

**ВЫСШЕГО И СРЕДНЕ-СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ  
УЗБЕКИСТАН  
НАВОИЙСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ  
НАВОИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ**

---

---

**Кафедра «Металлургия»**

На правах рукописи

УДК 622.75.8

Гайнулина Рушания Равильевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ УПОРНЫХ РУД МЕТОДОМ  
ТЕРМОПАРООБРАБОТКИ**

Специальность 5А520403 «Металлургия цветных и благородных металлов»

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание степени магистра технических наук**

Работа рассмотрена и допускается к

защите

И.о. зав. кафедрой «Металлургия»

\_\_\_\_\_ доц. **Абдурахмонов Э.**

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2009 г.

Научный руководитель:

\_\_\_\_\_ **проф. Абдурахмонов С.А.**

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2009 г.

**НАВОИ-2009 г.**

## СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Введение.....	3
1. Современное состояние теории и технологии переработки золотосодержащих руд.....	6
1.1. Минералого-техногенные особенности золотосодержащих руд..	6
1.2. Технологические процессы переработки золотосодержащих сурьмяно- мышьяковых руд.....	16
3.3. Обжиг золотосодержащих мышьяково-пиритных концентратов в печи кипящего слоя.....	23
1.4. Выводы и направления исследований.....	34
2. Объекты и методика исследований.....	37
2.1. Объекты исследования.....	37
2.2. Методика исследований термопарообработка.....	38
3. Термопарообработка как основа усовершенствования технологий переработки золотосодержащих руд.....	41
3.1. Термографические исследования сульфидных руд и концентратов.....	41
3.2. Поведение сульфидных минералов в процессе термопарообработки.....	44
3.3. Поведение золотосодержащих сульфидных руд и концентратов в процессе термопарообработки.....	52
4. Техника безопасности при предлагаемой технологии.....	66
5. Техничко-экономический расчет эффективности предлагаемой технологии .....	71
Заключение.....	73
Список использованной литературы.....	75

## ВВЕДЕНИЕ

Узбекистан является одним из ведущих золотодобывающих государств. Он по разведанным запасам золота занимает пятое, а по добыче девятое место в мире. В условиях независимости перед горно-металлургической отраслью республики встал целый комплекс сложных проблем. Это, прежде всего, всемерное истощение богатых и легко вскрываемых рудных месторождений, повышение требований к охране окружающей среды, рост потребностей в цветных металлах, в том числе на золото и сурьму.

Задача создания рациональной и комплексной технологии переработки упорных и сложных в технологическом отношении полиметаллических руд и промпродуктов является весьма актуальной.

Увеличение производства благородных металлов требует вовлечения новых месторождений полиметаллических сульфидных руд, многие из которых содержат мышьяк и сурьму. Золото-мышьяковые и золото-сурьмяные руды весьма трудно перерабатываются традиционными технологическими процессами. Это, прежде всего, связано со сложными вещественными и минералого-техногенными особенностями упорных золотосодержащих сурьмяно-мышьяковых руд и концентратов. Каждое конкретное рудное месторождение требует индивидуальный технологический подход с учетом их минералого-техногенных особенностей.

Основным классическим методом извлечения золота является цианистый процесс. Степень извлечения золота зависит от многих факторов, главное из них разнообразие формы нахождения золота: свободное (самородное), в сростках с сульфидными и окисленными минералами, в составе органоминерального комплекса, полиминеральных ассоциаций, интерметаллических соединений и т.д. Кроме этого присутствие в рудах минералов сурьмы и мышьяка оказывает существенное влияние на извлечение золота, серебра и других ценных компонентов.

Для переработки упорных золотосодержащих руд пока еще сохраняется цианистый процесс как основной метод извлечения золота. Основные пути усовершенствования технологии переработки упорных руд направлены подготовке таких руд к цианистому процессу. Предлагается множество подходов к подготовке руд к цианированию, суть которых состоит в освобождении не извлекаемых форм золота путем удаления мешающих вредных примесей: сурьмы, мышьяка, серы, углистых веществ и др., включением в

технологическую схему специальных приемов - выщелачивание в присутствии ионообменных смол, химическое или биоксидное выщелачивание и т.д.

Объектом исследований послужили упорные сульфидные руды содержащие мышьяк и сурьму, переработка которых затруднена или вообще не ведется. К таковым были отнесены золотосодержащие руды месторождений Кокпатас, Даугыз-тау.

Весьма актуальной является разработка технологии комплексной переработки золотосодержащих упорных руд с учетом охраны окружающей среды. Этим определяется актуальность поставленных в диссертационной работе проблем и отвечает основным направлениям по созданию комплексного освоения месторождений полезных ископаемых и охраны недр.

**Цель и задачи исследований.** Цель исследований заключается в разработке экономически эффективных и экологически безвредных технологических процессов переработки упорных руд на основе изучения особенностей поведения сульфидных и оксидных минералов в условиях термopарообработки.

Из указанной цели работы вытекает необходимость решения следующих задач:

- освобождение субдиспергированного в сульфидах золота термopарообработкой;
- разработка рациональной технологии извлечения золота и других металлов из упорных руд;
- разработка безцианидной технологии извлечения благородных металлов с использованием нетоксичных растворителей.

**Научная новизна.** Всесторонне изучен и раскрыт механизм удаления серы, мышьяка и органических веществ из золотосодержащих упорных руд термopарообработкой;

- установлен фазовый состав органических и неорганических составляющих в продуктах термopарообработки;
- найден оптимальный режим процесса вскрытия сульфидов термopаро-обработкой с установлением роли перегретого пара в этом процессе;

**Апробация работы:** Результаты исследований представлены на конференциях одаренных студентов и магистрантов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 разделов и заключения, содержит 80 страницы текста, включая 7 иллюстраций, 7 таблиц, список литературы из 71 наименований.

Выражаю глубокую благодарность всем сотрудникам кафедры «Металлургия» НГТИ за постоянную методическую помощь и ценные консультации при подготовке диссертации.

# **I. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД**

## **1.1. Минералого-техногенные особенности золотосодержащих руд**

Руды цветных металлов обычно имеют сложный состав. Часто их спутники, по ценности, превосходят стоимости основных компонентов. Поэтому большое значение имеет комплексное использование сырья, позволяющее уменьшить затраты на производство основной продукции.

Особенно, золотосодержащие руды по вещественному составу отличаются большим разнообразием и сложностью. Практически во всех рудах присутствуют кварц, карбонаты, каолинит, гематит, магнетит, серицит, барит, графит, сланец и другие несulfидные минералы. Сульфидный комплекс руд состоит, главным образом, из пирита, а также может включать арсенопирит, халькопирит, антимонит и блёклые руды. Содержание сульфидов в рудах и концентратах колеблется от десятых долей до 30-40 % и более.

С другой стороны, почти все золотосодержащие руды являются полиметаллическими, т.к. во всех рудах, кроме золота и серебра, содержится гамма различных полезных элементов- сурьма, медь, цинк, свинец, селен, теллур, вольфрам, молибден, ртуть, платина, палладий и многие другие. Примером этого служат золотосодержащие руды месторождений Узбекистана.

На территории западного Узбекистана имеются десятки месторождений и рудопроявлений золота, золото-серебряно-полиметаллических руд. В комплексе сурьмяного оруднения, такие как Кокпатасское и Акбельское (сурьмяное), Шутское (Сурьмяно-ртутное-мышьяковое), Майское и Шутское группы рудопроявлений (сурьмяно-золото-серебряное с полиметаллами), Косманачи (сурьмяно-свинцо-вольфрамо-золото-серебряное), Даугызтауское, Высоковольтное, Кокпатасское, Акбельское, Джелсайское, Ясаульское, Аулие-Куджум-динское и Таушанское группы рудопроявлений (золото-серебряное с антимонитом), Деванэзайское и Кальтазайское (сурьмяно-свинцово-медное) и многие другие [1].

Эти объекты в технологическом аспекте мало изучены, тем более. Вопрос об извлечении попутных ценных компонентов, в том числе, и сурьмы не рассматривались или считались второстепенными.

Как известно, сурьма является важным сырьём для производства резины, спичек, аккумуляторов, типографических шрифтов, деталей машин и многих других материалов

для народного хозяйства. Следовательно, задача создания своей сурьмяной промышленности независимого Узбекистана является актуальной, тем более, когда геологические предпосылки для этого имеются.

Наличие в рудах, кроме золота, других ценных компонентов является одним из решающих фактора при выборе технологии их комплексной переработки. Значение этого фактора всё возрастает в связи с требованиями современности по разработкам экологически чистых и безотходных технологий комплексного использования обрабатываемого сырья.

Одна из особенностей золотых руд - разнообразность формы нахождения золота в них. Оно может быть в виде элементарного, комплексного соединения с галогенами, серой, фосфором, теллуrom, висмутом, сурьмой, мышьяком, а также различными органическими соединениями.

Из всех минералов золота, а их более 20, промышленное значение имеет, по существу, лишь самородное золото [1-2]. Теллуриды золота довольно широко распространены в золотых рудах, но присутствуют они в небольших количествах. Соединения золота с металлами платиновой группы встречаются крайне редко.

Самородное золото обычно содержит в различных количествах серебро, медь, сурьму, мышьяк, реже висмут, железо и др. Состав самородного золота колеблется в широких пределах. Такие колебания характерны не только для золота в пределах одного месторождения, но и для золота из одного куска руды [2-4].

Крупность самородного золота в рудах, так же колеблется от долей микрона до размера самородка. Практически размер наиболее крупного золота, извлекаемого из руд, 1-2 мм. В золотых рудах преобладающим, по числу золотин, является золото мельче 0,074 мм. Частиц золота крупнее 0,074 мм обычно немного, однако, весовая доля их от общего количества наибольшая и нередко достигает 80 % [5].

В зависимости от крупности золотин (частиц) в основных технологических стадиях обработки руд золото ведёт себя по-разному. Так, крупное золото (крупнее 0,074 - 0,1 мм) легко извлекается гравитационными методами, мелкое золото (0,074-0,1, но крупнее 0,001 - 0,005 мм) - флотацией или цианированием); тонкодисперсное, преимущественно связанное с сульфидами золото (мельче 0,001 мм), почти не извлекается. Обнаружить тонкодисперсное золото в шлифах под микроскопом, даже при больших увеличениях, не удаётся. В связи с этим, некоторые исследователи предполагают существование золота в сульфидах в виде твёрдых растворов.

Частицы свободного золота отличаются друг от друга величиной, формой,

составом, характером поверхности, структурой. Все эти признаки значительной мере определяют поведение золота в различных технологических процессах.

Отличительная особенность золотосодержащего сырья еще больше проявляется, когда в них содержатся черносланцевые сульфидные минералы. В этих рудах определенное количество золота находится в виде золотоорганических соединений в углеродистых веществах, в нефтеносных и битумоидных сланцах, асфальтовых песках и других материалах с углеводородами [2, 6].

Мнения о формах нахождения золота в углистых сульфидных рудах противоречивы. Одни исследователи [7, 8] считают, что в сульфидах практически всё золото представлено "обособленными вкраплениями" размером от коллоидных (0,1 мкм) до ультратонких (1-10 мкм) частиц. По данным других [9], золото в сульфидах железа находится либо в катионной форме, либо в виде мышьякового комплекса в анионной форме.

По данным [10], при окислительном обжиге сульфидно-мышьяковых концентратов, содержащих и углистые сланцы, наблюдаются возгоны золота, вместе с оксидами мышьяка и серы. При этом, содержание золота в пыли циклонов и электрофильтров достигает 55-75 г/т. Характерная особенность этих пылей - высокое количество в них углерода.

По данным Р.М. Талипова и Ш. Хайитова в золе растений центральных Кызыл-Кумов над золоторудными зонами содержится (г/т): золота-36, уран-8, молибден-80, медь-100, хром-300, барита- 700, стронция-3000.

Все это указывает на существование металлоорганических соединений золота и других элементов в углеродистом веществе.

В процессе обработки черносланцевых сульфидных пород органическими растворителями выделены два типа органических веществ [11], Первый - высокомолекулярные углеводородные соединения, представляющие собой подвижные маслоподобные вещества темно-коричневого цвета, которые легко растворяются в органических растворителях. Углеводороды не связаны с минеральной основой арсенопирита и пирита, поэтому они легко выделяются из проб концентрата. Второй - смолоподобные малоподвижные вещества коричневого цвета, растворяющиеся лишь в пиридине, его производные в сероуглероде и диметилформамиде. Их нельзя выделить из руды и концентрата без предварительного разложения (обработкой концентрата азотной кислотой).

Изучая состав этих органических веществ, автор установил, что первый - не содержит золото, а второй - содержит около 3,5 - 4,0 кг/т золота и оно связано с комплексом типа [11]:  $MeAuAsMe_3$ ,  $Me_3AuAsMe$  или  $AuMe_3(As\text{ ph}_3)_2$ , где Me -метильные группы, ph -фенольные группы.

Золотосодержащие органические вещества представляют собой сложное химическое соединение, которое в сульфидных рудах часто представлено нерастворимым керогеном. В свою очередь, органическое вещество ассоциировано с сульфидами, что препятствует выделению золотоорганических соединений из черносланцевых руд [12].

Необходимо отметить, что для переработки черносланцевых сульфидных руд нужно выбрать такую технологию, в которой предусматривалось бы не только извлечение золота, но и извлечение органических веществ в отдельный продукт, т.к. эти вещества могут быть использованы в медицине, парфюмерии или в качестве фотореагентов.

В золотосодержащих рудах серебро, также, находится в различных формах и минералах (а их около 60). Оно, как золото, в природе встречается в виде самородного металла, теллуридов, селинидов серебра, а также различных интерметаллических соединений и сплавов серебра с золотом (кюстеллит, злектрум), сурьмой (антимонит, дискразит, алларгентит), висмутин (галенит), мышьяком (гунтилит) и в виде  $Ag_2S$ . Серебро в присутствии мышьяка и сурьмы входит в состав блёклых руд.

По химическому составу блёклые руды [13, 14] представляют изоморфную группу минералов. Общий их вид « $M_{12}X_4S_{13}$ », где, M-медь, которая замещается металлами, главным образом цинком, железом, серебром, ртутью, X-мышьяк и сурьма, замещается висмутом и теллуrom; S-сера, может частично замещаться селеном. Более конкретная модификация формулы имеет вид  $Cu_{12}(Sb,As)_4S_{13}$ . Крайний сурьмяной компонент-тетраэдрит, мышьяковый-теннантит.

Из сурьмяных минералов (их около 120) [15] наиболее часто присутствуют в золотых рудах антимонит ( $Sb_2S_3$ ), валентинит ( $Sb_2O_3$ ), серванитит ( $Sb_2O_4$ ) и стибиконит ( $Sb_2O_5$ ). Остальные минералы сурьмы встречаются редко, однако среди этих минералов есть такие, как тетраэдрит ( $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ ), буланжерит- $Pb_2Sb_2S_4$  ( $3PbS_2Sb_2S_3$ ), джемстонит –  $Pb_2FeSb_6S_{14}$ ; ( $4PbSFes\ 3Sb_2S_3$ ). стибиконит ( $(CuSb)_2Sb_2O_5(O,OH)$ ), которые встречаются, иногда, в природе в виде главных минералов блёклых руд.

В золотосодержащих рудах часто содержится мышьяк в виде реальгара ( $AsS$ ), аурипигмента ( $As_2S_3$ ), арсенопирита ( $FeAsS$ ), тенантита ( $3Cu_2S_2As_2S_3$ ) и прустита ( $Au_3AsS_3$ ).

Таким образом, минералогический состав золотосодержащих руд очень сложен и

разнообразен. При выборе технологии переработки конкретной руды следует исходить из ее минералогического состава и из содержания золота в минералах.

Известно, что основным промышленным методом извлечения благородных металлов из руд и концентратов является цианистый процесс. В зависимости от вещественного и минералогического состава руды от формы нахождения золота в них и других факторов степень извлечения золота различна. В связи с этим, золотосодержащие руды принято классифицировать по технологическим признакам на простые и упорные.

Согласно классификации В.В. Лодейщикова [16] технологически упорные золотосодержащие руды могут быть подразделены на три основные категории (технологические типы):

1. Руды, содержащие золото, тонковкрапленное в плотных и нерастворимых в цианиде минералах (технологический тип Б).
2. Руды, цианирование которых осложняется замедляющим действием примесей (сурьма, медь, пирротин и др., технологический тип В).
3. Руды, характеризующиеся естественной сорбционной активностью по отношению к растворённым в цианиде соединениям золота и серебра (технологический тип Г).

Внутри каждого технологического типа выделены технологические разновидности руд в зависимости от того, какие компоненты являются конкретной причиной недоизвлечения золота в зависимости от того, какие компоненты являются конкретной причиной недоизвлечения золота в цианистом процессе.

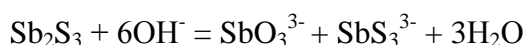
Исходя из форм нахождения золота и серебра в сульфидных золотоносных рудах сложного состава предложено [11] классифицировать их на две категории:

- серебряные и золото-серебряные руды, где золото и серебро, наряду с нахождением в свободной форме, связаны в полиминеральных ассоциациях типа сложных сульфосолей и блёклых руд;
- сульфидно-мышьяковые руды, где золото всецело входит в поликристаллическую основу первичных сульфидов-арсенопирита и пирита.

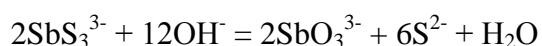
Среди золотосодержащих руд и концентратов наиболее упорными считаются материалы, содержащие пирит, арсенопирит, антимонит и углистые вещества. Присутствие этих минералов в руде резко снижает извлечение золота в цианистый раствор [12]. Имеются данные, что присутствие около 0,08 % сурьмы в руде заметно снижает извлечение золота [13].

По своей химической активности по отношению к щелочам, цианиду и окислителям природные минералы сурьмы могут быть расположены в следующей последовательности: антимонит -  $Sb_2S_3$ , валентинит  $Sb_2O_3$ , минералы группы сульфосолей: пираргирит-  $2Ag_2S Sb_2S_3$ , тетраэдрит- $3Cu_2S Sb_2S_3$  и сервантит  $Sb_2O_4$  [17]. Наибольший вред на цианистый процесс оказывает антимонит [18-19].

Поскольку цианистые растворы имеют щелочную среду, а антимонит и аурипигмент легко растворяются в щелочных растворах с образованием соответствующих тиосолей сурьмы (мышьяка):



Образующая тиосолея частично взаимодействует с щелочью, давая ионы  $SbO_3^{3-}$  и  $S^{2-}$ :

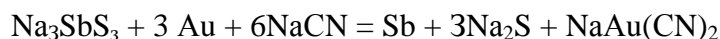
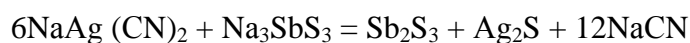


Как показали исследования И.Н. Плаксина [20] и др., в присутствии растворимых соединений сурьмы и мышьяка на поверхности золота образуются тонкие, но очень плотные пленки, препятствующие подводу цианида и кислорода к поверхности золота и тем самым резко замедляют процесс растворения.

В.И.Петренко и В.Г.Агеенков [21] установили, что главной причиной депрессии золота сурьмянистыми компонентами является образование нерастворимых в растворе цианистого натрия плёнок, основной составляющей которых являются Са или Na- ортометаоксида сурьмы.

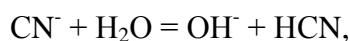
Толщина плёнок на поверхности частиц золота колеблется от десятых долей до  $1000\text{Å}^0$  и более, в зависимости от содержания сурьмы в растворе.

Отмечается также возможность протекания реакций:



Вредное влияние сурьмянистых (мышьяковистых) минералов можно уменьшить снижением концентрации защитной щелочи, т.к. с уменьшением щелочности цианистых растворов снижается растворимость сульфидов сурьмы и мышьяка.

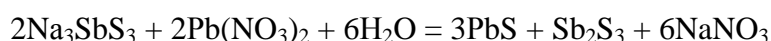
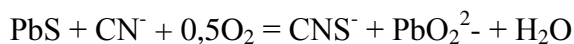
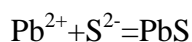
В то же время чрезмерное уменьшение щёлочности раствора недопустимо в связи с протеканием реакции гидролиза цианистых растворов с выделением токсичной синильной кислоты:



приводящей к потере значительного количества выщелачивающего агента.

Другая мера борьбы с отрицательным влиянием минералог сурьмы и мышьяка

состоит в возможно более быстром превращении вредных тиаантимонит-, тиаарсенит- и сульфид-ионов в относительно безвредные роданит-ионы; это достигается добавлением в раствор растворимых соединений свинца  $Pb(NO_3)_2$ ;  $Pb(CH_3COO)_2$ ;  $PbO$  благодаря протеканиям реакций:



и т.д.

Однако прямое цианирование золотосурьмяных руд даже с соблюдением всех описанных выше технологических приёмов (низкая концентрация цианида и щелочи, аэрация пульпы, введение свинцовых солей, или сорбентов и т.д.) экономически целесообразно лишь при содержаниях сурьмы менее 0,5 % в виде  $Sb_2S_3$  и  $Sb_2O_3$  [19,22].

Поэтому, для извлечения золота и серебра из таких руд и концентратов требуется разработать принципиально новую, безцианистую технологию, предусматривающую наряду с золотом извлечение мышьяка сурьмы, железа, серы и других компонентов.

Одна из особенностей золотосодержащих руд заключается ещё в том, что концентрация золота в рудах очень низка. Она составляет всего несколько граммов в одной тонне руды. Это предопределяет включение в технологическую схему, после дробления и измельчения, обогатительные процессы-гравитации и флотации. Гравитационные методы обогащения применяют почти во всех золотоизвлекательных фабриках, как дополнение к флотации и цианированию. При этом извлекаются относительно крупные частицы золота, неподдающиеся флотации и цианированию. Выход гравиконцентрата составляет 1-3 % от исходной массы руды.

Флотации подвергают руды, содержащие мелкие свободные частицы золота и сульфидных минералов. Наиболее полно (детально) изучены флотационные свойства свободного золота и сульфидных минералов имеются данные о возможности извлечения золота из окисленных руд с высокими технологическими показателями [23].

С помощью флотации из золото-сурьмяных руд выделяют золотые и сурьмяные концентраты на фабриках "Стибин", Бредли (США) [24], ЮАР, Сарылах (Россия), Терексайская (Киргизстан), Ангрэнская и многие другие фабрики. В работах [15, 25] приведены результаты исследований по обогащению золотосодержащих полиметаллических руд, а в работах [26-27] рассматривается усовершенствование

процесса обогащения золотых, сурьмяных, и золото-сурьмяных полиметаллических руд, с использованием различных конструкций, обогатительных оборудований, новых нетоксичных и эффективных флотореагентов, а также различных схем обогащений.

Результаты экспериментов показывают, что принятые исследователями обогатительные приёмы, высокоэффективны для извлечения золота из руд, чем прямое цианирование.

Эффективность обогащения заключается в следующем:

1. Резко сокращается продолжительность пребывания материалов в технологических аппаратах. Это экономия в электрорезергии и капиталовложениях на основные строения и оборудования, т.к. скорость растворения золота в цианистом растворе составляет  $3 \text{ мг/час}\cdot\text{см}^2$ , что соответствует растворению слоя глубиной  $1,5 \text{ мк/час}$ , если в руде содержатся золотые частицы размером  $0,1 \text{ мм}$  требуется для их растворения около 30-40 часов, а в обогатительных аппаратах пребывание материала составляет всего 5-20 мин.

2. Резко сокращается (в 10-20 раз.) объём золотосодержащего материала, направляемого на дальнейшую переработку, следовательно, в 10-20 раз увеличивается концентрация золота в материале, т.е. выход концентрата при обогащении не превышает 5-10 % от массы руды. Это значит, что сразу в голове процесса можно избавиться на 80-90 % от пустой породы.

3. В случае, содержания золота в хвостах обогащения больше, чем отвального ( $0,5 \text{ г/т}$ ), то из них можно извлекать его методом кучного выщелачивания, т.е. этот метод является самым экономичным [28, 29]. Подтверждением этого является то, что в настоящее время обогащению подвергаются около 95 % всех добываемых руд [30].

## **1.2. Технологические процессы переработки золотосодержащих сурьмяно-мышьяковых руд**

Проблеме переработки упорных золото- и серебросодержащих руд и концентратов посвящено довольно много работ [14, 19, 22.]. Большинство разработчиков предлагают сохранение цианистого процесса, как основного метода извлечения золота. Приемлемые показатели в данном случае достигаются благодаря включениям в технологическую схему дополнительных операций или включению специальных приёмов: выщелачивание в присутствии ионообменных смол, использование операции сверхтонкого помола для вскрытия дисперсного золота перед цианированием кварцевых и некоторых других

разновидностей золотых руд и концентратов, ведение операции флотационной доводки для доизвлечения углерода из огарков окислительного обжига; использование в технологии тиомочевинного выщелачивания золота и серебра из медистых, сурьмянистых и марганцевых руд.

Наиболее радикальным методом вскрытия упорных золотосодержащих сульфидных концентратов до сих пор считался окислительный обжиг, получивший довольно широкое распространение в практике золотодобывающей промышленности. Золото при этом извлекается цианированием огарка. Для получения качественного огарка с минимальным содержанием в нём серы и мышьяка были предложены двухстадийный обжиг в кипящем слое. При этом на первой стадии обжига происходит отгонка мышьяка (500-550°C), а на второй стадии (650-700°C) - удаляется сера.

Нежелательным явлением в процессе окислительного обжига золото-мышьяковистых сульфидных концентратов является неполное удаление мышьяка, вследствие образования нелетучего соединения мышьяка-арсената-железа, пассивирующего частички золота. Кроме того, возможно загрязнение атмосферы токсичными газами и потери золота из-за пылеобразования.

Более перспективным по сравнению с простым окислительным обжигом является окислительно-хлорирующий обжиг [31-32] и хлоридовозгонка. В процессе окислительного обжига в присутствии хлор-агента устраняется возможность появления "термической пассивности" золота вследствие хлорирования металлических примесей и их поверхностных окислительных пленок на золоте.

Недостатком хлорирующего обжига является возможность хлорирования самого золота с потерей его в газовую фазу в виде возгонов.

Была исследована возможность вскрытия тонковкрапленного в сульфидах золота в автоклаве [33, 34]. Окисление арсенопирита при повышенной температуре и давлении в присутствии кислорода происходит как в кислой, так и в щелочной среде.

В щелочной среде окисление арсенопирита протекает с полным переходом мышьяка и серы в раствор. В кислой же среде мышьяк сначала переходит в раствор в виде мышьяковой кислоты, а затем осаждается в форме арсената железа.

Следует отметить, что, не смотря на хорошие технологические показатели, вскрытие упорных золотосодержащих концентратов по вышеизложенной схеме связано с использованием сложных и дорогостоящих автоклавов, работающих при высокой температуре и давлении (до 50 атм.).

Также были предложены разнообразные технологические схемы переработки сульфидных золотосодержащих руд и концентратов, которые могут быть иллюстрированы на примере золотосурьмяных сульфидных полиметаллических концентратов.

Как правило, форма и характер содержания очень тонковкрапленного и ассоциированного с сульфидными минералами золота делает невозможным его выщелачивание, в частности из золотосурьмяного сырья, классическим цианированием. Это послужило объектом теоретических исследований и практических изысканий по разработке альтернативных эффективных технологий селективного извлечения сурьмы и золота. В зависимости от природы сырья в технологических схемах эта задача решалась по-разному, с различной степенью эффективности на разных стадиях процесса переработки.

Здесь необходимо отметить, что пирометаллургические способы и приемы, основанные в большинстве случаев на значительной разнице в упругости паров, при термохимической обработке золота и соединений сурьмы, применяются для переработки золотосурьмяного сырья уже достаточно давно и им посвящены многие работы.

Ряд авторов предлагают в качестве способа извлечения сурьмы из полиметаллических промпродуктов хлоридовозгонку [35, 36].

Так, в работе [36] некондиционные сульфидно-окисленные мышьяковисто-сурьмяные руды перерабатывают методом низкотемпературного гидрохлорирования, причем хлориды остальных металлов, компонентов руды, остаются в осадке из-за своей нелетучести, а хлориды сурьмы и мышьяка возгоняются.

Результаты опытов свидетельствуют, что при гидрохлорировании сульфидов и оксидов сурьмы (III) газообразным хлористым водородом все соединения сурьмы количественно хлорируются и полностью возгоняются за 50-60 мин. при температуре 200°C и выше.

Соединения мышьяка хлорируются легче и начинают возгоняться при температуре 50-60°C.

В основе процесса [35]-возгонка хлорида сурьмы (III) путём обжига сурьмяного концентрата в присутствии хлорида кальция, кислорода и двуокиси серы. При 500°C достигнута отгонка сурьмы на 96,1 %.

Из огарка извлекают хлориды свинца и серебра горячим раствором хлорида аммония. Данная технология отличается сложностью и неэкологичностью.

Во многих работах для селективного извлечения сурьмы из концентратов сложного состава используют обжиг, в том числе и возгоночный.

Авторы [44] изучали кинетические закономерности возгонки сульфида сурьмы (III) из полиметаллических концентратов в токе смеси газов CO и CO<sub>2</sub>. Ими выявлен сложный характер процесса. Полученные данные, позволяющие оценить возможности использования дисциляции для переработки сульфидно-сурьмяных концентратов сложного состава.

Так, лабораторными исследованиями, проведёнными Исаковой Р. А. и др. [34] показано, что отгонка сурьмы из полиметаллических золотосурьмяных руд может быть эффективно осуществлена в среднем вакууме в КС, при температуре 750-950°C, с извлечением сурьмы в газовую фазу 99 %. Содержание сурьмы в остатке 0,1 % в возгоне 72 %.

В работах [35, 36] установлено, что при окислительном обжиге золотосурьмяного сырья с высоким содержанием антимонита, при температурах 600-700°C образуются расплавы, содержащие сурьму, которая в результате дальнейшего окисления переходит в трехоксид и улетучивается. При этом в твёрдой фазе, при остывании образуются крупные корольки благородных металлов, которые невосприимчивы к последующему цианированию.

Некоторые исследователи для преодоления указанных недостатков, свойственных возгоночному обжигу, включают в последний различные комбинированные технологические схемы, а сам обжиг видоизменяют.

Так, в [37-38] золото-сурьмяные материалы подвергаются низкотемпературному обжигу-спеканию с содой для перевода сурьмы в соединение, инертное к последующему цианированию золота. Способ обеспечивает высокую степень разделения сурьмы и золота, но дорог и неэкологичен.

Вместо соды может использоваться и хлорид натрия [39], а обжиг проводят в 2 стадии: сначала при 475-500°C-для удаления мышьяка, а затем, при 650-700°C-для окисления сульфида сурьмы (III).

Авторы [40] предлагают комбинированную технологию, включающую обжиг полиметаллических концентратов в печи КС (700°C) с возгоном части сурьмы и мышьяка, а далее восстановительную шахтную плавку огарка на черновую сурьму – коллектор благородных металлов, которую отливают в аноды для последующего электролитического рафинирования в сернокислой среде. Благородные металлы, при этом переходят в шлам, отправляемый на переплавку. Сквозное извлечение золота- 72-76

%, серебра-64,5 %, но несомненно, бросается в глаза сложность, трудоёмкость и недостаточная эффективность данного способа.

Метод плавки исходного золото-сурьмяного сырья, также, начал применяться в металлургической практике очень давно. Ещё в конце XIX века Д.Вульффордом был предложен способ переработки золотосодержащих сурьмяных руд [41], заключающийся в смешивании руды с трёхоксидом сурьмы и проведением восстановительной плавки с получением сплава, аккумулирующего благородные металлы. Далее, сплав обжигали в присутствии буры и сульфата натрия, возгоняемый трёхоксид сурьмы улавливали, а из огарка извлекали благородные металлы.

В [42] показана возможность переработки сурьмяного концентрата, содержащего благородные металлы электроплавкой на тиосоли с концентрированием золота и серебра в металлическом сплаве и извлечением в него золота-99,6 %, серебра-87 %, сурьмы-2,0 %.

Авторы [42] разработали и испытали в укрупнённом масштабе комбинированный способ переработки золото-сурьмяных руд в стекломассу с последующей гидрометаллургической обработкой сплава тиосолей, с выделением растворённой сурьмы из сульфидно-щелочного раствора цементацией на алюминий, золото же остаётся в твёрдом остатке гидрометаллургической стадии. Ряд работ, в своей основе, содержит такой пироспособ, как ликвацию золота [43-45]. Согласно [44] сурьмяный материал смешивают со свинцом в соотношении 1 часть золота на 25 частей свинца, а для извлечения серебра добавляют дополнительное количество свинца. После добавки 2-5 % кальцинированной соды смесь плавят в отражательной печи в восстановительной среде, а затем расплав медленно охлаждают. При этом выделяются две фазы: верхняя содержит основную массу сурьмы, а нижняя- сурьмяно-свинцовый сплав с основным количеством золота и серебра.

По другому способу [45] черновой металл, полученный восстановительной плавкой сурьмяных руд, отливают в блоки, подвешивают в печи и выдерживают при температуре 550-600°C, меньше температуры плавления сурьмы, ливируемые металлы (золото, серебро, свинец) появляются на поверхности чушек и снимаются с них.

Существуют еще несколько примеров практического применения пирометаллургических технологий переработки золото-сурьмяного сырья. На некоторых японских заводах золото-сурьмяный концентрат обжигают в шахтной печи при температуре 1000-1200°C, с окислением и отгонкой сурьмы, улавливанием ее в рукавных фильтрах на 87-90 %. Оагрок перерабатывается с извлечением благородных металлов, а

возгоны плавят в отражательной печи, в восстановительной среде, на черновую сурьму [46].

На заводе Йеллоу Пейн (США) золото-сурьяное сырьё плавят в электропечах на черновой металл, из которого после огневого рафинирования и конвертирования получают товарный трехоксид сурьмы, а остаток содержащий благородные металлы, после конвертирования, направляют на свинцовый завод [47]. Подобная технология внедрена и на Кадамжайском сурьяном комбинате с небольшими отличиями [37]. Существенный недостаток этого способа заключается в том, что остаток от обжига содержит до 70-80 %, от своей массы, сурьмы (остальное-свинец и благородные металлы) и направляется на переработку на свинцовый завод, что крайне неэффективно и невыгодно из-за загрязнения свинца находящейся в остатке сурьмой.

Как уже указывалось выше, все существующие пирометаллургические технологии имеют значительные, часто непреодолимые недостатки, главный из которых неэкологичность, ущерб, наносимый окружающей среде, несмотря на огромные затраты на очистку газов, улавливание пылей и т.д.; кроме того, пиропроцессы чрезвычайно энерго- и трудоёмки, требуют больших расходов дефицитного и дорогого топлива (кокс, мазут, природный газ). Они плохо управляемы, с трудом механизуются и автоматизируются, не обеспечивают комплексности переработки сырья; велики потери ценных компонентов, образующихся промпродуктов (возгоны, шлаки, штейны и т.д.) требующих дальнейшей отдельной переработки.

Таким образом, на основе анализа литературы, можно сделать вывод, что пиропроцессы в сурьяной промышленности, явно, не адекватны современным условиям и требованиям, теряют свою конкурентоспособность в сравнении с гидротехнологией. Это наиболее ярко видно на примере переработки золотосурьяного сырья.

Многочисленные работы, посвященные гидрометаллургическим приемам переработки рассматриваемого сырья, с разной степенью полноты и селективности на разных стадиях процесса решают проблему разделения золота и сурьмы. Прежде всего, выделяется группа работ, в которых эти два компонента, в основном, отделяются друг от друга на стадии первичной переработки, т. е. на стадии выщелачивания исходного сырья.

### **3.3. Обжиг золотосодержащих мышьяково-пиритных концентратов в печи кипящего слоя**

Опытно-промышленная печь кипящего слоя была смонтирована в Дарасунском

рудоправлении. Основной задачей обжига являлось удаление из концентрата мышьяка до требуемых кондиций для реализации содержащегося в нем золота на пиromеталлургических заводах и получение из газовой фазы товарного триоксида мышьяка.

Подсушенный до содержания влаги 4-5 % концентрат поступает в приемный бункер, из которого ленточным транспортером и элеватором подается в расположенный над печью расходный бункер.

Предварительно концентрат подвергается грохочению на вибрационном грохоте ГЖ-1 через сито 12 мм. Дозировка концентрата осуществляется ленточным питателем. Печь имеет прямоугольное сечение. Площадь печи 3,4 м<sup>2</sup>, высота порога 1 м, высота печи от подины до свода 6 м. Печь футерована шамотным кирпичом. На подине, выполненной из жаропрочного бетона, установлены сопла грибкового типа. Живое сечение сопел 0,8 % от площади пода. Воздух в печь подается воздуходувкой РГН-3000. Разогрев печи осуществляется форсункой, работающей на солярке. Для регулирования температуры в слой может быть погружено 5 холодильников конструкции Челябинского цинкового завода.

Пылегазоулавливание осуществляется в циклонах СИОТ и НИИИГАЗ, ЦН-15, включенных последовательно, и в электрофилт্রে ВП-2,4. На участке газового тракта между циклонами и электрофилтром установлен эксгаустер производительностью 5000 м<sup>3</sup>/ч.

Циклоны, газоходы и электрофилтър теплоизолированы для предотвращения конденсации триоксида мышьяка. Для улавливания мышьяка за электрофилтром установлена кристаллизационная камера, из которой очищенные газы поступают в газоходную систему и выбрасываются в трубу, расположенную на расстоянии 800 м от цеха.

Огарок из печи, а также пыль из циклонов и электрофилттра разгружаются в приемные коробки трубошнека и транспортируются в затарочное отделение.

Температура контролируется в слое, под сводом печи и газовому тракту. Измеряется расход воздуха и сопротивление слоя в воздушных коробках.

Для предотвращения преждевременной конденсации летучих соединений мышьяка, необходимо в циклонах и электрофилттре поддерживать температуру, обеспечивающую достаточно высокую упругость паров соответствующих соединений мышьяка. В определенной мере этому условию удовлетворяют температура в циклонах 550-500<sup>0</sup> С и в электрофилттре 400<sup>0</sup> С. Из этих же соображений газовый тракт должен

быть по возможности коротким и достаточно надежно теплоизолирован для поддержания требуемых температур. Необходимость выделения из газовой фазы товарной продукции в виде технического мышьяковистого ангидрида требует высокой степени пылеочистки в циклонах и электрофилтре. Суммарный коэффициент пылеулавливания должен быть не ниже 97-98 %, что необходимо также для возвращения в процесс золотосодержащих пылей.

Принципиальное значение в аппаратурном оформлении газового тракта имеет место установки эксгаустера для создания разрежения под сводом печи и транспортирования отходящих газов. Как показали опытные пуски цеха, первоначальное расположение эксгаустера непосредственно за камерой кристаллизации триоксид мышьяка оказалось неудачным из-за значительного выноса мышьяковой продукции из кристаллизатора. В последнем варианте эксгаустер был смонтирован на участке газотракта между циклонами и электрофильтром, что обеспечило устойчивую работу установки.

В печи КС обжигали золотомышьяковый концентрат содержащий 45-62 г/т серебра. Концентрат содержал, %: 32-40 серы; 9-13 мышьяка; 1,2-1,8 меди; 0,36 свинца; 0,09 цинка. Основные сульфидные минералы – пирит, арсенопирит и халькопирит.

При освоении работы установки было испытано два режима обжига мышьяково-пиритных концентратов: режим полного окисления сульфидов и режим преимущественной отгонки мышьяка в газовую фазу.

Максимальная отгонка мышьяка достигается при существенном недостатке кислорода для полного окисления сульфидных минералов, в то время как температурный интервал обжига может меняться в довольно больших пределах (500-850<sup>0</sup>С).

Коэффициент избытка воздуха при обжиге в кипящем слое мышьяково-пиритных концентратов удобнее реагировать варьированием удельной производительности печи при оптимальном расходе воздуха для псевдооживления материала. Обжигается песковая часть золото-мышьякового концентрата, крупность которой равна 30-35 % - 0,074 мм. Нормальное псевдооживление концентрата достигается при удельном расходе воздуха 4,8-5,4 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> мин, что, отвечает линейной скорости 8-9 см/сек.

Режим преимущественной отгонки мышьяка для Дарасунских концентратов характеризуется расходом воздуха при обжиге 80-90 % от теоретически необходимого количества, что соответствует удельной производительности печи 6,5-7,5 т/м<sup>2</sup> сутки при принятой линейной скорости воздуха. При недостатке воздуха происходит накопление сульфидной серы в огарке ванны печи, что создает определенные технологические

трудности при регулировании температуры в слое.

В отличие от чисто окислительного обжига увеличение загрузки концентрата в печь приводит к некоторому снижению температуры в слое за счет уменьшения тепла экзотермических реакций при постоянном расходе воздуха. Наоборот, уменьшение или прекращение загрузки концентрата при режиме преимущественной отгонки мышьяка вызывает возрастание температуры и может привести к оплавлению огарка. Однако указанные трудности при надлежащем технологическом контроле могут быть преодолены и печь, как показала практика, может работать стабильно на указанном режиме.

Режим полного окисления сульфидов является более простым в технологическом отношении и в определенной мере соответствует обжигу в кипящем слое прочих сульфидных концентратов. Расход воздуха равняется 130-135 % от теоретического количества, что отвечает удельной производительности печи 3,5-4,5 т/м<sup>2</sup> сутки. Однако ввиду явных преимуществ для постоянной эксплуатации был принят режим преимущественной отгонки мышьяка при работе печи с небольшим недостатком воздуха. В табл. 1.1. представлены технологические показатели обжига в кипящем слое в режиме полного окисления сульфидов и режиме преимущественной отгонки мышьяка.

Основные технологические показатели обоих режимов показали, что при полном окислении сульфидов в огарках практически не содержится сульфидной серы (0,1-0,2 %), в то время как степень отгонки мышьяка недостаточно высокая. В огарке из трубошнека содержится до 1,5-2% As и в ряде случаев он является некондиционным. Режим преимущественной отгонки мышьяка обеспечивает получение кондиционного огарка, в котором содержится <1% As и 8-16 % серы.

Режим работы печи КС с некоторым недостатком кислорода проверен на различных температурах. В начале температура в слое поддерживалась 750-850<sup>0</sup>С, что стало возможным благодаря увеличению числа постоянно работающих холодильников и улучшению теплоизоляции газоходов. При этом был сохранен требуемый температурный режим в электрофилт্রে и в газовом тракте. Температура газов под сводом печи на низкотемпературном режиме преимущественной отгонки мышьяка 500-520<sup>0</sup>С, на входе и выходе газов из электрофилтра соответственно 380-420 и 310-340<sup>0</sup>С, в конце камеры кристаллизации 100-110<sup>0</sup>С. Разрежение под сводом печи равняется 0-2, а между циклонами 35-55 мм вод. Ст. Разрежение на выходе из камеры кристаллизации составляет 10-12 мм вод. ст. Содержание кислорода в газах под сводом печи колеблется от 0 до 1,5

% ; а SO<sub>2</sub> 10-12 %.

Таблица 1.1.

Технологические показатели обжига в кипящем слое

Показатели	Режим обжига в КС	
	Полное окисление сульфидов	Преимущественная отгонка мышьяка
Расход воздуха от теоретически необходимого количества, %	130-135	80-90
Удельная производительность печи, т/м <sup>2</sup> сутки	3,5-4,5	6,5-7,5
Температура в слое, °С	750-850	550-580
Содержание в огарке на выходе из печи, %:		
Сера общая		
Сера сульфидная	0,4-0,6	12-20
Мышьяк	0,1-0,2	7,2-15,0
	1,5-2,0	Менее 1,0
Извлечение в газовую фазу, %:		
Мышьяка	65-75	80-85
Серы	97-98	93-97

При стабильной работе электрофильтра обеспечивается получение кондиционного технического мышьяковистого ангидрида, содержащего 92-97 % As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Лучшие результаты получены, когда запыленность газов на входе в электрофильтр не превышает 5-8 г/нм<sup>3</sup>.

Пылевывнос из печи кипящего слоя при работе не режиме с некоторым недостатком воздуха, определенный непосредственным весовым замером, равен 20-21 % от концентрата, из них количество тонкой пыли из электрофильтра составляет 30 %.

Весьма существенное значение при обжиге в кипящем слое золотосодержащих мышьяково-пиритных концентратов имеет извлечение золота с белым мышьяком или получаемыми при нестабильной работе электрофильтра обратными мышьяковыми продуктами, а также механическими потерями. В товарном мышьяковистом ангидриде, получаемом из Дарасунских золото-мышьяковых концентратов, содержится 1-2 г/т Au.

Фактическое извлечение золота в огарок составляет 96,1-97 %. Однако при

повышении КПД электрофилтра, который не превышает 97 %, и полном устарении механических потерь технологическое извлечение золота, может быть увеличено.

Необходимо указать на весьма большое обогащение золотом огарка ванны печи. В результате длительной работы печи содержание золота в огарке на подине печи повышается до 2-3 кг/т и выше. Вероятно, это объясняется отсадкой в пульсирующей воздушной струе имеющегося в концентрате свободного золота и золота, вскрываемого при окислении сульфидных минералов.

Накопленный «Иргиредметом» опыт работы на обжиговой установке кипящего слоя был полезен для реконструкции Ново-Троицкого обжигового завода.

Так, известен способ извлечения благородных металлов [18] из сульфидных мышьяковисто-сурьмянистых материалов, предусматривающий предварительное окисление части сурьмы и мышьяка путем добавки кислоты в водорастворимое соединение, которое затем легко выщелачивается.

Авторы [48] предлагают двукратное выщелачивание руды, содержащей сульфиды сурьмы и мышьяка, раствором сульфида и гидроксида натрия; при этом достигается 50-60 %-е извлечение мышьяка, при полном извлечении сурьмы. Почти не содержащие сурьмы кеки выщелачивания без затруднений подвергаются цианированию. Оптимальные параметры сульфидно-щелочного выщелачивания полиметаллических сурьмяных концентратов: концентрация  $\text{Na}_2\text{S}$   $9\text{H}_2\text{O}=200-250\text{г/дм}^3$ , Т:Ж=1:5, температура 70-80°C, продолжительность 1-2 часа, явились результатами исследований в [49-50] с целью снижения их упорности в плане извлечения золота. Далее, получающиеся золотосодержащие кеки с пониженным содержанием сурьмы подвергались цианированию в присутствии абразивного материала (кварцевого песка) для разрушения плотной диффузионной плёнки соединений сурьмы на поверхности золотых частиц, препятствующей их растворению. Был принят следующий оптимальный технологический режим процесса: концентрация цианида натрия  $2,04 \cdot 10^{-2}$  моль/л, Ж:Т=2,5:1, продолжительность 20 часов, соотношение сурьмяных кеков и кварцевых песков 1:9 – 3:7.

Кеки [49], содержащие, после извлечения основного количества сурьмы, кроме золота, до 10 % свинца, до 12 % цинка, серебра и 3 % сурьмы предлагается считать товарными и реализовывать свинцово-цинковым предприятиям. Однако, очевидно, что наличие значительных количеств сурьмы в кеках препятствует их эффективной переработке и резко снижает товарную цену.

Авторы [50] рекомендуют для повышения селективности процесса сульфидно-щелочное выщелачивание сурьмы, а для предупреждения перехода золота в раствор вести

обработку в присутствии алкилак-рилсульфо-кислоты или её натриевой соли, при концентрации 2-4 г/дм<sup>3</sup>.

Работы [51-52] посвящены изучению возможностей использования кислого раствора тиомочевины для извлечения золота из упорных руд. При этом в качестве окислителя металлического золота использовали сернистый газ, перекись водорода, сульфат железа, биосульфат калия, тиосульфат калия и хлорное железо или их смеси. Несмотря на то, что степень извлечения золота в раствор убедительно высокая (до 98 %), данная технология не нашла применения на практике из-за дороговизны реагента.

Трудность эффективного разделения золота и сурьмы на стадии выщелачивания вызвало к жизни комбинированную схему [53], предусматривающую предварительное гравитационное обогащение сурьмяного концентрата, содержащего благородные металлы для наведения части свободного и ассоциируемого золота в богатый, перерабатываемый отдельно продукт. Хвосты доводки в 2 стадии выщелачивали кислыми тиокарбамидными растворами. В результате исследовательских работ [54] был создан новый бромсодержащий реагент GeoBrom 3400. Проводились сравнения выщелачивания золота из огарка упорных концентратов цианидов и бромсодержащих реагентов. Извлечение золота методом цианирования достигает 95 %-через 48 часов, бромидным методом-94,2 %-через 6 часов.

Известны другие комбинированные приемы, в которых авторы ставят своей целью повысить эффективность гидрометаллургической обработки, свести на нет ее недостатки. Так, М. Германи [55] обжигал полиметаллическую руду содой и углем, а огарок, затем, выщелачивали водой. При нейтрализации раствора серной кислотой в осадок выпадал сульфид сурьмы (III). Свинец и благородные металлы оставались в остатке от выщелачивания. Г.В. Энейбл [56] предложил обжигать золото-сурьмяную руду с сульфидами щелочных или щелочно-земельных металлов, обожженный материал обрабатывать водой для перевода в раствор растворимых соединений сурьмы, а кек подвергать амальгамации для извлечения золота.

Так же описывается [57] переработка полиметаллической руды восстановительным обжигом в присутствии кальцинированной соды, серы и щелочного металла с последующим выщелачиванием огарка. Извлечение сурьмы в раствор составило 76-81 %, а в кеках концентрировались благородные металлы.

На заводе Буккер Хилл (США) [58] перерабатывался золото-сурьмяной концентрат плавкой в электропечах с сульфатом и карбонатом натрия. Далее штейн выщелачивали

раствором сульфида натрия для перевода сурьмы в раствор, а благородные металлы оставались в кеке.

Аналогичный способ в [58], отличающийся лишь добавкой углеродосодержащего восстановителя в шихту электроплавки.

Существует еще ряд комбинированных технологий. Так, способ [58] основан на плавке золото-сурьмяного сырья с получением черновой сурьмы, обогащенных благородными металлами. Далее черновая сурьма перерабатывается с получением трёхоксида, а тиосоли выщелачивают с переводом в раствор благородных металлов. Исследования [58] показали, что цианирование таких материалов, в которых сурьма после низкотемпературного обжига с содой содержится в форме тиоантимонита натрия, проходит с высоким извлечением золота в цианистый раствор. Низкотемпературный обжиг в ТВП [59] позволяет сохранить до 98 % всей сурьмы в огарке, который затем плавят в восстановительной среде. Возгоны обжига обрабатывали водным раствором гидроксида калия концентрацией 500 г/дм<sup>3</sup>.

Следует отметить, что все перечисленные комбинированные способы, несмотря на определенные положительные стороны, имеют и очень существенные недостатки: сложность осуществления, громоздкость аппаратного оформления, а, главное, нерешенность основной задачи-полного эффективного разделения золота и сурьмы. Проблема извлечения благородных металлов из огарка в той же степени остра и сложна, как и извлечение их из исходного сырья.

Многие исследователи старались, как можно более полно извлечь сурьму из исходного золото-сурьмяного сырья сульфидно-щелочными растворами, сконцентрировав благородные металлы в кеках выщелачивания [60]. Однако, использование в качестве выщелачивающих агентов сурьмы сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов неизбежно вело к переходу значительной части золота в раствор, что равнозначно его потерям и ухудшению качества получаемой, в последствии, металлической сурьмы.

Для преодоления этого препятствия в работе [61] предложено снижение температуры сульфидно-щелочного выщелачивания с 95-100°C до 60°C-переход золота в раствор при этом уменьшается в 4-6 раз. Однако, одновременно падает и степень извлечения сурьмы в раствор, и проблема разделения обоих компонентов вновь остается не решенной.

Так как переход золота в раствор, при сульфидно-щелочном выщелачивании сурьмы, как правило, избежать не удастся, то целый ряд работ посвящен утилизации золота, уже перешедшего в сульфидно-щелочной электролит, от сорбционных,

экстракционные, цементационные способы [81-87, 26]. Часто их отличает дороговизна, сложность, трудность технологического осуществления, что лишний раз подчеркивает недопущение самого факта перехода значительного количества золота в раствор.

Особо следует выделить способы отделения золота от сурьмы, при электролизе сульфидно-щелочного электролита. Так в [62] предложен способ очистки сульфидно-щелочного раствора от золота предварительным электролизом с применением аппаратов проточного типа. Проведенные исследования [63] показали принципиальную возможность очистки сульфидно-щелочного раствора сурьмы от золота предварительным электролизом на катодах с высокоразвитой удельной поверхностью с одновременным улучшением технико-экономических показателей промышленного электролиза.

В Средазниипроцветмете У.М. Куркчи проведены исследования [63] по электровыщелачиванию золото-сурьмяного сырья и возможной электроочистке промышленных сульфидно-щелочных электролитов с последующим получением кондиционной, по содержанию, драгметаллов сурьмы из чистого электролита с нерастворимыми анодами. Показано, что электровыщелачивание золота-сурьмяного сырья с вращающимся цилиндрическим катодом лучше всего протекает при высокой катодной плотности тока  $615 \text{ A/m}^2$ , температуре  $80^\circ\text{C}$ , продолжительности 1-3 часа с извлечением золота до 92 % в катодный металл. Извлечение сурьмы в раствор и в катодный металл составляло 96,0-97,5 %, Катодная сурьма, содержащая по 120 г/т золота и серебра, может быть переработана на трехоксид с концентрированием драгметаллов в остатке от обжига. Содержание золота в металле электролитически полученном из очищенного от золота СШР (сульфидно-щелочного раствора), составляет 0,26-3,7 г/т.

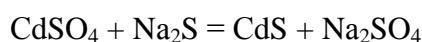
Определенные преимущества этого способа не позволяют преодолеть недостатки, связанные с необходимостью пирометаллургического разделения основного золота и сурьмы отгонкой последней, решения проблемы переработки остатка от обжига, содержащего свинец и благородные металлы, а также с неизбежным попаданием золота в катодный металл (до 3,7 г/т).

Результаты опытно-промышленных испытаний показали возможность осуществления разделения сурьмы и золота за счет обогащения золотом катодной сурьмы первых ванн каскада, а на других ваннах возможно получение товарного металла с более низким содержанием золота. Металл, обогащенный золотом, поступает, также, на получение триоксида сурьмы.

Авторы в [64] считают перспективным выбор сорбционной технологии для очистки сурьмяных растворов от примесей золота. В качестве сорбента применяли

свежеосажденные сульфиды тяжелых цветных металлов, основным достоинством которых является их высокая селективность к ионам благородных металлов. В работах [42, 64] отмечается, что, при малых концентрациях Au (III), механизм сорбции соответствует гетерогенной ионообменной реакции, а при высоких концентрациях Au (III)-простой ионообменной реакции.

На свежеприготовленный сульфид кадмия:



сорбируется золото по реакции:



Среди работ, посвященных автоклавному выщелачиванию золото-сурьмяного сырья можно выделить работы [40, 64], в которых используются либо сульфидно-щелочные, либо карбонато-щелочные растворы для извлечения основных количеств сурьмы, мышьяка и остатки подвергают цианированию для извлечения золота.

В [29] предлагается выщелачивание сурьмы из промпродуктов свинцового производства раствором гидроксида натрия при 200<sup>0</sup>С

под парциальным давлением кислорода 3-8 атм. Золото, серебро, медь, свинец и висмут остаются в осадке в форме нерастворимых гидроксидов.

#### **1.4. Выводы и направления исследований**

На основе анализа литературных данных по переработке упорных руд можно сделать следующие выводы:

1. Цианирование золота из сурьмосодержащих материалов эффективно лишь после удаления большей части сульфидной сурьмы и вскрытия ассоциированного золота.

2. В результате анализов литературных источников очевидна необходимость создания эффективной безотходной гидрометаллургической технологии селективного извлечения сурьмы, золота и серы, в рамках одного предприятия, с получением товарных ценных продуктов и обеспечением экологической безопасности.

Известно, что основным классическим методом извлечения золота является цианистый процесс. Степень извлечения золота зависит от многих факторов, главный из них разнообразия формы нахождения золота: свободное (самородное), в сростках с сульфидными и окисленными минералами, органоминеральный комплекс, полиминеральные ассоциаций, интерметаллические соединения и т.д. Кроме этого присутствия в рудах минералов сурьмы и мышьяка оказывает существенное влияние на

извлечение золота, серебра и других ценных компонентов.

3. Обычно для переработки упорных золотосодержащих руд сохраняется цианистый процесс, как основной метод извлечения золота. Основные усовершенствования в технологии переработки упорных руд достигается в подготовке таких руд к цианистому процессу. Предлагается множество подходов по подготовке таких руд к цианированию, суть которых состоит в освобождении неизвлекаемых форм золота путем удаления мешающих вредных примесей: сурьмы, мышьяка, углистых сланцев и др. Включением в технологическую схему специальных приемов выщелачивания в присутствии ионообменных смол, обжига, химическое или биоксидное выщелачивание и т.д.

4. К настоящему времени возможность использования процесса термической обработки золотосодержащих сульфидов с использованием водяного пара еще не раскрыта. Тем не менее, ясно одно, что предварительное удаление мышьяка и сурьмы из руд благоприятно влияет на извлечение золота цианированием.

В этом плане изучения возможности использования процесса термопарообработки с целью усовершенствования технологии переработки упорных золотосодержащих сурьмяных и мышьяковых руд и концентратов является объектом исследований данной работы. Наряду с этим в работе будут изучены:

- термодинамические характеристики сульфидных минералов;
- поведение сульфидных минералов при термо- и термопарообработки;
- механизм взаимодействия сульфидов с водяным паром;
- разработка оптимальных условий подготовки упорных золотосодержащих концентратов к цианированию.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Объекты исследования

Объектами исследования служили золото-мышьяковые руды месторождений Кокпатас и Даугызтау. Как правило, основным критерием, при технологической оценке полиметаллических сульфидных золотосодержащих руд являются особенности их вещественного состава, представляющего ясную картину о форме нахождения цветных и благородных металлов в руде, о характере и соотношениях вмещающих минералов и т.д. Для выявления этих характеристик изучали состав средних представленных проб руд и концентратов с помощью спектрального, химического, пробирного, микроскопического и рационального анализов.

Как показали результаты спектрального (табл. 2.1) и химического (табл. 2.2) анализов, в качестве основного ценного компонента содержат сурьму и сопутствующие ей золото и серебро, а также другие цветные металлы.

Таблица 2.1.

Результаты спектрального анализа исследованных руд и концентратов, в %:

№	Наименование проб	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ni
1	Кокпатасский	1	1	0,8	1	1	0,02	0,06
2	Даугыстаувский	0,3	0,03	0,1	0,04	1	0,003	0,008

Продолжение табл. 2.1

№	Co	Ti	Y	Mo	Zr	Cu	Pb	Zn	Ag	S
1	0,003	1,0	0,001	-	0,01	0,003	-	0,01	0,001	0,03
2	0,003	0,01	-	-	0,004	0,006	0,01	0,02	0,001	0,03

Таблица 2.2.

Химический состав исследуемых золотосодержащих руд

Химический состав исследуемых золотосодержащих руд, в %

№	Наименование	As	Sb <sub>общ</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
1	Кокпатас	8,06	0,06	15,14	27,64	2,62	2,52
2	Даугызтау	2,70	1,90	20,80	26,0	0,18	1,00

Продолжение табл. 2.2.

№	Наименование	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sub>общ</sub>	Pb	Cu	Na <sub>2</sub> O	Zn	Au, г/т	Ag, г/т
1	Кокпатаз	4,86							
2	Даугызтау	7,6	2,37	-	-	-	0,01	5,0	9,0

Как показали минералогические анализы, руды месторождений Кокпатаз и Даугызтау являются арсенопирит-пиритного типа. Имеются черные сланцы. Главным рудным минералом являются пирит и арсенопирит. Приурочен пириту и арсенопириту пирротин. Кроме того, содержатся сульфидные минералы цинка, свинца и сурьмы. Во флотоконcentратах месторождений Кокпатаз и Даугызтау главным носителем золота является пирит, арсенопирит и антимонит. Основной формой нахождения золота в рудах является субдисперсная в сульфидах пирите, антимоните и арсенопирите (82,6 %), серебро-в виде тетраэдрита и фрейбергита в антимоните. Всего 9-10 % золота находится в свободной, чистой поверхности.

## 2.2. Методика исследований термopарообpоботка

Для достижения разрушения структуры и разложения минералов, составляющих исследуемые руды, и их подготовки к гидрометаллургической переработке, объекты были подвергнуты термopарообpоботке.

Перед термopарообpоботкой некоторые исходные материалы, измельчались до необходимой крупности 0,15 мм. Флотоконцентраты имели крупность 0,074 мм.

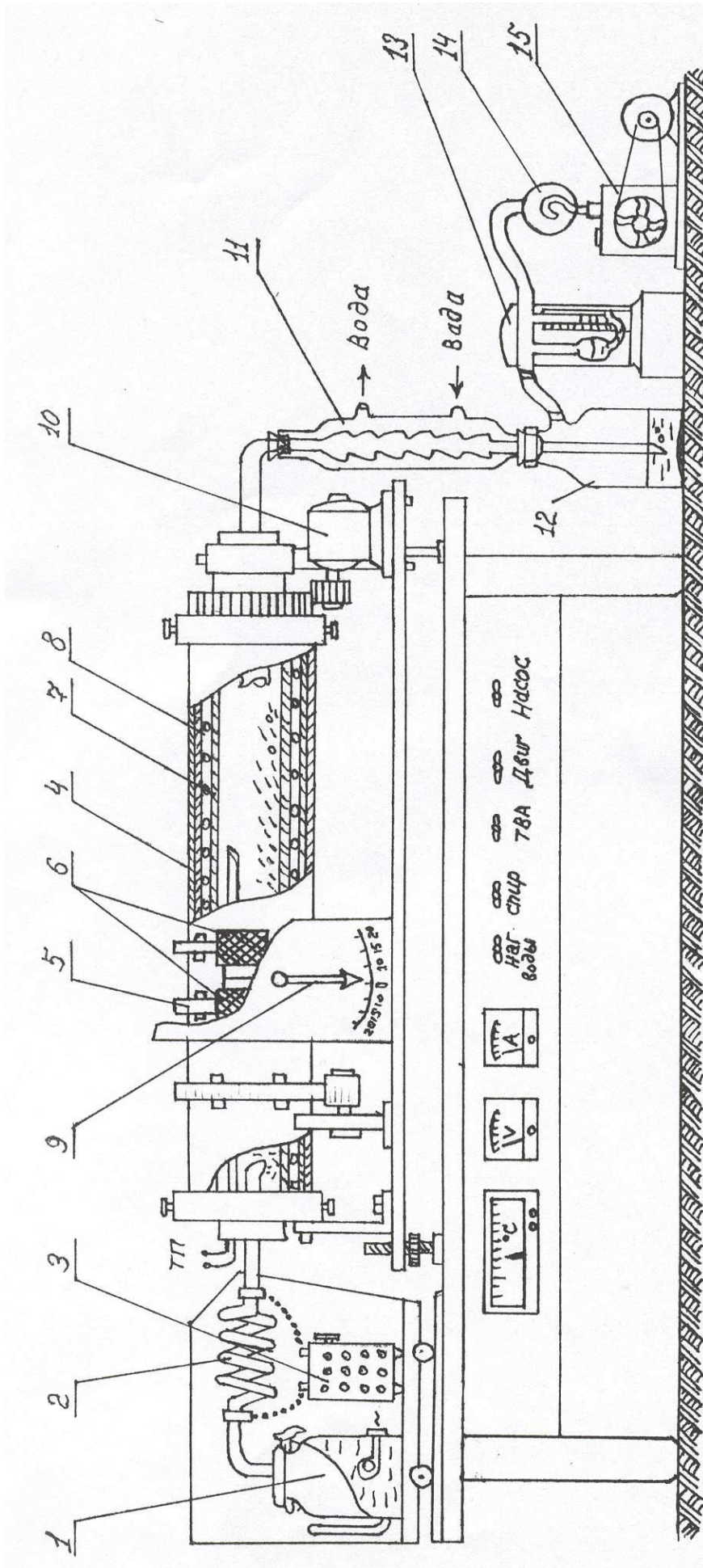
Исследуемые объекты подвергались термopарообpоботке на лабораторных установках, приведенных на рис. 2.1.

Для ограничения окислительных процессов термopарообpоботку вели в закрытой камере из кварцевой трубки, помещенной в трубчатую электрическую печь. Температуру обработки задавали с помощью терморегулятора, а расход водяных паров регулировали созданием в системе разряжения водоструйным насосом. Эффективность термopарообpоботки определяли по степени извлечения мышьяка, серы и органических веществ в возгоны, а благородных металлов и сурьмы в раствор в процессе выщелачивания огарка. Возгоны проходя через холодильную и поглотительную системы улавливались в холодильнике, приемнике конденсатора и газоулавителе. В зависимости от

степени удаления мышьяка и серы установили оптимальную толщину слоя концентрата, продолжительность процесса и температурный режим термopарообработки.

На протяжении опыта наблюдали появление налета органических веществ на внутренней поверхности холодильника, появление осадка элементарной серы, соединений мышьяка и сурьмы в приемнике конденсатор, а в поглотительной склянке (раствор  $\text{CuSO}_4$ )-появление сероводорода, реагирующего с Си и образующего в результате этой реакции сернистую медь.

По окончании эксперимента и охлаждения установки навеску пробы извлекали из камеры, разделяли продукты возгонки, сушили их и взвешивали с определением выхода продуктов и подвергали их химическому анализу.



ОП  
РМ  
ТЕ  
3.

Рис. 2.1. Лабораторная установка для термообработки продукта

- |                                       |                             |                                      |
|---------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| 1 - парогенератор;                    | 7 - кварцевая труба;        | 12 - приемник конденсата;            |
| 2 - трубчатая спираль;                | 8 - спираль нихром;         | 13 - манометр;                       |
| 3 - автотрансформатор АСОН;           | 9 - указатель наклона печи; | 14 - стеклянный шар для стабилизации |
| 4 - трубчатая вращающаяся печь (ТВП); | 10 - двигатель;             | подсоса воздуха;                     |
| 5 - контактное кольцо;                | 11 - холодильник;           | 15 - воздушный насос                 |
| 6 - графитовый контакт;               |                             |                                      |

## **АРООБРАБОТКА КАК ОСНОВА УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД**

Как ранее отмечалось (раздел 2), золотосодержащие сульфидные руды в определённых количествах содержат пирит, арсенопирит, халькопирит, аурупигмент, стибнит, тетраэдрит (тенантит) и другие сульфидные минералы, которые придают упорность рудам при их ционировании.

Для снижения отрицательного влияния вышеуказанных минералов при ционировании, наиболее рациональным методом считаются термообработка (окислительный обжиг).

Однако, термообработка не всегда даёт желаемые результаты, т.к. каждый золотосодержащий материал имеет свои особенности, обусловленные его химическим и минералогическим составом. Так, что последнее требует индивидуального подхода, при термообработке. Поэтому, необходимо изучить характер сульфидных руд и концентратов конкретного месторождения, при термообработке в широком интервале температур, чему посвящен этот раздел работы.

### **3.1. Термографические исследования сульфидных руд и концентратов**

Термообработка золотосодержащих сульфидных концентратов в нейтральной атмосфере, при относительно низком температурном режиме, была произведена А.К. Кунбазаровым с целью повышения степени извлечения золота в цианистые растворы. При этом, термообработка концентратов Даугызтау, при 380-420°C, в течение 4 часов способствовала повышению извлечения золота в 3 и 1,5 раза, а серебра в 2-1,5 раза соответственно.

Надо полагать, что столь сильное различие в степени извлечения золота обусловлено неоднородностью химического и минералогического состава исходного сырья. Так что последнее требует индивидуального подхода при термообработке.

Из-за ограниченности температурного режима эти данные недостаточны для полной характеристики поведения исследуемых объектов в зависимости от температуры.

С учетом изложенного., пробы всех объектов нами подвергались термографическому исследованию на дериватографе системы Ф.Паулик, И.Паулик и Л.Эрдеи. Результаты этих исследований приведены на рис.3.1.

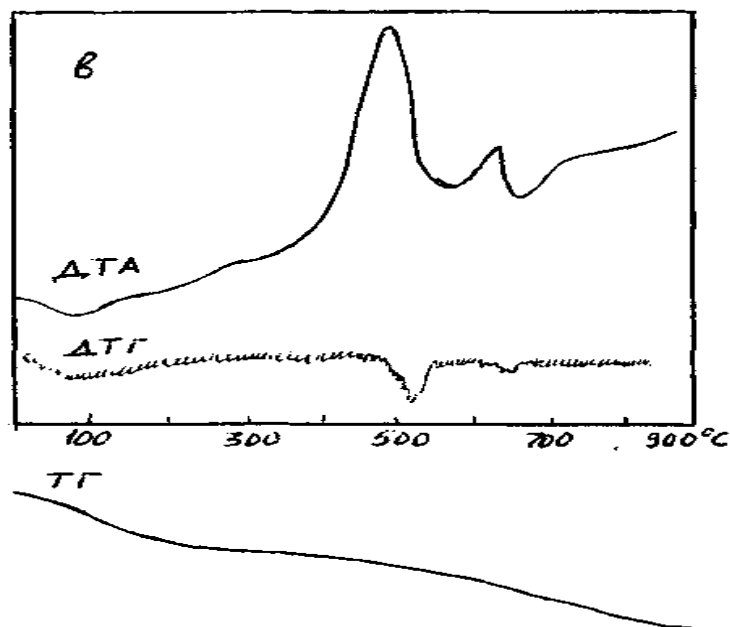


Рис.3.1. Термограммы исходных Даугызтауских руд

Экзоэффект вызван возгоранием высокомолекулярных соединений.

Вакуумно-декрипитационный хроматографический анализ образцов сланцев крупностью 0,5-1 мм дает следующий состав выделяющейся газовой фазы, в %:

CO <sub>2</sub>	9,33-8,29	O <sub>2</sub>	0,044-0,042
H <sub>2</sub> O	8,15-7,75	CH <sub>4</sub>	2,88-2,95
NH <sub>3</sub>	1,61-1,53	H <sub>2</sub> S	37,36-35,87
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,16-0,17	SO <sub>2</sub>	следы

Из за схожести химического состава Даугызтауского и Кокпатасского концентратов ход их кривых ДТА подобен. Поэтому, мы ограничивались представлением и обсуждением термограммы кокпатасского концентрата (рис.3.1).

Сложный характер минералов, входящих в состав Даугыстауского и Кокпатасского концентратов, приводит к появлению несколько эндо- и экзо-эффектов на их кривых ДТА. В частности, слабый эндо-эффект, обнаруживаемый при 140°C, обусловлен, вероятно, испарением легколетучих соединений, потерей воды. Появление при 460-480°C экзо-эффекта обусловлено возгоранием сульфидов мышьяка, сурьмы, железа. Если эндо-эффект при 580°C обусловлен диссоциацией арсенопирита, то существенных изменений в массе продукта не должно было наблюдаться. На самом деле потери массы, при 500-580°C составляют 13,32 %. Это указывает на сопряженное протекание процесса возгорания и возгонки продуктов диссоциации арсенопирита с образованием летучих оксидных

соединений мышьяка ( $As_2O_5$ ). Так что этот эффект представляет собой сумму эндо-эффекта диссоциации и экзо-эффекта возгорания продуктов разложений. Надо полагать, что энергия, требуемая для диссоциации арсенопирита больше, чем энергия, выделяемая при окислении мышьяка. Эндо-эффект, наблюдаемый при  $680^{\circ}C$ , появляется в результате наступления процесса интенсивной диссоциации пирита с образованием элементарной серы, которая тут же возгорается.

Отличие термограммы Даутызтауского концентрата от изложенного только в том, что потери массы на перечисленных участках эффектов более резко выражены, т. е. эффекты сопровождаются с большей потерей в массе, в каждом отдельно взятом участке.

Для сравнения результатов экспериментов построили график зависимости давления пара и упругости диссоциации некоторых минералов от температуры (рис.3.2) с использованием справочных данных

Из рис.3.2. следует, что начало возгонки элементарной серы  $150-200^{\circ}C$ , сульфида мышьяка  $300-330^{\circ}C$ , а арсенопирит и пирит начинают разлагаться при  $450-500^{\circ}C$ . При температурах  $650-700^{\circ}C$  упругости диссоциаций паров арсенопирита и пирита имеют очень высокие значения, тогда как давления паров трехоксида и трехсернистой сурьмы в этих температурах: незначительны. Заметный рост их значения наступает при температуре  $900^{\circ}C$ .

Следует отметить, что полученные результаты термографического исследования целиком совпадают с теоретическим положением.

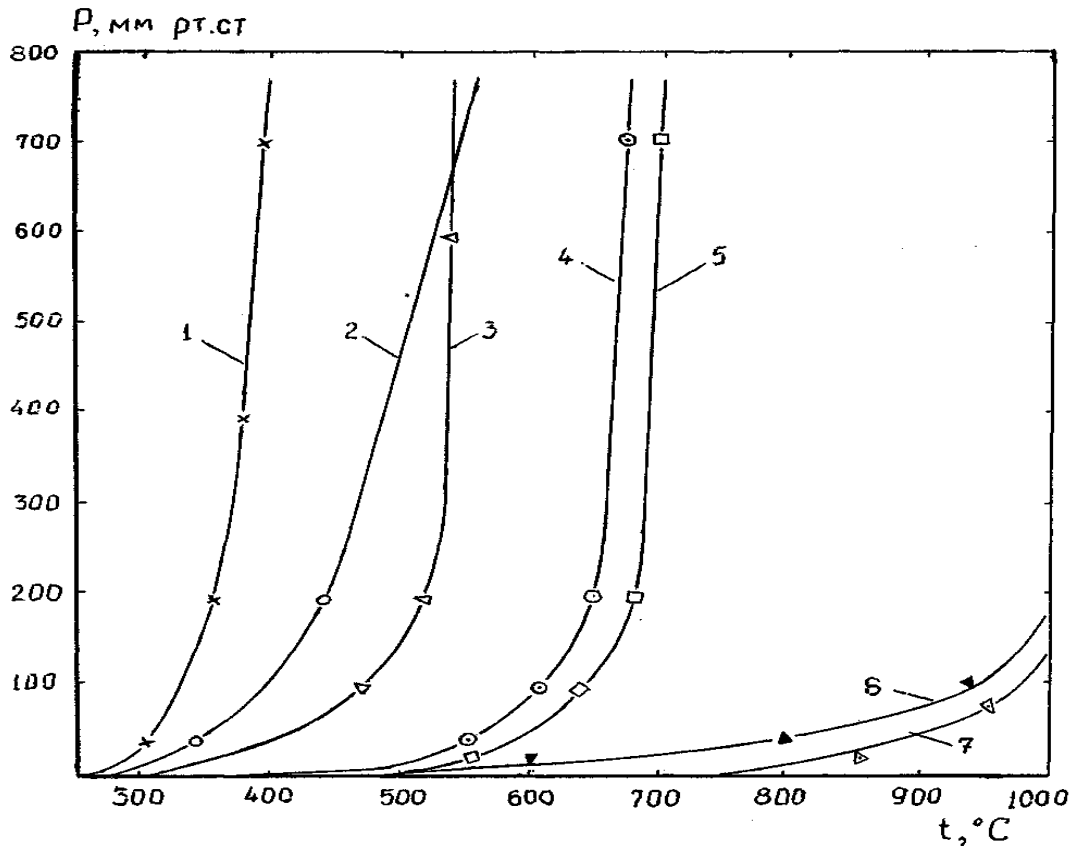


Рис 3.2. График зависимости давления пара серы 1, киновары 2, аурипегмента 3, трехоксида сурьмы 6, трехсернистой сурьмы 7 и упругости диссоциации арсенопирита 4 и пирита 5 от температуры.

Подитоживая результаты исследований термического поведения золотосодержащих материалов можно сделать следующее заключение.

Если основным носителем (коллектором) золота является пирит, арсенопирит и халькопирит, то их полное разложение завершается при температуре 700°C. При этом в газовую фазу переходят такие летучие оксиды, как диоксид серы (сернистый ангидрит), трёхоксид мышьяка и другие легколетучие компоненты. Если такими носителями служат антимонит, тетраэдрит и блеклые руды, то их полное разложение происходит при 500°C, выше которой может наступить, кроме сернистого ангидрида, возгонка трехоксида сурьмы.

### 3.2. Поведение сульфидных минералов в процессе термопарообработки

Как правило, при окислительном обжиге полиметаллических сульфидных концентратов образуются токсичные вещества (например,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) и уносятся в газовую

фазу загрязняя воздушный бассейн, что с экологической точки зрения недопустимо. С другой стороны теряется сера, содержание которой в концентрате достигает 40 %.

Кроме того, в результате взаимодействия сульфидов с кислородом воздуха выделяется большое количество тепла, которое приводит к местному перегреву и, следовательно, сплавлению легкоплавких соединений, входящих в состав концентрата. Оплавление, в свою очередь, приводит к повышению упорности материала при цианировании.

Во избежание этого явления и для утилизации уносимых в газовую фазу продуктов процесса термообработки сульфидных материалов следует, процесс вести в среде ограниченного кислорода или без него. Такой средой может служить водяной пар. В связи с этим, изучение поведения сульфидных минералов в паровой среде было объектом исследования многих авторов. Окисляемость пирита водяным паром изучена еще в 1924 г., а пиритных концентратов 1981 г. Обширные исследования по взаимодействию сульфидных минералов с водяным паром выполнены и установлена эффективность этого процесса.

Однако, в указанных выше работах отсутствуют сведения о возможности использования процесса термопарообработки для вскрытия сульфидных концентратов с целью извлечения благородных металлов цианированием, так же нет данных о продуктах термопарообработки реальных золотосодержащих концентратов и возможности комплексного использования последних с утилизацией продуктов, уносимых в фазу водяного пара.

С целью восполнения этого пробела проводились широкие исследования по изучению поведения нами выбранных объектов при термопарообработке.

Прежде чем приступить к выполнению экспериментов рассчитывали по методу Л.П. Владимирова изобарно-изотермические потенциалы ряда возможно протекающих реакции при термопарообработке сульфидных концентратов и анализировали их с точки зрения термодинамики (табл. 3.1).

Элементарная сера всегда присутствует во флотоконцентратах в свободной или связанной форме с органическими соединениями. Кроме того, она может образоваться при протекании различных реакций, в том числе за счёт разложения пирита. Температура плавления ее 119°C, а температура кипения- 444°C. Она в условиях термопарообработки может находиться в твёрдом, жидком и парообразном состояниях. Поэтому химическое взаимодействие между элементарной серой и парами воды можно описать уравнениями (2-7).

Судя по расчётным данным изобарно-изотермического потенциала реакций, возможны протекания всех этих реакций (кроме реакции 7) в зависимости от температуры, несмотря на относительно низкую вероятность протекания реакции (3,4,5) в пределах температур 25-600°C. Смещению равновесия этих реакций вправо способствует поток водяного пара над твёрдой фазой, создаваемой слабым вакуумом (40-50 мм вод.ст.). Но с уверенностью можно сказать, что реакции (2) и (5) проходят достаточно интенсивно начиная с температуры 200-230°C и выше. Выброс в воздушный бассейн этих токсичных газов недопустим. Поэтому расчёт обратного направления реакции (2-5) становится необходимостью (табл. 3.1).

Таблица 3.1.

Изменение энергии Гиббса реакций (кДж/моль) взаимодействия соединений серы с водяным паром при различных температурах

Температура		Реакций взаимодействия соединений серы с водяным паром					
К	°С	$3S_{(тв)}+2H_2O_{(г)}=$ $=2H_2S+SO_2$ (1)	$3S_{(суб)}+2H_2O_{(г)}=$ $=2H_2S+SO_2$ (2)	$3S_{(жид)}+2H_2O_{(г)}=$ $=2H_2S+SO_2$ (3)	$3S_{(тв)}+2H_2O_{(жк)}=$ $=2H_2S+SO_2$ (4)	$3S_{(суб)}+2H_2O_{(жк)}=$ $=2H_2S+SO_2$ (5)	$1,5S_2+2H_2O_{(г)}=$ $=2H_2S+SO_2$ (6)
298	25	105,7920	71,2079	189,0980	143,3270	108,7440	-37,1320
323	50	86,6850	69,0315	196,4960	97,8464	80,1930	-28,3700
373	100	77,6421	62,6930	209,3660	77,5849	62,6359	-25,3210
423	150	69,3369	62,5027	228,2650	77,5324	70,6981	-19,8630
473	200	60,0342	50,4165	235,3270	39,0989	29,4812	-19,1590
523	250	51,4708	44,4421	248,5020	20,7723	13,7436	-16,0790
573	300	43,0423	38,5312	261,7390	2,9476	-1,5635	-13,0100
623	350	34,7568	32,6810	275,0370	-14,3870	-16,4630	-9,9611
673	400	26,5993	26,8752	288,3800	-31,2780	-31,0020	-6,9393
723	450	18,5853	21,1469	301,8000	-47,5970	-45,0550	-3,9342
773	500	10,6842	15,3443	315,1460	-63,8400	-59,1800	-1,0066
823	550	2,9027	9,5932	328,5440	-79,5810	-72,8900	1,8976

Из данных табл. 3.1 следует, что до 200°C все перечисленные реакции могут иметь

место, причём выше этой температуры возможность протекания реакций (2) и (3) возрастает, а ниже этой температуры резко возрастает вероятность протекания реакции (4) и (5). Интенсивное протекание последней реакции является очень ценным при термодорообработке сульфидных минералов, т.к. это даёт с одной стороны возможность селективного извлечения элементарной серы из состава сульфидных минералов и соответствие процесса требованиям экологии-с другой.

При первом приближении можно допустить, что из-за заметного значения упругости паров серы, при температуре выше 150°C, молекулы её конденсируются на поверхности молекул воды, пары которых в реакционную зону поступают с температурой 100°C и в условиях слабого вакуума эта масса уносится в зону охлаждения. Когда пары воды в теплообменнике конденсируются, сера выделяется в отдельную (мелкодисперсную) твёрдую фазу. Такое толкование будет справедливо, когда температура паров воды будет ниже 230°C. Когда поступающие из парогенератора пары воды имеют более высокую температуру, тогда одна часть паров воды реагирует с серой, образуя сероводород и диоксид серы, которые адсорбируются на поверхности другой части паров воды и потоком уносятся в зону охлаждения. Таким образом, растворённые в паровом состоянии газы взаимодействуют и вновь образуют элементарную серу в субколлоидном состоянии, иначе говоря, при термодорообработке, водяной пар, в конечном итоге, служит массоносителем.

Сульфид железа является главным составляющим золотосодержащих концентратов, Поэтому, они были объектом исследований многих учёных при разработке различных технологий. Так, по данным [20] пирит начинает разлагаться при температуре 300°C с образованием сульфида железа (II) и элементарной серы. Согласно данным [13], взаимодействие сульфида железа (II) с парами воды описывается уравнениями (табл.3.2):

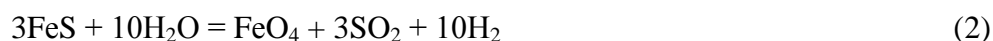
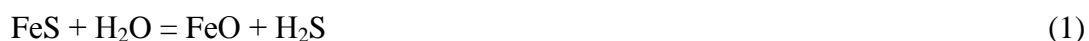


Таблица 3.2.

Изобарно-изотермические потенциалы реакций взаимодействия серы с водяным паром

T, °C	25	100	200	300	400
Z <sub>2</sub>	-17,27	-15,83	-11,77	-	-5,50
Z <sub>3</sub>	-21,66	-18,43	-14,67	-10,98	-7,422
Z <sub>4</sub>	-25,72	-18,45	-8,48	-6,498	-11,216
Z <sub>5</sub>	-25,89	-18,47	-9,16	-0,307	-8,254

По мнению других авторов [32] в интервале температур 380-360°C протекает реакция:



а при 700°C-



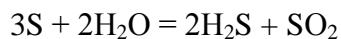
Как показали результаты эксперимента (рис. 3.3. кривая 10), действительно сульфиды железа в атмосфере водяного пара, при определённых температурах превращаются в закись железа и магнетита. Однако результаты термодинамических расчётов показывают, что взаимодействие сульфида железа с парами воды реакциями (1-4) невозможно. С точки зрения термодинамики между сульфидами железа и водяным паром возможно протекание реакции двумя путями:

Без кислорода:

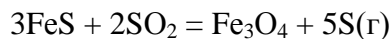
а. Пирит диссоциирует



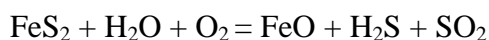
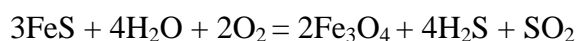
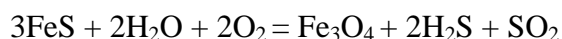
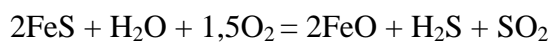
б. Сера реагирует с водяным паром



в. Сернистый газ реагирует с сульфидом железа



2. С участием кислорода



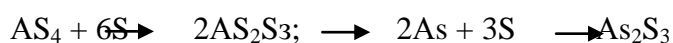
Таким образом, при термопарообработке сульфидных концентратов протекает сложный процесс, этапами которого являются взаимодействие элементарной серы с парами воды и продукта этой реакции-диоксида серы с сульфидными минералами: а продукты реакции сульфидного минерала-элементарная сера вновь вступает в реакцию с парами воды и т.д. Отсюда следует, что для начала реакции необходимо в небольших количествах элементарной серы, а далее парообразная сера, образующаяся в результате реакции между диоксидом серы и сульфидами, вновь вступает во взаимодействие с сульфидным минералом.

В этом процессе элементарная сера служит носителем кислорода через воду, т.е. она является катализатором реакции взаимодействия сульфида железа с парами воды. В этих условиях водяной пар непосредственно участвует в переводе серы в каталитически активную форму диоксида серы.

Второй путь осуществления процесса десульфуризации сульфидных минералов с получением оксидов металлов и элементарной серы- это ведение процесса при определенном соотношении водяного пара и воздуха, чтобы протекала реакция (4). С практической точки зрения этот путь более реален и выгоден, т.к. не требует полной герметизации при аппаратурном оформлении процесса. Однако, для переработки сульфидно-мышьяковистых концентратов следует вести процесс-песо по первому варианту, т.е. без доступа воздуха, чтобы избежать образования оксида мышьяка.

Мышьяк в концентратах находится в основном в виде аурипигмента и арсенопирита. Начало возгонки трисульфида мышьяка (рис. 3.2, кривая 3) 3Ш°С. По величинам изобарно-изотермического потенциала реакции между сульфидом мышьяка и водяного пара можно судить, что до 650°С они не взаимодействуют. Таким образом, сульфид мышьяка в атмосфере водяного пара, непретерпевая химического изменения, возгоняется и уносится потоком водяного пара и конденсируется в холодильнике.

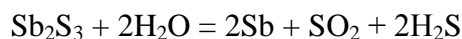
По данным [20], начало диссоциации арсенопирита, сульфида железа и мышьяка происходит при 300°С. Процесс диссоциации интенсивно протекает при 600-850°С (рис.3.2, кривая 4). При 300°С начинается отгонка мышьяка. В газопаровой атмосфере мышьяк может реагировать с кислородом, парами воды, водородом, серой, сернистым газом и сероводородом (табл.3.2). Судя по величинам изобарно-изотермического потенциала реакций наиболее вероятными являются, в отсутствие кислорода, реакции (39, 43-46). Если принять, что элементарный мышьяк в газовом состоянии до температуры 800°С находится в виде As<sub>4</sub> [19], то единственная возможная реакция (3, 4), т. е. взаимодействие мышьяка с серой:



Необходимо отметить, что при термopарообработке сульфидно-мышьяковых концентратов имеются возможность для взаимодействия мышьяка с парами воды [11], с образованием токсичного газа-арсина AsH<sub>3</sub>, что наблюдался при переработке такого вида сырья во влажном состоянии в вакуум-термическом способе.

Однако, по данным арсин разлагается при температурах 230°С и с другой стороны вероятность взаимодействия мышьяка с серой значительно больше, чем с водой. Исходя из этого, образование арсина при переработке сульфидных руд водяным паром маловероятно, т.к. концентрация серы в газовой фазе достаточно высокая. Несмотря на это, необходимо предусмотреть мероприятия ликвидирующие образование арсина-К таким типичным мышьякoдержущим сульфидным продуктам в нашем объекте являются Даугызтауский и Кокпотасский концентраты (табл. 2.2).

По данным [12] сульфид ртути взаимодействует с водяным паром при пониженном давлении с образованием жидкой или парообразной ртути, сульфид сурьмы - при температуре: - до 903°K с образованием оксида или металлической сурьмы, а при более 903°K только металлической сурьмы. Невидимому за счет протекания реакций:



Другие сульфидные минералы, имеющиеся в концентратах такие, как PbS, ZnS, Ag<sub>2</sub>S, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и др. взаимодействуют с водяным паром аналогично сульфиду железа (II).

Таким образом, термодинамически установлен предположительный механизм процесса образования элементарной серы и возможности удаления мышьяка в виде ди- и трисульфида. Для проверки этого суждения стало необходимым изучать поведения реальных сульфидных концентратов в процессе термопарообработки и влияния последней на цианирование.

### **3.3. Поведение золотосодержащих сульфидных руд и концентратов в процессе термопарообработки**

Термопарообработка золотосодержащих сульфидных концентратов проводилась при различной температуре и продолжительности процесса. При этом испытываемые концентраты подвергались исследованию в той форме (крупности), какой она поступала из обогатительной фабрики, а руды измельчались до крупности-0,14 мм.

Эксперименты проводились на установке изображенной на рис. 2.1. При выборе интервала температур термопарообработки концентратов исходили из их минералогического состава, а именно, концентраты, содержащие арсенопирит, пирит, халькопирит подвергались термопарообработке в интервале температур 300-700°С. Отметим, что повышать температуру термопарообработки более 700°С нежелательно, и из экономических соображений окислы железа теряют свои магнитные свойства, которые намечены разделением магнитной сепарацией из концентратов после термопарообработки.

Для сульфидных концентратов сурьмы интервал температуры приняли: от 200 до 500°С, хотя упругость паров триоксида и трёхсернистой сурьмы в этих условиях почти равна нулю. Однако, температура плавления их относительно низкая-658°С, 548°С соответственно.

Практический интерес представляет выявление степени превращения протекания процесса при термопарообработке испытываемых концентратов в заданном режиме. О степени превращения судили по потере массы концентрата.

Результаты опытов по изучению изменения массы концентратов, а также некоторых индивидуальных соединений, содержащихся в отдельных концентратах, в зависимости от температуры паропрообработки при заданной продолжительности процесса приведены на рис. 3.3, а сравнительные данные по потере массы концентратами при их окислительном обжиге (прокалке) и в условиях термопарообработки приведены в табл.3.3.

Как следует из данных рис. 3.3, с повышением температуры паропрообработки происходит уменьшение массы концентратов. Это обусловлено и удалением влаги и уносом легколетучих и легкоразлагающихся продуктов взаимодействия концентратов с парами воды. Надо полагать, что в первую очередь. Это сульфидная сера, содержащаяся в составе концентрата. Судя по расчетным данным литературных источников (рис.3.4) и результатов эти экспериментов (рис.3.3, кривая 1), в атмосфере водяного пара отгонка серы может наступить Значительно раньше, а при 200-220<sup>0</sup>С и создании слабого движения газового потока в системе, протекает очень интенсивно.

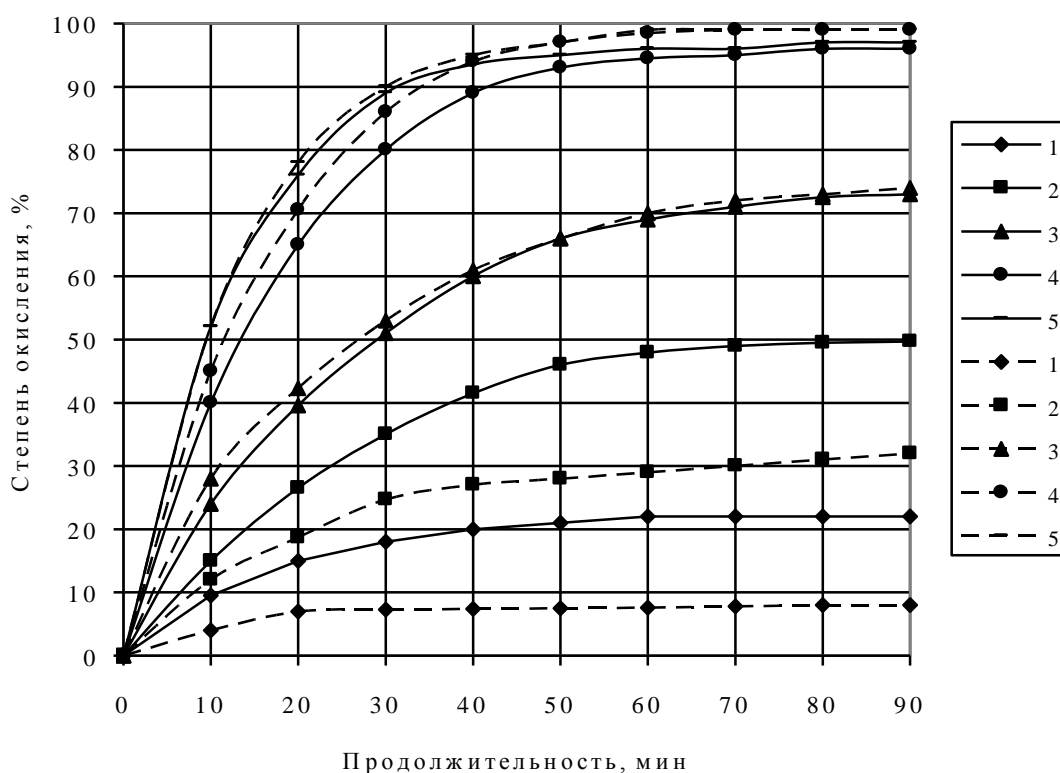


Рис. 3.3. Зависимость степени окисления сульфидов воздухом (сплошная основная линия) и водяным паром (пунктирная линия) от продолжительности при различных температурах, °C: 1-400; 2-500; 3-600; 4-700; 5-800.

Таблица 3.3.

## Потери массы концентратов при термообработке (навеска 1 г)

№	Наименование флотоконцентрата	Содержание серы, %	ППП, при 850 <sup>0</sup> С за 1 час	Потери массы при термообработке, в %, время 10 мин		
				Тем-ра, <sup>0</sup> С	В атмосфере	
					Воздуха	Водяного пара
1	Кокпатасский	27,5	26,19	700	21,03	25,33
2	Даугыятауский	28,0	43,0	700	32,38	34,18

Как следует из данных рис. 3.3, с повышением температуры паровой обработки происходит уменьшение массы концентратов. Это обусловлено и удалением влаги и уносом легколетучих и легкоразлагающихся продуктов взаимодействия концентратов с парами воды. Надо полагать, что в первую очередь. Это сульфидная сера, содержащаяся в составе концентрата. Судя по расчетным данным литературных источников (рис.3.4) и результатов этих экспериментов (рис.3.3, кривая 1), в атмосфере водяного пара отгонка серы может наступить значительно раньше, а при 200-220<sup>0</sup>С и создании слабого движения газового потока в системе, протекает очень интенсивно.

Следует отметить, что с повышением температуры термобработки потери массы всех сульфидных концентратов возрастают, причём заметная потеря массы происходит начиная с 400<sup>0</sup>С. Для Кокпотасского и Даугызтауского флотоконцентратов наклон кривых зависимости потери массы от температуры одинаков, что указывает на одинаковый ход протекания процесса но с разной степенью потери массы (рис. 3.2 б).

На рис. 3.3 приведены результаты серии опытов окисления сульфидов воздухом. Как видно, сульфиды начинают взаимодействовать с кислородом воздуха при 400<sup>0</sup>С. За 30 мин количество прореагировавшего сульфидов составляет около 18 %. С увеличением продолжительности опыта до 1,5 часов уменьшается количество прореагировавшего сульфида. С повышением температуры процесс взаимодействия сульфида с кислородом воздуха ускоряется. При 500<sup>0</sup>С через 1,5 часа остается 50 % сульфидов, а при 600<sup>0</sup>С процесс окисления заканчивается уже через 80-90 мин. До 600<sup>0</sup>С включительно металлической меди в образцах не обнаруживалось. Бурная реакция происходит при 700<sup>0</sup>С, при этой температуре полное окисление происходит в интервале 50-60 мин (рис. 3.3).

Степень окисления Cu<sub>2</sub>S в присутствии водяного пара зависит от температуры, продолжительности процесса, расхода водяного пара и скорости перемешивания. Полученные результаты (по данным химического анализа) по окислению полусернистой

меди позволяют сделать вывод, при температуре выше  $600^{\circ}\text{C}$  в конечном образце присутствуют в основном окислы и в незначительной сульфаты (рис 3.4).

Из рис. 3.3. видно, что до  $600^{\circ}\text{C}$  окисление в присутствии водяного пара идет медленнее, чем в присутствии воздуха. В процессе из-за неполной герметизации присутствует незначительном количестве воздух. Было установлено, что окисление  $\text{Cu}_2\text{S}$  водяным паром начинается с  $400^{\circ}\text{C}$ . Начиная с  $600^{\circ}\text{C}$ , взаимодействие идет более интенсивно и протекает с относительно большой скоростью и заканчивается за 65-70 мин. Из выше сказанного видно, что при взаимодействии паров воды с сульфидом меди протекают в основном реакции, реагирующие с  $\text{SO}_2$ . Протекание этих реакции в значительной мере зависит от образования поверхности раздела. Если поверхность раздела существует, реакция протекает через слой твердых продуктов. Следовательно, рассматриваемый механизм зависит от свойств этого слоя.

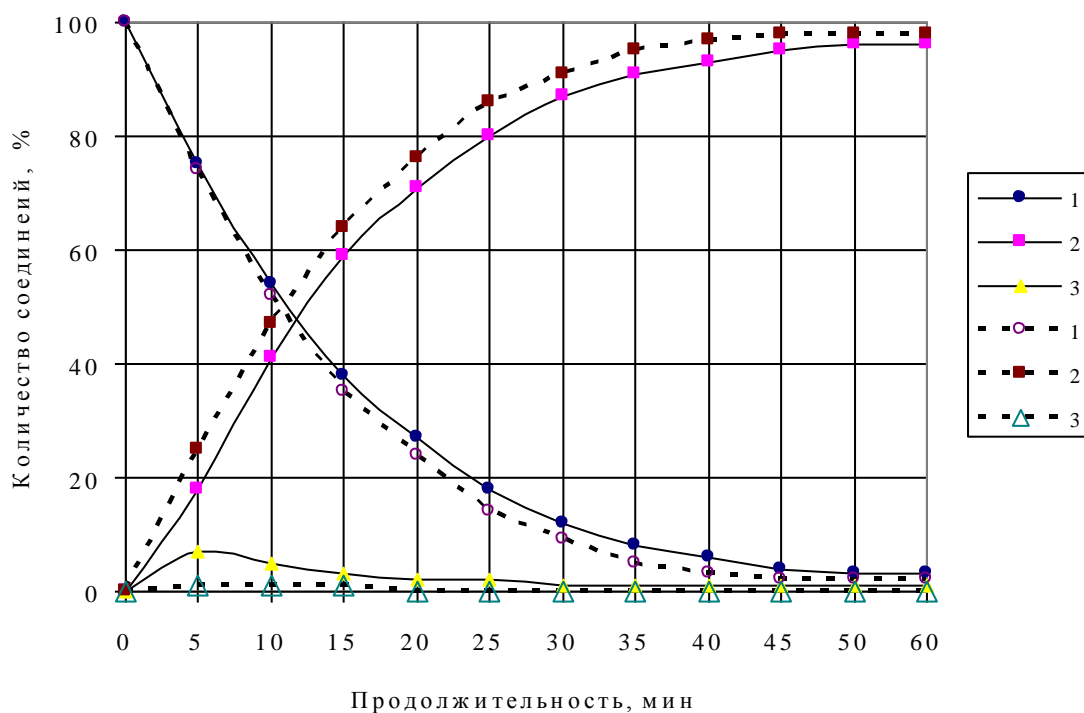


Рис. 3.4. Изменение фазового состава при окислении сульфидов (при  $700^{\circ}\text{C}$ ) воздухом (сплошная основная линия) и водяным паром (пунктирная линия): 1- сульфиды; 2- оксиды; 3- сульфаты.

Температура процесса существенно влияет на степень окисления, которая возрастает за 60 мин с 22,0 % при  $400^{\circ}\text{C}$  до 98,5 % при  $700^{\circ}\text{C}$ . В начальный момент происходит окисление серы и образование оксидов, но через определенное время, когда сера практически вся удалена в виде  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  постепенно переходит в оксиды. В результате взаимодействия при

температуре 400<sup>0</sup>С и выше образуется небольшое количество (5-10 %) оксидов. Увеличение времени обжига более 50-60 мин не влияет на процесс; количество остаточной серы уменьшается незначительно.

Влияние скорости пропускания водяного пара изучали при температуре 700<sup>0</sup>С, и продолжительности опыта 30 мин. Изменение скорости подачи водяного пара мало влияет на процесс до 550<sup>0</sup>С. С увеличением объема водяного пара (от 600<sup>0</sup>С) количество остаточной серы значительно повышается. Повышение расхода водяного пара при парометаллургической переработке сульфидов металлов вызывает увеличение степени превращения этих продуктов (рис. 3.5).

Приведенные данные свидетельствуют о высокой эффективности применения водяного пара в качестве окислителя сульфида металлов. Этот способ является перспективным направлением в цветной металлургии, соответствующим условиям охраны окружающей среды, эффективности процесса переработки цветных металлов.

Таким образом, при взаимодействии сульфидов с перегретым водяным паром при температурах 400–800<sup>0</sup>С и продолжительности процесса 60-70 мин образуется оксиды. Скорость окисления сульфидов в присутствии водяного пара идет интенсивнее, чем в присутствии воздуха. Конечный фазовый состав окисленного продукта, является суммарным результатом многочисленных элементарных реакции, протекающих в системе металл – сера - кислород (водяной пар).

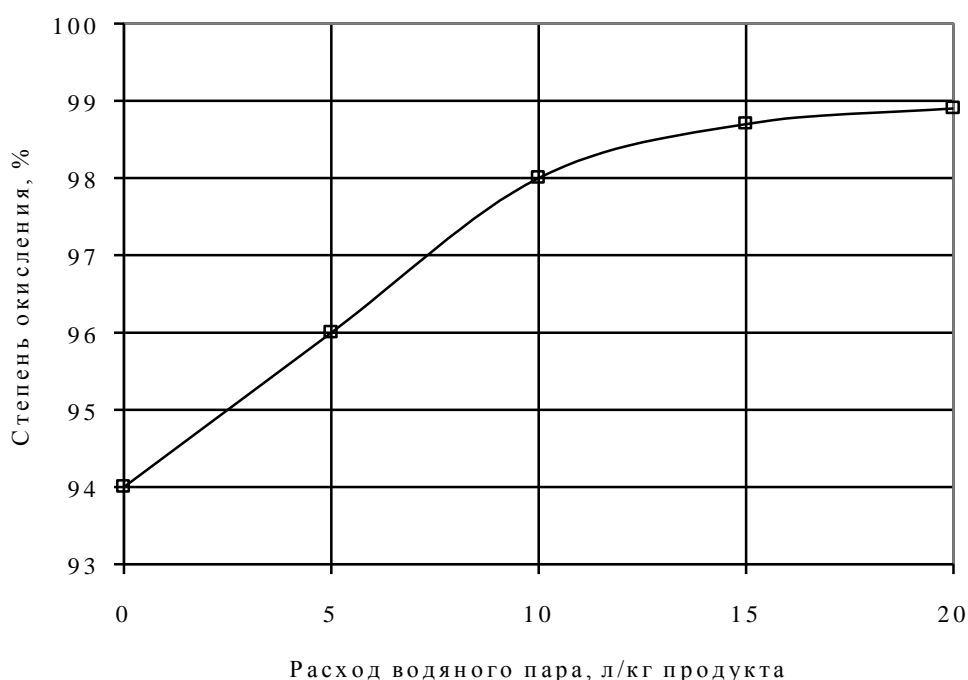


Рис. 3.5.

Зависимость степени окисления сульфидов от расхода водяного пара при  
термопарообработке

Кинетика взаимодействия соответствует поведению сульфидов других тяжелых металлов. Для описания диффузионного режима топохимических реакций мы пользовались наиболее корректно описываемыми уравнениями:

Ерофеева-Колмогорова

$$\lg[-\lg(1 - \alpha)] = \lg k + n \lg \tau + \lg l g e, \quad (3.5)$$

Яндера

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = k \tau, \quad (3.6)$$

Гистлинга – Браунштейна

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k \tau. \quad (3.7)$$

По полученным результатам вычислений строим диаграммы графической интерпретации этих уравнений и судим о характере процесса (рис.3.4). Основным критерием, позволяющим отнести реакцию к тому или иному уравнению, служит факт линеаризации в координатах

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg \tau; \quad [1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2 - \tau; \quad [1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}] - \tau$$

для уравнений 3.5-3.7 соответственно (рис. 3.6 а, б, в).

Кинетический параметр n (уравнение 3.5) позволяет разграничить кинетическую ( $n \geq 1$ ) и диффузионную ( $n \leq 0,5$ ) области. n определяется как тангенс угла наклона кривой, построенной в координатах  $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg \tau$  по абсциссе. Так как  $n \geq 1$  можно сказать, что реакция окисления  $\text{Cu}_2\text{S}$  протекает в кинетической области (табл. 3.4).

Дополнительную информацию о режиме процесса дает определение энергии активации. При значениях  $E > 40$  кДж/моль процесс протекает в кинетической,  $20 \div 40$  кДж/моль промежуточной,  $E < 20$  кДж/моль диффузионной области.

Аррениусовская зависимость константы скорости реакции от температуры, рассчитанная согласно различным уравнениям, имеет во всех случаях один излом и представлена прямой линией в области температур  $400-800^\circ\text{C}$ . По расчетам определили константы скорости реакции и кажущаяся энергия активации (табл. 3.4).

Таблица 3.4.

Кинетические параметры реакции окисления сульфидов водяным паром

Уравнения	Параметр	Температура, $^\circ\text{C}$
-----------	----------	-------------------------------

		400	500	600	700	800
$\lg[-\lg(1-\alpha)] = \lg k + n \lg \tau + \lg lge$	n	1,643	1,653	1,661	1,663	1,613
	lgk	-1,104	-0,468	-0,078	0,621	0,661
	κ	0,078	0,341	1,198	4,178	4,582
$(1 - \sqrt[3]{1-\alpha})^2 = k\tau$	κ	0,001	0,012	0,110	0,573	0,621
$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = k\tau$	κ	0,001	0,011	0,085	0,283	0,294

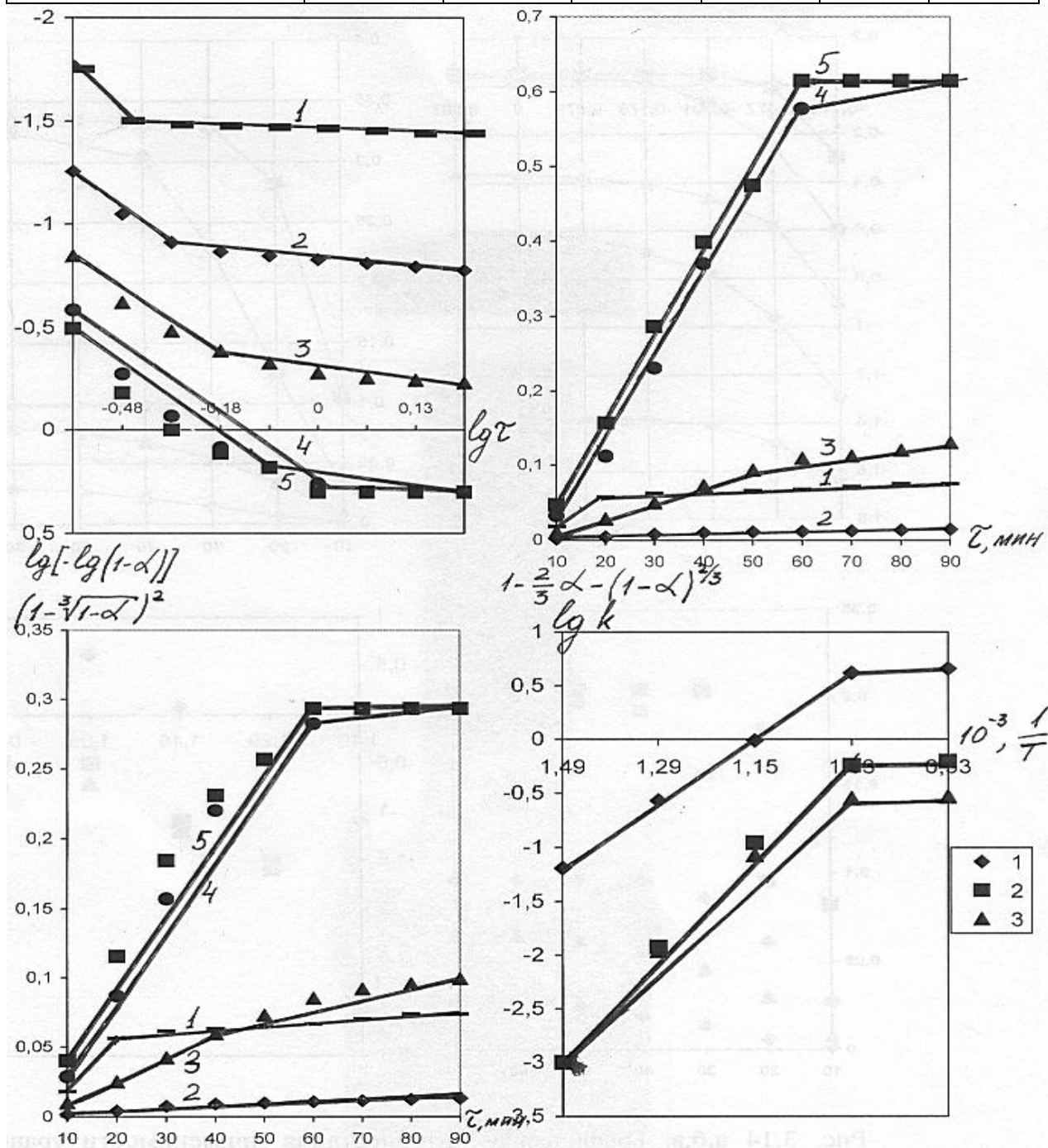


Рис. 3.6 а,б,в. Графическая интерпретация применимости уравнения 3.45 (а), 3.46 (б),

3.47 (в) к процессу окисления сульфидов водяным паром при 400<sup>0</sup>С (1), 500<sup>0</sup>С (2), 600<sup>0</sup>С (3), 700<sup>0</sup>С (4), 800<sup>0</sup>С (5);

г. Зависимость константы скорости  $\lg k$  реакции окисления сульфидов водяным паром от температуры в аррениусовских координатах для уравнения 3.5 (1), 3.6 (2), 3.7 (3).

Таблица 3.5.

Значение кажущейся энергии активизации реакции окисления сульфидов водяным паром.

Энергия активации		Уравнения		
		$\lg[-\lg(1 - \alpha)] = \lg k + n \lg \tau + \lg lge$	$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = k \tau$	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k \tau$
E <sub>1</sub>	кДж/моль	141,11	125,51	117,86
E <sub>2</sub>	кДж/моль	18,12	16,45	20,45

На рис. 3.6 г показано, что зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  удовлетворяет аррениусским условиям прямолинейности и подтверждает протекание реакции в кинетической области. Об этом говорят следующие факты: скорость реакции сильно зависит от температуры и резко увеличивается с повышением температуры, максимальные скорости реакции достигаются при крайне малом времени взаимодействия (исключение при 400<sup>0</sup>С) и относительно невысоких степенях превращения. Скорость окисления в начальный период реакции резко возрастает, затем круто, а в дальнейшем медленнее уменьшается во времени.

Последнее обусловлено как природой сырья, так термopарообработкой концентратов при 600-700<sup>0</sup>С, степень потери массы соответствует, примерно, удалению серы на 95-97 % и мышьяка на 96,7-99 %. Наклон кривых указывает и на упорность разложения концентрата. В частности, судя по наклону можно сказать, что пиритный концентрат является более упорным по сравнению с другими, нами изученными, концентратами. Наиболее легко подвергающимся продуктом при принятых нами условиях является Ангренский гравиоконцентрат, у которого уже при 500<sup>0</sup>С практически все реакции взаимодействия заканчиваются.

В процессе термopарообработки этих материалов, выходящая газовая фаза проходит через конденсационную и газопоглатительную системы благодаря создаваемому на выходе слабому вакууму (40-50 мм вод.ст.) с помощью масляного насоса. После начала процесса разложения концентратов (начало 350-400<sup>0</sup>С) в конденсационной системе (охлаждаемой водой), отгоняется в первую очередь вода, затем возгоны элементарной серы, в виде ярко-жёлтой окраски, образующей с водой мелкодисперсную суспензию. Далее, при температурах

450-500°C, на стенках трубки (до системы конденсации) образуются белые, превращающиеся затем в коричнево-жёлтый цвет порошковые налёты, представляющие собой, главным образом, трёхсернистый мышьяк.

Таким образом, одночасовая термopарообработка концентратов, созданием небольшого вакуума, достаточна для вскрытия упорных сульфидных золотосодержащих концентратов.

В зависимости от природы концентратов, выход огарка составляет от 65 % (Кокпатас) до 75 % (пиритный). До термopарообработке бывшие парамагнитные материалы после завершения процесса становятся диамагнитными и легко подвергаются магнитной сепарации. Основная реакция между сульфидными концентратами и парами воды, при принятом температурном режиме, протекает за 10-15 мин (рис.3.7).

Обращает на себя внимание идентичный ход кривых зависимости потери массы как индивидуальных соединений, так и сульфидных концентратов сурьмы от температуры с ростом температуры увеличивается потеря массы продуктов и тенденция на замедление не наблюдается, при заданной продолжительности процесса (рис.3.7 а). Это происходит по той причине, что под влиянием потока водяного пара интенсифицируется возгонка оксидов и сульфидов сурьмы; унос последних в течение 1 часа составляет около 30 %. Смещённость кривых зависит от природы соединений сурьмы и упорности её концентратов. Последнее относится и к сульфидным материалам, продукты, разложения которых не подвергаются возгонке (рис.3.7 б). У них через минут 10-12 основной процесс разложения сульфидов завершается, и кривые зависимости потери массы от продолжительности процесса довольно быстро становятся параллельной к оси абсцисс (рис.3.7). А разный уровень степени потери массы обусловлен различным содержанием серы в составе сульфидных концентратов.

Определённый интерес представляет поведение горючих сланцев в процессе термopарообработки, при температуре 300°C начинается отгон белого тумана, конденсирующегося в холодильнике, при 360°C наблюдается интенсивное выделение темно-коричневого маслообразного вещества, образующего отдельную (от воды) фазу, при 400°C – обильное выделение, почти черного цвета, маслообразного вещества с удельным весом больше единицы, т.к оно прилипаясь к стенкам посуды остаётся на дне или на стенке посуды. При режиме 400°C и в течении одного часа потери в массе составляют 20 %, что соответствует полному удалению органики из горючих сланцев.

Для уточнения степени превращения сульфидов, при термopарообработке в подобранных температурных режимах, а именно, для актепинской руды, кокпатаского, даугызтауского, ангреноского пиритного концентратов-700°C, сурьмосодержащих

концентратов-500°C и для горючих сланцев-400°C. Огарки подвергались термографическому исследованию, результаты которых приведены на рис.3.7.

Как видно из рисунков, сульфидные материалы, которые термopарообработывались, при температуре 700°C полностью диссоциировались и окислились, на что указывает плавный рост термограммы без пиков (эффектов).

Надо полагать, что в условиях термообработки в реакторе данная реакция смещена в правую сторону, а в зоне охлаждения, в растворе конденсата равновесие (3.1) смещено влево. Об этом свидетельствует осадок серы, наблюдаемый на стенках холодильника и отводных трубок. Однако, подкисление конденсата, по мере удаления серы из фотоконцентрата указывает на полное смещение равновесия (3.1) вправо.

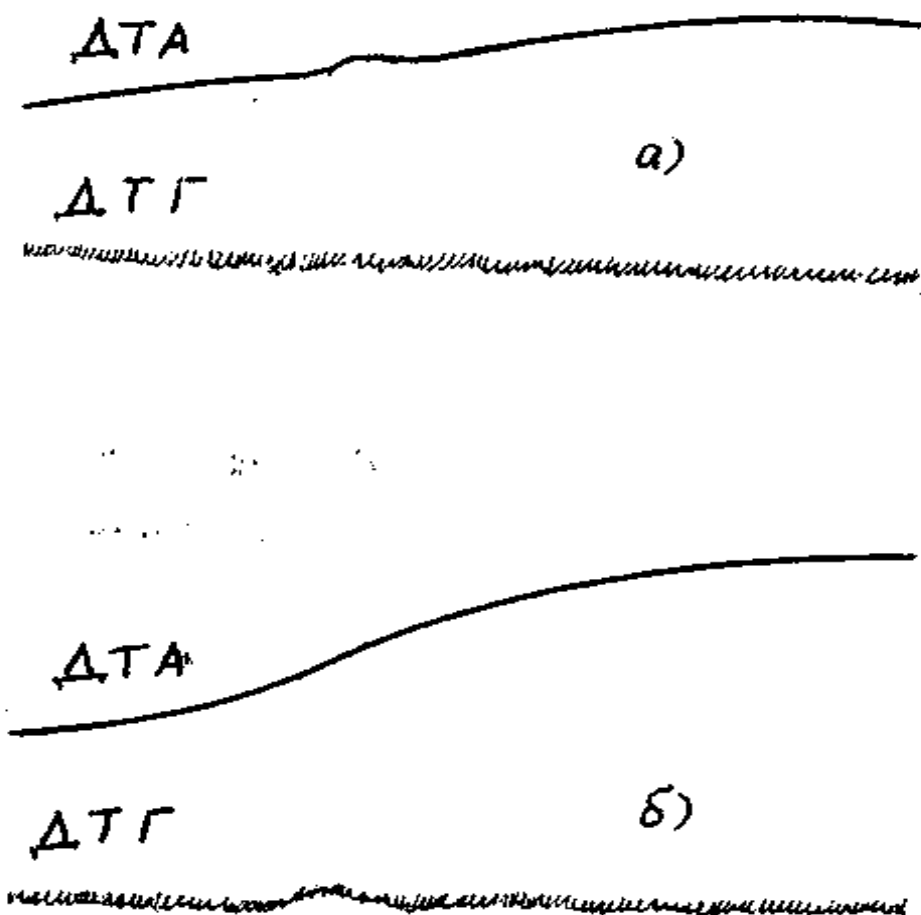


Рис. 3.7. Термopарообработанных концентратов при 700°C: а) – Кокпатасский; б) – Даугызтауский.

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

1. В атмосфере водяного пара отгонка серы начинается с  $150^{\circ}\text{C}$ . При длительной обработке улетучивается вся свободная элементарная сера, а также начинается удаление серы из состава сульфидов молибдена, меди и других составляющих молибденового продукта. До температуры  $450^{\circ}\text{C}$ , расход водяного пара мало влияет на степень превращения, а при температуре выше  $650^{\circ}\text{C}$ , повышение расхода водяного пара увеличивает скорость диффузии и вызывает быстрое повышение степени превращения.

2. Изучено влияние температуры, продолжительности, расхода водяного пара и найдены оптимальные условия для проведения процесса термопарообработки: температура –  $700^{\circ}\text{C}$ ; расход водяного пара – 15-17 мл/мин; продолжительность 50-60 мин.

3. Термопарообработка обеспечивает получение огарков с низким содержанием общей серы ( $<1,12\%$ ), что трудно достигнуть при обжиге традиционными методами.

4. Термопарообработка упорных золотосодержащих руд в диапазоне температур от  $400$  до  $800^{\circ}\text{C}$  протекает в кинетической области.

#### 4. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРЕДЛАГАЕМОЙ ТЕХНОЛОГИИ

С развитием промышленности все острее встает вопрос утилизации или нейтрализации промышленных отходов. Предприятия вносят свой заметный «вклад» в усугубление экологической обстановки в мире. На некоторых предприятиях горно-металлургического профиля, построенных в развивающихся странах кислотосодержащие стоки сбрасываются прямо в реку, где происходит естественное снижение концентрации кислоты ниже ПДК, однако такой метод, естественно, не может быть признан правильным. Активизация борьбы «зеленых» и увеличение штрафов за выброс вредных веществ со стороны государства, заставляет предприятия решать проблемы обезвреживания промышленных стоков.

В процессе обжига молибденового промпродукта в больших количествах выделяется сернистый газ, ПДК –  $10\text{мг/м}^3$   $\text{SO}_2$ . вдыхание сернистого газа вредно для здоровья человека. Во избежание выделения  $\text{SO}_2$  в атмосферу цеха необходимо, чтобы в обжигových печах поддерживалось небольшое разряжение.

В процессе обжига часть  $\text{SO}_2$  окисляется до  $\text{SO}_3$ , последний, соединяясь с водой, образует пары  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . серная кислота конденсируется и задерживается в газоходах и пылеулавливающих аппаратах, поэтому чистку газоходов следует производить в шерстяной спецодежде, резиновых сапогах и перчатках.

При обслуживании печей обжига рабочие должны работать в синих очках, брезентовых рукавицах. При выщелачивании работают с горячими растворами соды, поэтому перед работой необходимо проверить исправность, надёжность и герметичность всех частей аппаратуры. Трубопроводы в местах соединений должны быть плотно затянуты и иметь эластичные прокладки. Работать с крепкими растворами (содовыми) разрешается только в резиновом фартуке, сапогах и перчатках. Глаза должны быть защищены очками.

При работе с аммиачными растворами следует применять все меры предосторожности, чтобы не получить отравление или ожог, не увеличить концентрацию аммиака в атмосфере цеха. С этой целью все аппараты и сборники, в которых проводится работа с аммиачными растворами или хранение их должны иметь плотно закрывающиеся крышки и люки, хорошую вытяжку.

К защите от вредных веществ относятся противогазы и респираторы типа ФА – 3 и ФП – 3. По количеству вредных выделений и других факторов, влияющих на окружающую среду цех относится ко II классу и нуждается в санитарно – защитной зоне шириной 500 м.

Так как преобладающим ветром является севера западной, то цех на территории завода расположен на крайней севера – западной площадке.

При конструировании оборудования и разработке технологических процессов разработаны технические условия для каждого вида оборудования.

Основными направлениями работ в области охраны воздуха и водных бассейнов в металлургическом производстве является:

- сокращение, выбросов твердых и газообразных веществ в атмосферу за счет улавливания и обезвреживания;
- прекращение сбросов сточных вод на поверхность земли и в водоемы, и переход на бессточный режим водопользования;
- организация наряду с обезвреживанием промышленных отходов, утилизации всех ценных компонентов, содержащихся в них.

В решении задач качественной защиты окружающей среды от вредных выбросов важное значение имеет внедрение в современную промышленность практику новых прогрессивных процессов.

**Правила работы с вредными веществами.** Работы с чрезвычайно и высокоопасными веществами рекомендуется проводить в специально оборудованных шкафах, имеющих отверстия для рук с вмонтированными резиновыми перчатками. Воздух, удаляемый местными отсосами, перед выбросом в атмосферу подлежит очистке. Вентиляция должна работать круглосуточно.

Нагревать вещества следует в круглодонных колбах на водяных, масляных или песочных банях, применение открытого огня запрещается.

Остатки растворов чрезвычайно опасных веществ, необходимых для текущей работы, следует ежедневно по окончании рабочего дня сдавать ответственному лицу.

ПДК вредных химических веществ:

- 2,0 мг/м<sup>3</sup> - азотная кислота;
- 1,0 мг/м<sup>3</sup> – серная кислота;
- 200,0 мг/м<sup>3</sup> – ацетилен;
- 20,0 мг/м<sup>3</sup> – аммиак;
- 5,0 мг/м<sup>3</sup> – соляная кислота;
- 0,3 мг/м<sup>3</sup> – синильная кислота;
- 20,0 мг/м<sup>3</sup> – окись углерода.

**Общие требования безопасности.**

К самостоятельной работе допускаются лица:

- не моложе 18 лет;
- прошедшие медицинский осмотр;
- прошедшие вводный инструктаж, а также инструктаж по технике безопасности непосредственно на рабочем месте;
- имеющие квалификационную группу

В процессе своей работы работник обязан проходить:

1. Повторный инструктаж по безопасности труда не реже одного раза в три месяца;

2. Внеплановый инструктаж по безопасности труда в случаях:

- изменений, дополнений или замены инструкций или правил по безопасности труда;
- изменений технологического процесса, замены или модернизации оборудования, приспособлений и инструмента, исходного сырья, материалов и других изменений, влияющих на безопасность труда;
- нарушение инструкций, правил, а также применения неправильных приёмов и методов работы, которые привели или могли привести к несчастному случаю, аварии, взрыву или пожару, а также по требованию лиц надзора;
- длительного перерыва в работе, превышающего 30 календарных дней.

3. Текущий инструктаж по безопасности труда перед началом смены или производства работ повышенной опасности.

Должен знать и соблюдать правила внутреннего трудового распорядка, требования инструкций по эксплуатации оборудования, ведению технологического процесса и пожарной безопасности. Курение допускается только специально отведённых и оборудованных местах.

В процессе работы на работающего могут воздействовать опасные и вредные факторы:

- подвижные части производственного оборудования движущиеся машины и механизмы.;
- повышенная или пониженная температура воздуха рабочей зоны;
- повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкания которой может произойти через тело человека;
- острые кромки заусенцы, и шероховатость на поверхностях инструмента и оборудования;
- расположения рабочего места на значительной высоте относительно поверхности земли;

- химические вещества токсического, раздражающего сенсibiliзирующего характера воздействия на организм человека путём проникания через органы дыхания, через кожные покровы и слизистой оболочки.

Каждый работающий на производственном участке обязан чётко знать и строго выполнять установленные правила пожарной безопасности, не допускать действий, могущих привести к пожару, загоранию или взрыву. Не допускается загрязнения дорог, проездов, лестничных клеток, проходов и выходов из зданий, доступов к противопожарным оборудованию и средствам пожаротушения и связи. Использование пожарного оборудования и инвентаря для хозяйственных, производственных и других нужд не связанных с пожаротушением, запрещается. При обнаружении неисправности оборудования приспособлений, инструментов, угрожающей безопасности людей или препятствующей нормальной работе, необходимо принять меры к устранению не исправности. Каждый работающий должен быть проинструктирован, обучен и обязан уметь оказывать первую помощь пострадавшим при несчастных случаях, профессиональных отравлениях и поражениях электрическим током.

## 5. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕДЛАГАЕМОЙ ТЕХНОЛОГИИ

При определении стоимости продукции оценка её производилась по действующему в настоящее время прейскуранту оптовых мировых цен.

Приводим расчёт капитальных затрат на монтаж оборудования и определяем расчёт годовых эксплуатационных расходов по данным практики (табл. 5.1).

Годовая экономическая эффективность от внедрения передовой технологию и технологии производства определяется по формуле:

$$\mathcal{E} = [(C_1 + E_n \cdot k_1) - (C_2 + E_n \cdot k_2)] \cdot Q = 19053,75 \$$$

где,  $C_1, C_2$  – себестоимость единицы продукции до и после внедрения мероприятий;

$k_1, k_2$  – удельные капитальные вложения до и после внедрения мероприятий

Таблица 5.1

Расчёт капитальных затрат на монтаж оборудования  
и годовых эксплуатационных расходов, на \$ США

№	Наименование	Количество единиц	Стоимость монтажа		Годовые эксплуатационные расходы	
			единицы	сумма	единицы	сумма
1.	Печь для обжига	1	500	500	100000	100000
2.	Приборы КИП и автоматизации	1		250		500
3.	Прочее оборудование	1		150		1250
	<b>ИТОГО:</b>			<b>900</b>		<b>101750</b>

$E_n$  – нормативный отраслевой коэффициент эффективности капиталовложений (для металлургических предприятий 0,12);

$Q$  – объем выпуск продукции, после внедрения мероприятий.

Расчетный коэффициент экономической эффективности производства:

$$E_p = \frac{\mathcal{E}}{\Delta k} = 0,409$$

$$\Delta k = k_2 - k_1$$

где,  $\Delta k$  – единовременные затраты проведения мероприятий.

Если,  $E_p > E_n$  – проект эффективный;

$E_p \leq E_n$  - проект неэффективный.

Срок окупаемости  $T_{ок} = \frac{\Delta k}{\varepsilon} = 2,45$  год

Численность трудящихся по рассматриваемому цеху определялась исходя из принятых объёмов производства и утверждённых норм выработки с использованием данных на аналогичных производствах.

Годовые эксплуатационные расходы при расчёте себестоимости продукции определились из сметных затрат.

Срок окупаемости капитальных вложений за счёт прибыли от реализации товарной продукции по цеху составляет 2,45 года.

Экономический потенциал от внедрения научной работы с учётом неравномерности содержания металлов в руде и извлечения их в концентраты (поправочный коэффициент 0,75) составляет 14290,32 \$ США в год.

## Заключение

1. Термографическими и термодинамическими методами исследований, а также экспериментальным путем определены условия разложения сложных сульфидных минералов и механизм взаимодействия сульфидов с водяным паром при термopарообработке.

2. Установлено, что:

- регулируя температуры процесса термopарообработки сульфидного сырья возможно полное или, при необходимости, частичное разложение сложных минералов и очистки сырья от мышьяка;

- термopарообработкой сульфидных руд и концентратов можно удалить из них серу, в

виде элементарной серы, мышьяк - в виде  $As_2S_3$ , органические вещества, например флотомасло, и другие легколетучие соединения. Удаляемое флотомасло в виде водной эмульсии может быть использовано в цикле флотации руд;

- получается огарок, обогащенный на 20-30 % ценными компонентами, например золотом и серебром, и удобный для извлечения благородных металлов классическим методом-цианированием. Железо в огарке находится в виде легко извлекаемого магнитной сепарацией магнетита;

Исходя из вышеизложенного следует что термopарообpоботка является наиболее приемлемым и эффективным процессом для комплексного использования минерального сырья.

3. Термодинамическими и термографическими методами исследований установлено температура разложения сложных сульфидов: для пирита и арсенопирита –  $300-700^{\circ}C$ , халькопирита  $500-700^{\circ}C$ . При этом освобождается золото и серебро из «объятия» сульфидов. При термообработке концентратов в атмосфере водяного пара температура разложения минералов уменьшается на  $70-100^{\circ}C$ , по сравнению с термообработкой в атмосфере воздуха. Так же установлено, что при термообработке сульфидных руд и концентратов сера выделяется в элементарном состоянии, мышьяк в виде трисульфида органические вещества без разрушений. Термодинамически установлен и экспериментально подтвержден механизм взаимодействия сульфидных минералов с водяным паром. На этой основе выдвинуты и обоснованы новые технологические решения извлечения благородных, редких и цветных металлов, железа, серы, мышьяка и органических веществ из сложных сульфидных руд.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исаходжаев Б.А. Комплексные сурьмосодержащие месторождения западной части Южного Тяньшаня. Автореферат докторской диссертации. – Ташкент, 1994.
2. Бадалов С.Т. к методике изучения форм нахождения золота в породах и рудах в связи с органическим веществом.] Зап.узб.отд.ЕМО.вып.31-1978.
3. Зеленов В.И. методика исследования золотосодержащих руд. М.:Недра,1978. 302 с.
4. Кунбазаров А. Разарботка и усовершенствование технологии золота и серебра из упорных руд. Автореферат докторской диссертации, Ташкент,1992 год.
5. Мейерович А.С., Мерстуков М.А. Способы переработки упорных золото и серебросодержащих руд и концентратов зарубежом. М., Металлургия, 1990,145 с.Плаксин И.Н. Металлургия благородных металлов. М.: Металлургиздат,1958. с. 25-30.
6. Бадалова Р.П., Бадалов С.Т. о пробности золота из эндогенных месторождений и рудопроявлений Узбекистана.]Доклады АН СССР, 1967. т.173.с.4.
7. Брадинская В.П., Казаченко Ю.А. Изучение формы нахождения золота в пиритах черносланцевых пород.] Геология, вещественный состав, исследование руд благородных и редких металлов. Иркутск.1978.-с.5-8.
8. Войцеховский Л.П. К вопросу о форме нахождения «невидимого» золота в арсенопирите и пирите./Бюлл.цветная металлургия.1975.
10. Асанов У.А. и др. Разработка высокоэффективных металлургических процессов.]Науч. Тр. ИН и ФХ АН Кыргызстана.-Фрунзе1985. – 129с.
11. Грязухина Л.М., Левин А.И., Ищенко Н.В. Влияние материала электрода на кинетику анодного процесса при электролитическом извлечении сурьмы./В сб. Кинетика и механизм образования твердой фазы. – УПИ.-Свердловск,1968.
12. Багдасаров А.А. Благородные металлы в ртутно-сурьмяных рудах и продуктах их обогащения.]Обогащение руд. Ленинград 1989-№6. –С 36-38.
13. Бескровная В.П., Завьялова Л.В., Костин И.Г. Совершенствование технологии флотации золото-содержащих руд.]Цветные металлы, 1970.-№2 – с. 105-106.
14. БолтовИ.Л., Попов П., Гюлгелиева С. И др. возможности извлечения благородных металлов из бедных окисленных руд]]В.сб.науч.тр.обогат.нипроруд,1985,22.-№28.-с.37-42.
15. Erlker Alan G/ Извлечение аллювиального золота./Proe/ Australas Just/ Mining and Met/ 1984. №1. – с.59-67.
16. Максимов В.Н. Электрохлоринация., как метод комплексного извлечения металлов./ - М.: Металлургия издат., 1995. – 206 с.

17. Рассовский С.Н., Пономаренко В.И. Селективная флотация мышьяково-сурьмянистой золотосодержащей руды./Тр. ЦНИГРИ. 1984. №194. – с. 7-10.
18. Седельникова Г.В. Применение гравитационных методов обогащения для извлечения золота из руд золота различной крупности. /Тр. ЦНИГРИ 1984. - №194. – с.11-15.
19. Соложенкин П.М., Зинченко З.М. Обогащение сурьмяных руд. М.: Наука, 1985. 180 с.
20. Соложенкин П.М., Копица Н.И., Крылова И.Д. Испытания нового собирателя при флотации сурьмяных руд./ Цв.металлургия, 1985.
21. Чесноков В.В. Исследование комплексной переработки золото-сурьмяных концентратов с применением в качестве реагента кальцинированной соды. – Автореферат канд. Дисс.- КазПИ.-Алма-Ата, 1976..
22. Грюнвальд Т. Растворение золота в кислых растворах тиомочевины. Перевод №2199 из «Hedrometallurgy: 1976. 277 – 290. Иркутск. 1979.
23. Eisele J.A. Сравнение выщелачивания золотых и серебряных руд растворами цианида и тиомочевины. 1989.
24. Schelner R.G. Выщелачивание благородных металлов с применением тиомочевины./Erz.metall, 1986,39, - №2. с.57-59.
25. Huihua J.C. Сравнительное изучение действия окислителей на растворение золота и серебра в кислых растворах тиомочевины./ Precious Metals – 89 Proc. Int.Symp.
26. Панченко А.Ф. Тиокарбонидное выщелачивание золота из сурьмяных концентратов./ Цветная металлургия. 1987.
27. Ким Мун Ук, Ежков А.Б., Нестеров В.Г. Исследования гидрометаллургической переработки кеков от выщелачивания золото-сурьмяного сырья. [ Сб. науч. Тр. Ин-та Средазниицветмет. – Ташкент, 1982. –с.104-109.
28. End and Mining J. 1983. June, p 48-56.
29. Kontopoulos A., Stefaniks M. Выбор процессов для переработки упорных золотосодержащих концентратов. [ Olynraias Mine. 1989, с.179-209.
30. Меркулова В.П., Ловчиков В.С. Окисление сульфидных минералов озонированными сернокислыми растворами.// Науч.тр. МИСиС. – М.: Издательство МИСиС, 1078.
31. Патент 3174848 США. Кл. 75-105. Process for treating high antimonybearing gold ores./ Bruke Robert. Заявлено 25.04.63. Оpubл. 23.03.65.
32. Koktel Vaclav, Cempa Stefan. Ziskavanie drahich kovov z domasich antimonovich koncentratov. Hutnik (CSSR). – 1965.

33. Привилегия 1485 России. Вульффорд. Д. Кл 40а,11а:1896.
34. Поливянный И.Р. Электротермический способ переработки сурьмяных концентратов./ Институт М и О АН КазССР. – Алма-Ата.-1977.
35. Патент 9306 Японии. Кл.10. с.3221./Тамура М. Норуюки С.1955.
36. Преображенский Б.П., Кочергина Д.Г. Цветная металлургия Японии. М:Мир, 1960. – с.45.
37. Лодейщиков В.В. Извлечение золота из упорных руд и концентратов. – М: Недра,1968. с.51.
38. Лодейщиков В.В., Стахеев И.С., Василькова В.Г. Техника и технология извлечения золота зарубежом. – М: Металлургия,1973.-256 с.
39. Маргулис В.И. и др. [] Известия вузов. Цветная металлургия. №5\1986.
40. Платова З.М. Изыскание рациональной технологии попутного извлечения золота из сурьмяных руд. Автореферат канд. Диссерт.
41. Лопе Лука А.М., Волков Л.В. Кинетика возгонки сульфида сурьмы из сложных полиметаллических концентратов.// Цветные металлы. – 1987. - №5. с. 33-35.
42. Kontopoulos A. Выбор процессов для переработки упорных золотосодержащих концентратов. 1989.
43. Исакова Р.А. Вакуумтермический способ переработки полиметаллического сырья в псевдоожигенном слое./Институт М и О АН КазССР. – Алма-Ата.- 1975.
44. Стернин И.М. Современные тенденции в обработке комплексных золотосодержащих руд. ОБТИ. Главзолото. – М.,1946.
45. Цыганов Г.А. Рациональные пути гидromеталлургической переработки смешанных сурьмяных руд.]Узб. Хим. Журнал,1958.-№6. – с.19.
46. Чесноков В.В., Раимбеков Н.Е. Комплексное использование золото-сурьмяных материалов.В сб. Металлургия, обогащение и металловедение. – Алма-ата: Наука,1979. – с.53-59.
47. Фишман М.А., Зеленов В.И. Практика обогащения руд цветных и редких металлов: Т.5, М.: Недра, 1967.
48. Плаксин И.Н. Металлургия благородных металлов. М.: Металлургиздат, 1958.
49. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В. Металлургия благородных металлов. – М.: Металлургия, 1987.
50. Ревнивцев П. Роль технологической минералогии в обогащении полезных ископаемых. / Зап. ВМО. Вып. 4. 1982.
51. Лодейщиков В.В., Жучков И.А., Скобеев И.К. Полупромышленные испытания

технологии металлургической переработки углистых золото-мышьяковых концентратов. / Извлечение золота, алмазов, редких и цветных металлов из руд. – М.: Недра, 1970. с. 129-135.

52. Кунбазаров А. Металлургия золота и серебра. – Издательство Фан АНРУз. – 1991. – 63 с.

53. Sohelner B.J, Jundstorm R.E. Processing refractory carbonaceous ores for gold recovery. / J/ Metals. 1971.

54. Ким Д.Х., Терехов В.А., Щербаков В.И. и др. Концентрация серебряных минералов и самородных металлов при гравитационном обогащении золото-серебряных руд./ Разработка технологии обогащения руд и россыпных месторождений – Магадан, 1985. – с. 26 – 33.

55. Таскин Н.И., Лексин М.Ю. и др. Совершенствование технологии гравитационного извлечения золота из полиметаллических руд. // Цветная металлургия, 1984. - №8. – с.26.

56. Патент 537628 США. МКИ. С. С22 В 7/02. Способ извлечения благородных металлов. №558460; Заявлено 06.12.83.; Опубликовано 27.08.85.

57. Плаксин И.Н., Ивашевский М.Д. Взаимодействие сурьмяных и мышьяковистых минералов с цианистыми растворами при извлечении золота. // Юбилейный сб. науч.тр. МИЦМ, 1930-1940 гг.

59. Петренко В.И. Взаимодействие стибнита с щелочными растворами./ В сб.тр. СКГМИ. вып.15.Орджоникидзе – 1957. – с.47-48.

59.Петренко В.И., Аченков В.Г. Влияние сурьмы на скорости растворения золота в цианистых растворах.// Известия вузов. Цветная металлургия 1959, - №5. – с.17 – 19.

60. Плаксин. И.Н., Суворовская В.А. Скорость растворения золота в цианистых растворах различного состава.// Известия сектора физико-химического анализа МОНХ. АН. СССР. Т.Х. – 937.

61. Плаксин И.Н., Кожухова М.А. – Дан СССР, 1941, Т31, №7 с.671-674.

62. Соложенкин Р.М. и др. Бактериальное выщелачивание руд Тад. ССР. //Науч.Тр. ИХ ТадССР. Душанбе, 1980. – с. 135-142.

63. Ищенко Н.В., Волков И.В. Разработка и внедрение на КСК электролизеров для выделения сурьмы при интенсивных режимах и очистка СЦР сурьмы от золота предварительным электролизом./ Науч.тр.УПИ.- Свердловск, 1978.

64. И.Н. Масленицкий, Л.В. Чугаева. Металлургия благородных металлов. М.: Металлургия. 1987 г.

65. Проботобирание и анализ благородных металлов. Справочник под редакцией И.Ф.Барышникова. М.: Металлургия, 1988.

66. Metallurgiya blagorodnykh metallov. Uchebnyk. V 2-x kn. Yu.A.Kotlyar, M.A. Meretukov, L.S. Strizhko. M.: MISCIS, Izdatel'skiy dom «Rudy i metallы», 2005.
67. N.I. Utkin. Proizvodstvo tsvetnykh metallov. M.: Intermet Inzhiniring. 2000, 345 s.
68. Nachala metallurgii. Pod reduktsiei V.I.Koroticha. Ekaterinburg UGTU, 2000, 376 s.
69. V.I. Zelenev. Metodika issledovaniya zolotosoderzhashchikh rud. M.: Nedra. 1978.
70. M.A. Meretukov, V.L. Orlov. Metallurgiya blagorodnykh metallov (Zarubezhnyy opyt). M.: 1991.
71. Strizhko L.S. Metallurgiya zlota i srebra. M.: MISCIS. 2000. 452