8512	1	42,8512	0,24	0,6401
DE	7,5625	1	7,5625	0,04	0,8432
EE	563,055	1	563,055	3,14	0,1199

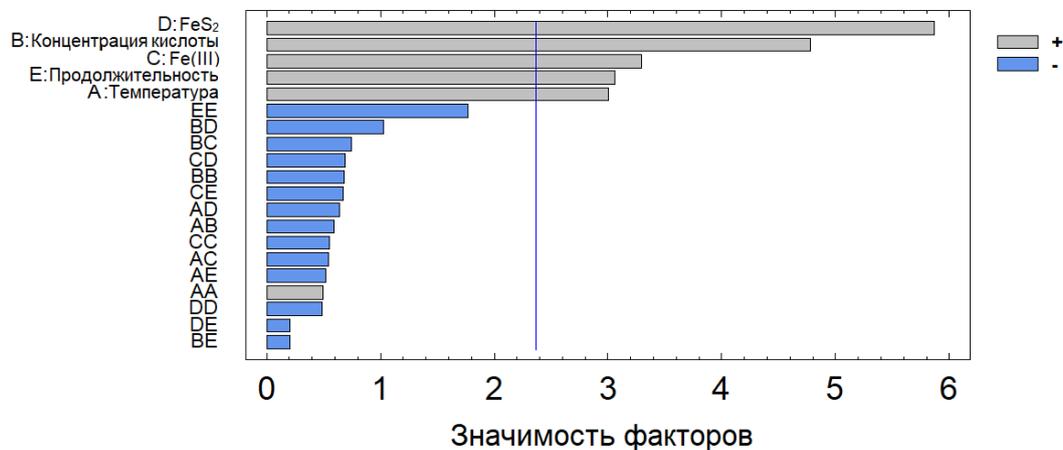


Рисунок 3.4 – Диаграмма Парето для растворения халькопирита

Исходя из результатов, представленных в таблице 3.2 и на рисунке 3.4, можно сделать вывод о высокой степени статистической значимости всех изменяемых параметров на процесс азотнокислотного выщелачивания халькопирита – как и в случае с теннантитом, добавление FeS_2 оказывает на процесс наибольшее влияние.

Диаграмма зависимости растворения халькопирита от количества FeS_2 и ионов Fe (III) при постоянных значениях концентрации азотной кислоты (6 моль/дм³), продолжительности (60 мин) и температуре (80 °С) представлена на рисунке 3.5.

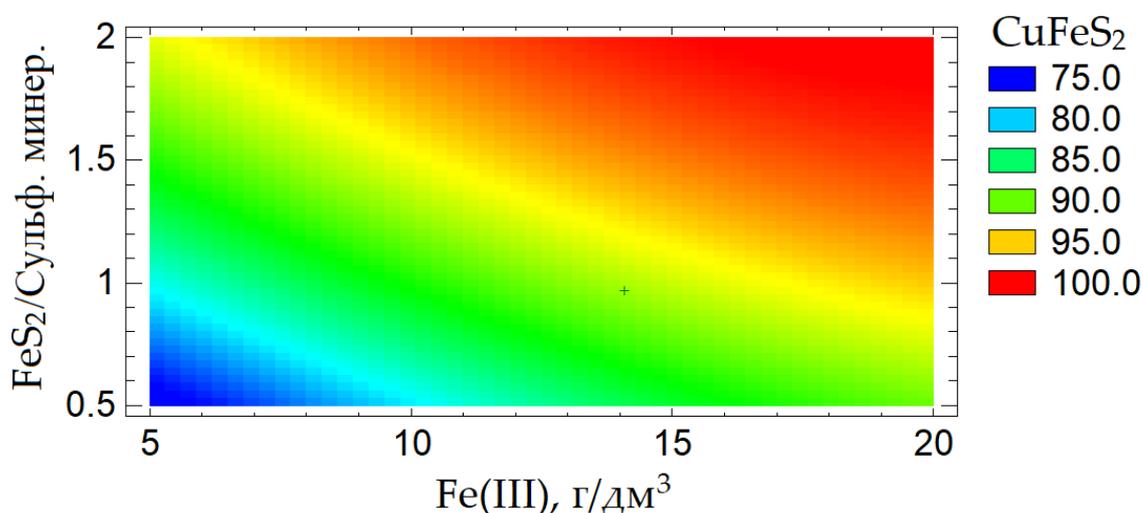


Рисунок 3.5 – Зависимость растворения халькопирита от количества FeS_2 и концентрации ионов Fe (III)

Как показано на рисунке 3.5, для достижения максимального значения растворения теннантита (95 % и выше) необходимо придерживаться значений концентрации ионов Fe (III) – 18 г/дм³ и количества FeS_2 по массовому отношению к сульфидам цветных металлов концентрата – 1,1:1.

Также было выведено регрессионное уравнение 3.7, где: А – температура, В – концентрация кислоты, С – количество ионов Fe (III), D – количество пирита, Е – продолжительность. Адекватность полученного регрессионного уравнения подтверждается полученным значением коэффициента множественной корреляции – 0,94.

$$\begin{aligned} \text{CuFeS}_2 = & -161,17 + 0,26*A + 18,56*B + 5,1*C + 51,81*D + 2,41*E + \\ & + 0,05*A*B - 0,02*A*C - 0,19*A*D - 0,39*B^2 - 0,13*B*C - 1,84*B*D - 0,012*B*E - \\ & - 0,04*C^2 - 0,41*C*D - 0,01*C*E - 3,18*D^2 - 0,04*D*E - 0,01*E^2 \end{aligned} \quad (3.7)$$

3.3.1 Растворение сфалерита

Для определения статистически значимых параметров и оценки их влияния на растворение сфалерита приведены результаты дисперсионного анализа (таб. 3.3) и диаграмма Парето (рис. 3.6).

Таблица 3.3 – Результаты дисперсионного анализа

Параметр	Сумма квадратов	Степень свободы	Средний квадрат	Критерий Фишера	p-уровень
A: Температура	568,548	1	568,548	5,31	0,4486
B: Концентрация кислоты	3537,47	1	3537,47	33,04	0,0007
C: Fe(III)	2880,17	1	2880,17	26,90	0,0013
D: FeS ₂	4405,57	1	4405,57	41,15	0,0004
E: Продолжительность	645,106	1	645,106	6,03	0,5938
AA	68,3356	1	68,3356	0,64	0,4506
AB	159,77	1	159,77	1,49	0,2614
AC	4,8841	1	4,8841	0,05	0,8369
AD	71,2336	1	71,2336	0,67	0,4415
AE	229,371	1	229,371	2,14	0,1867
BB	356,186	1	356,186	3,33	0,1109
BC	34,281	1	34,281	0,32	0,5891
BD	67,158	1	67,158	0,63	0,4543
BE	209,96	1	209,96	1,96	0,2041
CC	36,2075	1	36,2075	0,34	0,5791
CD	197,543	1	197,543	1,85	0,2165
CE	87,6096	1	87,6096	0,82	0,3957
DD	114,152	1	114,152	1,07	0,0132
DE	141,372	1	141,372	1,32	0,2882
EE	1161,15	1	1161,15	10,85	0,3361

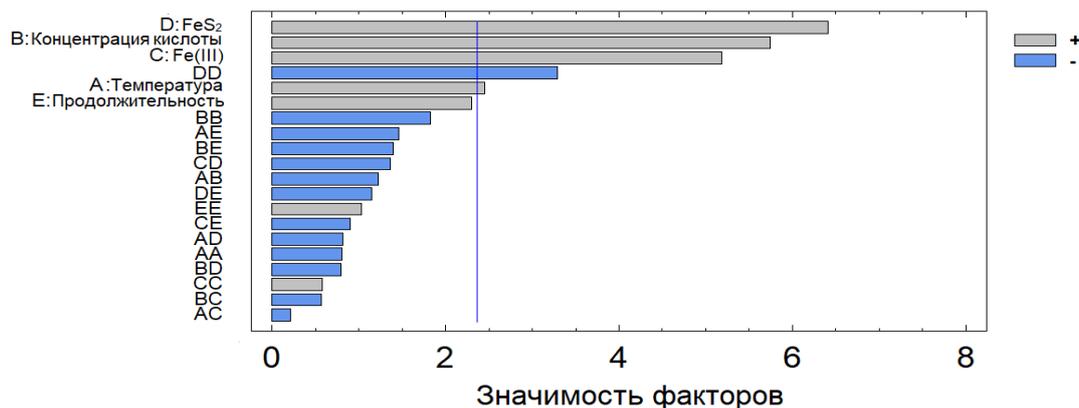


Рисунок 3.6 – Диаграмма Парето для растворения сфалерита

Исходя из результатов, представленных в таблице 3.3 и на рисунке 3.6, можно сделать вывод о том, что количество FeS₂, ионов Fe (III), концентрация азотной кислоты оказывают больший эффект на растворение сфалерита, чем температура и продолжительность процесса. Для сфалерита статистически значимыми параметрами являются количество пирита, ионов Fe (III) и концентрация азотной кислоты.

Диаграмма зависимости растворения сфалерита от количества FeS₂ и ионов Fe (III) при постоянных значениях концентрации азотной кислоты (6 моль/дм³), продолжительности (60 мин) и температуре (80 °C) представлена на рисунке 3.7.

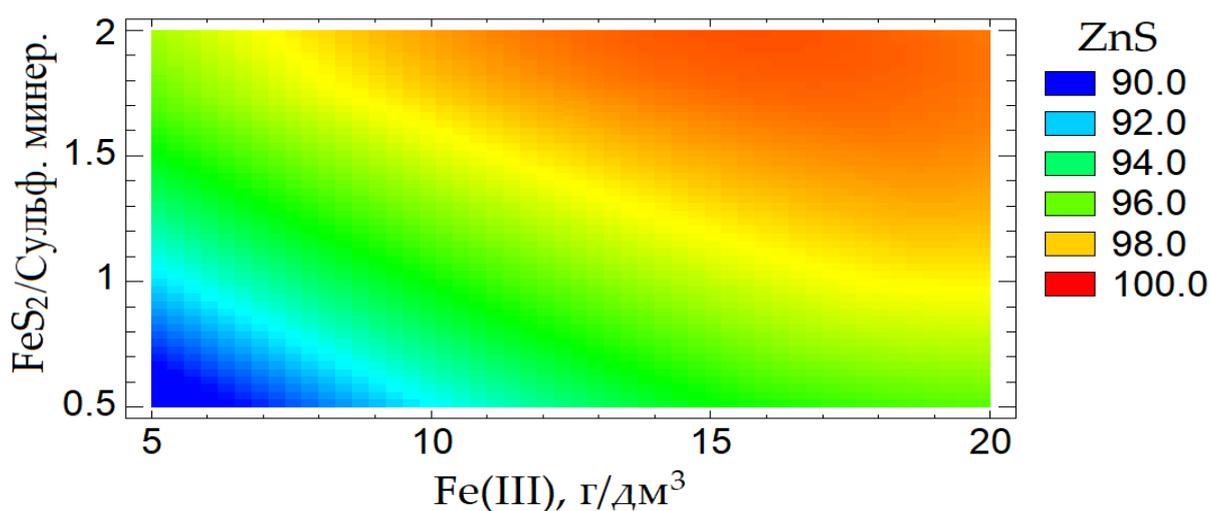


Рисунок 3.7 – Зависимость растворения сфалерита от количества FeS₂ и концентрации ионов Fe (III)

Как показано на рисунке 3.7, для достижения максимального значения степени растворения сфалерита (99 %) необходимо придерживаться значений количества Fe (III) – 17,5 моль/дм³ и FeS₂ по массовому отношению к исследуемым минералам цветных металлов концентрата – 1,2:1.

Выведено регрессионное уравнение 3.7, где: А – температура, В – концентрация кислоты, С – количество ионов Fe (III), D – количество пирита, Е – продолжительность. Адекватность полученного регрессионного уравнения подтверждается полученным значением коэффициента множественной корреляции, равным 0,95.

$$\begin{aligned} \text{ZnS} = & -290,23 + 3,56*A + 25,76*B + 2,08*C + 29,78*FeS_2 + 3,66*E - 0,01*A^2 - \\ & - 0,08*A*B - 0,18*A*D - 0,01*A*E - 0,82*B^2 - 0,07*B*C - 1,09*B*D - 0,06*B*E + \\ & + 0,02*C^2 - 0,62*C*D - 0,01*C*E + 5,19*D^2 - 0,17*D*E - 0,01*E^2 \end{aligned} \quad (3.7)$$

По результатам проведенного исследования установлено, что для максимального растворения (более 90 %) минералов теннантита, халькопирита и сфалерита, присутствующих в Cu-As концентрате, необходимо придерживаться следующих параметров: концентрация азотной кислоты 6 моль/дм³, продолжительность 60 мин, температура процесса 80 °С, концентрация ионов Fe (III) 16,5 моль/дм³ и массовое соотношение FeS₂ к сульфидам Cu-As концентрата 1,2:1.

3.4 Выводы

1. В ходе проведения лабораторных опытов по прямому азотнокислотному выщелачиванию медно-мышьяковистого концентрата Учалинского месторождения с использованием методов математического планирования установлены основные параметры процесса: концентрация азотной кислоты 12 моль/дм³, соотношение Ж:Т = 6:1, продолжительность 60 мин. При этом

растворение основных сульфидов (теннантита, халькопирита и сфалерита) достигло более 90 %.

2. С помощью центрального композиционного плана с пятью изменяемыми параметрами определены оптимальные условия ведения процесса азотнокислотного выщелачивания с добавлением ионов Fe (III) и FeS₂: концентрация азотной кислоты 6 моль/дм³, продолжительность процесса 60 мин, температура 80 °С, концентрация ионов Fe (III) 16,5 моль/дм³ и массовое соотношение FeS₂ к сульфидным минералам цветных металлов составило 1,2:1. При этих значениях достигается растворение основных сульфидных минералов более 90 %. При этом удалось снизить требуемую концентрацию азотной кислоты с 12 до 6 моль/дм³ за счет введения соответствующих добавок.

3. Наиболее значимыми факторами при азотнокислотном выщелачивании Учалинского концентрата с добавлением FeS₂ и ионов Fe (III) являются: концентрация азотной кислоты, концентрация ионов Fe (III) и количество FeS₂. Определено, что совокупность введения в процесс ионов Fe (III) и FeS₂ оказывают на процесс выщелачивания наибольший эффект. Коэффициенты множественной корреляции R² для полученных регрессионных уравнений равны соответственно: 0.93 для теннантита, 0.93 для халькопирита и 0.95 для сфалерита, что говорит об адекватности выбранной модели.

4 КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ Cu-As СЫРЬЯ В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

Исходя из результатов, полученных в главе 3, концентрация азотной кислоты, концентрация ионов Fe (III) и количество пирита имеют наибольшее положительное влияние на эффективность азотнокислотного выщелачивания. Для углубленного понимания влияния данных параметров на растворение теннантита, халькопирита, сфалерита и установления механизмов протекающих процессов проведены кинетические исследования на смеси природных минералов.

4.1 Материалы и методика расчётов

В качестве основного сырья использовали смесь природных сульфидных минералов месторождений Уральского региона: теннантита (Учалинское месторождение), халькопирита (Воронцовское месторождение), сфалерита (Карабашское месторождение) и пирита (Березовское месторождение). Соотношение халькопирита, теннантита и сфалерита в смеси составляло 1:0,36:0,17 по массе – данное соотношение характерно для исследуемого Cu-As концентрата Учалинского месторождения (таблица 2.1). Химический состав минералов представлен в таблице 4.1, рентгенограммы представлены на рисунке 4.1 а-г. Все минералы были измельчены и просеяны на лабораторных ситах, после просеивания отобрана рабочая фракция крупностью 20-40 мкм, гранулометрический состав рабочей фракции смеси минералов представлен на рисунке 4.2. В качестве добавки ионов Fe (III) использовали $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ аналитической чистоты. Методика расчёта растворения минералов и проведения экспериментов аналогичны методике, описанной в главе 3.

Таблица 4.1 – Химический состав природных минералов, масс. %

Элемент/минерал	S	Fe	Cu	As	Zn	Общее
$Cu_{12}As_4S_{13}$	26,8	-	51,7	21,5	-	100,0
$CuFeS_2$	36,8	29,8	33,2	-	-	100,0
ZnS	29,9	-	-	-	70,1	100,0
FeS_2	44,5	55,5	-	-	-	100,0

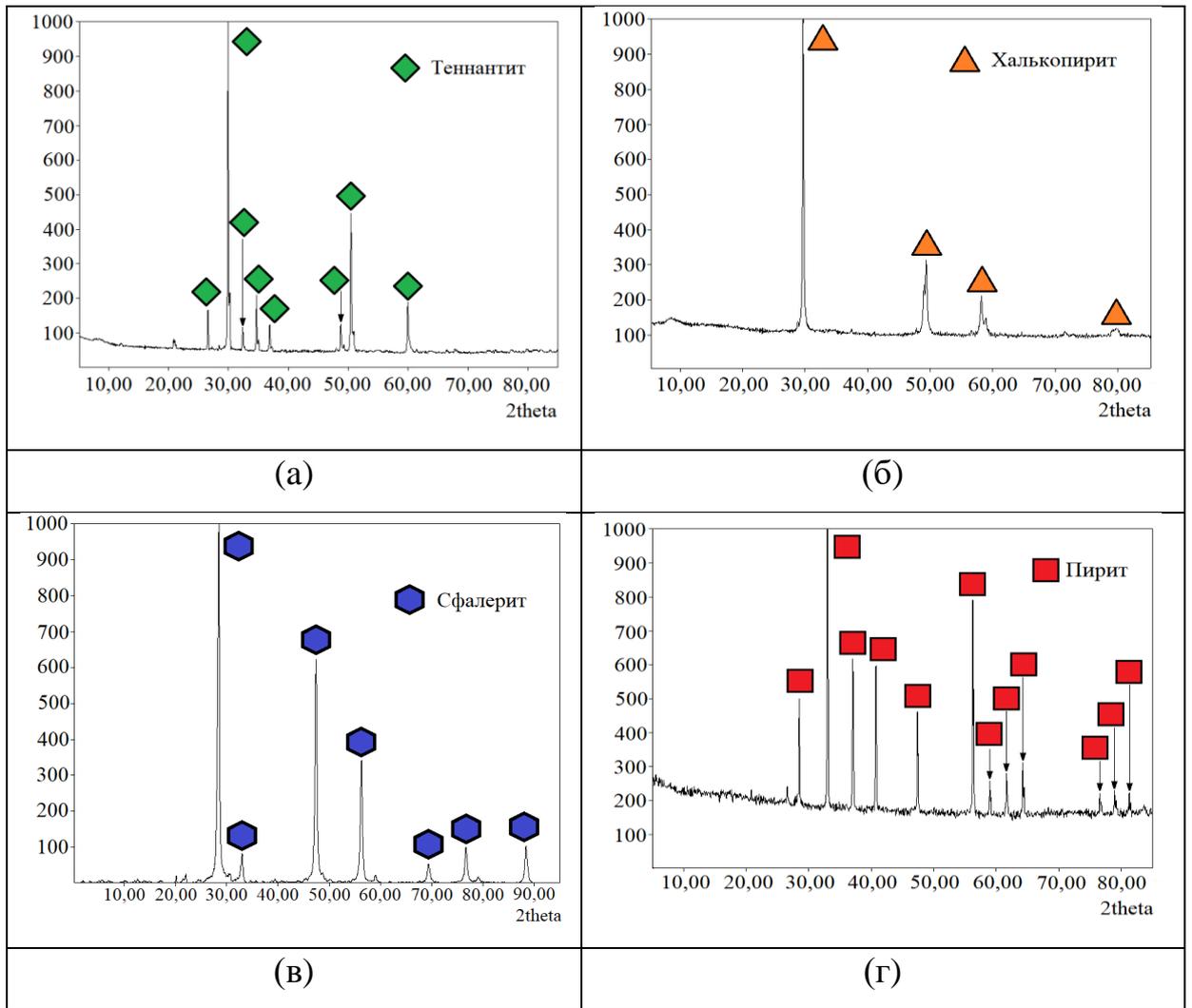


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы фазового состава минералов:

а – теннантит; б – халькопирит; в – сфалерит; г – пирит

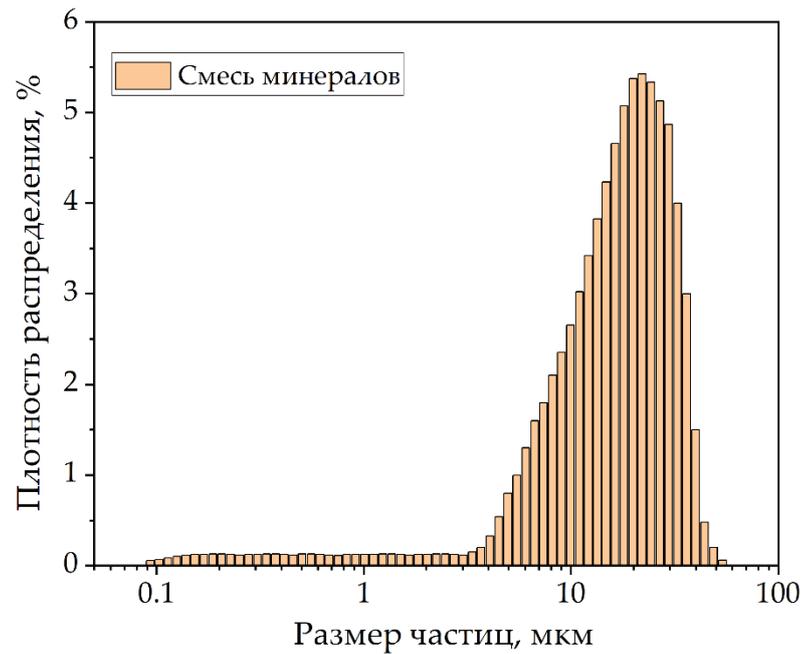


Рисунок 4.2 – Гранулометрический состав смеси сульфидных минералов

4.2 Влияние температуры на растворение смеси сульфидных минералов

Влияния температуры на растворение теннантита, халькопирита и сфалерита в смеси проводили при концентрации азотной кислоты 6 моль/дм³, продолжительности 60 мин, концентрации ионов Fe (III) = 10 г/дм³, добавке пирита в массовом соотношении к смеси сульфидных минералов 1:1 (рисунок 4.3).

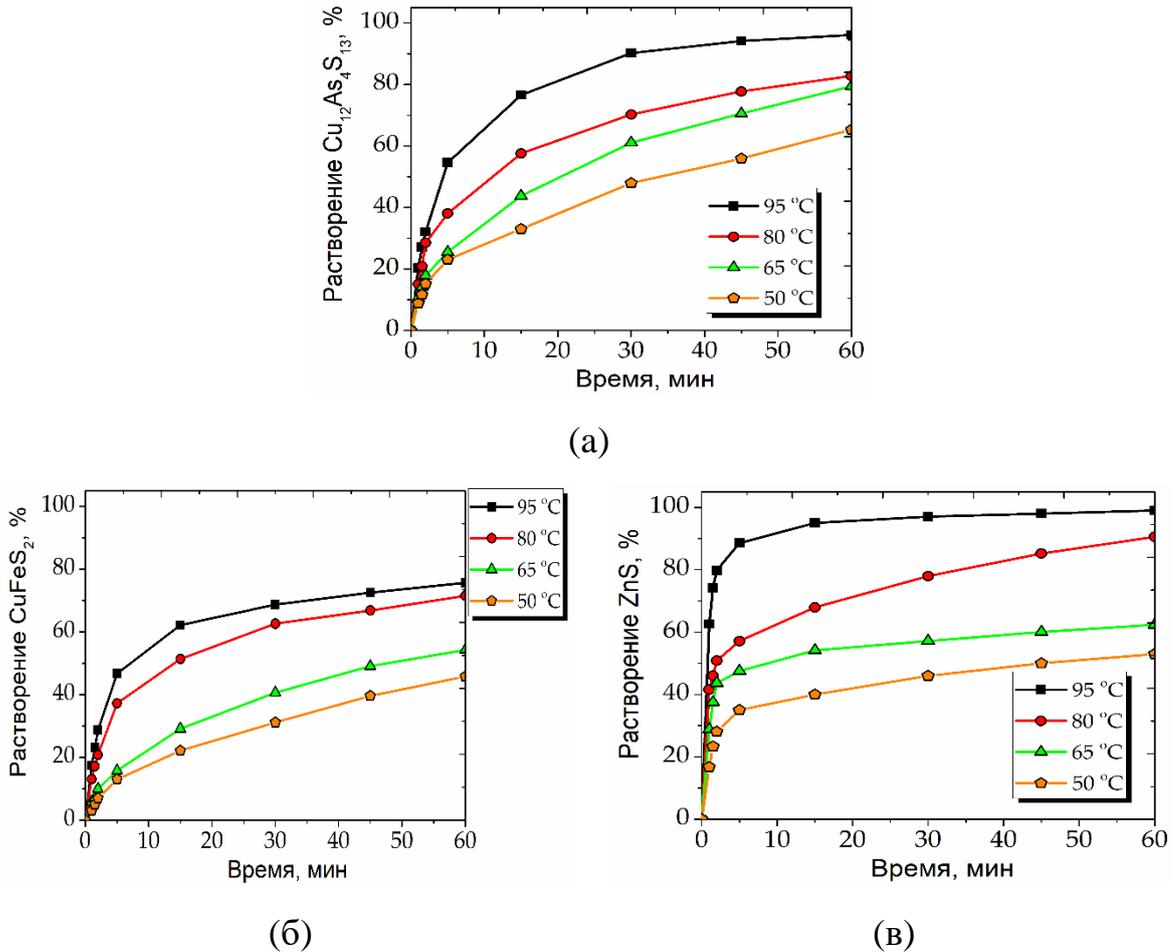


Рисунок 4.3 – Влияние температуры на степень растворения $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (а), CuFeS_2 (б); ZnS (в)

Согласно графикам, представленным на рисунке 4.3, увеличение температуры процесса выщелачивания положительно сказывается на растворении смеси сульфидных минералов. В частности, степень растворения теннантита увеличивается с 65 % до 96 %, халькопирита с 45 % до 75 %, сфалерита с 53 % до 99 %.

4.3 Влияние концентрации азотной кислоты на растворение смеси сульфидных минералов

Влияние концентрации азотной кислоты на растворение теннантита, халькопирита и сфалерита в смеси при температуре 80 °С, продолжительности 60 мин, концентрации Fe (III) = 10 г/дм³, добавке пирита в массовом соотношении к смеси сульфидных минералов 1:1 представлено на рисунке 4.4.

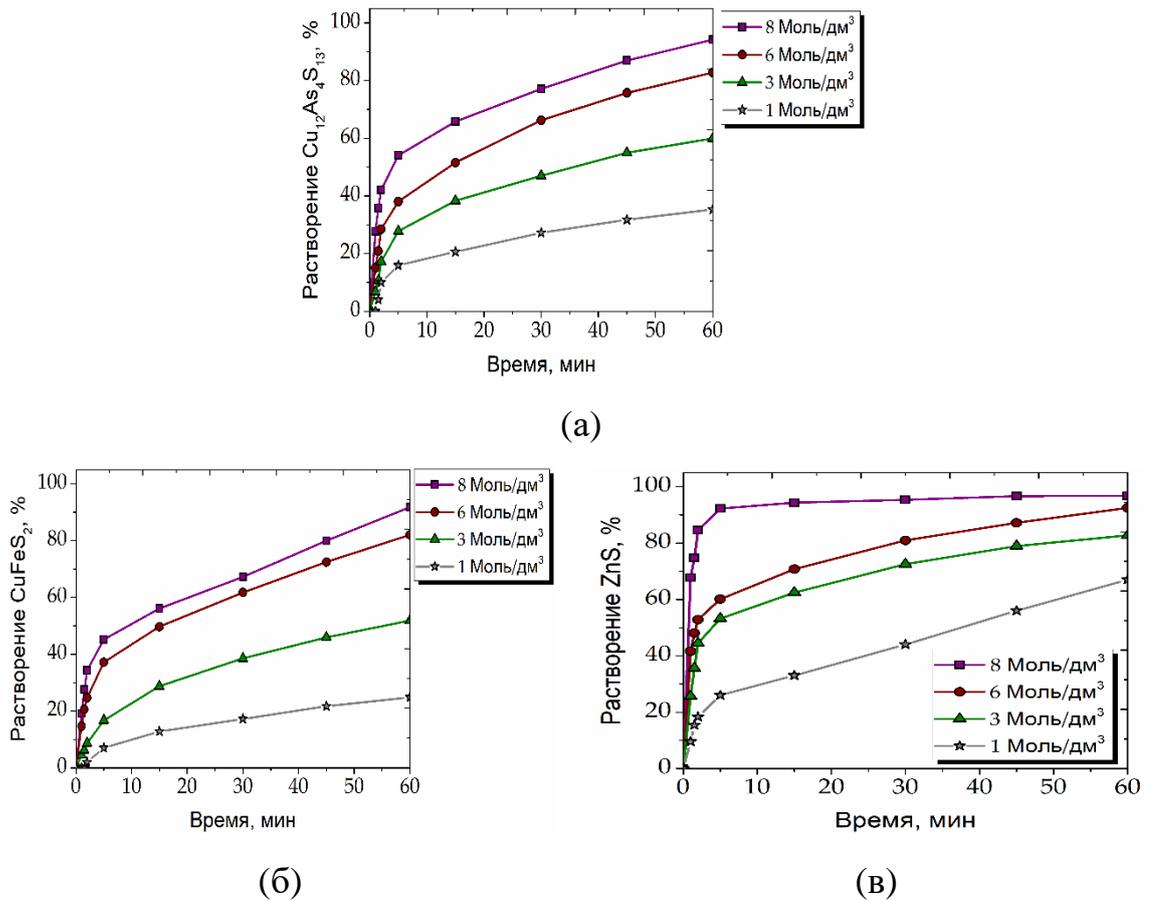


Рисунок 4.4 – Влияние концентрации азотной кислоты на степень растворения $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (а); CuFeS_2 (б); ZnS (в)

Как показано на рисунке 4.4, степень растворения всех сульфидных минералов возрастет с увеличением концентрации азотной кислоты с 1 до 8 моль/дм³. Значение степени растворения теннантита увеличивается с 35 % до 94 %, халькопирита – с 24 % до 92 %, сфалерита – с 67 % до 97 %.

4.4 Влияние концентрации ионов Fe (III) на растворение смеси сульфидных минералов

Влияние ионов Fe (III) на растворение теннантита, халькопирита и сфалерита в смеси при температуре 80 °С, продолжительности 60 мин, концентрации азотной кислоты 6 моль/дм³, добавке пирита в массовом соотношении к смеси сульфидных минералов 1:1 представлено на рисунке 4.5.

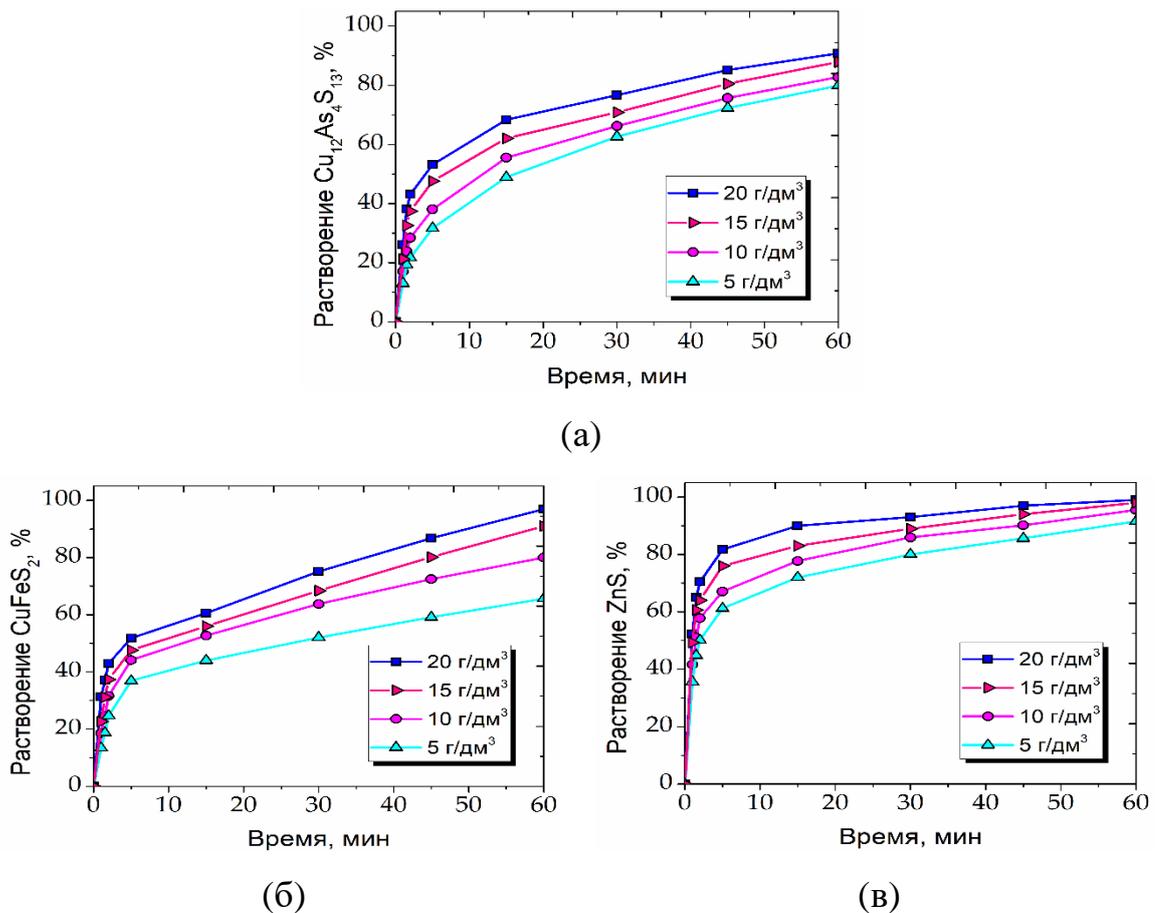


Рисунок 4.5 – Влияние ионов Fe (III) на степень растворения $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (а), CuFeS_2 (б); ZnS (в)

Исходя из графиков, представленных на рисунке 4.5, можно сделать вывод о достаточно высоком влиянии концентрации ионов Fe (III) на растворение смеси сульфидных минералов. Так с увеличением концентрации ионов Fe (III) в растворе выщелачивания с 5 до 20 г/дм³ степень растворения теннантита увеличивается с 80 % до 90 %, халькопирита – с 65 % до 97 %, сфалерита – с 91 % до 99 %.

4.4 Влияние количества пирита на растворение смеси сульфидных минералов

Влияние количества пирита на степень растворения теннантита, халькопирита и сфалерита в смеси при температуре 80 °С, продолжительности 60 мин, концентрации азотной кислоты 6 моль/дм³, концентрации ионов Fe (III) 10 г/дм³ представлено на рисунке 4.5.

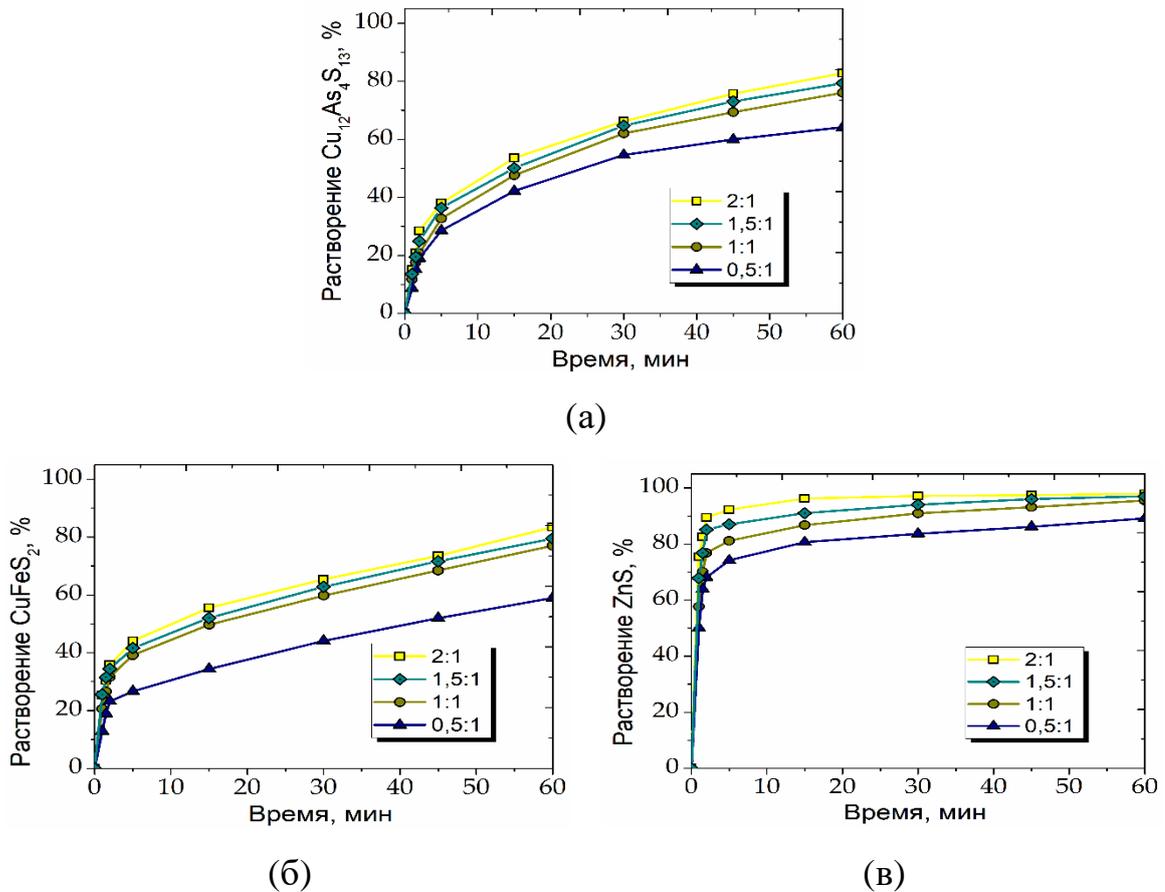


Рисунок 4.5 – Влияние FeS_2 на степень растворения $Cu_{12}As_4S_{13}$ (а), $CuFeS_2$ (б); ZnS (в)

Как показано на рисунке 4.5, увеличение количества пирита также оказывает положительное влияние на процесс окисления основных сульфидных минералов в растворе азотной кислоты. За 60 минут степень растворения теннантита увеличивается с 64 % до 83 %, халькопирита – с 59 % до 83 %, сфалерита – с 89 % до 98 %.

4.5 Характеристика получаемых осадков

Микрофотографии и EDX (энерго-дисперсионное) картирование для кека, полученного при концентрации азотной кислоты 6 моль/дм³, продолжительности эксперимента 60 мин, температуре 80 °С, концентрации ионов Fe (III) 15 г/дм³ представлен на рисунке 4.6.

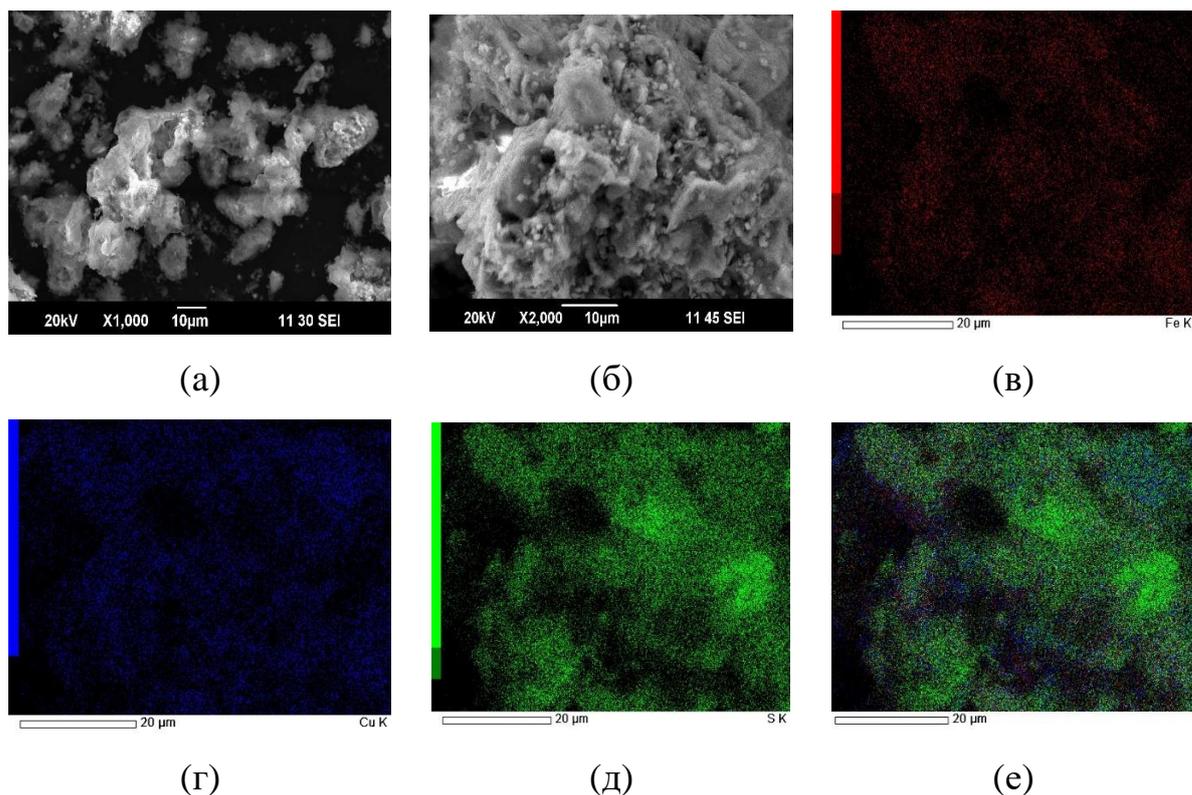


Рисунок 4.6 – Микрофотографии кека азотнокислотного выщелачивания (а,б) и EDX картирование для железа (в), меди (г), серы (д), совместный (е)

Результаты электронно-микроскопического анализа показывают (рисунок 4.6 а,б), что частицы медных минералов в кеке азотнокислотного выщелачивания имеют неоднородную структуру. Зеленые зоны на рисунке 4.6 е соответствуют распределению элементной серы, смесь красной и синей зон, соответствующих железу и меди, представлена халькопиритом. Можно отметить, что значительная часть поверхности непрореагировавших частиц халькопирита покрыта элементной серой, которая уменьшает доступ реагентов к поверхности реакции. Содержание элементной серы в кеке составило 79 %, окисление

сульфидной серы смеси минералов до элементной в данных условиях достигало 56 %, степень вскрытия пирита составила 88 %, теннантита 59 %, халькопирита 60 % и сфалерита 84 %.

Микрофотография и EDX картирование для кека, полученного при концентрации азотной кислоты 6 моль/дм³, продолжительности эксперимента 60 мин, температуре 80 °С, концентрации Fe (III) 15 г/дм³ и FeS₂ в массовом соотношении к смеси сульфидных минералов 1:1 представлен на рисунке 4.7.

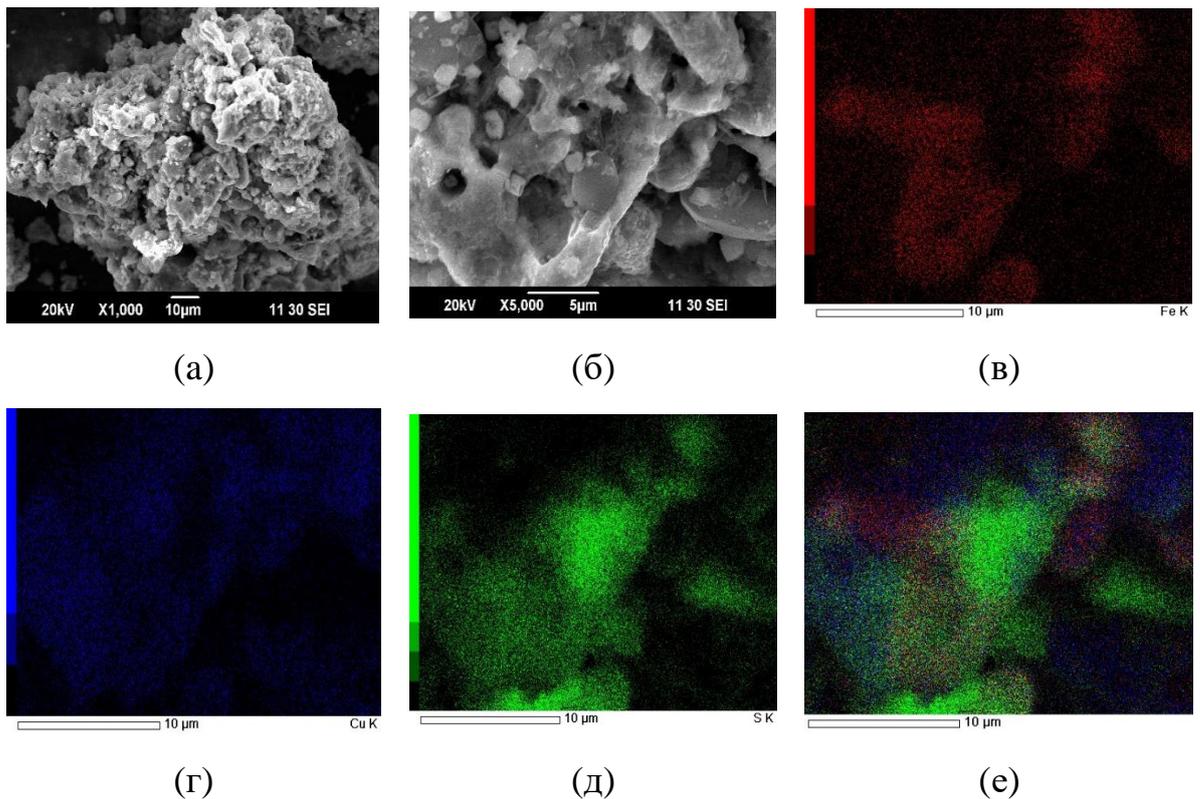


Рисунок 4.7 – SEM кека азотнокислотного выщелачивания (а,б) и EDX mapping для железа (в), меди (г), серы (д), совместный (е)

Согласно изображениям 4.7 а,б, частицы пирита и халькопирита после азотнокислотного выщелачивания образуют конгломераты и имеют как гладкую, так и рыхлую, неоднородную поверхности. Зеленые зоны на рисунке 4.7 е соответствуют распределению элементной серы, красные зоны представлены пиритом, смесь красной и синей зон представлены халькопиритом. Также как и на рисунке 4.7 е, заметно, что элементная сера в большей степени покрывает

поверхность халькопирита, тогда как на поверхности пирита её содержание минимально.

В эксперименте при данных условиях степень окисления сульфидной серы до элементной достигла 23 %, при этом в кеке её содержалось 14 %, степень вскрытия пирита составила 98 %, теннантита – 93 %, халькопирита – 94 %, сфалерита – 99 %.

Согласно рентгенограммам, приведенным на рисунке 4.8, кеки выщелачивания представлены элементной серой, халькопиритом и теннантитом.

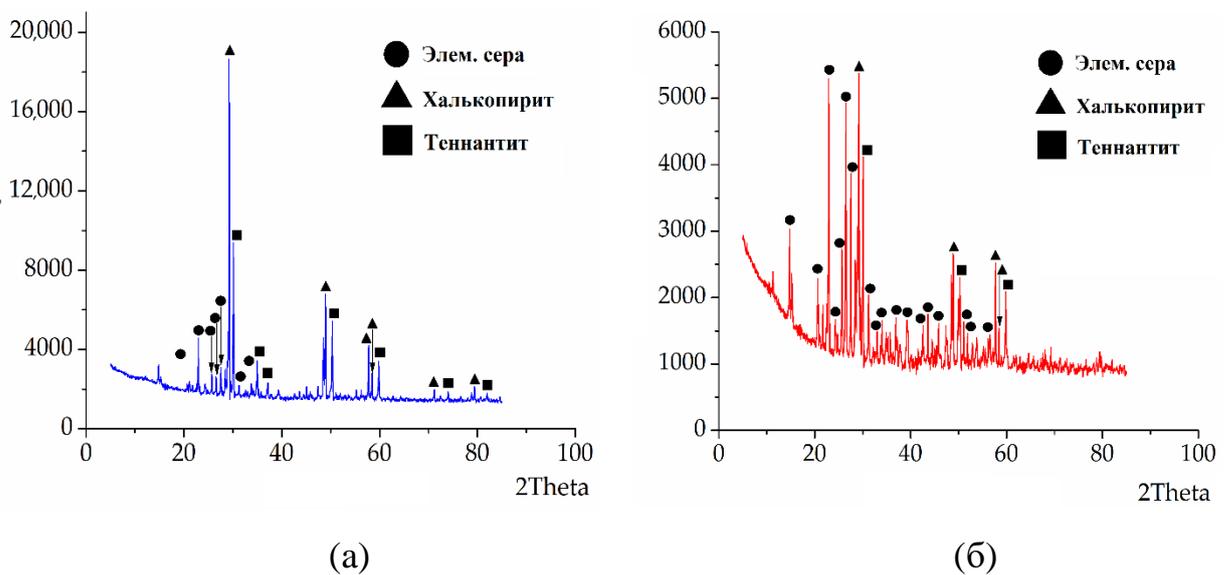


Рисунок 4.8 – Рентгенограммы кеков после азотнокислотного выщелачивания смеси минералов с добавлением ионов железа (III) 15 г/дм³ (а), с добавлением ионов железа (III) 15 г/дм³ и в массовом соотношении к смеси сульфидных минералов 1:1 (б)

Исходя из полученных микрофотографий и EDX картирования, представленных на рисунках 4.6 и 4.7, можно сделать вывод о том, что при азотнокислотном выщелачивании поверхность медных минералов пассивируется плёнкой элементной серы, тем самым ограничивается доступ азотной кислоты к зоне реакции. Положительное влияние пирита может быть связано с образованием электрохимической связи с халькопиритом, где пирит выступает в качестве альтернативной поверхности, как показано на рисунке 4.9. Данный эффект

наблюдался в наших ранее проведенных исследованиях совместного азотнокислотного растворения арсенопирита и пирита [100].

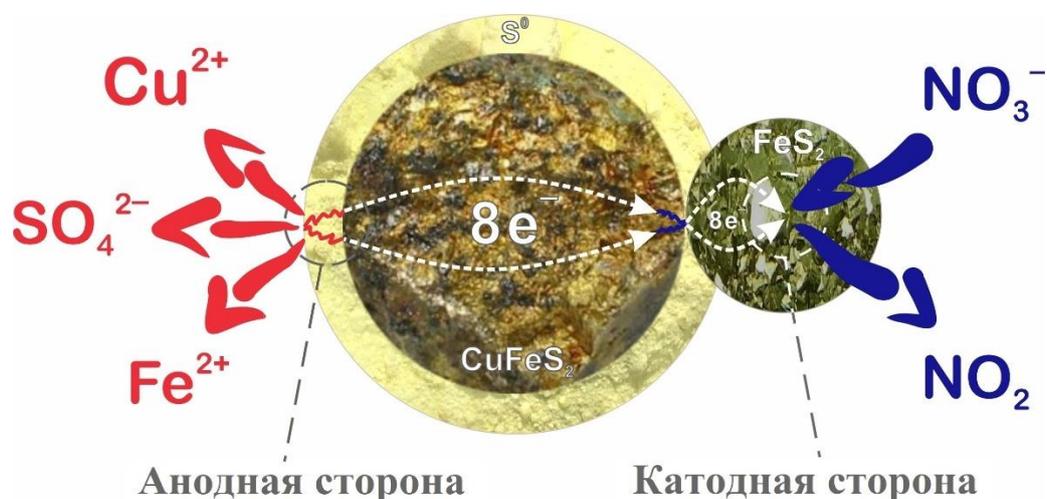
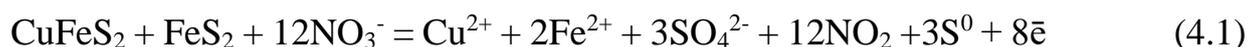


Рисунок 4.9 – Схема электрохимического азотнокислотного выщелачивания халькопирита и пирита в гальванической связи

Электрохимическое взаимодействие халькопирита и пирита в гальванической связи может быть описано следующей общей реакцией:



4.6. Расчёт кинетических характеристик

Для определения режима реакций и расчёта кинетических характеристик использовали модель сжимающегося ядра (МСЯ). В таблице 4.1 приведены основные уравнения, описывающие стадии МСЯ. Исходя из результатов, представленных на рисунках 4.2-4.5, в начальные моменты времени для пирита и сфалерита наблюдаются высокие скорости растворения, поэтому кинетические расчёты для этих минералов проводили в период времени от 0 до 2 мин, для теннантита и халькопирита – от 0 до 60 мин.

Таблица 4.1 – Уравнения МСЯ

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

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

В таблицах 4.2-4.4 приведены значения коэффициентов корреляции (R^2), полученных при расчёте уравнений МСЯ, представленных в табл. 4.1, для выщелачивания смеси сульфидных минералов в растворе азотной кислоты с добавлением ионов Fe (III) и пирита.

Таблица 4.2 – Результаты R^2 по уравнениям МСЯ для теннантита

№	Уравнение	R^2		
		65	80	95
1	$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$	0,999	0,987	0,969
2	X^2	0,992	0,93	0,773
3	$X + (1-X)\ln(1-X)$	0,999	0,961	0,872
4	X	0,763	0,46	0,276
5	$1-(1-X)^{1/2}$	0,881	0,681	0,646
6	$1-(1-X)^{1/3}$	0,743	0,745	0,521

Таблица 4.3 – Результаты R^2 по уравнениям МСЯ для халькопирита

№	Уравнение	R^2		
		65	80	95
1	$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$	0,999	0,90	0,930
2	X^2	0,994	0,868	0,768
3	$X + (1-X)\ln(1-X)$	0,998	0,928	0,851
4	X	0,803	0,206	0,215
5	$1-(1-X)^{1/2}$	0,877	0,522	0,503
6	$1-(1-X)^{1/3}$	0,897	0,609	0,584

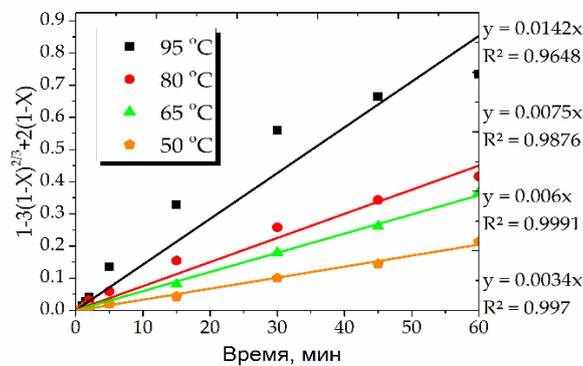
Таблица 4.4 – Результаты R^2 по уравнениям МСЯ для сфалерита

№	Уравнение	R^2		
		65	80	95
1	$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$	0,995	0,993	0,998
2	X^2	0,987	0,917	0,801
3	$X + (1-X)\ln(1-X)$	0,994	0,965	0,900
4	X	0,758	0,450	0,304
5	$1-(1-X)^{1/2}$	0,876	0,685	0,673
6	$1-(1-X)^{1/3}$	0,738	0,750	0,548

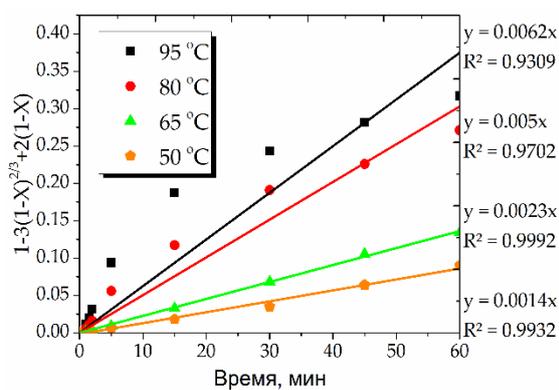
Исходя из результатов расчетов коэффициентов корреляции, представленных в таблицах 4.2-4.4, уравнение (1) имеет наибольшее значение коэффициентов корреляции для всех сульфидных минералов во всем рассматриваемом температурном диапазоне (больше 0,9).

Значения кажущейся энергии активации для сульфидных минералов были рассчитаны с помощью графиков зависимости $\ln k_c$ от $1/T$, где k_c – угловой коэффициент (рисунок 4.10). Коэффициент «а», рассчитанный при построении в данных координатах прямой $y=ax+b$, определяет угол наклона кривой. Согласно уравнению 4.2, выведенному из закона Аррениуса, по углу наклона прямой определена кажущаяся энергия активации, которая составила: для теннантита 28,8 кДж/моль, халькопирита – 33,7 кДж/моль, сфалерита – 53,7 кДж/моль.

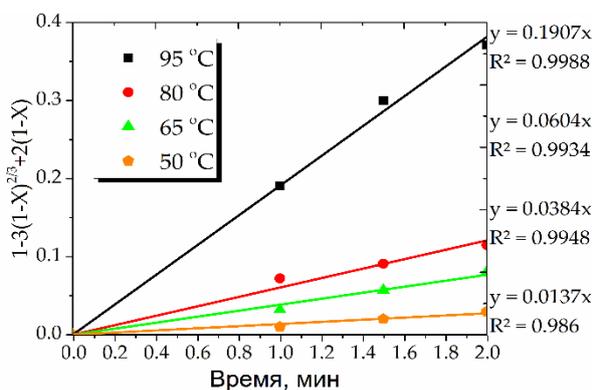
$$\ln k_c = \ln A - E_a/RT \quad (4.2)$$



(а)

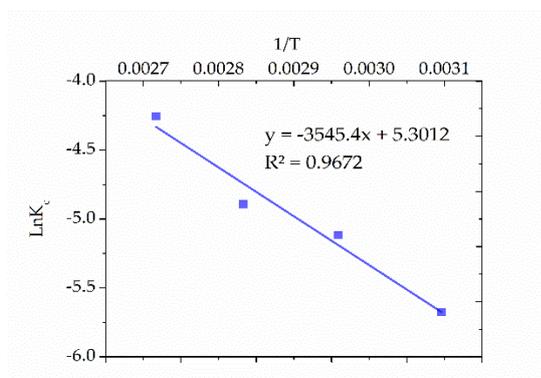


(б)

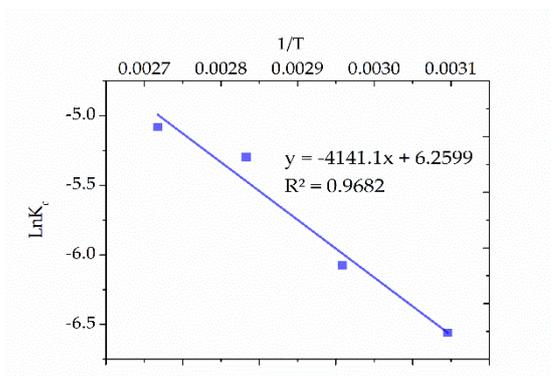


(в)

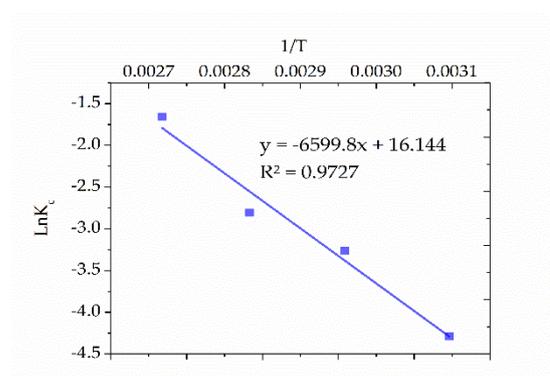
Рисунок 4.10 – Расчёт углового коэффициента k_c для $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (а), CuFeS_2 (б); ZnS (в)



(а)



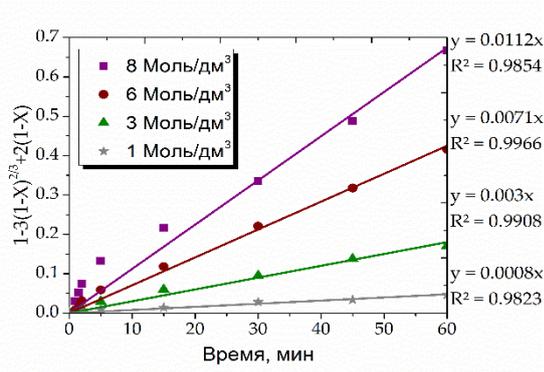
(б)



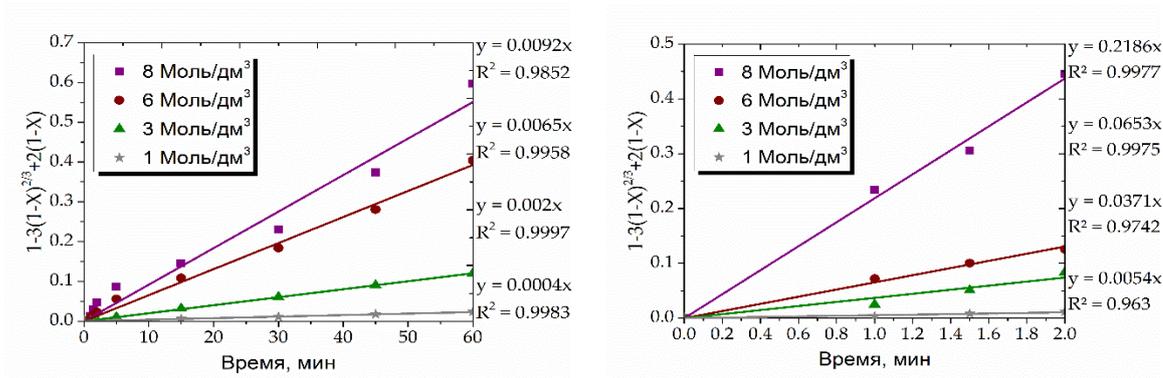
(в)

Рисунок 4.11 – Зависимость $\ln k_c$ от обратной температуры для $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (а), CuFeS_2 (б); ZnS (в)

Графическим методом определены значения частных порядков по концентрации азотной кислоты (рисунок 4.13).



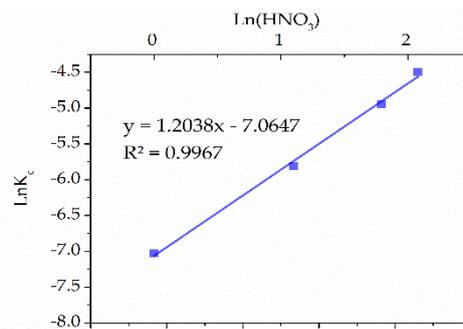
(а)



(б)

(в)

Рисунок 4.12 – Расчёт углового коэффициента k_c для $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (а), CuFeS_2 (б); ZnS (в)



(а)

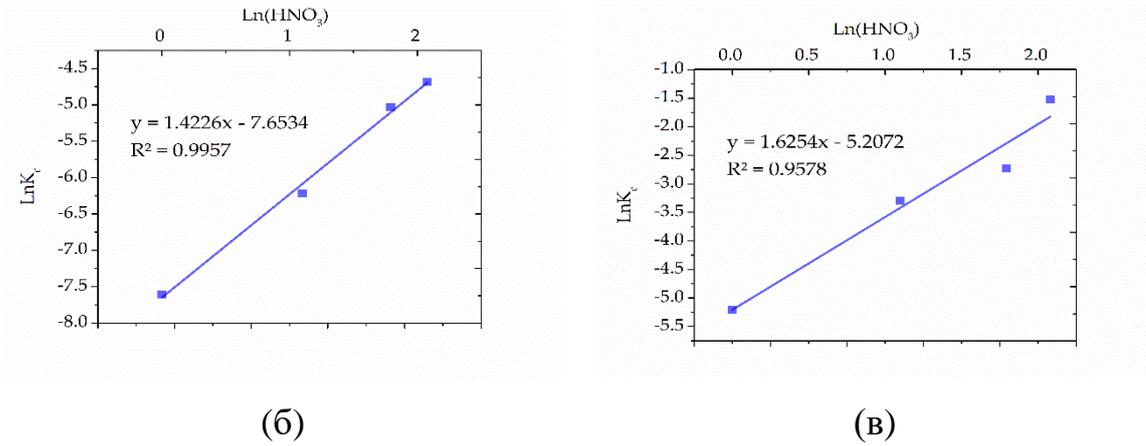


Рисунок 4.13 – Расчёт эмпирических порядков по концентрации азотной кислоты для $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (а), CuFeS_2 (б); ZnS (в)

Графическое определение эмпирического порядка реакции по концентрации ионов Fe(III) представлено на рисунках 4.14, 4.15.

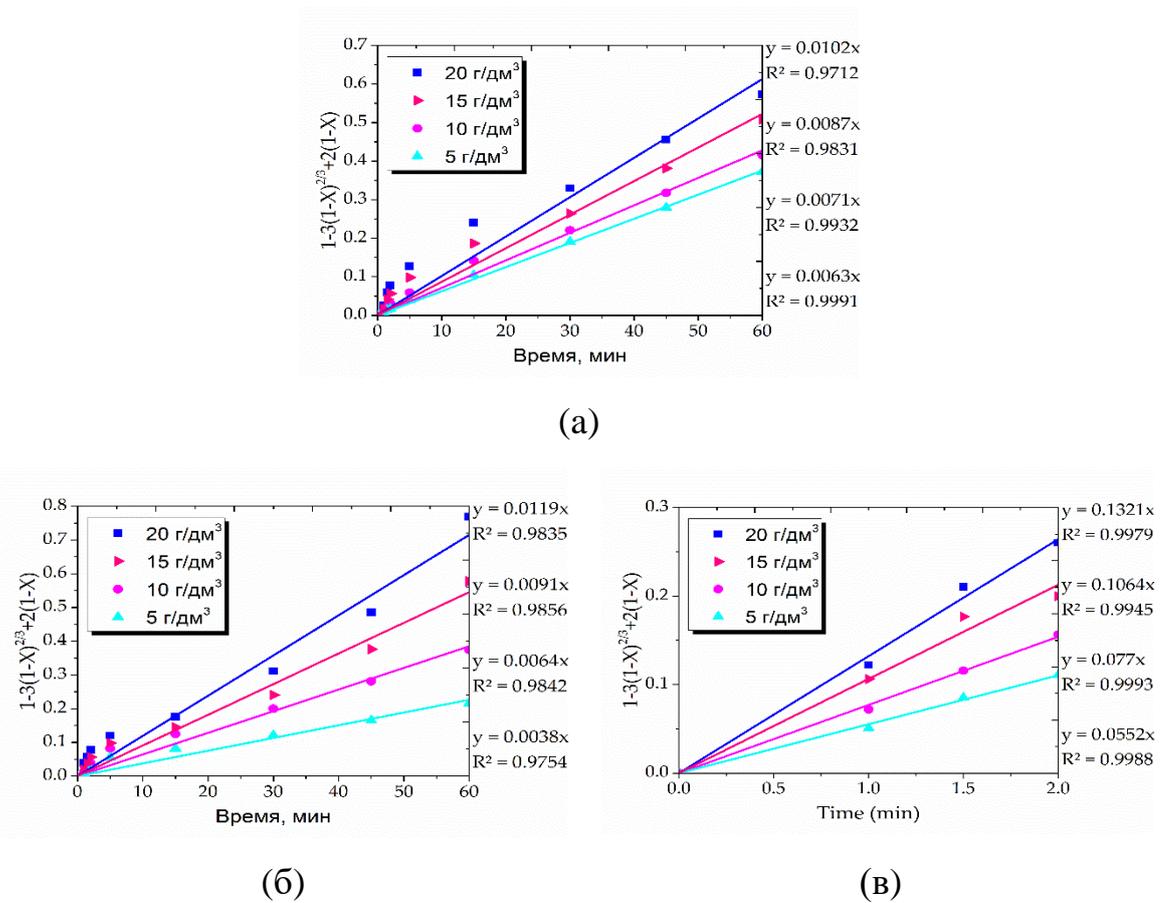
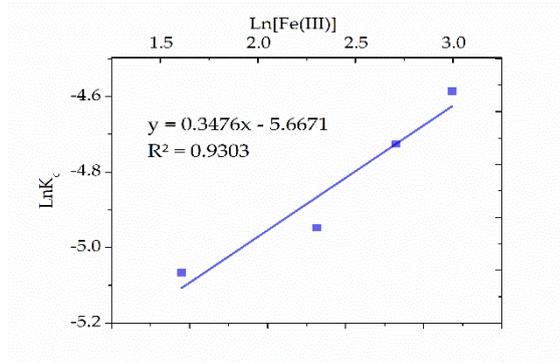
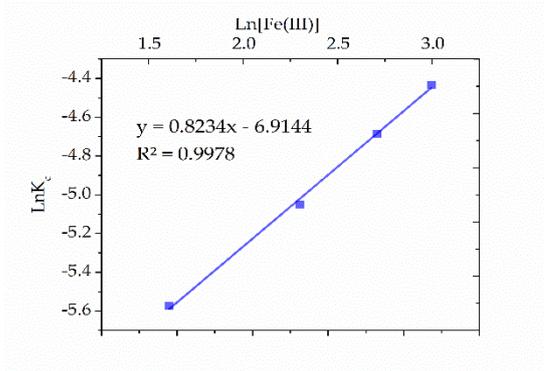


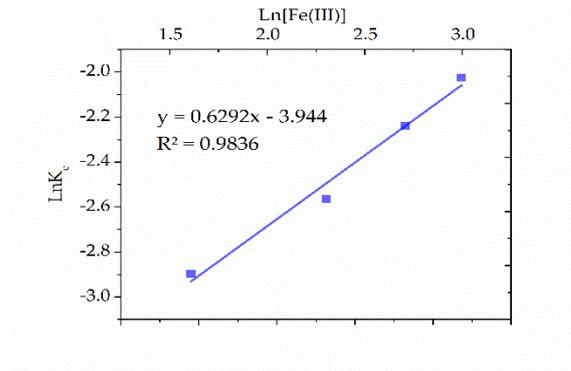
Рисунок 4.14 – Расчёт углового коэффициента k_c для $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (а), CuFeS_2 (б); ZnS (в)



(a)



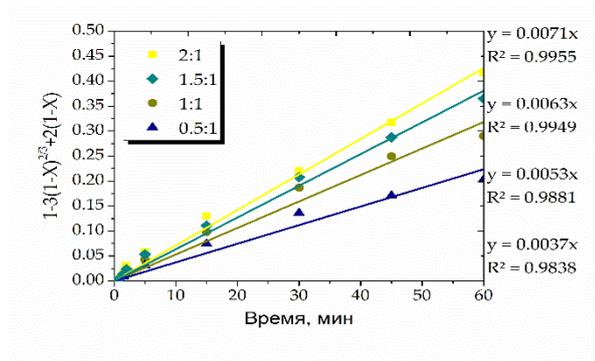
(б)



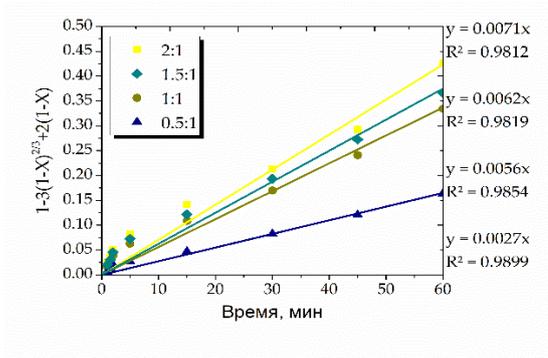
(в)

Рисунок 4.15 – Расчётов эмпирических порядков по Fe(III) для $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (а), CuFeS_2 (б); ZnS (в)

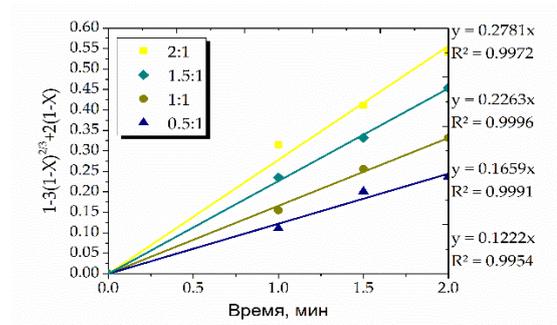
Графическое определение эмпирического порядка реакции по количеству пирита представлено на рисунке 4.17.



(a)

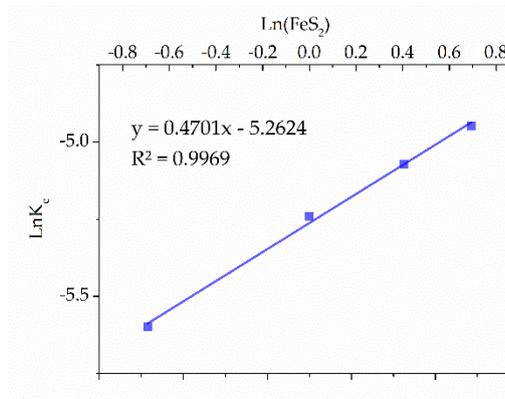


(б)

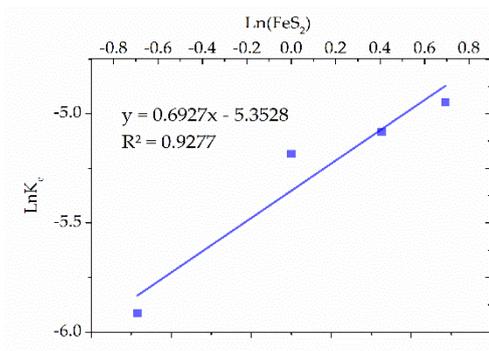


(в)

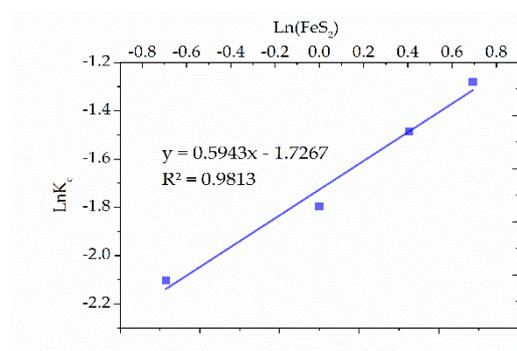
Рисунок 4.16 – Расчёт углового коэффициента k_c для $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (а), CuFeS_2 (б); ZnS (в)



(а)



(б)



(в)

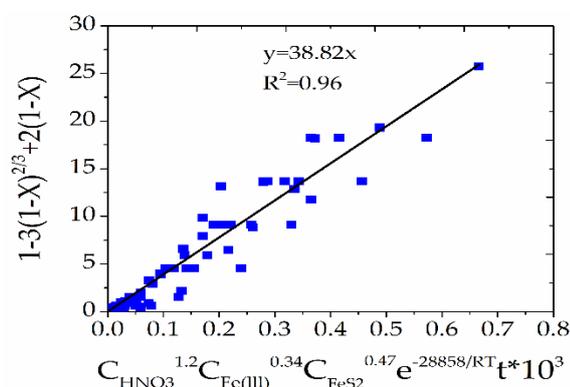
Рисунок 4.17 – Расчёты эмпирических порядков по FeS_2 для $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (а), CuFeS_2 (б); ZnS (в)

Результаты расчётов эмпирических порядков для теннантита, халькопирита и сфалерита по всем изменяемым параметрам были сведены в общую таблицу 4.5.

Таблица 4.5 – Результаты расчётов эмпирических порядков по концентрации HNO_3 , ионов Fe(III) и количеству FeS_2 для теннантита, халькопирита и сфалерита

Концентрация HNO_3			
Минерал	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	CuFeS_2	ZnS
Эмпирический порядок	1,2	1,4	1,6
Концентрация ионов Fe(III)			
Эмпирический порядок	0,34	0,82	0,62
Количество FeS_2			
Эмпирический порядок	0,47	0,69	0,59

На основании полученных результатов расчёта энергии активации по МСЯ и эмпирических порядков по азотной кислоте можно сделать вывод о том, что растворение теннантита халькопирита и сфалерита протекает в диффузионной области. Построены графики для всех температур, концентраций кислоты, добавок ионов Fe(III) и FeS_2 для вывода общих кинетических уравнений растворения смеси сульфидных минералов (рисунок 4.18). Построенные графики позволили определить угол наклона α , который соответствует $k_0 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



(a)

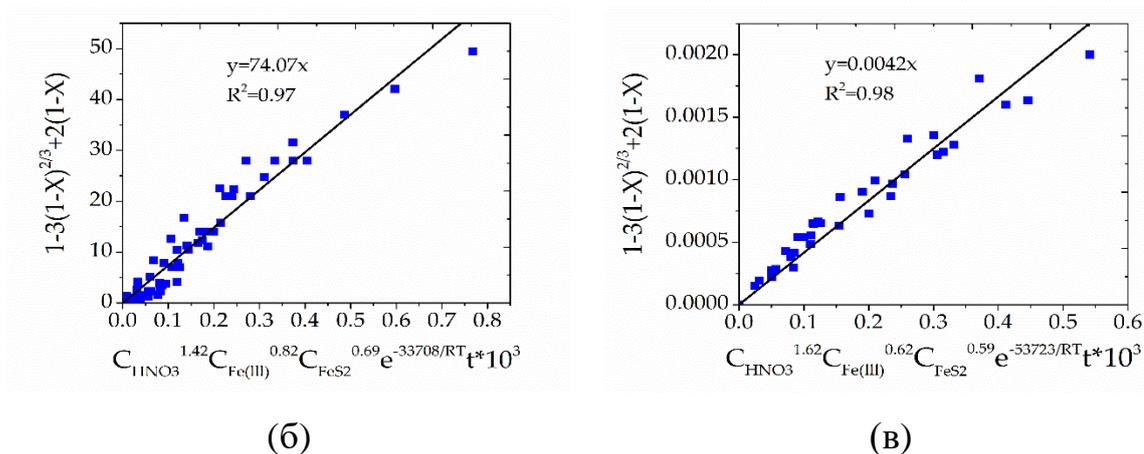


Рисунок 4.18 – Графическое определение коэффициента k_0 для $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (а), CuFeS_2 (б); ZnS (в)

Согласно полученным результатам, были выведены обобщенные кинетические уравнения для азотнокислотного растворения теннантита, халькопирита и сфалерита:

Для $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$:

$$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 38820 C_{\text{HNO}_3}^{1.2} C_{\text{Fe(III)}}^{0.34} C_{\text{FeS}_2}^{0.47} e^{-28858/RT} t \quad (4.3)$$

Для CuFeS_2 :

$$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 74070 C_{\text{HNO}_3}^{1.42} C_{\text{Fe(III)}}^{0.82} C_{\text{FeS}_2}^{0.7} e^{-33708/RT} t \quad (4.4)$$

Для ZnS :

$$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 4.2 C_{\text{HNO}_3}^{1.52} C_{\text{Fe(III)}}^{0.63} C_{\text{FeS}_2}^{0.59} e^{-53723/RT} t \quad (4.5)$$

Эмпирические порядки по пириту составили для теннантита 0,47, халькопирита 0,69, сфалерита 0,59, что доказывает его положительный эффект на процесс. При азотнокислотном выщелачивании поверхность теннантита,

халькопирита и сфалерита со временем пассивируется образуемой элементарной серой, ограничивая доступ окислителей к зоне реакции. Согласно предыдущим исследованиям, пирит может образовывать гальванические связи с другими сульфидами, проявляющими полупроводниковые свойства, и является эффективным источником альтернативной поверхности для восстановления нитрат-ионов в электрохимическом контакте с сульфидными минералами, так как его окисление в процессе азотнокислотного выщелачивания происходит практически без образования элементарной серы, тем самым снижая пассивирующее влияние пленки элементарной серы.

Данные о низком содержании элементарной серы на поверхности зерен пирита также подтверждают возможность каталитического его влияния на вскрытие халькопирита и теннантита за счет роли поверхности для восстановления нитрат-ионов в электрохимическом процессе.

Исходя из полученных значений энергии активации для теннантита 28,8 кДж/моль, халькопирита 33,7 кДж/моль, сфалерита 53,7 кДж/моль, высоких значений эмпирических порядков по реагенту окислителю HNO_3 (1.2 – 1.6), положительного влияния пирита, выступающего альтернативной каталитической поверхностью для восстановления нитрат-ионов и железа (III) с эмпирическими порядками меньше 1 можно сделать вывод, что процесс растворения медных сульфидных минералов, в исследуемых условиях, лимитируется внутренней диффузией, когда как процесс растворения сфалерита протекает в кинетической области.

Для определения вероятности смены режима исследуемого процесса был использован метод кинетической функции, который позволяет рассчитать кажущуюся энергию активации в разные моменты процесса выщелачивания. Время, необходимое для достижения определенной степени выщелачивания и значение кажущейся энергии активации E_a связаны согласно уравнению 4.6. На рисунке 4.19 приведены расчеты кажущейся энергии активации графическим методом при разных степенях окисления теннантита, халькопирита и сфалерита.

$$\ln t_x = \text{const} - \ln A + E_a/RT \quad (4.6)$$

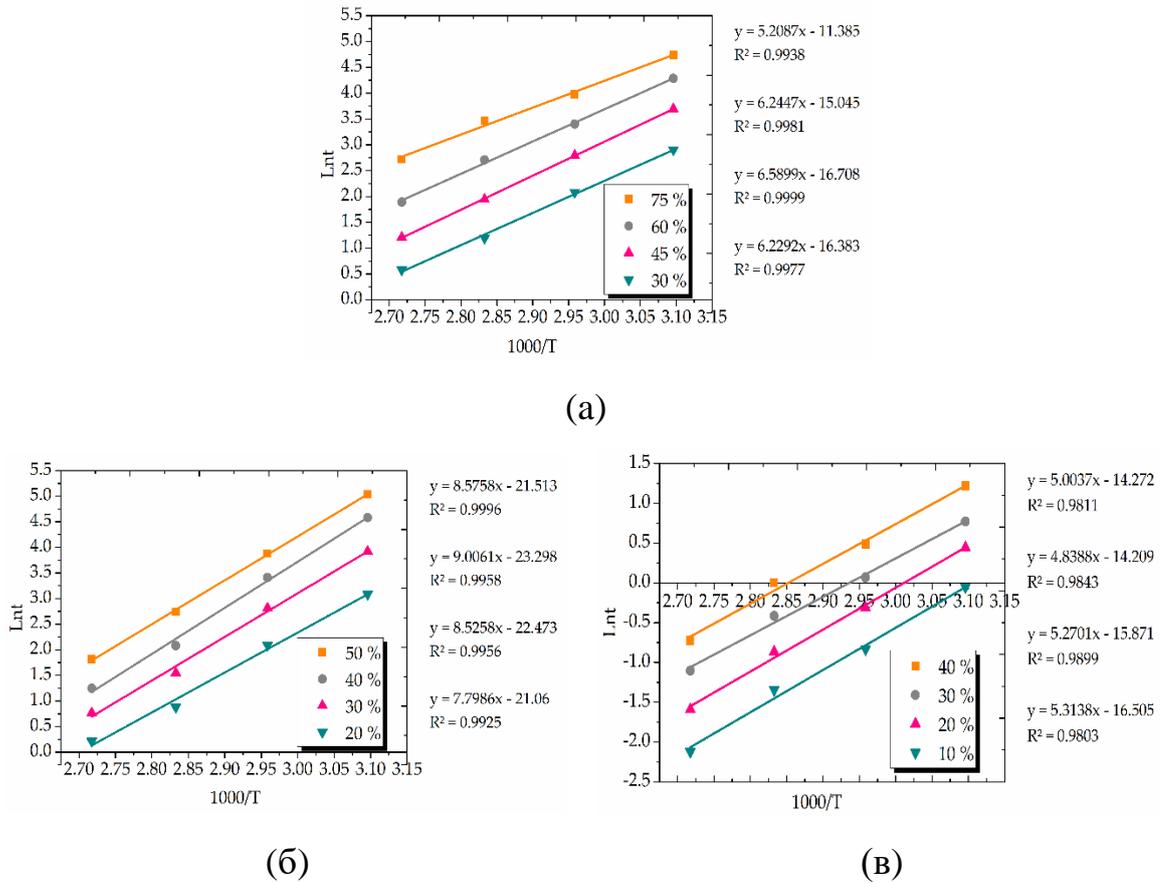


Рисунок 4.19 – Графики зависимости $\ln t$ от $1/T$ для разных степеней растворения $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (а), CuFeS_2 (б); ZnS (в)

Согласно рисунку 4.19, рассчитаны значения кажущейся энергии активации: для теннантита – с 25,7 до 35,2 кДж/моль при увеличении степени растворения с 5 до 20 %, для халькопирита – с 32,2 до 44,8 кДж/моль при увеличении степени окисления с 5 до 20 %, для сфалерита – с 39,3 до 50,8 кДж/моль при увеличении степени окисления с 10 до 40 %. Для всех минералов полученные значения сходятся со значениями кажущейся энергии активации, полученными по МСЯ, и подтверждают отсутствие смены механизма реакции в процессе выщелачивания.

4.7 Выводы:

1. Рассчитаны кажущиеся энергии активации по МСЯ: для теннантита 28,8 кДж/моль, халькопирита 33,7 кДж/моль, сфалерита 53,7 кДж/моль; эмпирические порядки по концентрации азотной кислоты для теннантита, халькопирита и сфалерита составили 1,2; 1,4; 1,6 соответственно; по концентрации ионов железа (III) 0,34; 0,82; 0,62 соответственно; по пириту 0,47; 0,69; 0,59 соответственно. Установлен основной режим протекания растворения сульфидных минералов - внутридиффузионный. Выведены полуэмпирические уравнения для описания кинетики выщелачивания теннантита, халькопирита и сфалерита в исследуемых условиях:

$$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}: 1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 38820C_{\text{HNO}_3}^{1.2}C_{\text{Fe(III)}}^{0.34}C_{\text{FeS}_2}^{0.47}e^{-28858/RT}t$$

$$\text{CuFeS}_2: 1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 74070C_{\text{HNO}_3}^{1.42}C_{\text{Fe(III)}}^{0.82}C_{\text{FeS}_2}^{0.7}e^{-33708/RT}t$$

$$\text{ZnS}: 1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 4.2C_{\text{HNO}_3}^{1.52}C_{\text{Fe(III)}}^{0.63}C_{\text{FeS}_2}^{0.59}e^{-53723/RT}t$$

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

3. Доказано, что при азотнокислотном выщелачивании смеси сульфидных минералов пирит выступает в качестве альтернативной каталитической поверхности для сульфидных медных минералов. За счёт образованной между минералами гальванической связи удаётся снизить влияние пассивирующего слоя элементной серы.

ГЛАВА 5 ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДНО- МЫШЬЯКОВИСТОГО КОНЦЕНТРАТА

С учетом полученных в лабораторных условиях экспериментальных данных проведены укрупненные испытания по переработке медно-мышьяковистого концентрата Учалинского месторождения. Основными целями испытаний являлись:

- Отработка режимов азотнокислотного вскрытия сульфидных минералов с последующим цианированием нерастворенного остатка, регенерацией азотной кислоты и селективным осаждением Fe и As из продуктивного раствора.
- Составление материального баланса технологической схемы по всем стадиям с определением расхода реагентов и количества образующихся полупродуктов и продуктов, установлением их составов. Подготовка исходных данных для оценки технико-экономической эффективности разрабатываемой технологии.

5.1 Состав сырья, описание методики проведения исследований и технологической схемы процесса

Основным сырьем при проведении исследований являлся сульфидный медно-мышьяковистый концентрат Учалинского месторождения, в качестве добавки пирита использовали золотосодержащий пиритный концентрат Березовского месторождения. Химические составы концентратов представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Химический состав медно-мышьяковистого концентрата Учалинского месторождения, пиритного концентрата, масс. %

Учалинский концентрат										
Элемент	S	Fe	Cu	Zn	As	Pb	Si	Al	Au, г/т	Ag, г/т
Содержание	39,4	27,9	18,0	4,83	2,91	2,05	0,8	0,5	4,9	96,4
Пиритный концентрат										
Элемент	S	Fe	O	Si	Al	Ca	Mg	Na	Au, г/т	Ag, г/т
Содержание	25,8	23,9	23,8	16,4	4,19	1,27	1,25	1,23	10	0

Технологическая схема переработки Cu-As концентрата, представленная на рисунке 5.1, включает в себя следующие основные стадии:

- азотнокислотное выщелачивание, позволяющее вскрыть сульфидную матрицу минералов и перевести основные компоненты (Fe, Cu, Zn, As) в раствор, при этом высвободив золото и серебро;
- улавливание образующихся нитрозных газов с последующей регенерацией азотной кислоты и возвратом ее в голову технологии;
- осаждение железа и мышьяка из продуктивного раствора в виде нерастворимого осадка арсената железа;
- переработка кеков выщелачивания, содержащих БМ, с использованием цианирования;
- Осаждение меди и цинка в виде соответствующих сульфидов.

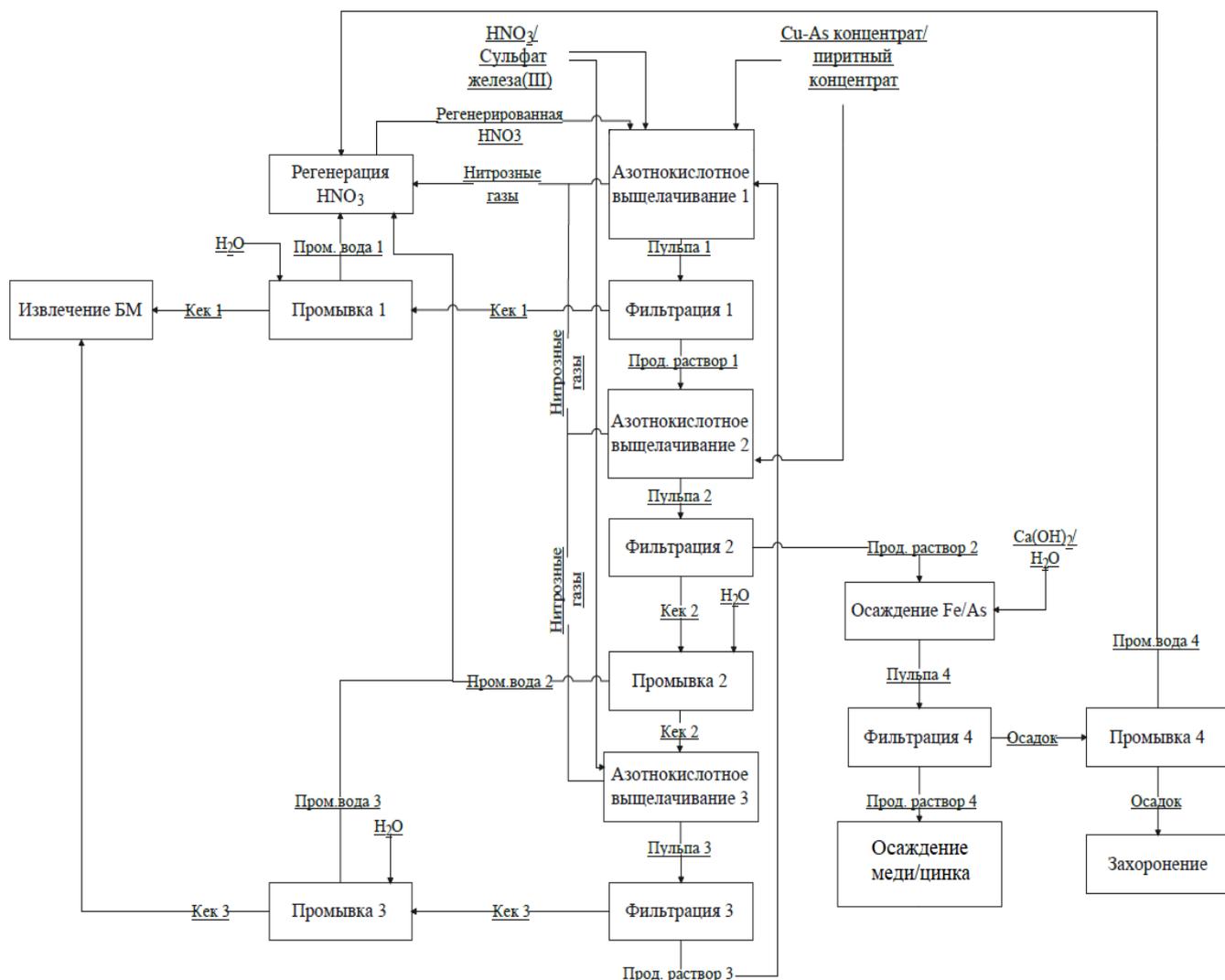


Рисунок 5.1 – Технологическая схема совместного азотнокислотного выщелачивания Учалинского и пиритного концентратов

Азотнокислотное выщелачивание

Азотнокислотное выщелачивание проводили в круглодонном стеклянном реакторе (объем растворов составлял $1,4 \text{ дм}^3$) с пятью горловинами. Реактор помещен в водяной термостат. Перемешивание осуществляли при помощи верхнеприводной мешалки со скоростью 450 об/мин. Азотную кислоту 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.

На первой стадии выщелачивания пульпу предварительно готовили в реакторе: загружали навески Учалинского и пиритного концентратов массой 110 г и 66 г соответственно, навеску $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ массой 119 г и добавляли воду в объеме 616 см³. Реактор нагревали до 80 °С и подавали азотную кислоту объемом 440 см³.

Таблица 5.2 – Параметры первой стадии азотнокислотного выщелачивания

Ж:Т	Тем-ра, °С	Скорость пере-ния, об/мин	Прод-ность, мин	Конц-ия HNO_3 , моль/дм ³	Конц-ия ионов Fe (III), г/дм ³	Кол-во FeS_2 в масс. отнош. к минер. цвет. металлов
6:1	80	450	90	6	16,5	1,2:1

После проведения эксперимента пульпу фильтровали, раствор передавали на вторую стадию выщелачивания, промытый кек передавали на стадию цианирования. Выход кека на первой стадии выщелачивания составил 28,9 % (50,8 г), извлечение элементов в раствор: железо – 94,9 %, мышьяк – 90,2 %, сера – 73,1 %, медь – 90,1 %, цинк – 94,9 %. Результаты первой стадии азотнокислотного выщелачивания представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Состав продуктов первой стадии азотнокислотного выщелачивания

Наименование	Содержание							
	S	Fe	Cu	Zn	As	Pb	Si	NO_3^-
Кек 1, масс., %	30,9	4,53	2,79	0,21	0,44	4,44	23,1	н/д
Прод. раствор 1, г/дм ³	47,9	57,3	14,86	4,1	2,4	н/д	н/д	80,8

На второй стадии выщелачивания в продуктивный раствор с первой стадии, для удаления свободных нитрат-ионов и подготовки раствора для осаждения Fe и

As, добавляли свежие порции навесок Учалинского и пиритного концентратов массой 110 г и 66 г соответственно.

Таблица 5.4 – Параметры второй стадии азотнокислотного выщелачивания

Ж:Т	Тем-ра, °С	Скорость пере- ния, об/мин	Прод- ность, мин
6:1	80	450	90

После проведения эксперимента пульпу фильтровали, раствор передавали на осаждение мышьяка и железа, промытый кек передавали на третью стадию выщелачивания. Выход кека на второй стадии выщелачивания составил 69,1 % (121,6 г), извлечение элементов в раствор: железо – 45,8 %, мышьяк – 13,4 %, сера – 25,3 %, медь – 22,2 %, цинк – 62,28 %. Результаты первой стадии азотнокислотного выщелачивания представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Состав продуктов второй стадии азотнокислотного выщелачивания

Наименование	Содержание							
	S	Fe	Cu	Zn	As	Pb	Si	NO ₃ ⁻
Кек 2, масс., %	34,6	20,18	9,23	1,2	1,66	2,53	11,65	н/д
Прод. раствор 2, г/дм ³	62,2	76,4	18,5	6,8	2,9	н/д	н/д	10,4

Для полного вскрытия оставшихся сульфидных минералов и высвобождения БМ из сульфидов, кек со второй стадии выщелачивали в растворе с необходимыми концентрациями азотной кислоты и ионов железа (III).

Таблица 5.6 – Параметры первой стадии азотнокислотного выщелачивания

Ж:Т	Тем-ра, °С	Скорость пере- ния, об/мин	Прод- ность, мин	Конц-ия HNO ₃ , моль/дм ³	Конц-ия ионов Fe (III), г/дм ³
6:1	80	450	90	6	16,5

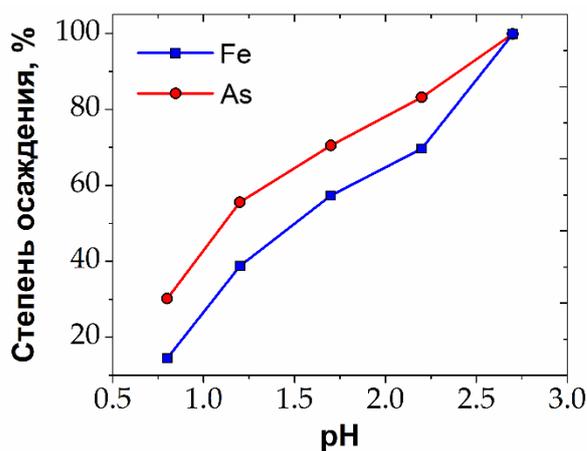
После проведения эксперимента пульпу фильтровали, раствор отправляли на первую стадию выщелачивания, промытый кек передавали на стадию цианирования. Выход кека на третьей стадии выщелачивания составил 36,7 % (44,5 г), извлечение элементов в раствор: железо – 96,9 %, мышьяк – 95,6 %, сера – 70,2 %, медь – 94,4 %, цинк – 98,8 %. Результаты третьей стадии азотнокислотного выщелачивания представлены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Состав продуктов третьей стадии азотнокислотного выщелачивания

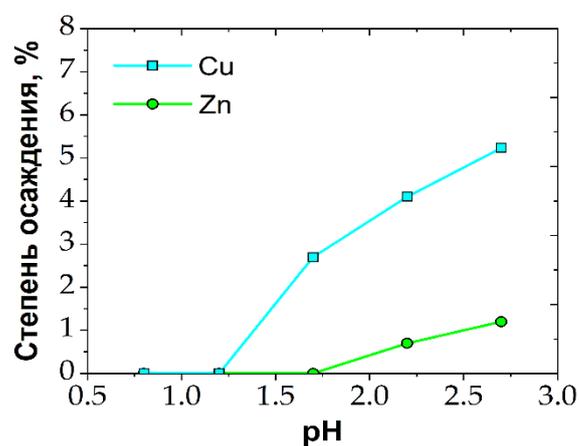
Наименование	Содержание							
	S	Fe	Cu	Zn	As	Pb	Si	NO ₃ ⁻
Кек 3, масс., %	37,5	3,12	1,79	0,1	0,23	4,5	22,9	н/д
Прод. раствор 3, г/дм ³	33,7	27,2	12,1	1,64	2,2	н/д	н/д	96,2

Осаждение мышьяка и железа

Выделение железа и мышьяка из продуктивного раствора, полученного после удаления свободных нитрат-ионов на второй стадии азотнокислотного выщелачивания (с концентрацией, г/дм³: Fe – 76, As – 3, Cu – 19, Zn – 7), проводили при следующих условиях: в реактор приливали продуктивный раствор, нагревали до 90 °С, включали перемешивание и начинали подачу Ca(OH)₂, варьируя значением рН раствора от 0,8 до 2,7 и выдерживая полученную пульпу в течение 4 часов, изменение рН системы фиксировали с помощью универсального рН-метра HANNA HI9125. По окончании эксперимента пульпу фильтровали, полученный раствор анализировали, осадок промывали и также анализировали. Результаты показали, что при достижении рН раствора 2,7 осаждение мышьяка и железа достигает 99,9 %, при этом значения степени соосаждения меди и цинка в осадок составили 5,23 % и 1,2 % соответственно.



(а)



(б)

Рисунок 5.2 – Зависимость степени осаждения As и Fe (а); Cu и Zn (б)

Таблица 5.8 – Состав продуктов стадии осаждения мышьяка и железа

Наименование	Содержание					
	S	Fe	Cu	Zn	As	Ca
Осадок, масс., %	27,4	13,9	~0,001	~0,001	0,0058	21,4
Прод. раствор 3, г/дм ³	39,2	0,07	17,5	6,7	0,005	н/д

Цианирование золота

Полученные кеки после первой и третьей стадий азотнокислотного выщелачивания, состоящие из пустой породы и высвобожденных БМ, смешивали и направляли на сорбционное цианирование методом CIL («уголь в жидкости»). Содержание золота и серебра в смеси кеков составляло 22 г/т и 133 г/т соответственно. Процесс проводили в бутылочном агитаторе объемом 1 дм³. Поддержание необходимого pH при выщелачивании обеспечивали добавлением NaOH.

Таблица 5.9 – Параметры цианирования

Ж:Т	Тем-ра, °С	pH раствора	Прод-ность, ч	Концентрация цианида натрия, г/дм ³
3:1	20-25	450	24	5

Полученный кек анализировали пробирным методом. Сквозное извлечение золота и серебра на уголь составило 89,7 % и 60,5 % соответственно.

В результате проведенных укрупненных испытаний подтверждена возможность переработки медно-мышьяковистого концентрата Учалинского месторождения с получением золото- и серебросодержащего кека, и продуктивного раствора, пригодного для дальнейших стадий осаждения меди и цинка. Извлечение целевых компонентов в раствор составило более 95 %. Сквозное извлечение золота и серебра при цианировании – 89,7 % и 60,8 % соответственно. Степень осаждения мышьяка и железа из продуктивного раствора азотнокислотного выщелачивания – 99,9 %.

5.2 Описание аппаратурно-технологической схемы

Полученные при проведении укрупненных исследований данные позволили выбрать основные технологические параметры и рассчитать материальный баланс технологической схемы, а также предложить аппаратурно-технологическую схему переработки медно-мышьяковистого концентрата Учалинского месторождения (рисунок 5.3).

Из бункера 5 в реактор 4 по транспортной ленте поступает сульфат железа для приготовления раствора с концентрацией ионов Fe (III) 16,5 г/дм³. Исходные Учалинский и пиритный концентраты из бункеров (1) и (2) поступают на распульповку (6) и перекачиваются (7) в основной реактор 8, в который поступают азотная кислота (3) и раствор Fe (III) (4). Продолжительность выщелачивания в реакторе составляет 1,5 ч при температуре 80 °С. Откачка пульпы на пресс-фильтр 10 осуществляется насосом 9. После фильтрации и промывки кек-1, содержащий БМ, поступает в бункер 35. Промывные воды направляют в промежуточный бак 45.

После фильтрации продуктивный раствор-1 подают в реактор (12) на вторую стадию выщелачивания для удаления свободных нитрат-ионов, куда из бункеров (1) и (2) по транспортной ленте поступает свежая порция концентратов.

Продолжительность выщелачивания в реакторе составляет 1 ч при температуре 80 °С. Откачка пульпы из реактора на пресс-фильтр 14 осуществляется насосом 13. Промытый кек-2 направляется по транспортной ленте в реактор 15 на третью стадию выщелачивания. Промывные воды направляют в бак 20.

В реактор 15 подаётся свежая порция раствора азотной кислоты концентрацией 6 моль/дм³ и раствор ионов Fe (III) концентрацией 16,5 г/дм³. Продолжительность процесса выщелачивания составляет 1 ч при температуре 80 °С. Откачка пульпы на пресс-фильтр 15 осуществляется насосом 16. После фильтрации и промывки кек-3, содержащий БМ, направляется в бункер 35. Промывные воды направляют в бак 35.

Продуктивный раствор-2 со второй стадии выщелачивания, содержащий Fe – 76 г/дм³, As – 3 г/дм³ Cu – 19 г/дм³, Zn – 7 г/дм³, поступает в реактор 24 для осаждения железа и мышьяка. В нагретый до 90 °С продуктивный раствор из бункера 27 поступает известь, доведя рН раствора до значения 2,7, пульпа выдерживается в течение 4-х часов, затем с помощью насоса поступает на фильтрацию и промывку в пресс-фильтре (26). Полученный осадок отправляется на захоронение. Полученный продуктивный раствор-4 перекачивается насосом 27 на осаждение меди и цинка (28) NaHS (29).

Кеки выщелачивания 1 и 3, в которых концентрируются благородные металлы, из бункера 37 по транспортной ленте направляли на сорбционное цианирование (35) методом CIL («уголь в жидкости»), который предполагает совмещение операций цианистого выщелачивания и сорбции золота и серебра. В качестве выщелачивающего агента использовали раствор цианида натрия (31), в качестве сорбента – уголь 36, изготовленный из скорлупы кокосовых орехов фирмы Lvlin Activated Carbon (КНР).

Далее полученную пульпу перекачивали насосом на стадию грохочения (39), затем на стадию обезвреживания (41) хлорной известью (43). Полученный уголь направляется на сжигание.

Образующиеся при выщелачивании оксиды азота направляются на регенерацию азотной кислоты. Газы отводятся из реакторов 8,12,15 через

холодильник с помощью жидкостно-кольцевого компрессора в абсорбер 51. Вода с промывки из промежуточных баков подается в абсорбер 49, стекает в промежуточный бак 50, откуда перекачивается на верхнюю ступень абсорбера (51). 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 азотная кислота необходимой концентрации из абсорбера 51 поступает в приемную емкость 52.

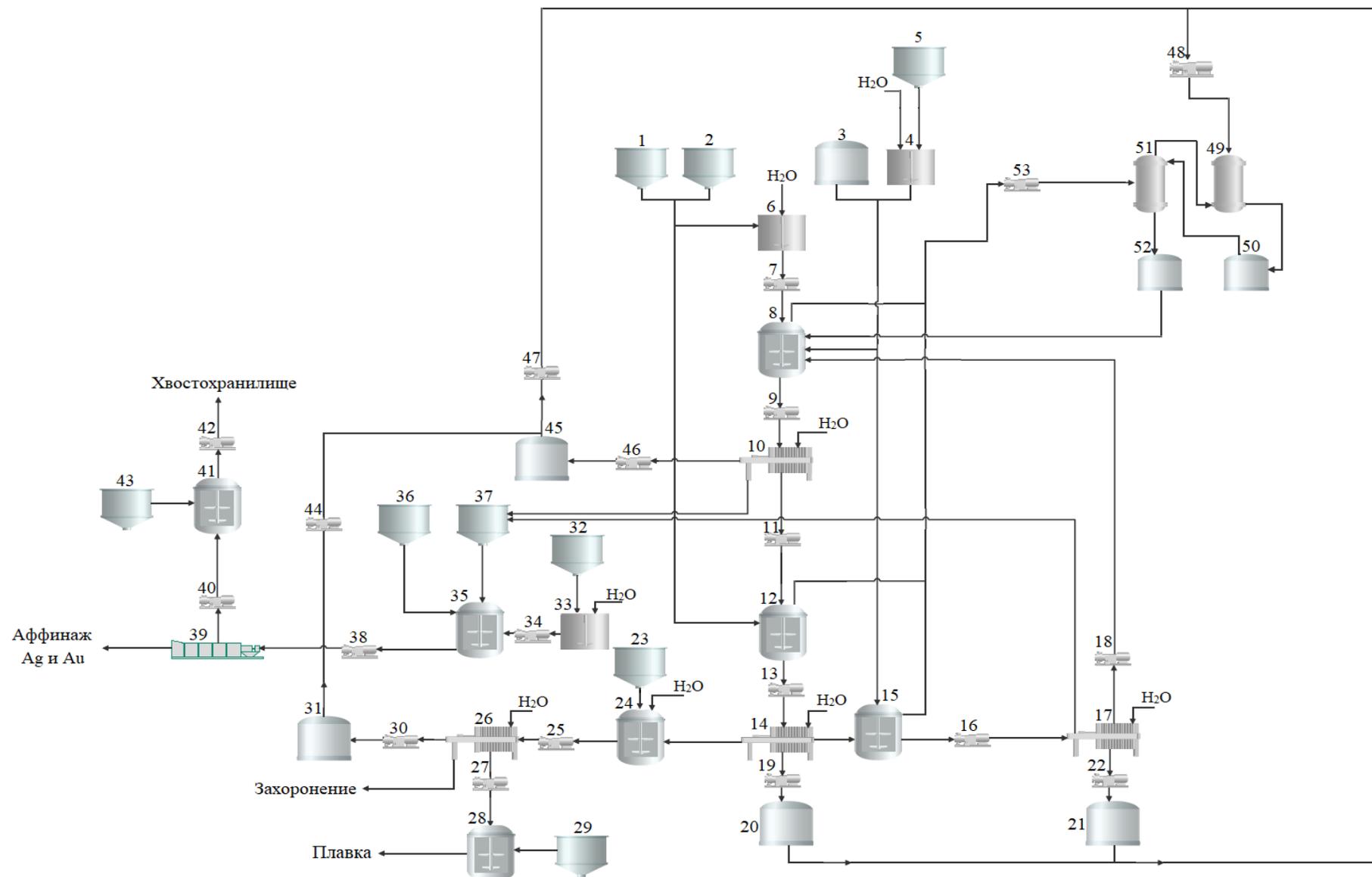


Рисунок 5.3 – Аппаратурная схема переработки медно-мышьяковистого концентрата

5.3 Расчет себестоимости переработки Учалинского концентрата

Материальный баланс гидрометаллургической переработки медно-мышьяковистого концентрата Учалинского месторождения рассчитан с использованием данных, полученных при укрупненных испытаниях (Приложение А). Для рассчитанного материального баланса и основного технологического оборудования, представленного в приложении Б, приведен расчет себестоимости. Оценка экономической эффективности проведена для переработки 50 тыс. т медно-мышьяковистого концентрата в год и представлена в приложении Б.

Стоимость переработки Учалинского концентрата взята из расчета содержания меди и цинка в одной тонне с учетом дисконта в 15 % от усредненных цен на Лондонской бирже металлов за декабрь 2021 в пересчете на рубли. Себестоимость переработки 50 тыс. тонн медно-мышьяковистого концентрата составляет 8 306 млн. руб./ год.

Цена золота и серебра принята по усредненным данным ГОХРАНа за декабрь 2021 г. – 4 253 руб. за грамм золота, 54 руб. за грамм серебра. Цена меди и цинка принята по усредненным данным цен на Лондонской бирже металлов в пересчете на рубли за декабрь 2021 г. – 701 764 руб. за тонну меди, 247 525 руб. за тонну цинка. Ориентировочный доход от реализации ценных компонентов составит 8 654 млн. руб./ год.

Таблица 5.10 – Себестоимость переработки сульфидного медно-мышьяковистого концентрата Учалинского месторождения (50 тыс. т/год).

Статьи затрат	Доля пост. затр., %	Ед. изм.	На 1 т			На 50+30 тыс. т			
			кол-во	цена, руб.	сумма, руб.	кол-во	цена, руб.	сумма, руб.	доля, %
1. Сырье и осн. материалы									
1.1. Концентрат Cu-As	0	т	1.00	71 741.87	71 741.87	50 000	71 741.87	3 587 093 280	43.18
1.2. Концентрат пиритный	0	т	0.60	7 655.40	4 593.24	30 000	7 655.40	229 662 000	2.76
1.3. Fe ₂ (SO ₄) ₃ *9H ₂ O	0	т	0.43	24 586.00	10 547.39	21 500	24 586.00	528 599 000	6.36
1.4. HNO ₃ конц.	0	т	0.52	22 500.00	11 767.50	41 840	22 500.00	941 400 000	11.33
1.5. H ₂ SO ₄	0	т	0.30	2 417.00	725.10	24 000	2 417.00	58 008 000	0.70
1.6. Na ₂ CO ₃	0	т	0.01	14 800.00	74.00	400	14 800.00	5 920 000	0.07
1.7. NaCN	0	т	0.0084	200 000.00	1 670.71	668	200 000.00	133 656 917	1.87
1.8. CaO	0	т	0.00074	8 473.00	6.29	59	8 473.00	503 322	0.01
1.9. NaHS	0	т	0.39011	22 000.00	8 582.34	19 505	22 000.00	429 117 142	5.17
1.10. Уголь	0	т	0.036	69 021.82	2 481.10	1 797	69 021.82	124 055 223	1.73
1.11. Ca(OCl) ₂	0	т	0.000	34 510.91	9.70	14	34 510.91	485 217	0.01
1.12. Ca(OH) ₂	0	т	4.26	2 590.00	11 037.51	213 079	2 590.00	551 875 675	6.64
1.13. H ₂ O	0	т	42.32	3.24	137.12	2 115 976	3.24	6 855 762	0.08
Итого по статье 1	-	-	-	-	123 373.88	-	-	6 597 231 539	79.42
2. Энергозатраты									
2.1. Электроэнергия	0	кВт·ч	459.62	3.95	1 815.48	22 980 800	3.95	90 774 160	1.09
Итого по статье 2	-	-	-	-	1 815.48	-	-	90 774 160	1.09
3. ФОТ осн. произв. рабочих	60	руб.	-	-	720.00	-	-	36 000 000	0.43
4. Страховые взносы	60	руб.	-	-	216.00	-	-	10 800 000	0.13
5. Общепроизв. расходы									
5.1. Амортизация	100	руб.	-	-	5 428.41	-	-	271 420 441	3.27
5.2. Прочие расходы	100	руб.	-	-	341.00	-	-	17 050 000	0.21
Итого по статье 5	-	руб.	-	-	5 769.41	-	-	288 470 441	3.47
Расходы по переделу	-	руб.	-	-	8 520.89	-	-	426 044 601	5.13
Цеховая себестоимость	-	руб.	-	-	131 894.78	-	-	7 023 276 140	84.55
6. Общехоз. расходы	100	руб.	-	-	2 592.00	-	-	129 600 000	1.56
Производ. себестоимость	-	руб.	-	-	134 486.78	-	-	7 152 876 140	86.11
7. Расходы на перераб. промпрод.	0	руб.	-	-	23 069.78	-	-	1 153 488 964	13.89
Полная себестоимость	-	руб.	-	-	157 556.55	-	-	8 306 365 104	100.00

5.4 Выводы

1 Проведены укрупненные испытания технологии совместной переработки сульфидного медно-мышьяковистого концентрата Учалинского месторождения и пиритного концентрата. Извлечение элементов в раствор составило, %: железа – 96,9, мышьяка – 95,6, серы – 70,2, меди – 94,4 и цинка – 98,8. Сквозное извлечение золота и серебра на уголь составило 89,7 % и 60,5 % соответственно.

2 Предложена технологическая схема переработки флотационного медно-мышьяковистого концентрата Учалинского месторождения, включающая азотнокислотное выщелачивание целевых компонентов, осаждение железа и мышьяка из продуктивного раствора в виде арсената железа, цианирование кеков для извлечения БМ.

3 Экономические расчеты показали высокую экономическую эффективность предлагаемой технологии. Дисконтированный срок окупаемости составил 9 лет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По мере истощения запасов богатых полезных ископаемых медные руды становятся более сложными за счёт наличия в них большого количества различных примесей. Присутствие мышьяка во многих медных месторождениях Урала ограничивает их переработку по традиционным технологиям; наличие мышьяка в технологических потоках вызывает все большие затруднения на предприятиях медной промышленности. Усилия производителей направлены на разработку новых технологических процессов для переработки медно-мышьяковистых концентратов, но их использование сильно ограничено из-за высокого содержания в них мышьяка и экологических проблем, связанных с выбросами и образующимися стоками.

Весьма перспективным для этого является способ азотнокислотного выщелачивания. Благодаря высокой интенсивности процесса за счёт протекания экзотермических реакций окисления сульфидных минералов, что сопровождается высоким тепловым эффектом, удастся с высокой скоростью перевести основные компоненты в раствор. Дальнейшая переработка получаемых растворов позволяет селективно извлекать цветные металлы в товарную продукцию, мышьяк переводить в стабильную и экологически безопасную форму, извлекать благородные металлы из кеков выщелачивания по традиционным технологиям.

2. Возможность растворения минералов, присутствующих в медно-мышьяковистом сульфидном концентрате, в растворах азотной кислоты и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ подтверждается следующими результатами термодинамических исследований:

- расчёты изменения свободной энергии Гиббса и логарифмов констант равновесия показали теоретическую возможность протекания реакций основных соединений исследуемого концентрата с HNO_3 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в температурном диапазоне 65 - 95 °С;

- анализ диаграмм Пурбэ для изучаемых гетерогенных систем позволил установить, что для полного растворения основных сульфидов изучаемого сырья (соответственно, вскрытия золота из сульфидной матрицы минералов) и получения

необходимых конечных продуктов рассматриваемого процесса (CuSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и H_3AsO_4) необходимо придерживаться значений pH менее 1 и $E_h > 0,8$ В;

- построенные диаграммы равновесного распределения основных компонентов в изученных системах позволили установить возможность снижения необходимого количества азотной кислоты для полного растворения основных сульфидов изучаемого сырья при введении в систему ионов Fe (III). Определена последовательность растворения сульфидных минералов – первыми растворяются галенит и сфалерит, затем пирит и теннантит, халькопирит растворяется в последнюю очередь.

2. С помощью центрального композиционного плана с пятью изменяемыми параметрами установлены условия ведения процесса азотнокислотного выщелачивания Cu-As сырья с добавлением ионов Fe (III) и FeS_2 : концентрация азотной кислоты 6 моль/дм³, продолжительность процесса 60 мин, температура 80 °С, концентрация ионов Fe (III) 16,5 моль/дм³ и массовое соотношение FeS_2 к сульфидным минералам 1,2:1. При данных условиях достигается степень растворения основных сульфидных минералов более 90 %. При этом введение ионов Fe (III) и FeS_2 позволяет снизить требуемую начальную концентрацию HNO_3 с 12 до 6 моль/дм³.

3. Наиболее значимыми факторами разработанного процесса выщелачивания Cu-As концентрата являются: концентрация азотной кислоты, концентрация ионов Fe (III) и количество FeS_2 . Установлено, что совокупность введения в процесс ионов Fe (III) и FeS_2 оказывает наибольший эффект на эффективность вскрытия сырья. Коэффициенты множественной корреляции R^2 для полученных регрессионных уравнений равны соответственно: 0,93 для теннантита, 0,93 для халькопирита и 0,95 для сфалерита, что говорит об адекватности выбранной модели, что также подтверждено рассчитанными значениями критерия Фишера.

4. Рассчитаны значения кажущейся энергии активации по модели сжимающегося ядра: для теннантита - 28,8 кДж/моль, халькопирита - 33,7

кДж/моль, сфалерита - 53,7 кДж/моль; эмпирические порядки для теннантита, халькопирита и сфалерита:

- по концентрации азотной кислоты составили 1,2; 1,4; 1,6 соответственно;
- по концентрации ионов железа (III) 0,34; 0,82; 0,62 соответственно;
- по пириту 0,47; 0,69; 0,59 соответственно.

Установлено, что в изучаемых условиях ведения процесса растворение медных сульфидных минералов лимитируется внутридиффузионными ограничениями, что связано с возникающими пассивационными явлениями вследствие образования пленок элементной серы на их поверхности. Выведены полуэмпирические уравнения для описания кинетики выщелачивания теннантита, халькопирита и сфалерита в исследуемых условиях:

$$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}: 1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 38820C_{\text{HNO}_3}^{1.2}C_{\text{Fe(III)}}^{0.34}C_{\text{FeS}_2}^{0.47}e^{-28858/RT_t}$$

$$\text{CuFeS}_2: 1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 74070C_{\text{HNO}_3}^{1.42}C_{\text{Fe(III)}}^{0.82}C_{\text{FeS}_2}^{0.7}e^{-33708/RT_t}$$

$$\text{ZnS}: 1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = 4.2C_{\text{HNO}_3}^{1.52}C_{\text{Fe(III)}}^{0.63}C_{\text{FeS}_2}^{0.59}e^{-53723/RT_t}$$

5. С использованием метода кинетической функции показано, что в ходе азотнокислотного растворения сульфидных минералов режим процесса не меняется: значения энергии активации для теннантита изменялись с 25,7 до 35,2 кДж/моль, для халькопирита – с 32,2 до 44,8 кДж/моль, для сфалерита – с 39,3 до 50,8 кДж/моль. сопоставимы со значениями, полученными по МСЯ.

6. Доказано, что при азотнокислотном выщелачивании смеси сульфидных минералов пирит может выступать в качестве альтернативной каталитической поверхности для халькопирита и теннантита. За счёт образованная между минералами гальванической связи удаётся снизить влияние пассивирующего слоя элементной серы.

7. Проведены укрупненные лабораторные испытания и разработана принципиальная технологическая схема совместной переработки сульфидного медно-мышьяковистого концентрата Учалинского месторождения и пиритного концентрата. Проведена оценка технико-экономической эффективности

предложенной технологии: срок окупаемости составил 9 лет при переработке 50 тыс. тонн Учалинского концентрата в год.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

Усовершенствование технологии с точки зрения ее универсальности на предмет возможности вовлечения в переработку других видов упорного сульфидного сырья цветных металлов. Планируется изучить кинетические закономерностей азотнокислотного растворения других природных сульфидных минералов месторождений Уральского региона, их взаимное влияние друг на друга при совместном растворении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Weisenberg, I. J., Bakshi P. S. and Veraert A. E., “Arsenic distribution and control in copper smelters”. *Journal of Metals*. – 1979. – P. 38–44.

2 Itagaki K. and Yazawa A. “Thermodynamic evaluation of the distribution behavior of arsenic, antimony and bismuth in copper smelting”. In *Proceedings of the International Sulfide Smelting Symposium*, (H. Y. Sohn, D. B. George, and A. D. Zunkel, Eds.), San Francisco, California: TMS-AIME. 1 (1983). – P. 119–142.

3 Padilla R., Fan Y., Sanchez M. and Wilkomirsky I. “Arsenic volatilization from enargite concentrate”. In *EPD Congress 1997*, (B. Mishra, Ed.), Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society. – 1997. – P. 73–83.

4 Igiehon U. O., Terry B. S. and Grieveson P. “Carbothermic reduction of complex sulfides containing arsenic and antimony. Part 2: Carbothermic reduction of copper–arsenic sulfides”. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 103. – 1994. – P. C48–C53.

5 Igiehon U. O., Terry B. S. and Grieveson P. “Carbothermic reduction of complex sulfides containing arsenic and antimony. Part 3: Carbothermic reduction of copper–antimony sulphides”. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 103 (1994b). – P. C54–C61.

6 Smith E. H., Foster J. W., Minet P. and Cauwe P. “Selective roasting to de-arsenify enargite/pyrite concentrate from St. Joe’s El Indio mine - from pilot plant to commercial operation”. In *Complex Sulfides-Processing of Ores, Concentrates and By-Products*, (A. D. Zunkel, R. S. Boorman, A. E. Morris, and R. J. Wesely, Eds.), Warrendale, PA: TMS-AIME. – 1985. – P. 421–440.

7 Biswas A. K. and Davenport W. G. *Extractive Metallurgy of Copper*, 3rd ed., Oxford UK: Pergamon. – 1994. – P. 38–73.

8 Terry B. S., Sa´nchez M. A. and Ulloa A. G. “Calcium oxide as a reagent for the capture of arsenic emissions during the roasting of enargite”. In *Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes 1994*, (J. P. Hager, B. J. Hansen, W. P.

Imrie, J. F. Pusateri and V. Ramachandran, Eds.), Warrendale, PA: TMS. – 1994. – P. 201–215.

9 Terry B. S. and Sa´nchez M. “Environmentally friendly processing of copper minerals bearing arsenic and/or sulfur by pyrometallurgical route”. In Proceedings of Copper 95 International Conference, (A. Casali, G. S. Dobby, C. Molina and W. J. Thoburn, Eds.), Santiago, Chile. 2 (1995). – P. 337–345.

10 Ulloa A., Sa´nchez M. and Terry B. S. Lime Roasting of Enargite, Cambridge, UK: The IMM Pyrometallurgy. 95 (1995). – P. 275–283.

11 Fan Y., Padilla R., Sa´nchez M. and Wilkomirsky I., 1997 “Arsenic abatement in copper extraction: Part I. Thermodynamic stability of arsenic compounds during roasting”. Proceedings of V Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, Buenos Aires, Argentina. – 1997. – P. 225–228.

12 Padilla R., Fan Y., Sa´nchez M. and Wilkomirsky I. “Processing high arsenic copper concentrates”. In Environment & Innovation in the Mining and Mineral Technology, Proceedings of the IV Conference on Clean Technologies for the Mining Industry, (M. A. Sa´nchez, F. Vergara and S. H. Castro, Eds.), Santiago, Chile. 2 (1998). – P. 603–612.

13 Padilla R., Fan, Y. and Wilkomirsky I. “Thermal decomposition of enargite”. In EPD Congress 1999, (B. Mishra, Ed.), Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society. – 1999. – P. 341–351.

14 Padilla R., Fan Y. and Wilkomirsky I. “Decomposition of enargite in nitrogen atmosphere”. Canadian Metallurgical Quarterly. 40 (2001). – P. 335–342.

15 Kusik C. L. and Nadkarni R. M. “Pyrometallurgical removal of arsenic from copper concentrates”. In Arsenic Metallurgy: Fundamentals and Applications, (R. G. Reddy, J. L. Hendrix and P. B. Queneau, Eds.), Warrendale, PA: The Metallurgical Society. – 1988. – P. 337–349.

16 Padilla R., Aracena A. and Ruiz M. C. “Oxidation-volatilization of enargite and stibnite at roasting/smelting temperatures”. In Copper 2010, Hamburg, Germany. 6. – 2010. – P. 2443–2452.

17 Secco A. C., Riveros G. A. and Luraschi A. A. “Thermal decomposition of enargite and phase relations in the system copper-arsenic-sulfur”. In *Copper 87, Pyrometallurgy of Copper*, (C. Diaz, C. Landolt and A. Luraschi, Eds.), Santiago, Chile: Universidad de Chile. 4 (1988). – P. 225–238.

18 Winkel, L., Wochele, J., Ludwig, C., Alxneit, I., and Sturzenegge, M., 2008, “Decomposition of copper concentrates at high-temperatures: An efficient method to remove volatile impurities.” *Minerals Engineering*, 21, pp. 731–742.

19 Yoshimura Z. “The fundamental investigation of desarsenifying roasting of copper concentrate and its industrial practice”. *Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan*. 78 (1962). – P. 447–453.

20 Padilla, R., Aracena, A., and Ruiz, M. C., 2010a, “Decomposition volatilization of enargite in nitrogen-oxygen atmosphere.” In *Materials Processing and Properties*, held during TMS 2010 Annual Meeting & Exhibition, (E. E. Vidal, Ed.), Seattle, WA, vol. 1, pp. 497–504.

21 Lindkvist G. and Holmström A. “Roasting of complex concentrates with high arsenic content”. In *Advances in Sulfide Smelting, Technology and Practice*, (H. Y. Sohn, D. B. George and A. D. Zunkel, Eds.), Warrendale, PA: The Metallurgical Society. 2 (1983). – P. 451–472.

22 Terry B. S., Sa´nchez M. A. and Ulloa A. G. “Calcium oxide as a reagent for the capture of arsenic emissions during the roasting of enargite”. In *Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes 1994*, (J. P. Hager, B. J. Hansen, W. P. Imrie, J. F. Pusateri and V. Ramachandran, Eds.), Warrendale, PA: TMS. – 1994. – P. 201–215.

23 Liu J., Chi R., Zeng Z., Liang J., and Xu Z. “Selective arsenic-fixing roast of refractory gold concentrate.” *Metallurgical and Materials Transactions*, 2000, 31, pp. 1163 -1168.

24 Taylor P.R., Yin Z.B., Bell S.L., and Bartlett R.W. “Lime roasting of refractory precious metal ores.” *EPD Congress 1991*, D.R. Gaskell, Ed., TMS, Warrendale, PA, pp. 725-742.

25 Taylor P.R., and Yin Z.B. “Soda ash roasting of As-Sb precious metal concentrates.” SME Annual Meeting, Reno, NV, 1993, Preprint number 93-233, pp.163-169.

26 Yazawa A., Hino M., and Swinbourne D.R. “Thermodynamic of arsenic behavior in pyrometallurgy.” MINPREX 2000, Melbourne, Vic, pp. 419-426.

27 Safarzadeh M.S., Moats M.S., Miller J.D. “Recent trends in the processing of enargite concentrates.” Rev. of Metallurgy and mineral processing plant at St. Joe’s El Indio mine in Chile, Smith, E.H., Mining Engineering, 38, 1986, pp. 971-979.

28 Herreros O., Quiroz R., Hernandez M. C., Vinals J. Dissolution kinetics of enargite in dilute $\text{Cl}_2\text{-Cl}^-$ media. Hydrometallurgy. 64 (2002). – P. 153 - 160.

29 Sullivan J.D. Chemical and physical features of copper leaching. Transactions of American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. 106 (1933). – P. 515-547.

30 Filippou D., St-Germain P., Grammatikopoulos T. Recovery of metal values from copper-arsenic minerals and other related resources. Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 28 (2007). – P. 247 - 298.

31 Lattanzi P., Da Pelo S., Musu E., Atzei D., Elsener B., Fantauzzi M., Rossi A. Enargite oxidation: a review. Earth Sci. Rev. 86 (2008). – P. 62 - 88.

32 Safarzadeh M. S., Moats M. S., Miller J. D. Recent trends in the processing of enargite concentrates. Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 35 (2014). – P. 283 - 367.

33 Herreros O., Quiroz R., Hernandez M. C., Vinals J. Dissolution kinetics of enargite in dilute $\text{Cl}_2\text{-Cl}^-$ media. Hydrometallurgy. 64 (2002). – P. 153 - 160.

34 Dutrizac J. E., McDonald R. J. C. The kinetics of dissolution of enargite in acidified ferric sulfate solutions. Canadian Metallurgical Quarterly. 11 (1972). – P. 469 - 476.

35 Drisinger D. B., Saito B. R. The total pressure oxidation of El Indio ore and concentrate. In Copper 99-Cobre 99 / S. K. Young, D. B. Drisinger, R. P. Hackl and D. G Dixon // Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society. 4 (1999). – P. 181 – 195.

36 Gajam S., Raghavan S. A kinetic study of enargite dissolution in ammoniacal solutions. *International Journal of Mineral Processing*. 10 (1983). – P. 113 - 129.

37 Anderson C. G., Nordwick S. M. Pre-treatment using alkaline sulfide leaching and nitrogen species catalyzed pressure oxidation on a refractory gold concentrate. In *Proceedings EPD Congress, Anaheim, California, G.D. Warren (Ed.), TMS, Warrendale.* – 1996. – P. 323-341.

38 Escobar B., Huenupi E., Wiertz J. V. Chemical and biological leaching of enargite. *Biotechnology Letters*. 19 (1997). – P. 719-722.

39 Hourn M.M., Turner D.W., Holzberger R. Atmospheric mineral leaching process. *PCT World Patent 96/29439*, September 26, 1996.

40 Ford K.J.R., Peacey J.G., Sevilla L., Villalobos C. Processing of refractory sulfides at Mantos de Oro, Chile. *Proceedings of the 41st Annual Canadian Mineral Processors Conference, Ottawa, Ontario, Canada*, pp. 361-383, 2009.

41 Mayhew K., Parhar P., Salomon-de-Friberg H. CESL process as applied to enargite-rich concentrates. In *Copper 2010, Hamburg, Germany 5 (2010) 1983-1998*.

42 Baxter K., Scriba H., Vega I. Treatment of high-arsenic copper-gold concentrates - An options review. In *Copper 2019, Hamburg, Germany 5 (2010) 1783-1802*.

43 Dixon D.G., Rivera-Vasquez B. Leaching process for copper concentrates contacting arsenic and antimony compounds. *WO Patent 2009/1355291*.

44 Anderson C.G., Twidwell L.G. The control of iron and arsenic in the treatment of gold bearing enargite concentrates. In *Iron Control Technologies, J.E. Dutrizac and P.A. Riveros (Eds.), Montreal, Canada*, pp. 943-956.

45 Hedley N., Tabachnik H. Chemistry of cyanidation. *Mineral Dressing Notes 23*, New York, American Cyanamid Company, 1958.

46 Moyes J. The intec copper process. Downloaded from <http://www.intec.com.au/> (2008).

47 Kalanchey R.M., Berezowsky R.M., Collins M.J. The treatment of arsenical materials in pressure leaching of copper concentrates at Dynatec. In *Copper 2007, The John E. Dutrizac International Symposium on Copper Hydrometallurgy, P.A. Riveros*,

D.G. Dixon, D.B. Dreisinger and M.J. Collins (Eds.), Toronto, Canada, pp.137-147 (2007).

48 Anderson C.G., Nordwick S.M. Pre-treatment using alkaline sulfide leaching and nitrogen species catalyzed pressure oxidation on a refractory gold concentrate. In Proceedings EPD Congress, Anaheim, California, G.D. Warren (Ed.), TMS, Warrendale, pp. 323-341 (1996).

49 Anderson C.G., Nordwick S.M., Kryszewski L.E. Processing of antimony at the Sunshine mine. In Residues and Effluents: Processing and Environmental Considerations. R.G. Reddy, W.P. Imrie and P.B. Queneau (Eds.), Warrendale, PA: TMS, pp. 349-366 (1991).

50 Curreli L., Ghiani M., Surracco M., Orru G. Beneficiation of a gold bearing enargite ore by flotation and As leaching with NA hypochlorite. Minerals Engineering 18 (2005) 849-854.

51 Dutrizac J. E., Morrison R. M. The leaching of some arsenide and antimonide minerals in ferric chloride media. In: Bautista, R. C. (Ed.), Proc. Hydrometallurgical Process Fundamentals. Plenum Press, New York (1984). – P. 77-112.

52 Riveros P., Dutrizac J. E. The leaching of tennantite, tetrahedrite and enargite in acidic sulphate and chloride media. Can. Metall. Q. 47 (2008). – P. 235 – 244.

53 Rivera-Vasquez B., Dixon D. G. Rapid atmospheric leaching of enargite in acidic ferric sulfate leaching. Hydrometallurgy. 152 (2015). – P. 149 – 158.

54 Viñals J., Roca A., Benavente O. Topochemical transformation of enargite into copper oxide by hypochlorite leaching. Hydrometallurgy. 105 (2003). – P. 42 – 46.

55 Fujita T., Taguchi R., Abumiya M., Matsumoto M., Shibata E., Nakamura T. Effects of zinc, copper and sodium ions on ferric arsenate precipitation in a novel atmospheric scorodite process. Hydrometallurgy. 93 (2008). – P. 30 – 38.

56 Padilla R., Giron D., Ruiz M. C. Leaching of enargite in H₂SO₄-NaCl-O₂ media. Hydrometallurgy. 80 (2005). – P. 272 – 27.

57 Ghanad, I. Atmospheric Leaching of Enargite in Iron Sulfate Solutions Catalyzed by Activated Carbon MSc. Thesis the University of British Columbia, 2011.

58 Dixon D. G., Rivera-Vasquez B. Leaching process for copper concentrates contacting arsenic and antimony compounds. WO Patent 2009/1355291.

59 Rivera-Vasquez B. F., Dixon D. Rapid atmospheric leaching of enargite in acidic ferric sulfate media. *Hydrometallurgy*. 152 (2015). – P. 149 – 158.

60 Flynn Jr, Carnahan T. Recovery of arsenic from ores and concentrates. US Patent 4.888.207 (1989).

61 Tongamp W., Takasaki Y., Shibayama A. Arsenic removal from copper ores and concentrates through alkaline leaching in NaHS media. *Hydrometallurgy*. 98 (2009). – P. 213 – 218.

62 Бодуэн А. Я., Петров Г. В., Кобылянский А. А., Булаев А. Г. / Сульфидное выщелачивание медного концентрата с высоким содержанием мышьяка // Обогащение руд. 2022. № 1. С-23-36.

63 Balaz P., Achumovicova M. Selective leaching of antimony and arsenic from mechanically activated tetrahedrite, jamesonite and enargite. *International journal of Mineral Processing*. 81 (2006). – P. 44 – 50.

64 Ruiz M. C., Grandon L., Padilla R. Selective arsenic removal from enargite by alkaline digestion and water leach. *Hydrometallurgy*. 150 (2014). – P. 20 – 26.

65 Celep O., Alp I., Deveci H. Improved gold and silver extraction from a refractory antimony ore by pretreatment with alkaline sulphide leach. *Hydrometallurgy*. 105 (2011). – P. 234 – 239.

66 Tongamp W., Takasaki Y., Shibayama A. Selective leaching of arsenic from enargite in NaHS–NaOH media. *Hydrometallurgy*. 101 (2019). – P. 64 – 68.

67 Tongamp, W., Takasaki, Y., Shibayama, A. Arsenic removal from copper ores and concentrates through alkaline leaching in NaHS media. *Hydrometallurgy*. 98 (2009). – P. 213 – 218.

68 Padilla R., Rivas C. A., Ruiz M. C. Kinetics of pressure dissolution of enargite in sulfate-oxygen media, *Metallurgical and Materials Transactions B-process Metallurgy and Materials processing Science*. 39 (2008). – P. 399-407.

69 Ruiz M. C., Vera M. V., Padilla R. Mechanism of enargite pressure leaching in the presence of pyrite. *Hydrometallurgy*. 105 (2011). – P. 290 – 295.

70 Padilla R., Jerez O., Ruiz M. C. Kinetics of the pressure leaching of enargite in $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ media. *Hydrometallurgy*. 158 (2015). – P. 49 – 55.

71 Ferron C. J., Wang Q. Copper arsenide minerals as a sustainable feedstock for the copper industry / P. A. Riveros, D. Dixon, D. B. Dreisigner and J. Menacho // *Copper 2003*, Santiago, Chile (Eds.). – P. 617 – 629.

72 Welham N. J. Ambient Temperature Oxidation of Enargite (Cu_3AsS_4). *Aus IMM*, 306 (2001). – P. 79 – 81.

73 Escobar B., Huenupi E., Godoy I. and Wiertz J. V. Arsenic Precipitation in the Bioleaching of Enargite by *Sulfolobus* BC at 70 °C. *Biotechnology Letters*. 22 (2000). – P. 205 – 209.

74 Chizhikov D. M. Cadmium (translated by D.E. Hayler, 1st English ed.), Pergamon Press. London, UK. – 1966.

75 Mohammad Sadegh Safarzadeh. Acid bake-leach process for the treatment of enargite concentrates. A dissertation submitted to the faculty of The University of Utah in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. – 2013.

76 Safarzadeh M. S., Miller J. D. Reaction of enargite (Cu_3AsS_4) in hot concentrated sulfuric acid under an inert atmosphere. Part I: enargite concentrate. *Hydrometallurgy*. 128 (2014). – P. 68 – 78.

77 Safarzadeh M. S., Miller J. D. Reaction of enargite (Cu_3AsS_4) in hot concentrated sulfuric acid under an inert atmosphere. Part II: high-quality enargite. *Int. J. Miner. Process. Hydrometallurgy*. 128 (2014). – P. 79 – 85.

78 Safarzadeh M. S., Miller J. D. Reaction of enargite (Cu_3AsS_4) in hot concentrated sulfuric acid under an inert atmosphere. Part III: reaction stoichiometry and kinetics. *Int. J. Miner. Process*. 130 (2014). – P. 56 – 65.

79 Safarzadeh M. S., Moats M. S., Miller J. D. Acid bake-leach process for the treatment of enargite concentrates. *Hydrometallurgy*. 119 (2012). – P. 30 – 39.

80 Safarzadeh M. S., Moats M. S., Miller J. D. Evaluation of sulfuric acid baking and leaching of enargite concentrates. *Miner. Metall. Process*. 29 (2012). – P. 97 – 102.

81 Safarzadeh M. S., Miller J. D., Huang H. H. Thermodynamic analysis of the Cu–As– S–(O) system relevant to sulfuric acid baking of enargite at 473 K (200 °C). *Metall. Mater. Trans. B.* 45 (2012). – P. 568 – 581.

82 Safarzadeh M. S., Moats M. S., Miller J. D. Recent trends in the processing of enargite concentrates. *Min. Process. Ext. Metall. Rev.* 35 (2014). – P. 283 – 367.

83 Safarzadeh M. S., Moats M. S., Miller J. D. An update to “Recent trends in the processing of enargite.

84 Beattie M.J.V. and R. Raudsepp. The Arseno process—an update. Paper presented at 90th Annual Meeting of Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Edmonton, AB, Canada. – 1988.

85 Habashi F. *Textbook of Hydrometallurgy*, Second Ed., Metallurgie Extractive, Quebec, Canada. – 1999.

86 Marsden J.O., House C.I. *The chemistry of gold extraction*. Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME). 2 (2006). – P. 651.

87 La Brooy S.R., Linge H.G., Walker G.S. Review of gold extraction from ores. *Miner. Eng.* 7 (1994). – P. 1213–1241.

88 Li D.X. Developments on the pretreatment of refractory gold minerals by nitric acid, World Gold Conference, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2009. – P. 145–150.

89 Рогожников Д.А., Мамяченков С.В., Анисимова О.С. Азотнокислотное выщелачивание медно-цинковых сульфидных промпродуктов / *Металлург.* –2016. – № 2. – С. 94-97.

90 Каримова Л.М. Сорбционное извлечение меди на ионите Lewatit Monoplus TP-220 из растворов азотнокислого выщелачивания медного концентрата / С.В. Захарьян, Л.М. Каримова, С.С. Набойченко, Д.А. Рогожников // *Вестник Иркутского государственного технического университета.* – 2018. – №6, Т.23. – С. 204-212.

91 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. *Metals* 9(4), 465. – 2019.

92 Азотнокислотная переработка сульфидного сырья цветных металлов : монография / Д. А. Рогожников и др.; под редакцией С. С. Набойченко; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. – Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2020. – 242 с.

93 Строительство опытного завода гидрометаллургической переработки черновых медных концентратов из руд текущей добычи Жезказганского месторождения производительностью 5,5 т/ч. Отчет о возможных воздействиях / ТОО «Корпорация Казахмыс». – Караганда, 2021. – С – 304.

94 Dixon D.G., Mayne D.D., Baxter K.G. Galvanox™—A novel galvanically-assisted atmospheric leaching technology for copper concentrates. *Can. Metall. Q.* 47 (2008). – P. 327–336.

95 Nazari G., Dixon D. G., Dreisinger D. B. Enhancing the kinetics of chalcopyrite leaching in the Galvanox™ process. *Hydrometallurgy.* 105 (2011). – P. 251–258.

96 Nazari G., Dixon D. G., Dreisinger D. B. The mechanism of chalcopyrite leaching in the presence of silver-enhanced pyrite in the Galvanox™ process. *Hydrometallurgy.* 113–114 (2012). – P.122–130.

97 Nazari G., Dixon D. G., Dreisinger D. B. The role of silver-enhanced pyrite in enhancing the electrical conductivity of sulfur product layer during chalcopyrite leaching in the Galvanox™ process. *Hydrometallurgy.* 113–114 (2012). – P. 177–184.

98 Dutrizac J. E. The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media. *Metall. Trans.* 12 (1981). – P. 371–378.

99 Hidalgo T., Kuhar L., Beinlich A., Putnis A. Kinetics and mineralogical analysis of copper dissolution from a bornite/chalco-pyrite composite sample in ferric chloride and methanesulfonic-acid solutions. *Hydrometallurgy.* 188 (2019). – P. 140–156.

100 Lorenzo-Tallafigo J., Iglesias-Gonzalez N., Romero R., Mazuelos A., Carranza F. Ferric leaching of the sphalerite contained in a bulk concentrate: Kinetic study. *Miner. Eng.* 125 (2018). – P. 50–59.

101 Innocenzi V., Ippolito N. M., De Michelis I., Medici F., Vegliò F. A hydrometallurgical process for the recovery of terbium from fluorescent lamps:

Experimental design, optimization of acid leaching process and process analysis. *J. Environ. Manag.* 184 (2016). – P. 552–559.

102 Rogozhnikov D., Karimov K., Shoppert A., Dizer O., Naboichenko S. Kinetics and mechanism of arsenopyrite leaching in nitric acid solutions in the presence of pyrite and Fe(III) ions. *Hydrometallurgy.* 199 (2021). – 105525.

ПРИЛОЖЕНИЕ А Материальный баланс переработки медно-мышьяковистого концентрата Учалинского месторождения

Таблица А.1 – Параметры расчета материального баланса

Параметр	Значение	Ед. изм.
Азотнокислотное выщелачивание		
Ж:Т	6	-
Концентрация HNO ₃ в исходном растворе	6	моль/дм ³
Молярная масса HNO ₃	63.02	г/моль
Степень регенерации HNO ₃	90	%
Концентрация HNO ₃ в HNO ₃ тех.	56	%
Молярная масса NO	30.01	г/моль
Концентрация HNO ₃ в 6 М растворе HNO ₃	31.7	%
Извлечение NO в нитрозные газы	99.32	%
Регенерация HNO₃		
Стехиом. расход кислорода на окисление NO	0.75	моль/моль
Молярная масса кислорода	32	г/моль
Кэфф. избытка кислорода при окислении NO	2	-
Содержание кислорода в воздухе	23.15	масс. %
Расход H ₂ SO ₄	0.3	т/т к-та
Концентрация H ₂ SO ₄ в H ₂ SO ₄ тех.	92.5	%
Расход Na ₂ CO ₃	0.005	т/т к-та
Фильтрация и промывка 1		
Ж:Т	5	-
Выход кека 1	28.9	%
Извлечение Cu в фильтрат 1	90	%
Извлечение Zn в фильтрат 1	95	%
Извлечение Fe в фильтрат 1	95	%
Извлечение As в фильтрат 1	90	%
Извлечение S в фильтрат 1	73	%
Извлечение Ag в фильтрат 1	33	%
Извлечение NO в кек 1	0.02	%
Извлечение NO в фильтрат 1	0.66	%

Продолжение таблицы А.1

Сорбционное цианирование		
Ж:Т	3	-
Концентрация NaCN в исходном растворе	1	г/дм ³
Концентрация СаО в исходном растворе	0.02	%
Минимальное содержание осн. в-ва в СаО	90	%
Ёмкость угля по ДМ	3	кг/т
Выход угля	98	%
Извлечение Зл на уголь	89	%
Остаточное содержание Ср в цианидной пульпе	3	%
Грохочение		
Ж:Т	5	-
Обезвреживание пульпы		
Молярная масса Са(ОСl) ₂	142.98	г/моль
Минимальное содержание осн. в-ва в Са(ОСl) ₂	65	%
Молярная масса NaCN	49.01	г/моль
Коэфф. избытка Са(ОСl) ₂	1.5	-
Осаждение мышьяка		
Расход Са(ОН) ₂	80	г/кг
Минимальное содержание осн. в-ва в Са(ОН) ₂	90	%
Коэфф. избытка Са(ОН) ₂ при осажд. мышьяка	2	-

Продолжение таблицы А.1

Осаждение меди и цинка		
Молекулярная масса Cu	63.55	г/моль
Молекулярная масса Zn	65.37	г/моль
Молекулярная масса As	74.92	г/моль
Молекулярная масса NaHS	56.06	г/моль
Минимальное содержание NaHS в NaHS*nH ₂ O	70	%
Извлечение Cu в осадок 1	99	%
Извлечение Zn в осадок 2	99	%
Извлечение As в осадок 1	3.5	%
Концентрация H ₂ SO ₄ в H ₂ SO _{4тех.}	92.5	%
Ёмкость активного угля по ДМ	3	кг/т
Выход активного угля	98	%
Извлечение Зл на уголь	92	%
Остаточное содержание Ср в ТМ пульпе	4	%

Таблица А.2 – Материальный баланс

Операции, реагенты, продукты	Масса, т	Cu		Zn		Fe		As		S		Au		Ag		NO		H ₂ O		
		т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	г	г/т	г	г/т	т	%	т	%	
Азотнокислотное выщелачивание 1																				
<i>Поступило</i>																				
Сu-As концентрат	1.00	0.18	18.00	0.05	4.83	0.28	27.90	0.03	2.91	0.39	39.40	5.00	5.00	96.40	96.40	0.00	0.00	0.10	10.00	
Пиритный концентрат	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	23.86	0.00	0.00	0.15	25.79	6.00	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	10.00	
Fe ₂ (SO ₄) ₃ *9H ₂ O	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	19.88	0.00	0.00	0.07	17.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
HNO ₃ конц	0.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	26.67	0.23	44.00	
HNO ₃ зрегенер.(5 М)	6.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.97	14.41	4.42	65.55	
Раствор 1	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	100.00	
<i>Всего</i>	9.60	0.18	1.88	0.05	0.50	0.51	5.29	0.03	0.30	0.62	6.48	11.00	1.15	96.40	10.04	1.11	11.58	5.11	53.26	
<i>Получено</i>																				
Пульпа 1	8.47	0.18	2.12	0.05	0.57	0.51	5.99	0.03	0.34	0.62	7.34	11.00	1.30	96.40	11.38	0.01	0.09	5.09	60.08	
Нигрозные газы	1.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.10	98.00	0.02	2.00	
<i>Всего</i>	9.60	0.18	1.88	0.05	0.50	0.51	5.29	0.03	0.30	0.62	6.48	11.00	1.15	96.40	10.04	1.11	11.58	5.11	53.26	
Фильтрация и промывка 1																				
<i>Поступило</i>																				
Пульпа 1	8.47	0.18	2.12	0.05	0.57	0.51	5.99	0.03	0.34	0.62	7.34	11.00	1.30	96.40	11.38	0.01	0.09	5.09	60.08	
H ₂ O	16.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	16.00	100.00	
<i>Всего</i>	24.47	0.18	0.74	0.05	0.20	0.51	2.07	0.03	0.12	0.62	2.54	11.00	0.45	96.40	3.94	0.01	0.03	21.09	86.18	
<i>Получено</i>																				
Кек 1	0.62	0.02	2.92	0.00	0.39	0.02	3.42	0.00	0.47	0.22	35.94	11.00	17.84	64.40	104.46	0.00	0.04	0.15	25.00	
Прод. раствор 1	7.86	0.16	2.06	0.05	0.58	0.49	6.19	0.03	0.33	0.40	5.10	0.00	0.00	32.00	4.07	0.01	0.09	4.94	62.84	
Промвода 1	16.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	16.00	100.00	
<i>Всего</i>	24.47	0.18	0.74	0.05	0.20	0.51	2.07	0.03	0.12	0.62	2.54	11.00	0.45	96.40	3.94	0.01	0.03	21.09	86.18	

Продолжение таблицы А.2

Операции, реагенты, продукты	Масса, т	Cu		Zn		Fe		As		S		Au		Ag		NO		H ₂ O		
		т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	г	г/т	г	г/т	т	%	т	%	
Азотнокислотное выщелачивание 2																				
<i>Поступило</i>																				
Прод. раствор 1	7.86	0.16	2.06	0.05	0.58	0.49	6.19	0.03	0.33	0.40	5.10	0.00	0.00	32.00	4.07	0.01	0.09	4.94	62.84	
Сu-As концентрат	1.00	0.18	18.00	0.05	4.83	0.28	27.90	0.03	2.91	0.39	39.40	5.00	5.00	96.40	96.40	0.00	0.00	0.10	10.00	
Пиритный концентрат	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	23.86	0.00	0.00	0.15	25.79	6.00	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	10.00	
<i>Всего</i>	9.46	0.34	20.06	0.09	5.41	0.91	57.95	0.06	3.24	0.95	70.29	11.00	15.00	128.40	100.47	0.01	0.09	5.10	82.84	
<i>Получено</i>																				
Пульпа 2	9.45	0.34	3.62	0.09	1.00	0.91	9.62	0.06	0.59	0.95	10.05	11.00	15.00	128.40	100.47	0.00	0.00	5.10	53.95	
Нитрозные газы	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	98.00	0.00	2.00	
<i>Всего</i>	9.46	0.34	20.06	0.09	5.41	0.91	57.95	0.06	3.24	0.95	70.29	11.00	15.00	128.40	100.47	0.01	0.09	5.10	82.84	
Фильтрация и промывка 2																				
<i>Поступило</i>																				
Пульпа 2	9.45	0.34	3.62	0.09	1.00	0.91	9.62	0.06	0.59	0.95	10.05	11.00	15.00	128.40	100.47	0.00	0.00	5.10	53.95	
H ₂ O	16.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	16.00	100.00	
<i>Всего</i>	25.45	0.34	1.34	0.09	0.37	0.91	3.57	0.06	0.22	0.95	3.73	11.00	0.43	128.40	5.05	0.00	0.00	21.10	82.91	
<i>Получено</i>																				
Кек 2	1.47	0.14	9.52	0.02	1.25	0.23	15.46	0.03	1.72	0.55	37.22	11.00	7.46	81.94	55.59	0.00	0.00	0.37	25.00	
Прод. раствор 2	7.97	0.20	2.53	0.12	1.56	0.68	8.54	0.03	0.38	0.40	5.03	0.00	0.00	46.46	5.83	0.00	0.00	4.73	59.30	
Промвода 2	16.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	16.00	100.00	
<i>Всего</i>	25.45	0.34	1.34	0.14	0.56	0.91	3.57	0.06	0.22	0.95	3.73	11.00	0.43	128.40	5.05	0.00	0.00	21.10	82.91	

Продолжение таблицы А.2

Операции, реагенты, продукты	Масса, т	Cu		Zn		Fe		As		S		Au		Ag		NO		H ₂ O		
		т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	г	г/т	г	г/т	т	%	т	%	
Азотнокислотное выщелачивание 3																				
<i>Поступило</i>																				
Кек 2	1.47	0.14	9.52	0.02	1.25	0.23	15.46	0.03	1.72	0.55	37.22	11.00	7.46	81.94	55.59	0.00	0.00	0.37	25.00	
Fe ₂ (SO ₄) ₃ *9H ₂ O	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	19.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
HNO ₃ конц.	7.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.94	0.00	0.00	0.00	
Раствор 2	1.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.94	100.00	
<i>Всего</i>	11.12	0.14	9.52	0.02	1.25	0.31	35.34	0.03	1.72	0.55	37.22	11.00	7.46	81.94	55.59	1.94	0.00	0.37	25.00	
<i>Получено</i>																				
Пульпа 3	9.15	0.14	1.49	0.02	0.19	0.31	3.32	0.03	0.27	0.55	5.81	11.00	7.46	81.94	55.59	0.01	0.00	0.33	3.49	
Нитрозные газы	1.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.93	98.00	0.04	2.00	
<i>Всего</i>	11.12	0.14	9.52	0.02	1.25	0.31	35.34	0.03	1.72	0.55	37.22	11.00	7.46	81.94	55.59	1.94	0.00	0.37	25.00	
Фильтрация и промывка 3																				
<i>Поступило</i>																				
Пульпа 3	9.15	0.14	1.49	0.02	0.19	0.31	3.32	0.03	0.27	0.55	5.81	11.00	7.46	81.94	55.59	0.01	0.00	0.33	3.49	
H ₂ O	14.74	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	14.74	100.00	
<i>Всего</i>	23.89	0.14	0.59	0.02	0.08	0.31	1.31	0.03	0.11	0.55	2.30	11.00	0.46	81.94	3.43	0.00	0.00	15.07	63.08	
<i>Получено</i>																				
Кек 3	0.50	0.01	1.58	0.00	0.04	0.01	1.42	0.00	0.22	0.16	32.88	11.00	22.12	68.83	138.41	0.00	0.00	0.12	25.00	
Прод. раствор 3	8.65	0.13	1.53	0.02	0.21	0.22	2.55	0.02	0.28	0.39	4.45	0.00	0.00	13.11	1.51	0.00	0.00	0.20	0.00	
Промвода 3	14.74	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	14.74	100.00	
<i>Всего</i>	23.89	0.14	0.59	0.02	0.08	0.31	1.31	0.03	0.11	0.55	2.30	11.00	0.46	81.94	3.43	0.00	0.00	15.07	63.08	

Продолжение таблицы А.2

Операции, реагенты, продукты	Масса, т	Cu		Zn		Fe		As		S		Au		Ag		NO		H ₂ O		
		т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	г	г/т	г	г/т	т	%	т	%	
Регенерация HNO₃																				
<i>Поступило</i>																				
Нитрозные газы	3.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.10	98.00	0.02	2.00	
Воздух	7.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
H ₂ SO ₄	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	7.50	
Na ₂ CO ₃	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Раствор 1	4.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.40	68.30	
<i>Всего</i>	15.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.10	7.15	4.44	28.79	
<i>Получено</i>																				
HNO ₃ регенер.(5 М)	6.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.97	14.41	4.42	65.55	
Отходящие газы	8.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	1.52	0.02	0.26	
<i>Всего</i>	15.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.10	7.15	4.44	28.79	
Цианирование																				
<i>Поступило</i>																				
Кек 1 + Кек 3	1.11	0.03	2.92	0.00	0.39	0.03	3.42	0.00	0.47	0.39	35.94	22.00	17.84	133.23	104.46	0.00	0.04	0.28	25.00	
NaCN	0.00835	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
CaO	0.00074	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
H ₂ O	3.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.33	100.00	
УГОЛЬ	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
<i>Всего</i>	4.51	0.03	0.57	0.00	0.06	0.03	0.63	0.00	0.09	0.39	8.55	22.00	4.88	133.23	29.56	0.00	0.00	3.61	80.12	
<i>Получено</i>																				
Пульпа 4	4.51	0.03	0.57	0.00	0.06	0.03	0.63	0.00	0.09	0.39	8.55	22.00	4.88	133.23	29.56	0.00	0.00	3.61	80.12	
<i>Всего</i>	4.51	0.03	0.57	0.00	0.06	0.03	0.63	0.00	0.09	0.39	8.55	22.00	4.88	133.23	29.56	0.00	0.00	3.61	80.12	

Продолжение таблицы А.2

Операции, реагенты, продукты	Масса, т	Cu		Zn		Fe		As		S		Au		Ag		NO		H ₂ O		
		т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	г	г/т	г	г/т	т	%	т	%	
Грохочение																				
<i>Поступило</i>																				
Пульпа 4	4.51	0.03	0.57	0.00	0.06	0.03	0.63	0.00	0.09	0.39	8.55	22.00	4.88	133.23	29.56	0.00	0.00	3.61	80.12	
H ₂ O	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	100.00	
<i>Всего</i>	4.77	0.03	0.54	0.00	0.06	0.03	0.59	0.00	0.08	0.39	8.08	22.00	4.62	133.23	27.96	0.00	0.00	3.87	81.19	
<i>Получено</i>																				
Пульпа 5	4.71	0.03	0.55	0.00	0.06	0.03	0.60	0.00	0.09	0.39	8.17	2.42	0.51	1.24	0.26	0.00	0.00	3.87	82.07	
Насыщенный уголь	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	19.58	386.13	131.99	2602.92	0.00	0.00	0.00	0.00	
<i>Всего</i>	4.77	0.03	0.54	0.00	0.06	0.03	0.59	0.00	0.08	0.39	8.08	22.00	4.62	133.23	27.96	0.00	0.00	3.87	81.19	
Обезвреживание пульпы																				
<i>Поступило</i>																				
Пульпа 5	4.71	0.03	0.55	0.00	0.06	0.03	0.60	0.00	0.09	0.39	8.17	2.42	0.51	1.24	0.26	0.00	0.00	3.87	82.07	
Ca(OCl) ₂	0.00028	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>Всего</i>	4.72	0.03	0.55	0.00	0.06	0.03	0.60	0.00	0.09	0.39	8.17	2.42	0.51	1.24	0.26	0.00	0.00	3.87	82.06	
<i>Получено</i>																				
Пульпа 6	4.72	0.03	0.55	0.00	0.06	0.03	0.60	0.00	0.09	0.39	8.17	2.42	0.51	1.24	0.26	0.00	0.00	3.87	82.06	
<i>Всего</i>	4.72	0.03	0.55	0.00	0.06	0.03	0.60	0.00	0.09	0.39	8.17	2.42	0.51	1.24	0.26	0.00	0.00	3.87	82.06	

Продолжение таблицы А.2

Операции, реагенты, продукты	Масса, г	Cu		Zn		Fe		As		S		Au		Ag		NO		H ₂ O	
		г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	г/г	г	г/г	г	%	г	%
Осаждение мышьяка																			
<i>Поступило</i>																			
Прод. раствор 2	7.97	0.20	2.06	0.12	0.58	0.68	6.19	0.03	0.33	0.40	5.10	0.00	0.00	46.46	4.07	0.00	0.09	4.73	59.30
Промвода 1	16.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	16.00	100.00
Ca(OH) ₂	4.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>Всего</i>	28.23	0.20	0.71	0.12	0.44	0.68	2.41	0.03	0.11	0.40	1.42	0.00	0.00	46.46	1.65	0.00	0.00	20.73	73.42
<i>Получено</i>																			
Пульпа 7	28.23	0.20	0.71	0.12	0.44	0.68	2.41	0.03	0.11	0.40	1.42	0.00	0.00	46.46	1.65	0.00	0.00	20.73	73.42
<i>Всего</i>	28.23	0.20	0.71	0.12	0.44	0.68	2.41	0.03	0.11	0.40	1.42	0.00	0.00	46.46	1.65	0.00	0.00	20.73	73.42
Фильтрация 5																			
<i>Поступило</i>																			
Пульпа 7	28.23	0.20	0.71	0.12	0.44	0.68	2.41	0.03	0.11	0.40	1.42	0.00	0.00	46.46	1.65	0.00	0.00	20.73	73.42
<i>Всего</i>	28.23	0.20	0.71	0.12	0.44	0.68	2.41	0.03	0.11	0.40	1.42	0.00	0.00	46.46	1.65	0.00	0.00	20.73	73.42
<i>Получено</i>																			
Осадок 1	10.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.68	6.80	0.03	0.30	0.20	2.00	0.00	0.00	46.46	4.64	0.00	0.00	2.50	25.00
Прод. Раствор 4	18.74	0.19	1.02	0.12	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	1.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	18.23	97.26
<i>Всего</i>	28.23	0.20	0.71	0.12	0.44	0.68	2.41	0.03	0.11	0.40	1.42	0.00	0.00	46.46	1.65	0.00	0.00	20.73	73.42

Продолжение таблицы А.2

Операции, реагенты, продукты	Масса, т	Cu		Zn		Fe		As		S		Au		Ag		NO		H ₂ O		
		т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	г	г/т	г	г/т	т	%	т	%	
Осаждение меди и цинка																				
<i>Поступило</i>																				
Прод. Раствор 4	18.74	0.19	1.02	0.12	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	1.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	18.23	97.26	
NaHS	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	1.69	
<i>Всего</i>	19.13	0.19	1.00	0.12	0.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	1.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	18.34	95.89	
<i>Получено</i>																				
Пульпа 2	19.13	0.19	1.00	0.12	0.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	1.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	18.34	95.89	
<i>Всего</i>	19.13	0.19	1.00	0.12	0.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	1.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	18.34	95.89	
Фильтрация 6																				
<i>Поступило</i>																				
Пульпа 8	19.13	0.19	1.00	0.12	0.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	1.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	18.34	95.89	
H ₂ O	6.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
<i>Всего</i>	25.36	0.19	0.75	0.12	0.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	18.34	72.32	
<i>Получено</i>																				
Осадок 1 (Cu)	0.24	0.13	55.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	44.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	16.00	
Осадок 2 (Zn)	0.22	0.00	0.00	0.12	55.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	43.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	16.00	
Фильтрат 2	18.67	0.06	0.29	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	18.34	98.22	
Промвода 1	6.24	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	
<i>Всего</i>	25.36	0.19	0.75	0.12	0.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	18.35	72.33	

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б Расчет экономической эффективности переработки
медно-мышьяковистого концентрата Учалинского месторождения**

Таблица Б.1 – Исходные данные для расчета экономической эффективности

Параметр	Значение	Ед. изм.
Годовой объём перераб. Cu-As концентрата	50 000	т
Годовой объём перераб. пиритного концентрата	30 000	т
Объём переработки концентрата за одну загрузку	2.5	т
Содержание Au в Cu-As концентрате	5.00	г/т
Содержание Ag в Cu-As концентрате	96.00	г/т
Содержание Au в пиритном концентрате	10.00	г/т
Содержание Ag в пиритном концентрате	0.00	г/т
Стоимость концентрата (от стоимости Au в нем)	60	%
Извлечение Au	90.00	%
Извлечение Ag	60.50	%
Норма амортизации по вновь введенному оборудованию	10	%
Налог на имущество организаций	2.2	%
Срок жизни проекта	10	годы
Шаг расчетного периода	1	годы
Налог на прибыль	20	%
Ставка дисконтирования	15	%
Расходы на аффинаж насыщенного угля (на извлеч. Au)	17.21	%
Расходы на аффинаж насыщенного угля (на извлеч. Ag)	55.93	%
Расходы на получение Cu и Zn	5	%
Стоимость Cu	701 764	руб./т
Стоимость Zn	247 525	руб./т
Количество человек в бригаде	20	чел.
Количество бригад	5	шт.

Таблица Б.2 – Список основных средств

Оборудование	Характеристики	Назначение	Количество, шт.	Цена, руб.	Сумма, руб.	Расход э/энергии, кВт·ч
Здания и сооружения	-	-	-	-	370 000 000	-
				Итого	370 000 000	-
Азотнокислотное выщелачивание						
Реактор	V = 12 м ³ , РР	Выщелачивание концентрата	6	27 766 190.64	166 597 144	30.00
Реактор	V = 24 м ³ , РР	Охлаждение пульпы	3	55 532 381.28	166 597 144	60.00
Насос	Q = 48 м ³ /ч, 12Х18Н12М3ТЛ	Перекачивание пульпы	10	3 573 116.45	35 731 164	3.00
Теплообменник	F = 35 м ² , графитопласт	Конденсация ПГС	1	9 342 600.00	9 342 600	-
Емкость	V = 4 м ³ , 12Х18Н9ТЛ	Хранение HNO ₃ конц.	1	4 725 954.81	4 725 955	-
Насос	Q = 12 м ³ /ч, 12Х18Н12М3ТЛ	Дозирование HNO ₃ конц.	4	893 279.11	3 573 116	0.75
Фильтр-пресс	S = 200 м ² , РР	Фильтрация пульпы	3	34 111 875.00	102 335 625	1.00
				Итого	488 902 748	94.75
Регенерация HNO₃				-		
Абсорбер	Змеевик ЭИ-448	Абсорбция нитрозных газов	4	27 710 238.75	110 840 955	-
Теплообменник	Графитопласт	Поглощение ПГС	1	4 715 000.00	4 715 000	-
Емкость	V = 12 м ³	Для HNO ₃ регенер.(5 М)	4	2 778 006.63	11 112 027	-
Насос	-	Перекачивание HNO ₃ регенер.(5 М)	4	690 000.00	2 760 000	3.00
Насос	-	Циркуляция оборот. р-ра	4	690 000.00	2 760 000	3.00
Колонна окислительная	12Х18Н9ТЛ	Окисление NO до NO ₂	4	14 490 000.00	57 960 000	-
Насос	-	Циркуляция HNO ₃ регенер.(5 М)	4	690 000.00	2 760 000	3.00
Емкость	V = 12 м ³	Напорная (для оборот. р-ра)	4	2 778 006.63	11 112 027	-
Емкость	V = 4 м ³	Напорная (HNO ₃ конц.)	1	2 778 006.63	2 778 007	-
Скруббер	-	Санитарная очистка газов	4	9 959 258.20	39 837 033	1.85
Насос	-	Орошен. скрубберов санит. очистки	4	920 000.00	3 680 000	3.00

Продолжение таблицы Б.2

Емкость	$V = 2.7 \text{ м}^3$	Буферная (для сбора отраб. р-ра)	1	2 548 006.63	2 548 007	-
Насос	$Q = 12 \text{ м}^3/\text{ч}$	Перекачивание отраб. р-ра	1	920 000.00	920 000	0.75
Ловушка	-	Улавливание брызг и капель	1	287 500.00	287 500	-
Емкость	$V = 2.7 \text{ м}^3$	Для растворов Na_2CO_3 и H_2SO_4	2	2 548 006.63	5 096 013	-
Вентилятор	-	-	2	322 000.00	644 000	3.00
Вентшахта	PP	-	1	322 000.00	322 000	-
				Итого	260 132 567	17.60
Осаждение мышьяка				-		
Реактор	$V = 24 \text{ м}^3$, 12X18H9ТЛ	Сбор бросовой пульпы	4	28 704 000.00	114 816 000	60.00
Насос	$Q = 48 \text{ м}^3/\text{ч}$, 12X18H12M3ТЛ	Перекачивание бросовой пульпы	5	2 840 935.04	14 204 675	3.00
Реактор	$V = 6,0 \text{ м}^3$, PP	Буфер пульпы для осаждения	4	9 551 858.60	38 207 434	15.00
Реактор	$V = 6,0 \text{ м}^3$, 12X18H9ТЛ	Буфер для известкового молока	4	7 251 858.60	29 007 434	15.00
Реактор	$V = 24 \text{ м}^3$, PP	Осаждение	4	23 414 385.48	93 657 542	60.00
Насос	$Q = 48 \text{ м}^3/\text{ч}$, 12X18H12M3ТЛ	Перекачивание пульпы в буфер	5	2 233 197.78	11 165 989	3.00
Реактор	$V = 1,0 \text{ м}^3$, PP	Прямочная емкость	2	2 537 730.30	5 075 461	2.50
Насос	$Q = 20 \text{ м}^3/\text{ч}$, 12X18H12M3ТЛ	Откачка из приямка	2	1 863 000.00	3 726 000	1.25
Реактор	$V = 24 \text{ м}^3$, PP	Буфер пульпы перед фильтрацией	4	26 174 385.48	104 697 542	60.00
Насос	$Q = 48 \text{ м}^3/\text{ч}$, 12X18H12M3ТЛ	Перекачка пульпы на фильтр-прессы	5	2 168 095.00	10 840 475	3.00
Фильтр-пресс	$F = 200 \text{ м}^2$, PP	Фильтрация пульпы	4	33 206 250.00	132 825 000	1.00
Реактор	$V = 24 \text{ м}^3$, 12X18H9ТЛ	Реактор для распульповки	4	23 414 385.48	93 657 542	60.00
Насос	$Q = 48 \text{ м}^3/\text{ч}$, 12X18H12M3ТЛ	Перекачивание пульпы	5	2 816 350.00	14 081 750	3.00
Емкость	$V = 24 \text{ м}^3$, PP	Сбор фильтрата и промывной воды после фильтрации	5	11 217 868.20	56 089 341	-
Насос	$Q = 48 \text{ м}^3/\text{ч}$, 12X18H12M3ТЛ	Перекачивание фильтрата после осаждения	5	3 547 361.76	17 736 809	3.00
				Итого	739 788 994	289.75

Продолжение таблицы Б.2

Сорбционное цианирование				-		
Реактор	V = 9 м ³	Цианирование	2	14 614 642.98	29 229 286	22.50
Емкость	V = 24 м ³ , РР	Буфер	5	5 697 868.20	28 489 341	-
Насос	Q = 36 м ³ /ч, 12Х18Н12М3ТЛ	Перекачивание пульпы	2	2 679 837.33	5 359 675	2.25
Насос	Q = 36 м ³ /ч, 12Х18Н12М3ТЛ	Перекачивание фильтрата	2	2 679 837.33	5 359 675	2.25
Грохот	-	Отделение насыщенного угля	2	782 000.00	1 564 000	1.44
				Итого	70 001 976	28.44
Осаждение меди и цинка				-		
Реактор приготовления раствора NaHS	Объем 10 м ³ , 4,5 кВт/т	Осаждение меди NaHS	1	2 530 000.00	2 530 000	4.50
Насос центробежный кислотостойкий	Производительность - до 30 м ³ /ч, 2 кВт/т	Перекачка раствора в реактор осаждения меди	1	1 150 000.00	1 150 000	2.00
Реактор осаждения меди	Объем 105 м ³ , 4,5 кВт/т	Осаждение меди NaHS	2	49 809 375.00	99 618 750	9.00
Насос центробежный кислотостойкий	Производительность - до 105 м ³ /ч, 4 кВт/т	Подача пульпы на фильтрацию, перекачка раствора в сборник	2	4 025 000.00	8 050 000	8.00
Фильтр-пресс	Площадь фильтрования 500 м ² , (размеры 1500*1500, 123 плиты, толщина кека 40 мм), 1 кВт/т	Фильтрация пульпы после осаждения меди	1	64 975 000.00	64 975 000	1.00
Насос центробежный кислотостойкий	Производительность - до 30 м ³ /ч, 2 кВт/т	Перекачка раствора в реактор осаждения цинка	1	1 150 000.00	1 150 000	2.00
Реакторы осаждения цинка	Объем 105 м ³ , 4,5 кВт/т	Осаждение цинка NaHS	2	49 809 375.00	99 618 750	9.00
Насос центробежный кислотостойкий	Производительность - до 105 м ³ /ч, 4 кВт/т	Подача пульпы на фильтрацию, перекачка раствора в сборник	2	4 025 000.00	8 050 000	8.00
Пресс-фильтр	Площадь фильтрования 500 м ² , (размеры 1500*1500, 123 плиты, толщина кека 40 мм), 1 кВт/т	Фильтрация пульпы после осаждения цинка	1	64 975 000.00	64 975 000	1.00
Бункер для кека с питателем	Объем 40 м ³ , 0,5 кВт/т	Приемка и разгрузка кеков	2	2 702 500.00	5 405 000	1.00

Продолжение таблицы Б.2

Бак хранения раствора	Объем 200 м ³	Хранение растворов после осаждения меди и цинка	1	2 645 000.00	2 645 000	0.00
				Итого	358 167 500	45.50
Осаждение мышьяка и нейтрализация р-ров				-		
Бункер для подачи извести	Объем 200 м ³ , 1 кВт/т	Подача извести в реакторы для нейтрализации	1	5 405 000.00	5 405 000	1.00
Реактор осаждения As и нейтрализации	Объем 60 м ³ , 3 кВт/т	Осаждение мышьяка из раствора и нейтрализация до рН = 5-6	3	16 617 500.00	49 852 500	9.00
Насос центробежный	Производительность - до 105 м ³ /ч, 4 кВт/т	Перекачка пульпы на фильтрацию	3	4 025 000.00	12 075 000	12.00
Реактор нейтрал. р-ра после осаж. меди и цинка	Объем 105 м ³ , 3 кВт/т	Нейтрализация до рН = 5-6	3	49 809 375.00	149 428 125	9.00
Пресс-фильтр	Площадь фильтрования 500 м ² , (размеры 1500*1500, 123 плиты, толщина кека 40 мм), 1 кВт/т	Фильтрация пульпы после осаждения меди и цинка	4	5 405 000.00	21 620 000	4.00
Бункер для кека с питателем	Объем 200 м ³ , 1 кВт/т	Разгрузка кека в биг-беги (на захоронение)	2	5 405 000.00	10 810 000	2.00
Бак для хранения раствора	Объём 200 м ³	Хранение растворов	1	2 645 000.00	2 645 000	0.00
Кран-балка	ГПМ 5 т, 6 кВт/т	Перемещение биг-бегов	1	1 150 000.00	1 150 000	6.00
				Итого	252 985 625	43.00

Продолжение таблицы Б.2

Сорбционное цианирование и обезвр. пульпы						
Реакторы для цианирования	Объем 40 м ³ , 3 кВт/т	Цианирование кека после кондиционирования	8	14 145 000.00	113 160 000	24.00
Реактор приготовления раствора цианида натрия	Объем 40 м ³ , 3 кВт/т	Приготовление раствора цианида натрия	1	14 145 000.00	14 145 000	3.00
Насос центробежный	Производительность - до 90 м ³ /ч, 4 кВт/т	Подача р-ра NaCN в реакт. цианир., перекачка пульпы в хвостохранилище	1	3 450 000.00	3 450 000	4.00
Реакторы обезвреживания цианистой пульпы	Объем 90 м ³ , 5 кВт/т	Обезвреживание цианистой пульпы	2	20 700 000.00	41 400 000	10.00
Бункер для насыщ. угля с питателем	Объем 2 м ³	Приемка и разгрузка насыщенного угля в биг-беги	1	2 070 000.00	2 070 000	0.00
				Итого	174 225 000	41.00
				ВСЕГО	2 714 204 411	560.04

Таблица Б.3 – Результаты расчёта налога на имущество

Показатели	Годы											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1. Первонач. ст-ть вновь введ. осн. средств, руб.	2 714 204 411	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2. Амортиз. вновь введ. осн. средств, руб.	271 420 441	271 420 441	271 420 441	271 420 441	271 420 441	271 420 441	271 420 441	271 420 441	271 420 441	271 420 441	271 420 441	-
3. Ост. ст-ть вновь введ. осн. средств на 1-ое число мес., руб.	2 714 204 411	2 442 783 970	2 171 363 529	1 899 943 088	1 628 522 647	1 357 102 206	1 085 681 764	814 261 323	542 840 882	271 420 441	0	
4. Налог. база при исчислен. налога на имущ-во орган-ий для вновь введ. осн. средств, руб.	2 578 494 191	2 307 073 749	2 035 653 308	1 764 232 867	1 492 812 426	1 221 391 985	949 971 544	678 551 103	407 130 662	135 710 221	-	
5. Сумма налога на имущ-во орган-ий для вновь введ. осн. средств, руб.	56 726 872	50 755 622	44 784 373	38 813 123	32 841 873	26 870 624	20 899 374	14 928 124	8 956 875	2 985 625	-	
6. То же нараст. итогом, руб.	56 726 872	107 482 495	152 266 867	191 079 991	223 921 864	250 792 488	271 691 862	286 619 986	295 576 860	298 562 485	-	

Таблица Б.4 – Чистые денежные потоки

Показатели	Ед. изм.	Шаг, годы										Итого
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1. Выручка от реализации	млн. руб.	8 654.6	8 654.6	8 654.6	8 654.6	8 654.6	8 654.6	8 654.6	8 654.6	8 654.6	8 654.6	86 546.32
2. Полная себестоимость без амортизации	млн. руб.	8 034.9	8 034.9	8 034.9	8 034.9	8 034.9	8 034.9	8 034.9	8 034.9	8 034.9	8 034.9	80 349.45
3. Налог на имущество	млн. руб.	56.7	50.8	44.8	38.8	32.8	26.9	20.9	14.9	9.0	3.0	298.56
4. EBITDA	млн. руб.	563.0	568.9	574.9	580.9	586.8	592.8	598.8	604.8	610.7	616.7	5 898.31
5. Рентабельность по EBITDA	%	6.50	6.57	6.64	6.71	6.78	6.85	6.92	6.99	7.06	7.13	6.82
6. Амортизация	млн. руб.	271.4	271.4	271.4	271.4	271.4	271.4	271.4	271.4	271.4	271.4	2 714.20
7. Налог на прибыль	млн. руб.	58.3	59.5	60.7	61.9	63.1	64.3	65.5	66.7	67.9	69.1	636.82
8. Чистая прибыль	млн. руб.	233.2	238.0	242.8	247.6	252.3	257.1	261.9	266.7	271.4	276.2	2 547.28
9. Сальдо операц. денеж. потока	млн. руб.	504.7	509.4	514.2	519.0	523.8	528.5	533.3	538.1	542.9	547.6	5 261.49
10. Денежный поток по инвест. деятельности	млн. руб.	2 714.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2 714.20
11. Сальдо денеж. потока	млн. руб.	-2 209.6	509.4	514.2	519.0	523.8	528.5	533.3	538.1	542.9	547.6	2 547.28
12. То же нараст. итогом	млн. руб.	-2 209.6	-1 700.1	-1 185.9	-666.9	-143.2	385.4	918.7	1 456.8	1 999.6	2 547.3	2 547.28
13. Коэффициент дисконтирования	ед.	1.00	0.87	0.76	0.66	0.57	0.50	0.43	0.38	0.33	0.28	0.58
14. Дисконтированный чистый денежный поток	млн. руб.	-2 209.6	443.0	388.8	341.2	299.5	262.8	230.6	202.3	177.5	155.7	291.72
15. То же нараст. итогом	млн. руб.	-2 209.6	-1 766.6	-1 377.8	-1 036.5	-737.1	-474.3	-243.7	-41.4	136.0	291.7	291.72

Таблица Б.5 – Ключевые показатели

Показатель	Ед. изм.	Значение	Целевое значение
Срок жизни проекта	годы	10	-
Шаг расчетного периода	годы	1	-
Число шагов	ед.	10	-
Интегральный экономический эффект (ИЭЭ)	млн. руб.	291.72	> 0
Внутренняя норма доходности (ВНД)	%	0.19	-
Срок окупаемости проекта	годы	6	≤ 10
Дисконтированный срок окупаемости проекта	годы	9	≤ 10
Рентабельность инвестиций	ед.	0.11	> 0
Индекс доходности инвестиций	ед.	1.11	> 0

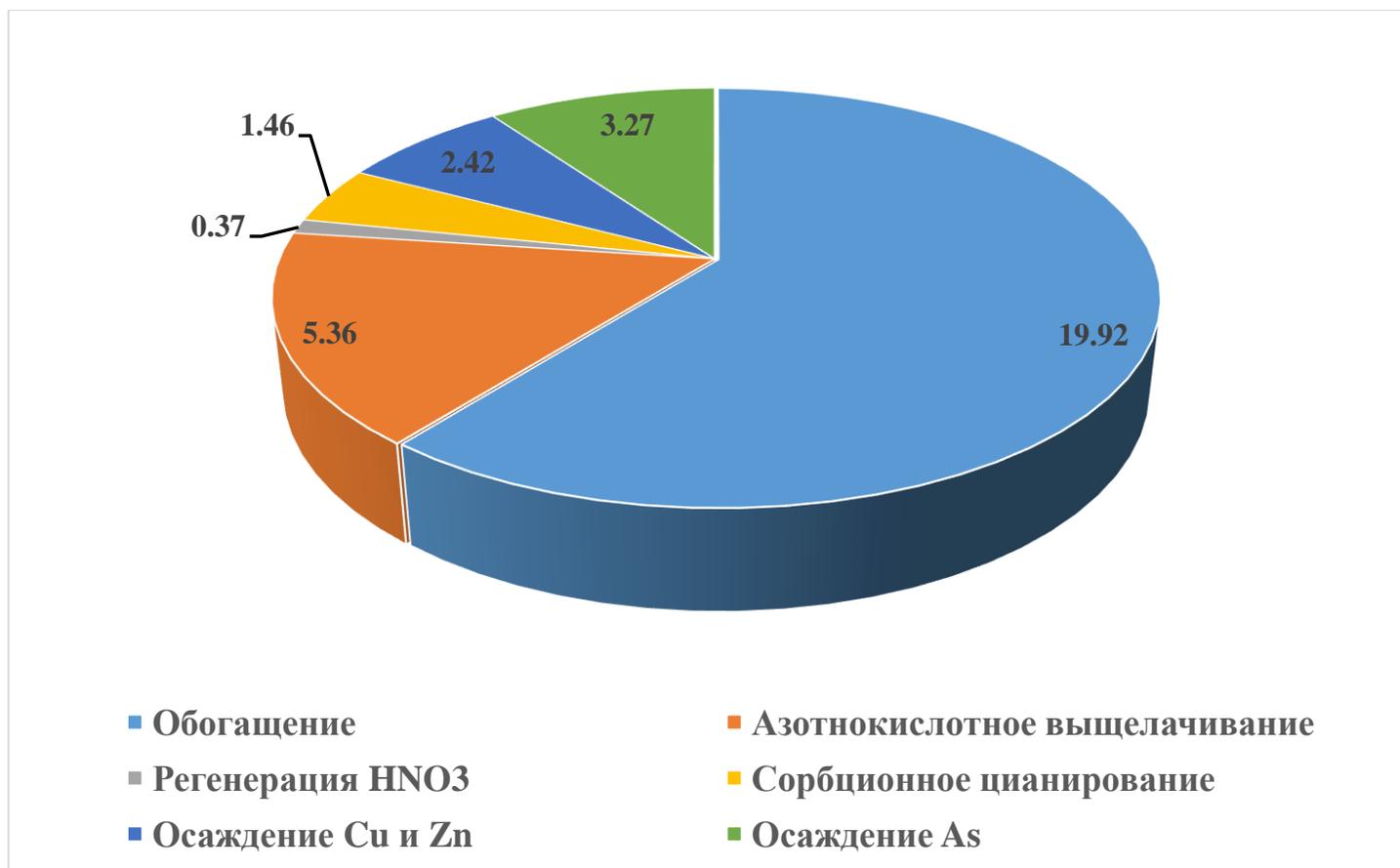


Рисунок Б.1 – Структура себестоимости технологии

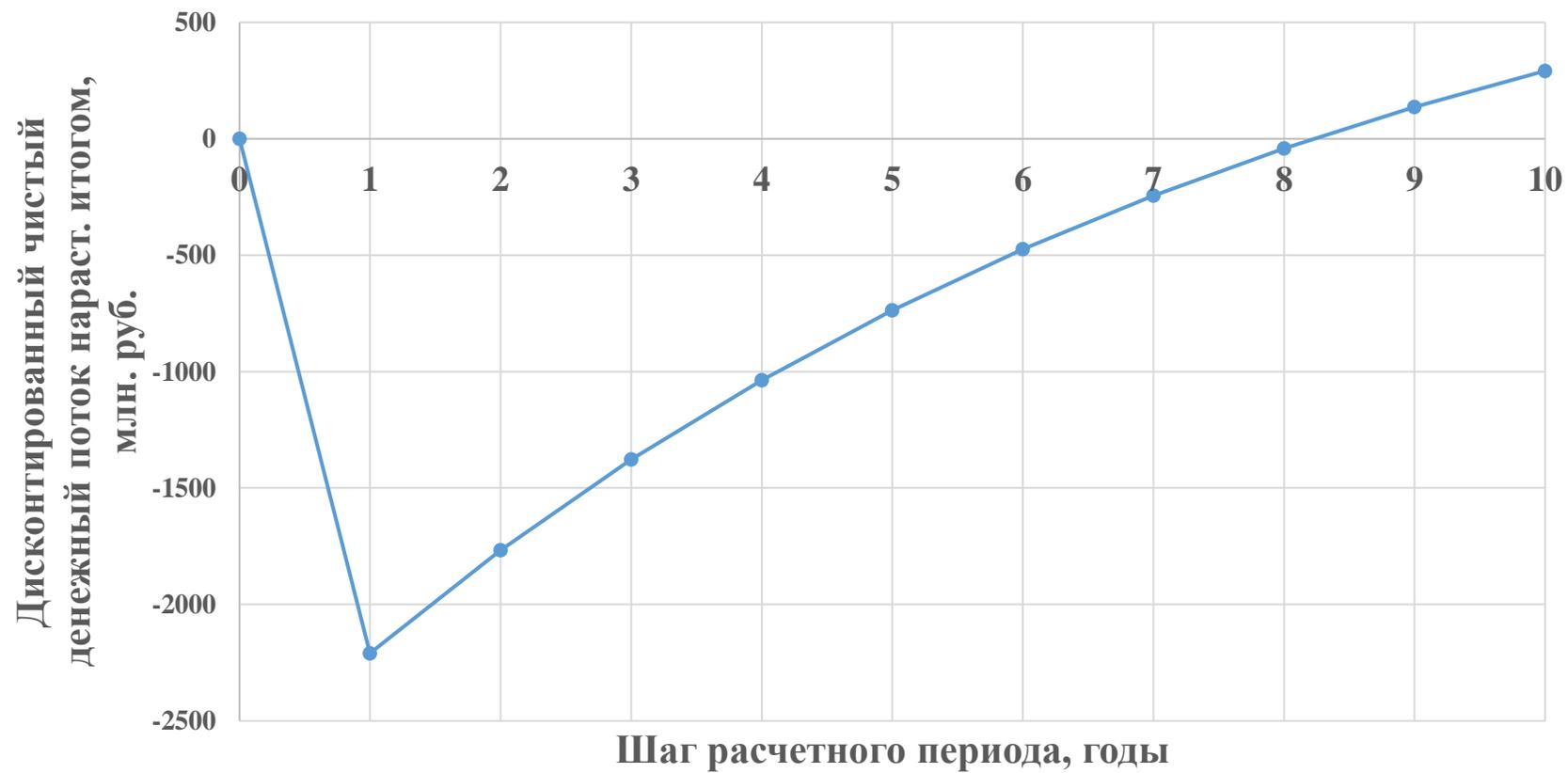


Рисунок Б.2 – Финансовый профиль инвестиционного проекта