

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

*На правах рукописи*

Васильев Роман Евгеньевич



ФАЗОВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ  
СИСТЕМАХ ПРИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ  
ВЫСОКОМЫШЬЯКОВИСТЫХ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Специальность 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Черемисина О.В.

Санкт-Петербург – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....</b>	<b>11</b>
1.1 Переработка медного сульфидного сырья.....	11
1.1.1 Пирометаллургические методы переработки .....	12
1.1.2 Гидрометаллургические методы переработки.....	16
1.2 Удаление мышьяка при переработке медного сырья.....	29
1.2.1 Методы окисления мышьяка.....	31
1.2.2 Методы осаждения мышьяка .....	37
1.3 Проблема образования ярозитов на этапе автоклавного окислительного выщелачивания.....	40
1.4 Горячее кондиционирование и кипячение с известью суспензии автоклавирования .....	44
1.5 Приоритетность образования соединений, относящихся к группе ярозитов ...	49
1.6 Выводы к Главе 1 .....	52
<b>ГЛАВА 2 МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>55</b>
2.1 Объект исследования .....	55
2.2 Методика проведения автоклавного окислительного выщелачивания.....	55
2.3 Методика проведения гидротермального синтеза.....	56
2.4 Методика расчета термодинамических зависимостей.....	58
2.5 Методика расчета кинетических зависимостей .....	60
2.6 Выводы к Главе 2 .....	61
<b>ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ОПЕРАЦИЙ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ АРГЕНТОЯРОЗИТОВ ....</b>	<b>62</b>
3.1 Характеристика исследуемого сырья.....	62
3.2 Результаты разрушения аргентоярозитов за счет применения дополнительных операций кондиционирования .....	64
3.3 Выводы к Главе 3 .....	77
<b>ГЛАВА 4 СНИЖЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ АРГЕНТОЯРОЗИТОВ ЗА СЧЕТ ДОБАВЛЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛИЯ В РЕАКТОР АВТОКЛАВА .....</b>	<b>78</b>

4.1 Влияние добавки солей калия на выход и содержание аргентоярозита.....	78
4.2. Расчет термодинамических параметров .....	84
4.3 Определение кинетических параметров процесса.....	86
4.4 Добавка солей калия в реактор автоклавного окислительного выщелачивания сульфидного серебро-медного концентрата.....	91
4.5 Применение добавки сульфата калия в промышленных условиях .....	94
4.6 Выводы к Главе 4 .....	95
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>98</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>100</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт внедрения .....</b>	<b>111</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ .....</b>	<b>112</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

В настоящее время происходит значительное истощение запасов богатых, легкообогатимых руд. С каждым годом в переработку вовлекается все более бедное, полиметаллическое, упорное сырье. Снижение содержания ценных компонентов и повышение количества вредных примесей создает необходимость в разработке и применении комплексных технологий, позволяющих повысить эффективность и рентабельность переработки сырья.

Распространенным способом переработки сульфидного медного сырья является автогенная плавка с последующим конвертированием, отливкой анодов и электролизом. Однако при наличии высокого содержания «вредных примесей», в частности мышьяка, данная схема усложняется за счет внедрения системы вывода мышьяка и его соединений из процесса. Технологическая и экологическая нагрузки на процесс переработки сульфидного медного сырья обуславливают актуальность совершенствования методов, снижающих негативные эффекты переработки минерального сырья.

Автоклавное окислительное выщелачивание является наиболее перспективным процессом разложения сульфидного медного серебросодержащего сырья, так как позволяет не только извлекать ценные компоненты: медь, золото и серебро с их разделением на отдельные потоки переработки, но и переводить мышьяк в водорастворимую форму с последующим осаждением в виде малорастворимых устойчивых соединений, таких как арсенат железа.

Однако в процессе автоклавного выщелачивания сульфидного сырья образуется малорастворимое соединение - аргентоярозит  $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , инкапсулирующее серебро и препятствующее его извлечению на конечной стадии цианидного выщелачивания. Для предотвращения потери серебра на стадии автоклавного выщелачивания необходимо разработать технологический способ, использование которого снизит содержание компонента в твердой фазе ярозита.

## **Степень разработанности темы исследования**

Значительный вклад в исследование технологий переработки сульфидных медных руд и концентратов, в частности автоклавного окислительного выщелачивания, внесли: Шнеерсон Я.М., Рогожников Д.А., Набойченко С.С., Александрова Т.Н., Бодуэн А.Я., Калашникова М.И., Воробьев-Десятовский Н.В. Среди зарубежных ученых стоит отметить работы следующих авторов: Флеминга К., Кограм П., Адамса М., Каксонена А.

Переработка сульфидных руд, содержащих серебро, представляет собой сложный процесс, в ходе которого значительная часть серебра может теряться из-за особенностей минерального состава руд, технологических ограничений и физико-химических свойств серебра. Изменение минерального состава сульфидных руд, в частности увеличение содержания мышьяка, создает значительные вызовы для традиционных технологий переработки, что обуславливает поиск новых решений. Поэтому для сокращения потерь серебра при переработке мышьяковистых сульфидных руд требуется совершенствование стандартных гидрометаллургических технологий.

Большой вклад в развитие данного направления в России вносит Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II. Развитие данной отрасли поддерживается разработками следующих российских организаций: ООО «Институт Гипроникель», научно-исследовательским центром Nietz Technologies, АО «Полиметалл Инжиниринг», научно-исследовательским институтом «Иргиредмет», Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Следует отметить, что проблема потери серебра в результате образования аргентоярозитов и, как следствие, снижение конечного извлечения серебра имеет геометрическую прогрессию развития.

**Объект исследования** – процесс образования твердых растворов основных сульфатов железа при автоклавном окислительном выщелачивании серебрясодержащего медного сырья.

**Предмет исследования** – способы снижения инкапсуляции серебра твердой фазой ярозита – основного сульфата железа в процессе автоклавного выщелачивания.

**Цель работы** – снижение потерь серебра при автоклавном окислительном выщелачивании медных высокомышьяковистых концентратов.

**Идея работы** – повышение извлечения серебра на стадии цианидного выщелачивания из раствора за счет введения операции дополнительного кондиционирования суспензии автоклавирования (горячее кондиционирование и кипячение с известью) и добавки в процесс автоклавного выщелачивания соли щелочного металла, имеющего большую, по сравнению с серебром, склонность к образованию соединений группы ярозитов.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством следующих **задач**:

1. Анализ существующих решений по переработке сульфидного серебро-медного сырья и выбор метода, снижающего негативное влияние на окружающую среду.
2. Введение дополнительной операции кондиционирования суспензии после автоклавного окислительного выщелачивания получаемых высокомышьяковистых серебро-медных концентратов с целью повышения конечного извлечения серебра.
3. Определение влияния добавки сульфата калия на образование аргентоярозитов на стадии автоклавного окислительного выщелачивания сульфидного серебро-медного сырья.
4. Сравнение термодинамических параметров (энергии Гиббса) образования калиевого и серебряного ярозита как критерия вероятности самопроизвольного процесса в закрытой системе.
5. Реализация способа введения сульфата калия в технологический процесс автоклавного окислительного выщелачивания сульфидного серебро-медного сырья.

### **Научная новизна работы**

1. Определены термодинамические параметры образования калиевого и серебряного ярозитов. Значения энергии Гиббса образования,  $\Delta G_{\text{К-ярозит}} = -56,7 \pm 3,4$  кДж/моль,  $\Delta G_{\text{Ag-ярозит}} = -48,8 \pm 2,4$  кДж/моль, подтверждают термодинамическую вероятность образования калиевых ярозитов, по сравнению с серебряными.

2. Установлено влияние добавки сульфата калия при автоклавном окислительном выщелачивании серебро-медного концентрата на повышение извлечения серебра стандартной операцией цианирования.

3. Выявлено, что с увеличением температуры количество инкапсулируемого серебра в твердой фазе ярозита возрастает.

### **Соответствие паспорту специальности**

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.6.2. Metallurgy of black, colored and rare metals by points:

4. Thermodynamics and kinetics of metallurgical processes;

19. Hydrometallurgical processes and aggregates.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Получены термодинамические и кинетические зависимости фазовых превращений в системе Fe-S-K-Ag-H<sub>2</sub>O при 120 °C, 140 °C, 160 °C, 200 °C.

2. Разработаны технологические решения автоклавного окислительного выщелачивания сульфидного серебро-медного сырья путем введения добавки сульфата калия (акт внедрения АО «Полиметалл Инжиниринг» от 20.12.2024 г., Приложение А)

3. Проведена оценка реализации переработки сульфидного серебро-медного сырья в присутствии соли сульфата калия в промышленности. Разработаны рекомендации, способствующие повышению экономического эффекта.

### **Методология и методы исследования**

Научно-экспериментальная работа выполнена в Санкт-Петербургском горном университете на базе Научного центра «Проблем переработки

минеральных и техногенных ресурсов», лабораторные эксперименты по автоклавному окислению сульфидного сырья проводились в рамках производственных стажировок на базе АО «Полиметалл Инжиниринг».

Состав и свойства исходного сырья и полученных продуктов определены физико-химическими методами анализа, а именно: рентгено-флуоресцентным анализом, ИК-спектроскопией, порошковым рентгенофазовым анализом, атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопией.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Введение дополнительной операции кондиционирования суспензии автоклавирования в технологическую схему переработки сульфидных руд обеспечивает повышение извлечения серебра на стадии цианидного выщелачивания за счет эффективного разрушения инкапсулирующих серебро аргентярозитовых соединений, что способствует их вскрытию и переводу серебра в растворимую форму.

2. Замещение серебра калием в кристаллической решетке ярозита, основного сульфата железа, обусловлено термодинамической устойчивостью калиевого ярозита по сравнению с аргентярозитом при гидротермальном синтезе, и способствует переводу серебра в цианидоизвлекаемую форму.

**Степень достоверности и обоснованности результатов исследования и научных положений** обеспечивается достаточным объемом проведенных лабораторных испытаний с применением высокотехнологичного оборудования и корректными методами обработки полученных результатов с использованием современных средств вычислительной техники.

### **Апробация результатов**

За последние 3 года принято участие 5 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 2 международных:

- XXIII Международная конференция «Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов» (3-7 октября 2022 года, г. Новосибирск);

- Научная конференция студентов и молодых ученых «Полезные ископаемые России и их освоение» (24-28 апреля 2023 года, г. Санкт-Петербург);

- Научная конференция студентов и молодых ученых «Полезные ископаемые России и их освоение» (21-25 октября 2024 года, г. Санкт-Петербург);

- XX Всероссийская конференция-конкурс студентов выпускного курса и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (1-7 декабря 2024 года, г. Санкт-Петербург);

- LXXXIII Международной научно-практической конференции «Научный форум: Технические и физико-математические науки» (14 апреля 2025 года, г. Москва).

**Личный вклад автора** заключается в формулировании цели и постановке задач исследования, проведении анализа научно-технической литературы, обзора и оценки методов переработки сульфидного медного сырья и утилизации мышьяка из продуктов металлургических производств. Автор непосредственно принимал участие во всех лабораторных испытаниях по автоклавному окислительному выщелачиванию и гидротермальному синтезу. Автор принимал участие в подготовке и оформлении результатов диссертационных исследований для публикации в журналах из перечня ВАК и журналов, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus.

### **Публикации**

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 4 печатных работах (пункты списка литературы № 6, 7, 17, 31), в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 2 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (Приложение Б).

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из оглавления, введения, четырех глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 95 наименований, и 2 приложений. Диссертация изложена на 112 страницах машинного текста, содержит 22 таблицы и 33 рисунка.

### **Благодарности**

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю - д.т.н., профессору Черемисиной Ольге Владимировне, коллективу кафедры металлургии Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II, а также специалистам АО «Полиметалл Инжиниринг» за помощь в работе над диссертацией.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Переработка медного сульфидного сырья

Спрос на медь и ее металлы-спутники возрастает с каждым годом. Так, по оценке International World Copper Council (Великобритания) уровень мирового потребления меди за 2023 г. составил 25,58 млн т, производство при этом составило 25,83 млн т меди. На конец 2024 г. ожидается повышение обоих показателей (до 26,14 млн т и 26,71 млн т соответственно). Несмотря на сохраняющийся профицит рынка меди, с каждым годом будет наблюдаться повышение потребления данного металла [25]. По прогнозам International Monetary Fund (США) к 2040 г. мировое потребление меди может вырасти до 39 млн т. Это связывают, прежде всего, с развитием мировой энергетики. Солнечные панели, электромобили, обновление и укрепление электросетей и развитие новых стандартов связи – все эти отрасли являются потребителями меди. Помимо увеличения потребления и производства меди, важно упомянуть о возрастающей роли использования вторичного сырья (в том числе амортизационный лом и различные отходы производства) при его получении [43].

Процесс получения конечных металлических изделий из разных типов металлосодержащего сырья представляет собой комплексную технологическую задачу повышенной сложности [7]. В контексте медной руды данная проблематика приобретает особую актуальность ввиду её особенностей: невысокого содержания полезных компонентов и многоэлементного состава. В этой связи реализация металлургических методов обработки подобного сырья предполагает не только извлечение целевого металла, но и обеспечение максимально эффективного комплексного извлечения всех присутствующих ценных компонентов.

В настоящее время степень использования компонентов медного сырья как первичного, так и вторичного происхождения при его технологической переработке не достигает оптимальных показателей, а применяемые методы не характеризуются достаточной комплексностью. Существующие промышленные технологии переработки характеризуются неполным извлечением ценных компонентов, что приводит к их частичным потерям, несмотря на потенциальную

возможность их выделения в виде конечных продуктов. Преобладающими методами обработки медного сырья в современной промышленности являются пирометаллургические процессы. В качестве альтернативного подхода к пирометаллургическим технологиям гидрометаллургические методы могут быть эффективно применены для извлечения металлов из некондиционных руд и концентратов [24].

В современной медной промышленности наблюдается тенденция к истощению месторождений с высоким содержанием легко перерабатываемых руд [62]. Происходит постепенное усложнение состава как первичных, так и вторичных источников цветных металлов. Увеличение комплексности сырьевых ресурсов оказывает существенное влияние как на процессы добычи, так и на технологические аспекты переработки. В статье [40] обосновывается необходимость применения интегрированных подходов к переработке сырья для достижения экономически и экологически целесообразных показателей извлечения максимально возможного количества ценных компонентов.

В мировом масштабе промышленная переработка медного сырья базируется преимущественно на двух технологических направлениях: пирометаллургических и гидрометаллургических процессах [7].

### **1.1.1 Пирометаллургические методы переработки**

Пирометаллургические методы переработки сырья применяются достаточно давно, хорошо изучены и широко распространены в мировой промышленности.

Характерные для пирометаллургических процессов физико-химические реакции при высоких температурах обуславливают значительное увеличение кинетической скорости химических превращений. Данный температурный режим способствует существенному ускорению реакционных процессов, что обеспечивает более высокую удельную производительность пирометаллургического оборудования в сравнении с технологическими показателями гидрометаллургических установок [2].

В большинстве случаев плавильные печи совмещают в себе и обжиг, и плавку. В некоторых других установках, таких как отражательные печи, требуется

предварительный обжиг концентрата (например, с помощью печей кипящего слоя). Широко распространёнными методами являются взвешенная плавка и плавка в расплаве. Во взвешенной плавке используется насыщенный кислородом воздух для создания автогенных условий, в другом случае – этапы обжига и плавки происходят в расплаве, содержащем фазы штейна и шлака.

Наиболее распространённым способом переработки медного сырья, использующим взвешенную плавку в качестве основного передела, является процесс «Outokumpu». Подготовленные концентраты, смешанные с соответствующими добавками, вводятся с помощью горелки в верхнюю часть вертикальной реакционной шахты совместно с подогретым воздухом, насыщенным кислородом. Исходное сырье должно быть предварительно высушено (до 0,2 % влажности). Тяжелые расплавленные частицы падают в расплавленную ванну на дно печи, а горячие газы поднимаются вверх. Штейновая фаза отделяется от шлака и поступает в конвертер. Благодаря высокому содержанию штейна уменьшается время продувки в последующих конвертерах.

К преимуществам метода можно отнести высокое количество серы в отходящих газах, пригодное для производства серной кислоты, автогенность процесса, создаваемую за счет сжигания сульфидов в факеле печи. Недостатками метода являются необходимость предварительной глубокой сушки материала, переход некоторых цветных металлов в шлак, высокие температуры отходящих газов, требующие отдельных методов охлаждения перед очисткой.

Известен метод переработки сульфидного медного сырья, объединяющий в себе принципы нескольких плавок (взвешенной, циклонной и электротермической) – КИВЦЭТ процесс. Концентрат загружается вертикально в циклонную камеру, технический кислород горизонтально, что приводит к быстрой скорости реакции при температуре выше 1500 °С. Конструкция печи похожа на отражательную печь, так как позволяет разделять и осаждать продукты реакции в разных отсеках. Расплав через специальную перегородку перетекает в электротермические части печи, где поддерживается восстановительная атмосфера. Концентрация SO<sub>2</sub> в небольшом объеме отходящих газов может достигать 80 %.

К преимуществам метода можно отнести комплексность переработки сырья (возможность получать такие металлы, как медь, свинец, цинк в разных конкретных продуктах плавки), высокое количество серы в отходящих газах, пригодное для производства серной кислоты. Недостатками метода являются высокие температуры отходящих газов, требующие отдельных методов охлаждения перед переработкой, использование дутья, обогащенного кислородом, низкая производительность.

Известен процесс переработки сульфидного медного сырья, проходящий в печах с горизонтальной подачей шихты через форсунки с технологическим кислородом с содержанием 95-98 %  $O_2$  – кислородно-факельная плавка. Для проведения процесса необходима предварительная глубокая сушка шихты до влажности менее 1 %.

К преимуществам метода можно отнести высокое количество серы в отходящих газах за счет использования технологического кислородного дутья, снижающее затраты на производство серной кислоты. Недостатками метода являются дорогостоящая шихтоподготовка (необходима определённая влажность и крупность сырья), высокие температуры отходящих газов, низкая комплексность использования сырья, высокий вынос пыли с потерей некоторого количества металла с ней.

Основой процессов, протекающих в расплаве, является растворение приготовленной шихты в первичном сульфидно-оксидном расплаве. Окисление сульфидов происходит за счет подачи воздуха через специальные фурмы в расплав. Получаемые шлак и штейн расслаиваются и удаляются из печи через специальные сифоны.

Одним из видов процесса в расплаве является плавка в жидкой ванне (ПЖВ). Исходный материал вводится с помощью фурм в расплавленный верхний слой шлака толщиной около 1,5 м. Отличие этой операции заключается в том, что дутье воздуха осуществляется непосредственно во вспенивающийся верхний слой шлака, а не в слой штейна, как в других системах. Турбулентное перемешивание, вызванное непрерывным добавлением сырья, смешанного с кислородом и

углеродистым топливом, повышает скорость химического взаимодействия и создает экзотермические условия. Более тяжелая фаза штейна оседает в нижнем слое расплава. Расплавленный штейн и шлак непрерывно удаляются из печи.

К преимуществам метода можно отнести высокую удельную производительность, отсутствие жестких, по сравнению с процессами взвешенной плавки, требований к крупности и влажности сырья, отсутствие необходимости в обогащенном кислородном дутье, низкий пылевынос. Недостатками метода являются возможные потери меди с образующимися шлаками, сложности с остановкой агрегата на длительный срок, высокие температуры отходящих газов.

Известен процесс переработки медного сырья «Норанда», осуществляемый в поворотном горизонтальном печном агрегате. Шихта, состоящая из флюсов, топлива и сырья, подаются в один конец реактора через питатель, а обогащенный кислородом воздух подается в жидкий расплав с помощью погружных боковых фур. Дополнительное тепло в процессе может быть получено за счет сжигания дополнительного природного топлива. Например, уголь может быть добавлен вместе с шихтой без необходимости измельчения или дозирования. Несмотря на вариации в составе и подаче сырья, условия проведения позволяют получить высокую концентрацию  $SO_2$  в отходящих газах печи, пригодных для производства серной кислоты.

К преимуществам метода можно отнести отсутствие необходимости в дорогостоящей предварительной подготовке сырья, простоту обслуживания, низкий пылевынос.

Недостатками метода являются возможные потери меди с образующимися шлаками, относительно невысокая производительность, по сравнению с другими процессами, протекающими в расплаве, неполная автогенность процесса.

Другим вариантом переработки сульфидного медного сырья является процесс «Мицубиси», в котором сочетается обжиг, плавка и конвертация. Каждый этап проходит в непрерывном режиме, обеспечиваемом тремя печами, соединенными между собой. Шихта подается через фурмы вместе с воздухом в плавильную печь. Полученные шлак и штейн перетекают в следующую печь, где

происходит их разделение, после чего шлак поступает в следующий агрегат для очистки. Отходящие газы содержат около 15-20 %  $SO_2$  и могут быть использованы для производства серной кислоты.

К преимуществам метода можно отнести высокую удельную производительность, низкие затраты на рабочую силу за счет высокого уровня автоматизации процесса. Недостатками метода являются сложность аппаратного оформления и обслуживания агрегатов, глубокая сушка исходной шихты (влажность менее 1 %), относительно высокие капитальные затраты.

Известны методы автогенной плавки с погружной фурмой, разработанные в Австралии – процесс «Аусмелт» и «Изасмелт». Отличительной особенностью данных процессов является погружная фурма, способная погружаться в расплав через специальное отверстие в своде печи, чем достигается непрерывный контролируемый барботаж расплава.

К преимуществам метода можно отнести простоту конструкции и управления процессом, высокую степень использования кислорода, низкий пылевынос, отсутствие в необходимости предварительной сушки сырья [61].

### **1.1.2 Гидрометаллургические методы переработки**

В современной металлургии существует ряд методов, направленных на оптимизацию технологических и экономических показателей процесса переработки. К наиболее перспективным относятся гидрометаллургические методы, в частности автоклавное и атмосферное выщелачивание.

подавляющее большинство исследований и разработок сосредоточено на совершенствовании автоклавных методов обработки и переработки сырья, что подтверждается обширной библиографией [3, 5, 8, 80, 91]. При этом методы атмосферного выщелачивания получили значительно меньшее освещение в научной литературе [22, 79, 55, 89].

Автоклавное окислительное выщелачивание (АОВ) представляет собой эффективный метод повышения показателей переработки сульфидных материалов, в том числе медного сырья, позволяющий снизить применение

пирометаллургических процессов. Высокие температура и давление газовой среды обеспечивают интенсификацию процесса вскрытия сырья [7].

Существующие патенты и научные исследования [5, 8, 60, 77, 80] охватывают различные аспекты переработки сульфидного медного сырья и оптимизации извлечения ценных компонентов. Особое внимание уделяется вопросам улучшения качества низкосортного сырья, корреляции между качеством концентрата и эффективностью его переработки, а также сравнительной оценке существующих и перспективных технологий [3].

Для формирования комплексного представления о современных гидрометаллургических технологиях переработки сырья требуется проведение детального анализа технологических схем и фундаментальных химических реакций, лежащих в основе данных производственных процессов.

Австралийской компанией «Western Metals Resources Ltd» разработан проект «MT Gordon» (1998), основанный на технологии низкотемпературного автоклавного окисления, принципиальная схема которого представлена далее (рисунок 1) [8].

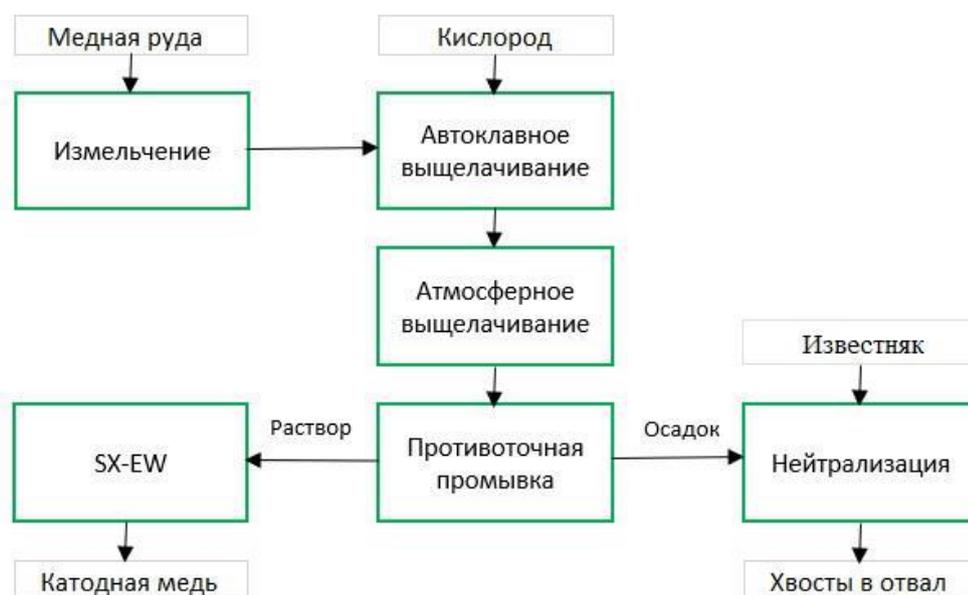


Рисунок 1 – Технологическая схема завода «MT Gordon» (составлено автором)

Для обеспечения максимального извлечения ценных компонентов из перерабатываемого сырья, включая труднообогатимые минералы, технологическая схема модифицируется включением стадии атмосферного выщелачивания. На

стадии автоклавного выщелачивания было достигнуто полное окисление в меди из халькозина. Для достижения этих результатов при окислении халькопирита применялась дополнительная операция сверхтонкого измельчения, после которой осуществлялась стадия атмосферного выщелачивания [7]. Полученный раствор направлялся на последующую переработку с использованием метода электрохимического осаждения меди по технологии «экстракция-электроэкстракция»

Известен процесс Platsol, в основе которого лежит автоклавное окисление сульфидного сырья в присутствии хлорид-ионов в концентрации 5-10 г/дм<sup>3</sup> [80], детальная схема которого представлена далее (рисунок 2).

Отличительной особенностью рассматриваемой технологии является способность в заданных условиях (температура 220 °С, избыточное давление кислорода  $7 \cdot 10^5$  Па) обеспечивать не только растворение сульфидов с формированием хлоридных комплексов, но и осуществлять перевод в раствор благородных металлов, включая платиноиды и золото.

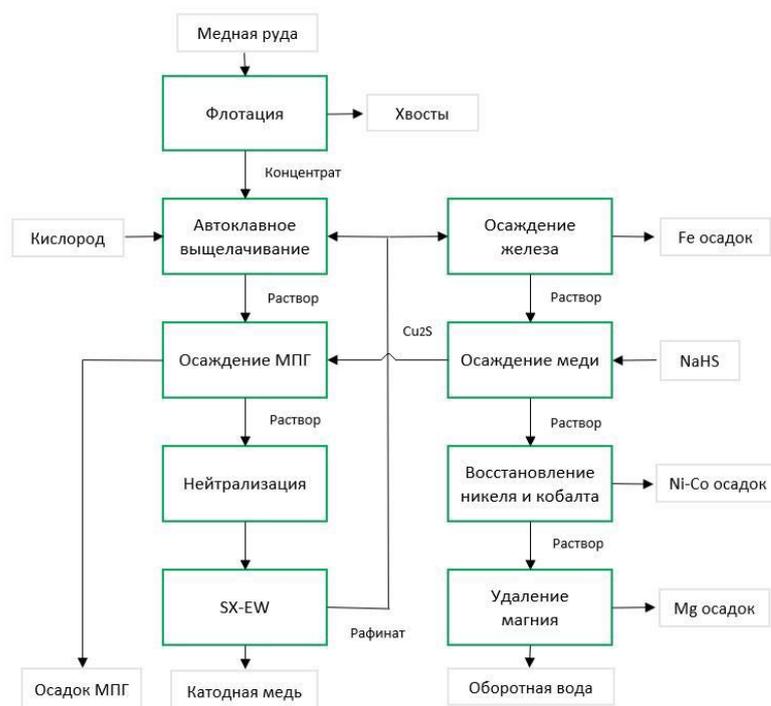


Рисунок 2 – Технологическая схема процесса Platsol (составлено автором)

В 2008 г. бразильской компанией “Vale” была разработана технология CESL [91], основанная на процессе автоклавного окисления концентратов продолжительностью 1 час при температуре 150 °С и давлении 0,9-1,0 МПа.

Объектом обработки служат предварительно измельченные материалы до достижения 95 % частиц класса 45 мкм. Технологическая схема CESL изображена далее (рисунок 3) [7].

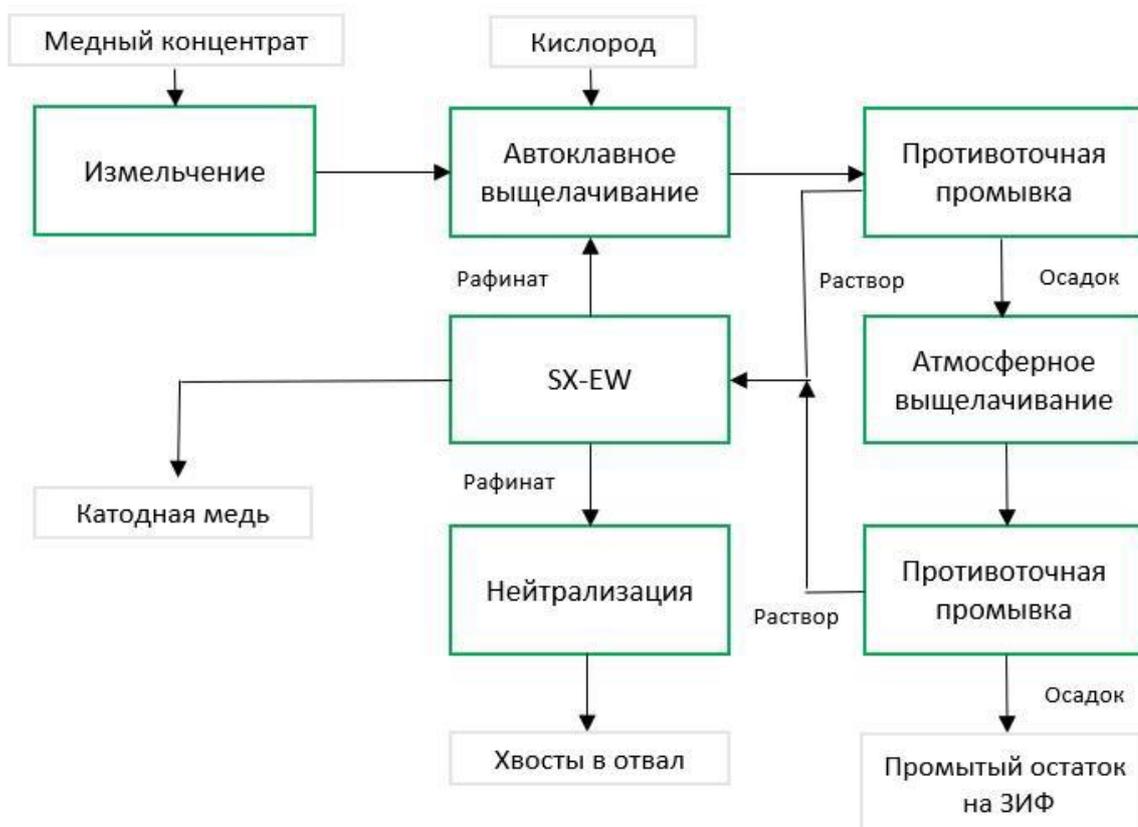


Рисунок 3 – Технологическая схема процесса CESL (составлено автором)

Данный технологический процесс демонстрирует значительную устойчивость к вариациям состава перерабатываемого сырья при относительно невысоких капитальных затратах на его реализацию.

В области автоклавных технологий (температура 150 °С, давление 0,6 МПа) особое место занимает процесс гидротермальной обработки (ГТО), который реализуется в двух модификациях: среднетемпературной (150-170 °С) и высокотемпературной (210-220 °С). Механизм ГТО базируется на комплексе обменных реакций с участием сульфидных соединений и ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$ .

Среди высокотемпературных модификаций ГТО следует выделить процесс NONOX [89], интегрированный в технологическую схему Hydromet компании «OZ Minerals», принципиальная схема которой представлена далее (рисунок 4).

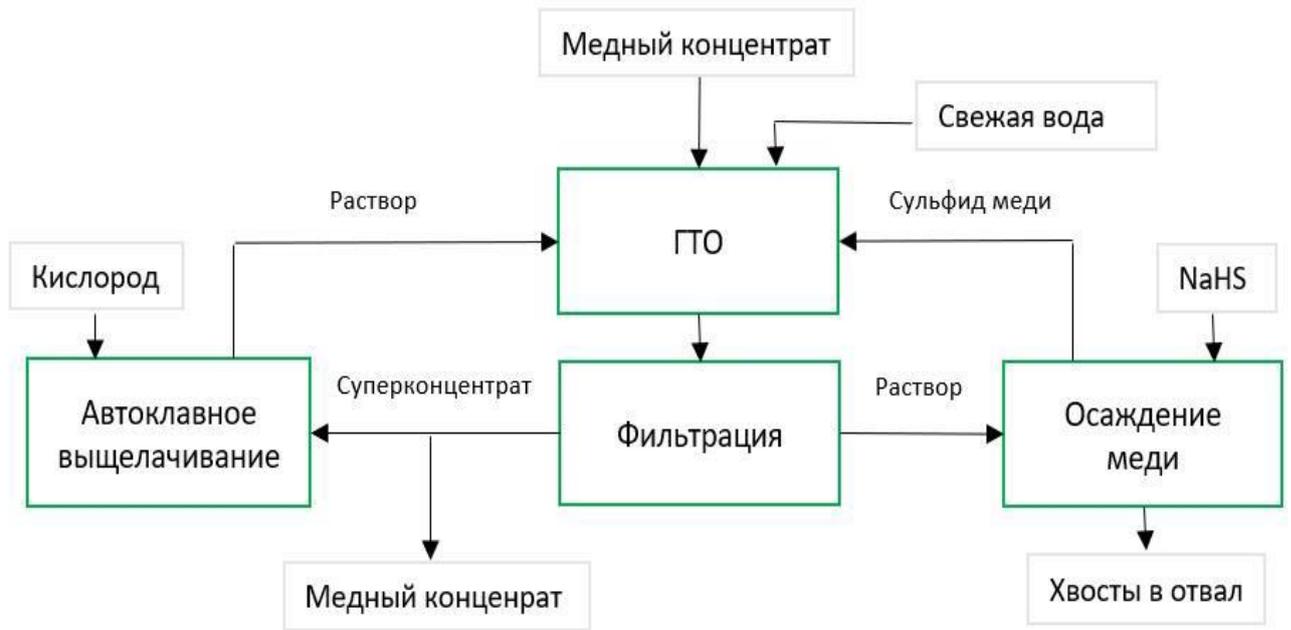
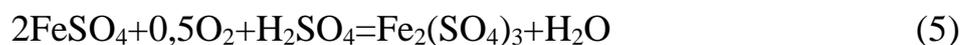
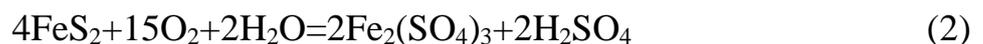
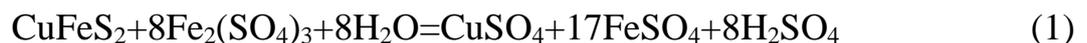


Рисунок 4 – Технологическая схема процесса Hydromet компании «OZ Minerals»  
(составлено автором)

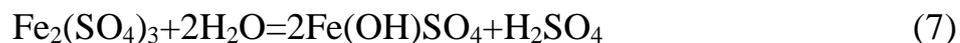
При повышении температурных показателей свыше 200 °С наблюдается максимально эффективный перевод сульфидных соединений меди в форму халькозина, что способствует достижению повышенного содержания меди в конечном концентрате, составляющего 55-60 %.

Особого внимания заслуживает анализ основных химических реакций, протекающих в ходе выщелачивания, включая комплексные превращения при сернокислотном автоклавном окислительном выщелачивании медных руд и концентратов, в том числе содержащих халькопирит.

Механизм окислительных процессов пирита и халькопирита в условиях высокотемпературного выщелачивания может быть описан следующими химическими реакциями (1- 5):



Образующийся сульфат трёхвалентного железа ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) накапливается в ходе процесса выщелачивания и подвергается гидролизу (реакции 6-8):



В области атмосферного выщелачивания актуальной тенденцией является прогрессирующий рост числа и масштабов хвостохранилищ, содержащих значительное количество ценных компонентов, включая цветные и благородные металлы, пригодных для дальнейшей переработки. Данный фактор обуславливает возможность их классификации как вторичного техногенного сырья, подлежащего последующему извлечению. В связи с этим возникает объективная потребность в совершенствовании и разработке гидрометаллургических технологий, обеспечивающих эффективное извлечение полезных компонентов из низкокачественного сырья [7].

В последние годы был осуществлен комплекс исследований, результатом которых стало создание множества технологических решений для извлечения ценных компонентов из низкосортного сырья, включая извлечение меди из сульфидных концентратов. К таким методам можно отнести: высокотемпературное атмосферное выщелачивание, процессы, основе которых лежит сверхтонкое измельчение, комбинации из нескольких технологий переработки.

Технология HydroCopper, внедренная в 2005 году, базируется на двухстадийном хлоридном выщелачивании халькопиритного концентрата в условиях атмосферного давления при контролируемых параметрах процесса: температуре 85-95 °С и значении рН в диапазоне 1,5-2,5 [56]. Данная технология демонстрирует ряд существенных преимуществ, включающих эффективную регенерацию водорода и хлора в рамках технологического цикла, высокий уровень извлечения ценных компонентов, успешное удаление элементной серы совместно с гетитом.

Intec Copper Process, разработанный в 2009 году, представляет собой технологию противоточного выщелачивания предварительно измельченного

концентрата (с размером частиц P80 = 25 мкм) в присутствии галогенидных добавок (CaCl и CaBr) при температуре 80-85 °С с последующим электролитическим осаждением меди в диафрагменных ваннах [7,75].

Основные реакции процесса Intec (реакции 9-12):



Технологическая схема характеризуется рядом существенных преимуществ, включающих минимизацию капитальных затрат, по сравнению с пирометаллургическими и автоклавными гидрометаллургическими установками, универсальность в отношении перерабатываемых концентратов различного химического состава, исключение стадии жидкостной экстракции (SX), экономическую эффективность электролиза за счет использования  $\text{Cu}^+$  вместо  $\text{Cu}^{2+}$ .

Вместе с тем технология имеет определенные ограничения, обусловленные необходимостью применения токсичных газообразных реагентов в хлоридных схемах, потребностью в сложных системах аспирации и утилизации хлорсодержащих стоков, требованиями к повышенной коррозионной стойкости оборудования.

Процесс Albion, разработанный компанией «Glencore» [46] в 1994 году, демонстрирует высокую эффективность при переработке золотосодержащих концентратов, что подтверждается исследованиями [76–78].

Отличительной характеристикой рассматриваемого технологического процесса выступает реализация автотермического механизма выщелачивания, при котором температурный режим пульпы формируется исключительно за счет тепловых эффектов, сопровождающих протекающие химические реакции. Для эффективной переработки сульфидных концентратов, обогащенных минералами цветных металлов, включая медь, цинк, никель и кобальт, наиболее целесообразным является осуществление окислительного выщелачивания в условиях кислой среды. Данный подход обеспечивает оптимальные кинетические

параметры процесса и максимальную степень извлечения ценных компонентов из перерабатываемого сырья [7].

Существенным преимуществом технологии является предотвращение пассивации выщелачиваемого минерала продуктами реакции благодаря ультратонкому измельчению материала до достижения 80 % класса крупности 10-12 мкм.

В дополнение к рассмотренным вариантам применения автоклавных технологий перспективным направлением переработки низкосортного сульфидного сырья является атмосферное выщелачивание, что отражено в работах [55, 60, 79, 82, 86].

На процесс извлечения и его интенсификацию, помимо выбора метода и параметров выщелачивания, значительное влияние оказывает предварительная обработка материала. Наиболее распространёнными вариантами являются термическая и механическая обработка.

В работе [79] был рассмотрен вариант технологии переработки, включающий водное выщелачивание продукта, полученного путём предварительного спекания исходного материала с NaOH (в данном случае - низкосортного медного концентрата со щёлочью). Исследование этой технологии также было представлено в ряде работ, в том числе авторами статьи [55], которые, как и А.А. Шопперт [79], продемонстрировали хорошие конечные результаты, доказав эффективность метода.

Для понимания сущности процесса механоактивации целесообразно рассмотреть эту операцию более подробно, например, в отношении её влияния на переработку медного сырья. Халькопирит - один из основных минералов меди, выщелачивание которого затруднено из-за образования пассивирующего слоя на поверхности минерала. Чтобы повысить эффективность выщелачивания, применяют метод механоактивации, который имеет ряд преимуществ: более низкая требуемая температура процесса, большая площадь поверхности реакции и др. Это делает процесс выделения ценных компонентов более эффективным и экономически выгодным.

В работе [86] было изучено применение этого метода для подготовки сульфидного медного сырья к выщелачиванию и его влияние на показатели процесса. Результаты опытов показали, что использование механоактивации положительно влияет на процесс выщелачивания, увеличивая степень извлечения ценных компонентов. Этот результат согласуется с утверждением А.Н. Зеликмана о том, что разрушение кристаллической решётки минерала ведёт к снижению энергии активации и росту скорости выщелачивания.

Исследование возможностей механоактивации выявило её потенциал не только как метода предварительной обработки сырья. Сравнительный анализ двух технологических подходов, проведённый в работе [60], продемонстрировал преимущества параллельного осуществления выщелачивания и механоактивации, по сравнению с традиционной последовательной технологией. Экспериментальные данные подтвердили превосходство комбинированной технологии, что проявилось в более высокой степени извлечения целевого компонента (меди) в раствор выщелачивания.

Механическая активация представляет собой высокоэффективный метод оптимизации технологических показателей гидрометаллургического процесса. Её эффективность обусловлена формированием новой поверхности в сочетании с увеличением степени разупорядоченности кристаллической решётки. Ключевые преимущества метода включают: снижение температурных режимов процесса, интенсификацию скорости и степени растворимости, образование легкорастворимых соединений.

Совокупность этих факторов способствует сокращению продолжительности реакции и возможности применения менее сложного и дорогостоящего оборудования [64, 25].

Перспективным направлением переработки сульфидных материалов является процесс Альбион - инновационная технология, объединяющая стадии ультратонкого измельчения и окислительного выщелачивания при атмосферном давлении. Преимущество данной технологии заключается в возможности осуществления выщелачивания сульфидных минералов, что при нормальных

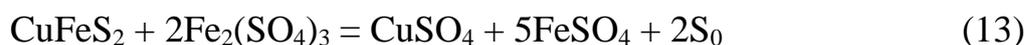
атмосферных условиях является затруднительным. Процесс включает предварительную стадию сверхтонкого измельчения концентратов, содержащих цветные и драгоценные металлы. На этой стадии достигается значительная деформация кристаллической решётки сульфидного минерала, что приводит к снижению энергии активации окисления сульфидов и делает возможным выщелачивание в атмосферных условиях. Увеличение площади поверхности минералов дополнительно способствует повышению скорости выщелачивания [7].

После стадии измельчения пульпа направляется на этап выщелачивания, осуществляемый в перемешивающих ёмкостях. Для обеспечения эффективного окисления сульфидных минералов в пульпу вводится кислород со сверхзвуковой скоростью, что способствует повышению эффективности массопереноса [23].

В процессе технологической оптимизации переработки сырья существенными факторами являются: выбор метода переработки, подбор соответствующего аппаратного оформления, определение способа предварительной обработки исходного материала, выбор оптимальной химической системы для эффективного извлечения ценных компонентов. Особое внимание уделяется возможным химическим системам, пригодным для атмосферного выщелачивания халькопиритного сырья.

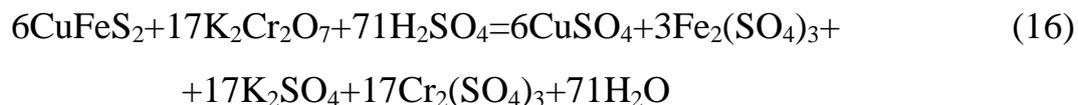
Наиболее распространённым гидрометаллургическим методом окисления халькопирита и извлечения меди является выщелачивание в системе «серная кислота – сульфат железа».

Реакции 13-15 представляют собой общие реакции извлечения меди из халькопирита посредством окисления или кислотного выщелачивания ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):

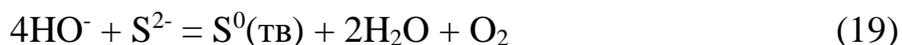


Система «серная кислота–альтернативные окислители». В связи с относительно низким окислительным потенциалом ионов трёхвалентного железа было проведено исследование ряда более мощных окислителей для оценки их эффективности в извлечении меди из халькопирита.

Реакции окисления халькопирита с использованием дихромата калия и хлората калия представлены уравнениями 16 и 17:



Предполагаемый механизм окисления в разбавленных водных растворах перекиси водорода включает диссоциацию с образованием гидроксильного радикала (реакция 18), который окисляет сульфидную часть минералов (реакция 19) [82]:



В работе [68] было установлено, что выщелачивание халькопирита только серной кислотой протекает медленно, но при добавлении в систему перекиси водорода количество извлекаемой меди увеличивается, а сульфид при этом окисляется до элементарной серы и сульфата (реакции 20 и 21):



Озон демонстрирует перспективные характеристики при окислении халькопирита благодаря двум ключевым преимуществам: отсутствию привнесения дополнительных ионов в раствор и высокому окислительному потенциалу.

На основании экспериментальных данных, свидетельствующих об отсутствии элементарной серы и соотношении Fe:Cu, равном 1:1, Т. Хавлик и М. Скробиан [45] установили общую реакцию, имеющую следующий вид (реакция 22):



Исследования авторов [88] продемонстрировали, что окисление озоном представляет собой перспективную экологически чистую технологию переработки сульфидных руд.

Сульфатно-хлоридные системы  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--NaCl--O}_2$  характеризуются экономической эффективностью реагентов: серная кислота и хлорид натрия

демонстрируют более оптимальные стоимостные характеристики по сравнению с хлоридом железа и хлоридом меди. Кинетические преимущества: введение хлорида в сульфатную систему существенно модифицирует состав раствора, ионы железа и меди формируют комплексные соединения с ионами хлора, хлоридные комплексы способствуют интенсификации процесса выщелачивания.

Кислород используется как основной окислитель системы. Ионы двухвалентного железа, генерируемые при выщелачивании халькопирита, окисляются до трёхвалентного состояния. Также исключается необходимость предварительного введения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в систему, которые способствуют общему извлечению меди.

При оптимизации параметров выщелачивания наблюдается кристаллизация ярозита, включающая осаждение основной массы железа и частичное выделение сульфата (реакция 23):



где  $\text{M}^+ - \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$  или  $\text{H}^+$ .

Система  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--NaCl}$ . Исследования Дж.Е. Датризек [36] продемонстрировали, что добавка хлорид-ионов в систему «сульфат железа–серная кислота» приводит к повышенному ускорению процесса выщелачивания халькопирита и существенному увеличению эффективности извлечения меди [7].

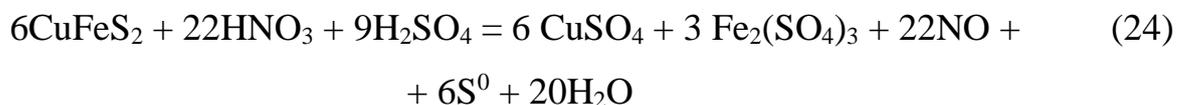
В засушливых регионах с ограниченным доступом к пресной воде успешно реализована технология, заключающаяся в замене пресной воды на морскую в различных производственных процессах, включая кучное выщелачивание медных руд.

Сульфатно-нитратные системы характеризуются двойственной природой азотной кислоты, проявляющей свойства как сильной кислоты, так и эффективного окислителя. Несмотря на многолетние исследования потенциального применения данной системы, промышленное масштабирование удалось реализовать только в процессе сернокислотного выщелачивания под давлением с азотным катализатором (NSC) [22]. Преимуществами использования азотной кислоты при

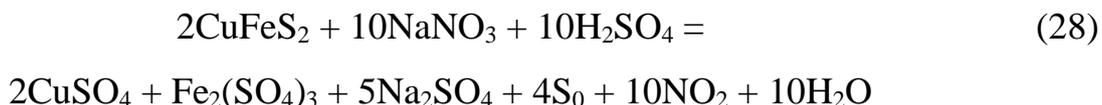
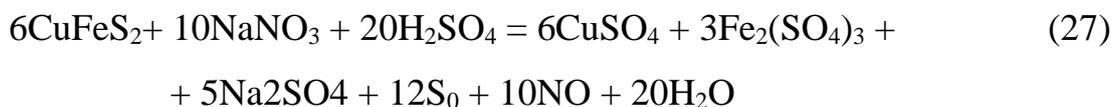
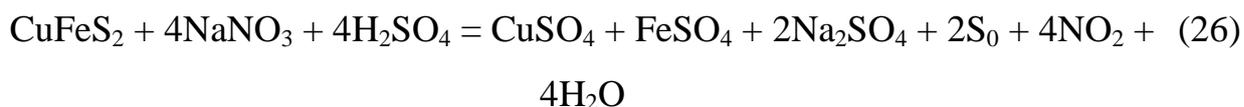
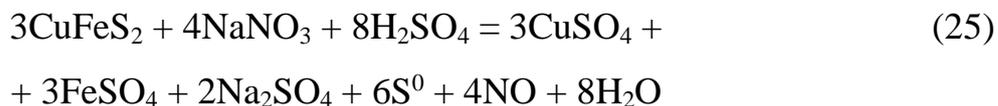
умеренных температурах является отсутствие коррозионной активности по отношению к оборудованию.

Однако существуют определенные недостатки, связанные с ограниченным промышленным опытом эксплуатации данной системы, а также с возможными осложнениями при последующей жидкостной экстракции, обусловленными присутствием нитратов в выщелачивающих растворах и их способностью к разрушению экстрагентов.

Система «серная кислота–азотная кислота». Реакция 24 представляет процесс взаимодействия компонентов в системе выщелачивания «серная кислота–азотная кислота».



Система «серная кислота–нитрат натрия». Авторами статей [67, 83] было проведено исследование выщелачивания халькопирита в системе «серная кислота–нитрат натрия». Во время реакций халькопирита с нитратом натрия (реакции 25–28) образуется элементарная сера, присутствие которой на поверхности частиц замедляет выщелачивание:



Эффективность гидрометаллургической переработки определяется комплексом физико-химических характеристик сырья, включая минералогический состав, взаимодействия минералов, дисперсность частиц и склонность к формированию аморфного силикагеля, влияющего на реологические свойства выщелачивающих растворов. Нарастающее с каждым годом ухудшение качества

медных руд обусловило необходимость разработки инновационных подходов к переработке комплексного сырья пониженного качества.

В современных условиях металлургическим предприятиям требуется трансформация традиционных технологий обработки материалов в пользу экологически безопасных и экономически эффективных гидрометаллургических методов. Особую актуальность приобретает утилизация техногенного сырья: забалансовых руд, флотохвостов и производственных отходов, содержащих значимые концентрации ценных компонентов. Ключевыми процессами атмосферного выщелачивания являются Альбион [23] и процесс Mintek/Bactech [42, 87]).

Исследования медных и медно-цинковых колчеданных руд демонстрируют перспективность извлечения сульфидных фаз меди из флотохвостов посредством гидрометаллургической обработки [18].

Одним из вариантов решения данной задачи является применение современных гидрометаллургических технологий обработки материалов. В их числе – методы автоклавного и атмосферного выщелачивания, исследования которых все более активно проводятся учеными и технологами, а результаты говорят о перспективности применения данных методов.

## **1.2 Удаление мышьяка при переработке медного сырья**

При определении оптимальной технологии переработки необходимо учитывать комплекс параметров, включающих минералогический и химический составы перерабатываемого сырья, расположение месторождений относительно потенциальных производственных мощностей, экономическую целесообразность доступности необходимых реагентов и технологического оборудования.

В качестве стандартного подхода к переработке сульфидного медного сырья традиционно применяется технологическая схема, предусматривающая совмещенную плавку с обжигом материала, последующее конвертирование, отливку анодов и электролитическую обработку [9]. Однако присутствие значительных концентраций вредных примесей, в частности мышьяка, требует

модификации данной технологической схемы путем внедрения систем для удаления мышьяка и его соединений из производственного процесса [59].

В процессе гидрометаллургической и пирометаллургической обработки происходит высвобождение мышьяка из минеральной матрицы с последующим его попаданием в окружающую среду. Данное обстоятельство создает глобальную экологическую проблему для металлургической и горнодобывающей промышленности [15].

Технологический процесс утилизации мышьяка включает следующие стадии: предварительное окисление трехвалентного мышьяка для повышения эффективности его удаления и стабилизации конечных соединений; осаждение мышьяка, которое может осуществляться двумя основными методами: гидрометаллургический и пирометаллургический метод. Оба метода направлены на перевод токсичных соединений мышьяка в устойчивые малорастворимые формы, пригодные для последующей утилизации [4].

Начальным этапом связывания мышьяка является окисление трехвалентного мышьяка, чтобы улучшить как его удаление, так и стабильность его конечных соединений. Процесс осаждения мышьяка может быть осуществлен с использованием гидрометаллургических и пирометаллургических методов [4]. В рамках гидрометаллургического метода применяются последовательные операции нейтрализации известью, осаждения сульфидных соединений мышьяка, формирования комплексов с ионами железа и образования скородита. Пирометаллургический метод предусматривает комплексную обработку, включающую применение систем пыле- и газоулавливания с последующим переводом целевых компонентов в жидкую фазу, использованием специальных реагентов и формированием стабильного осадка. Реализация данных решений характеризуется значительной технологической и экономической сложностью, что обусловлено как усложнением производственной схемы, так и увеличением эксплуатационных затрат [85].

Существующая технология переработки сульфидного медного сырья с повышенным содержанием мышьяка, базирующаяся на пирометаллургических

методах, обуславливает потребность в совершенствовании систем удаления вредных примесей или разработке альтернативных подходов, включая внедрение гидрометаллургических процессов.

При этом следует подчеркнуть, что характер превращения мышьяка в малотоксичные соединения демонстрирует существенную зависимость от особенностей исходного сырья [6, 69].

### **1.2.1 Методы окисления мышьяка**

В горнодобывающей и металлургической промышленности первичным этапом удаления мышьяка является процесс его окисления. Следует отметить, что в слабокислотных стоках, образующихся на кислотных и медеплавильных производствах, а также в стоках, получаемых при повторной обработке пылей плавильных и обжиговых агрегатов, содержится существенная концентрация трехвалентного мышьяка. Окисление As (III) является необходимым условием для достижения максимальной степени его удаления из раствора и обеспечения стабильности образующихся осадков.

Хотя окисление трехвалентного мышьяка до пятивалентного состояния может осуществляться в природных условиях при наличии кислорода, данный процесс характеризуется низкой скоростью протекания в отсутствие каталитических добавок.

Для достижения требуемой кинетики окислительной реакции необходимо применение высокоэффективных окислителей, в частности пероксида водорода, озона, смеси сернистого газа с кислородом, а также хлора и гипохлорита натрия.

Использование молекулярного кислорода и воздушной смеси в процессе окисления As (III) демонстрирует низкую эффективность вследствие медленной скорости окислительной реакции [28]. Экспериментальные данные свидетельствуют, что обработка раствора с концентрацией As (III) 200 мкг/л в условиях аэрации в течение пяти суток обеспечивает окисление мышьяка лишь на 25 %, что подтверждает недостаточную практическую применимость данного метода.

Пероксид водорода представляет собой значимый окислитель в гидрометаллургических технологиях. При использовании в 100 % избытке данное соединение демонстрирует высокую окислительную активность в отношении мышьяка в широком диапазоне pH, проявляя максимальную эффективность в щелочной среде при комнатных температурах. Исследования показали, что кинетика окислительного процесса мышьяка пероксидом водорода определяется совокупностью факторов, включающих начальную концентрацию арсенита, температурные условия, количество используемого пероксида водорода, а также присутствие ионов металлов в системе [72]. В промышленных масштабах пероксид водорода успешно применяется как окислительный агент на предприятиях, специализирующихся на утилизации мышьяка из медьсодержащих стоков посредством его осаждения в форме скородита (рисунок 5).

Пероксид водорода имеет высокую стоимость, однако на данном предприятии концентрация арсенита составляет менее 15% от общего количества мышьяка, что делает использование данного метода экономически целесообразным [47].

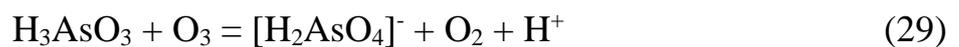
Феррат-ион, характеризующийся степенью окисления железа +6, демонстрирует выраженные окислительные свойства и коагулирующую способность, что делает его эффективным реагентом для водоочистки в широком диапазоне pH. Согласно имеющимся данным [71, 44], применение железосодержащих окислителей обеспечивает степень окисления арсенитов до 90 %. Однако практическая реализация данного метода ограничена его экономической эффективностью вследствие высокой стоимости солей железа (VI), используемых в качестве реагентов.

Озон представляет собой высокоэффективный окислительный агент, способный осуществлять перевод трехвалентного мышьяка в пятивалентное состояние [28]. Благодаря выраженной окислительной активности озон находит все более широкое применение в процессах водоочистки различного профиля.



Рисунок 5 - Схема водоочистки на заводе «Ecometales» (Чили) [72]

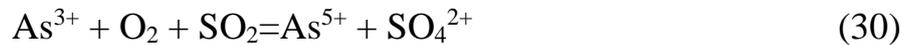
Кинетика окислительной реакции мышьяка озоном демонстрирует существенную зависимость от pH среды. Для оптимизации эффективности озонационного процесса окисления As(III) необходимо обеспечить диспергирование газообразного озона в водной фазе в виде микропузырьков (уравнение 29).



Экспериментальные исследования в работах [51, 35] продемонстрировали полную трансформацию As (III) в As (V) под воздействием озона в течение 20 минут при начальной концентрации трехвалентного мышьяка 40-200 мкг/дм<sup>3</sup>.

Для окисления As (III) также применяется газовая смесь, содержащая кислород и диоксид серы. Механизм данного окислительного процесса обеспечивается гидроксильными радикалами, формирующимися в ходе взаимодействия S (IV) с кислородом. Газовая смесь SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> демонстрирует экономическую эффективность по сравнению с альтернативными окислительными реагентами, применяемыми для перевода мышьяка в пятивалентное состояние.

Кинетика окислительных процессов подвержена значительным изменениям под влиянием различных факторов, включая pH раствора, температурные условия, молярное соотношение компонентов в газовой смеси SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, скорость введения сернистого газа и интенсивность перемешивания реакционной среды (уравнение 30).



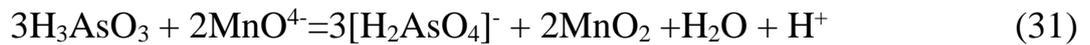
Газовая смесь SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> демонстрирует эффективность в процессе соосаждения мышьяка и железа из раствора с формированием арсената железа. Исследования показали [47, 93], что гетит при начальной концентрации 17,6 г/дм<sup>3</sup> и pH=0,75 не только катализирует ускорение окисления As (III) при температуре 90 °С, но и способствует осаждению скородита. Установлено, что кислотонейтрализующие свойства гетита позволяют сократить расход реагентов, необходимых для коррекции pH среды.

Перманганат-ион зарекомендовал себя как эффективный окислительный агент для водоочистки, включая питьевые и подземные воды [54]. Окислительная реакция As (III) с участием перманганат-иона отличается высокой кинетикой и незначительной зависимостью от pH среды.

Согласно проведенным исследованиям [54, 52], процесс окисления протекает в три последовательных этапа:

- сорбция As (III) в твердый продукт;
- окисление до As (V);
- десорбция As (V) в раствор.

Стоит отметить, что окисление As (III) приводит к восстановлению MnO<sub>2</sub> и, следовательно, образованию As (V) и Mn (II) при низком уровне pH, (уравнение 31).



Гипохлорит натрия демонстрирует выраженные окислительные свойства в отношении трехвалентного мышьяка [84]. Исследование хлоросодержащих соединений в контексте окисления мышьяка показало, что трехвалентный мышьяк в деминерализованной воде (с начальной концентрацией 50 мкг/дм<sup>3</sup> и 300 мкг/дм<sup>3</sup>) подвергается полному окислению под воздействием ионов гипохлорита. При молярном соотношении окислителя к мышьяку 3:1 процесс окисления завершается в течение 5 минут в диапазоне pH 5-8. В отличие от гипохлорита натрия, диоксид хлора и монохлорамин проявляют низкую эффективность в окислении мышьяка. Так, даже при 100-кратном избытке диоксида хлора относительно стехиометрически необходимого количества достигается лишь 76 % окисление As (III) за 5 минут при pH 8,3.

Исследования показали, что в деминерализованной водной среде с концентрацией трехвалентного мышьяка 50 мкг/дм<sup>3</sup> диоксид хлора обеспечивает окисление 60 % As (III) в течение двух суток. Стоит отметить, что в природных грунтовых водах при идентичных концентрациях мышьяка и соотношении окислителя степень окисления возрастает до 80 % уже за 30 минут протекания процесса. Данный эффект обусловлен присутствием в природной воде различных ионов, включая металлы, которые катализируют процесс окисления мышьяка.

При pH=6 и молярном соотношении монохлорамина к As (III) равным 3:1 достигается полное (100 %) окисление трехвалентного мышьяка как в деминерализованной, так и в природной воде после двух суток контакта. Эффективность окисления арсенита как диоксидом хлора, так и монохлораминном демонстрирует существенную зависимость от pH среды. При снижении pH происходит ускорение диссоциации монохлорамина в водной фазе, что обеспечивает повышение доступности хлорных ионов для окислительного процесса трехвалентного мышьяка (уравнение 32).



Активированный уголь выступает катализатором в процессе окисления арсенита до арсената в кислородсодержащей среде. При концентрации

активированного угля 5-10 г/дм<sup>3</sup> и начальной концентрации As (III) 40 мкг/дм<sup>3</sup> достигается 90 % окисление трехвалентного мышьяка в течение 20-30 минут [28]. В 2014 году была разработана инновационная методика окисления мышьяка, базирующаяся на использовании активированного угля в качестве катализатора в присутствии кислорода в качестве единственного реагента [70].

Процесс характеризуется высокой эффективностью (до 99 %) и протекает в кислой среде при стандартных условиях температуры и давления с продолжительностью менее суток. Согласно предложенной авторами гипотезе, механизм реакции включает образование на поверхности активированного угля мощного окислителя (например, пероксида водорода) в результате взаимодействия воды и кислорода, который впоследствии вступает в реакцию с арсенитом, приводя к формированию арсената. По мнению авторов, о вероятности такого механизма протекания процесса могут свидетельствовать следующие два факта:

- использование чистого кислорода повышает скорость реакции окисления по сравнению с использованием воздуха;
- в непрерывных и серийных экспериментах наблюдаются незначительные изменения уровня pH-системы.

Биоокисление представляет собой биотехнологический процесс, при котором окисление минеральных соединений, включая мышьяковые минералы, осуществляется с помощью специализированных микроорганизмов. В медной промышленности с начала XX века успешно применяются методы кучного и отвального биовыщелачивания для переработки низкокачественных медных руд [1, 58]. Присутствие бактерий рода *Thiobacillus*, включая *Thiobacillus thiooxidans* и *Thiobacillus ferrooxidans*, существенно интенсифицирует окислительные процессы [16].

Значительным достижением в данной области стала разработка компанией Glencor Process Research в Южной Африке в конце 1970-х годов технологии BIOX™, которая предусматривает окислительное превращение арсенит-ионов в арсенат-ионы с последующим их удалением в форме арсената железа [30, 65].

### 1.2.2 Методы осаждения мышьяка

Осаждение представляет собой широко распространенный технологический процесс, применяемый для извлечения мышьяка из промышленных отходов [11]. В гидрометаллургических процессах наиболее часто образуются следующие малорастворимые соединения мышьяка: сульфиды мышьяка, арсениты и арсенаты кальция, а также арсенаты железа. Каждое из указанных соединений характеризуется низкой растворимостью в определенных диапазонах pH среды. Простым и эффективным методом осаждения мышьяка является нейтрализация известью (CaO), в ходе которой происходит формирование арсенита или арсената кальция при pH=11-12. Характеристики образующегося осадка, включая его тип и растворимость, определяются комплексом факторов: pH раствора, температурой, продолжительностью процесса осаждения и исходным молярным соотношением Ca:As. Формирование осадков происходит в результате введения извести в мышьяксодержащий раствор, что описывается соответствующей химической реакцией (уравнение 33).



Несмотря на экономическую эффективность процесса осаждения мышьяка методом нейтрализации известью, образующиеся осадки характеризуются недостаточной долговременной стабильностью, что обуславливает необходимость их размещения на специализированных полигонах для отходов [95].

В целях оптимизации процессов утилизации мышьяксодержащих отходов и минимизации связанных затрат на предприятии компании AtlanticCopper (Испания) была разработана инновационная технология обработки кислых растворов, содержащих мышьяк [66].

Эта технология включает три этапа:

- добавление извести при температуре 50–80 °С для осаждения гипса при pH<1;
- повышение уровня pH до 12 для осаждения гипса, арсенита кальция и гидроксидов тяжелых металлов;

- осаждение остаточного арсенита в виде железистого арсенита при pH=7 с молярным соотношением Fe:As более 3:1.

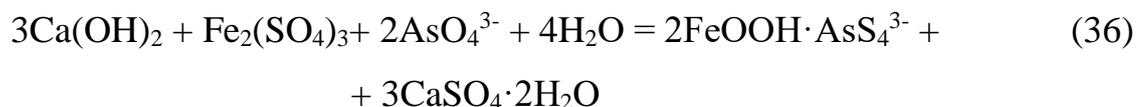
В процессе технологической обработки образующиеся арсениты кальция и железа направляются в хвостохранилище, в то время как полученный на начальном этапе гипс реализуется промышленным предприятиям как дополнительный продукт для производства цемента.

Метод осаждения сульфидов мышьяка посредством щелочного выщелачивания с использованием сульфида натрия первоначально был внедрен для извлечения сурьмы из тетраэдрита в целях повышения качества серебряных концентратов [38]. Данный метод базируется на процессе выщелачивания исходного сырья раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  в щелочной среде ( $\text{NaOH}$ ) при повышенной температуре в диапазоне 80-105 °С, что описывается соответствующими химическими реакциями (уравнения 34, 35):



В процессе щелочного выщелачивания температура реакционной смеси поддерживается ниже точки кипения раствора гидроксида и сульфида натрия, что обеспечивает количественный переход мышьяка в раствор. После разделения жидкой и твердой фаз происходит кристаллизация тиоарсената натрия, которая осуществляется посредством последовательных операций выпаривания, охлаждения и фильтрации. Полученные кристаллы подвергаются обработке серной кислотой, в результате чего формируется  $\text{As}_2\text{S}_5$  [13, 92]

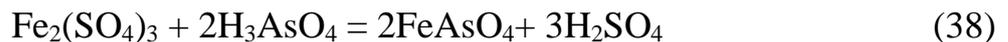
Альтернативный метод соосаждения мышьяка базируется на нейтрализации растворов, содержащих ионы железа (III), что приводит к формированию оксигидроксидной фазы железа, идентифицируемой как ферригидрит (уравнение 36).



Ферригидрит демонстрирует выраженные сорбционные характеристики в качестве сорбента, эффективно поглощая различные катионы и анионы, включая

арсенат-ионы ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) [73]. Данный метод признан лучшей демонстрационной доступной технологией (BDAT) для очистки кислых сточных вод, содержащих соединения мышьяка [21].

Что касается осаждения скородита, следует отметить, что данный кристаллический арсенат железа представляет собой природный вторичный минерал мышьяка с химической формулой  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В природе он часто связан с первичными мышьяксодержащими минералами, такими как арсенопирит [34] и энаргит [53, 94]. Процесс образования скородита обусловлен выветриванием первичных минералов, при котором химические и биологические механизмы окисления способствуют растворению арсенатных и железистых ионов, что приводит к формированию данного соединения (уравнения 37, 38).



Природные модификации скородита характеризуются содержанием 30 % мышьяка при стехиометрическом соотношении Fe:As, равном 1:1. В современных технологических процессах особое внимание уделяется применению скородита как эффективного реагента для осаждения и удаления соединений мышьяка, что обусловлено его выраженной устойчивостью в кислых и нейтральных средах [10]. Для достижения максимальной эффективности процесса осаждения мышьяка оптимальное молярное соотношение Fe:As должно составлять 1-1,5:1, при этом массовая доля мышьяка в конечном продукте достигает 25-30 %. Кристаллическая структура данного соединения обеспечивает высокую скорость осаждения и отличные фильтрационные характеристики получаемого продукта.

Технология инкапсуляции. Инкапсуляция представляет собой технологический процесс, в ходе которого загрязняющие вещества, содержащие тяжелые металлы и металлоиды, подвергаются изоляции путем включения в инертную матрицу с высокой структурной целостностью. Данная методика обеспечивает существенное сокращение площади поверхности опасных отходов, доступной для воздействия выщелачивающих растворов, что препятствует дальнейшей десорбции токсичных компонентов.

Процесс инкапсуляции реализуется посредством трех основных механизмов взаимодействия между отходами и реагентами: химического (с использованием цементных, известковых и фосфатных композиций), физического (без химического взаимодействия) и термического (посредством стеклования и применения термопластичных полимеров) [33].

### **1.3 Проблема образования ярозитов на этапе автоклавного окислительного выщелачивания**

Для более детального описания существующей проблемы образования аргентоярозитов при автоклавном окислительном выщелачивании сульфидного серебросодержащего медного сырья стоит рассмотреть данный технологический передел более детально.

Процесс автоклавного окисления реализуется в специализированном многосекционном оборудовании, оснащенном системами механического перемешивания. Технологические параметры процесса характеризуются следующими показателями: температурный режим поддерживается в пределах 170-240 °С, при этом общее давление в системе варьируется в диапазоне 1500-3600 кПа.

Поддержание необходимого уровня избыточного давления в реакторной системе обеспечивается путем принудительной подачи газообразной фазы, содержащей кислород либо кислородно-воздушную смесь в определенной пропорции. Данные параметры процесса являются оптимальными для эффективного протекания окислительно-восстановительных реакций при автоклавном выщелачивании.

В указанных условиях процесс окисления сульфидных минералов достигает практически полной завершенности в течение 1-3 часов, что определяется физико-химическими характеристиками сырья и параметрами окисления.

Объектом автоклавного окисления могут выступать как первичные рудные материалы, так и обогащенные концентраты. При оптимальном содержании сульфидной серы в сырье (5-7 %) тепловыделение экзотермических реакций обеспечивает поддержание необходимого температурного режима процесса.

При пониженном содержании серы требуется дополнительная тепловая активация автоклава, тогда как повышенное содержание сульфидной серы требует предварительное разбавление пульпы или внедрение системы теплоотвода для контроля температурного режима процесса.

Содержащиеся в материале карбонаты в результате автоклавного выщелачивания разлагаются и образуют углекислый газ, который, выделяясь в газовую фазу, снижает парциальное давление кислорода. Также в ходе процесса накапливаются инертные газы, такие как азот и аргон. В этой связи периодически требуется сброс парогазовой смеси из автоклава. Для предотвращения разложения карбонатов предусматривается предварительная кислотная промывка.

При автоклавном окислении сульфидная сера переходит в сульфатную при температуре выше 170 °С, так как при более низких температурах возможно образование элементарной серы, что приведет к последующему уменьшению извлечения драгоценных металлов (золота и серебра), а также увеличению расхода цианида.

В процессе автоклавного окисления трансформация сульфидной серы в сульфатную форму происходит при температурных значениях, превышающих 170 °С. Данное ограничение обусловлено тем, что при более низких температурных режимах существует вероятность образования элементарной серы.

Формирование элементарной серы в ходе технологического процесса является нежелательным явлением, поскольку это приводит к существенному снижению эффективности извлечения благородных металлов, таких как золото и серебро. Кроме того, образование элементарной серы сопровождается увеличением расхода цианида, что негативно сказывается на экономической эффективности производственного процесса и требует дополнительных затрат на реагенты. В этой связи, поддержание температурного режима выше 170 °С является критически важным параметром для обеспечения максимальной эффективности автоклавного окисления и достижения оптимальных показателей извлечения ценных компонентов из перерабатываемого сырья.

Мышьяк в результате окисления частично переходит в раствор в виде соединений пятивалентного мышьяка, частично - в твёрдую фазу в виде малорастворимого арсената железа (III). Данное соединение мышьяка и железа оказывает низкое негативное влияние на окружающую среду и может складироваться в открытых хвостохранилищах. Железо переходит в раствор преимущественно в форме сульфата трехвалентного железа. Данное соединение в зависимости от состава пульпы и условий выщелачивания осаждается из раствора в ходе гидролиза в форме гематита, основного сульфата, арсената или смешанных арсенатов и сульфатов. Перешедшие в раствор компоненты осаждаются при дальнейшей нейтрализации с использованием извести или известняка.

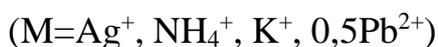
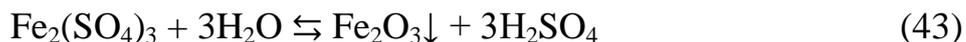
В процессе окислительной обработки мышьяк подвергается трансформации, при которой часть его переходит в растворимую форму в виде соединений пятивалентного мышьяка, а другая часть образует твердую фазу в виде малорастворимого арсената железа (III). Образующееся комплексное соединение мышьяка и железа характеризуется низким давлением на окружающую среду, что позволяет осуществлять его безопасное складирование в открытых хвостохранилищах без существенного негативного воздействия. Железо в ходе выщелачивания преимущественно переходит в растворную форму в виде сульфата трехвалентного железа. Дальнейшее трансформация данного соединения определяется химическим составом пульпы и параметрами процесса выщелачивания, при этом из раствора оно может осаждаться в ходе гидролиза в различных формах: гематита, основного сульфата, арсената или смешанных арсенатов и сульфатов. Компоненты, перешедшие в растворную фазу, подвергаются последующей нейтрализации с применением известкового молока или известняка, что обеспечивает их эффективное осаждение и последующую утилизацию или переработку в соответствии с технологическими регламентами и экологическими требованиями. Реакции окисления сульфидов меди, железа и мышьяка представлены ниже (уравнения 39, 40 и 41):





Аналогично происходит растворение сульфида цинка ZnS, меди CuS и свинца PbS до сульфатов.

Образовавшийся сульфат железа (III) гидролизуется с образованием оксида и основного сульфата железа, а также ярозитов различных металлов (уравнения 42-45).



Процесс автоклавного окисления позволяет достаточно быстро и полно вскрыть сульфидную оболочку для последующего цианидного выщелачивания благородных металлов. Однако необходимо поддерживать определенное количество сульфидной серы в процессе, так как избыток серы способствует выделению большого количества теплоты, которое может привести к разрушению футеровки. Также стоит отметить высокие капитальные затраты данного метода переработки.

Основываясь на анализе существующих методов переработки сульфидного медного сырья и способов утилизации мышьяка установлено, что способ АОВ является наиболее перспективным для переработки описанного типа сырья [14]. Применение автоклавного окислительного выщелачивания сульфидного сырья позволяет не только извлекать ценные компоненты (медь, золото и серебро) с их разделением на отдельные потоки переработки, но и переводить мышьяк в водорастворимую форму с последующим осаждением в виде малорастворимых устойчивых соединений, таких как арсенат железа [74, 29].

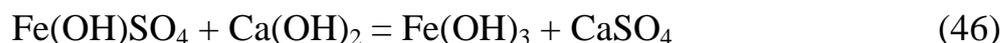
В процессе автоклавного выщелачивания сульфидного сырья, как уже было рассмотрено ранее, образуются такие соединения, как основной сульфат железа (III)  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$  (уравнение 432) и аргентоярозит  $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  (уравнение 445). Наличие первого соединения усложняет дальнейшую нейтрализацию суспензии

автоклавирования перед цианированием из-за того, что приходится применять дорогостоящую известь, а не более дешевый известняк. Образование аргентярозита нежелательно, так как данное соединение устойчиво к цианидному выщелачиванию. Для устранения этих нежелательных моментов автоклавного окисления вводятся дополнительные операции кондиционирования пульпы после автоклавирования – процесс горячего кондиционирования (Hot Curing) и кипячение с известью кеков автоклавного окисления (Lime Boil).

#### **1.4 Горячее кондиционирование и кипячение с известью суспензии автоклавирования**

Горячее кондиционирование. Образование основного сульфата железа (III) может вызвать серьезные проблемы, связанные с обработкой в последующем процессе цианирования для извлечения золота и серебра, которые влияют как на экономику процесса, так и на здоровье и безопасность [39].

Экономические проблемы, связанные с основным сульфатом железа, связаны с тем фактом, что соединение стабильно в кислых условиях (от pH 1 до 7), но разрушается при более высоком уровне pH. Это означает, что кислота, связанная с основным сульфатом железа, не может быть нейтрализована недорогим известняком, но легко вступает в реакцию с дорогостоящей известью по следующей реакции (уравнение 46):

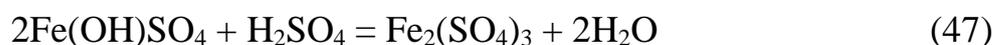


Образующаяся суспензия после автоклавного окислительного выщелачивания может содержать от 10 % до 20 % сульфата. Это количество сульфата может потребовать от 75 до 150 кг/т извести. Кроме того, образующиеся большие количества мелкодисперсного гидроксида трехвалентного железа и гипса могут изменить реологические свойства суспензии, подаваемой на цианидное выщелачивание, создавая проблемы с перекачкой, смешиванием, осаждением и массопереносом кислорода [17].

Решение технологических проблем, связанных с формированием основного сульфата железа в процессе переработки, базируется на фундаментальном физико-химическом принципе обратимости химических реакций. Ключевым фактором

является то, что реакция гидролиза, приводящая к образованию основного сульфата железа в условиях высоких температур автоклавного процесса, демонстрирует термодинамическую обратимость при понижении температурного режима. Для детального анализа стабильности различных железосодержащих соединений в системе  $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O} - \text{SO}_4^{2-}$  представлена фазовая диаграмма, отражающая зависимость устойчивости соединений от температурных условий и показателя pH среды. На данной диаграмме графически отображена область стабильности ярозита, что позволяет оптимизировать технологические параметры процесса с учетом термодинамических характеристик системы и предотвратить нежелательное образование побочных продуктов (рисунок 6).

Из диаграммы следует, что ярозит и основной сульфат образуются в кислых средах ( $\text{pH} < 2$ ) и при высоких температурах ( $> 140^\circ\text{C}$ ). При более низких температурах и значениях pH гидросульфат железа и двойные соли гидросульфатов железа и серебра способны разрушаться, что является основой процесса горячего кондиционирования [20]. Выделение сульфата железа в раствор проходит по следующей реакции (уравнение 47):



Это основа процесса кипячения с известью, разработанного Шерриттом для выделения серебра из стабильного комплекса серебряного ярозита.

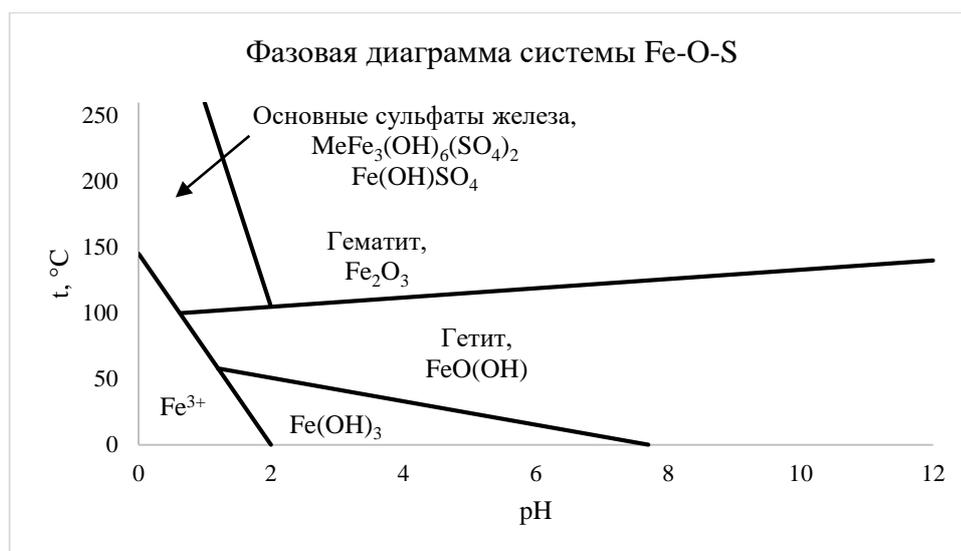


Рисунок 6 – Диаграмма стабильности соединений в системе  $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O} - \text{SO}_4^{2-}$  [39]

На практике, чтобы довести эти реакции до завершения, требуются сильнощелочные условия и высокие температуры с высоким расходом дорогостоящей извести. Это главный недостаток процесса кипячения с известью.

С другой стороны, процесс горячего кондиционирования использует кислоту и тепло, которые уже были выделены в автоклаве, для разложения основного сульфата железа, поэтому не требует дополнительных реагентов и значительных дополнительных затрат энергии.

После завершения процесса горячего кондиционирования остаточная серная кислота, а также образующийся сульфат железа могут быть нейтрализованы известняком (уравнение 48):



Таким образом, основным преимуществом процесса горячего кондиционирования является то, что он позволяет нейтрализовать сульфат железа и кислоту, образующиеся в автоклаве, известняком, а не известью. В зависимости от региона мира, в котором работает автоклав, и наличия известняка на местном уровне, его стоимость может быть до 10 раз ниже, чем стоимость гашеной извести.

Дополнительным преимуществом процесса является то, что он позволяет отделять сульфат железа и кислоту в растворе горячего кондиционирования от твердого осадка на выходе из автоклава (путем фильтрации или противоточной декантации) перед нейтрализацией. Это позволяет удерживать осадки гидроксида трехвалентного железа и гипса вне фазы пульпы, питающей процесс цианирования, что смягчает их потенциальное негативное влияние на реологию и массоперенос во время цианидного выщелачивания.

Кипячение с известью. При автоклавном выщелачивании образующийся ярозит серебра представляет собой малорастворимое соединение, которое неизбежно образуется при окислении сульфидных концентратов, содержащих значительное количество серебра, в автоклаве. Серебро не может быть извлечено из серебряного ярозита прямым цианированием, и поэтому его необходимо разложить, чтобы высвободить серебро. Способ кипячения в извести включает обработку твердого осадка автоклава сильнощелочным раствором извести при

высокой температуре. Разложение аргентоярозита происходит по следующей реакции (уравнение 49):



Операции горячего кондиционирования и кипячения с известью используются на предприятии Пуэбло-Вьехо в Доминиканской республике. Месторождение находится в 15 км к западу от столицы провинции Котуи и примерно в 100 км к северо-западу от столицы страны – Санто-Доминго [39].

Месторождение Пуэбло-Вьехо рассматривается как пример крупного вулканогенно-осадочного рудообразования на склоне мелового палеовулкана в изолированном локальном бассейне седиментации и рудоотложения.

Сульфидная минерализация месторождения Пуэбло-Вьехо в основном представлена окисленными рудами и сформировалась в результате отложения металлов из горячего источника.

Основным носителем золота является пирит, где субмикроскопическое золото присутствует в микровключениях коллоидного размера (менее 0,5 мкм) и в виде твердого раствора в кристаллической структуре пирита.

Перерабатываемая на предприятии руда содержит 2,6 г/т золота, 18,6 г/т серебра, 0,1 % меди и 7 % сульфидной серы. Номинальная мощность предприятия – 24 тыс. т/год по перерабатываемой руде.

Технологическая схема переработки включает следующие основные операции: автоклавное окисление, горячее кондиционирование, противоточная декантация, железоочистка, осаждение меди в виде сульфида, кипячение с известью, СІЛ-процесс. Принципиальная схема переработки на данном предприятии представлена далее (рисунок 7).

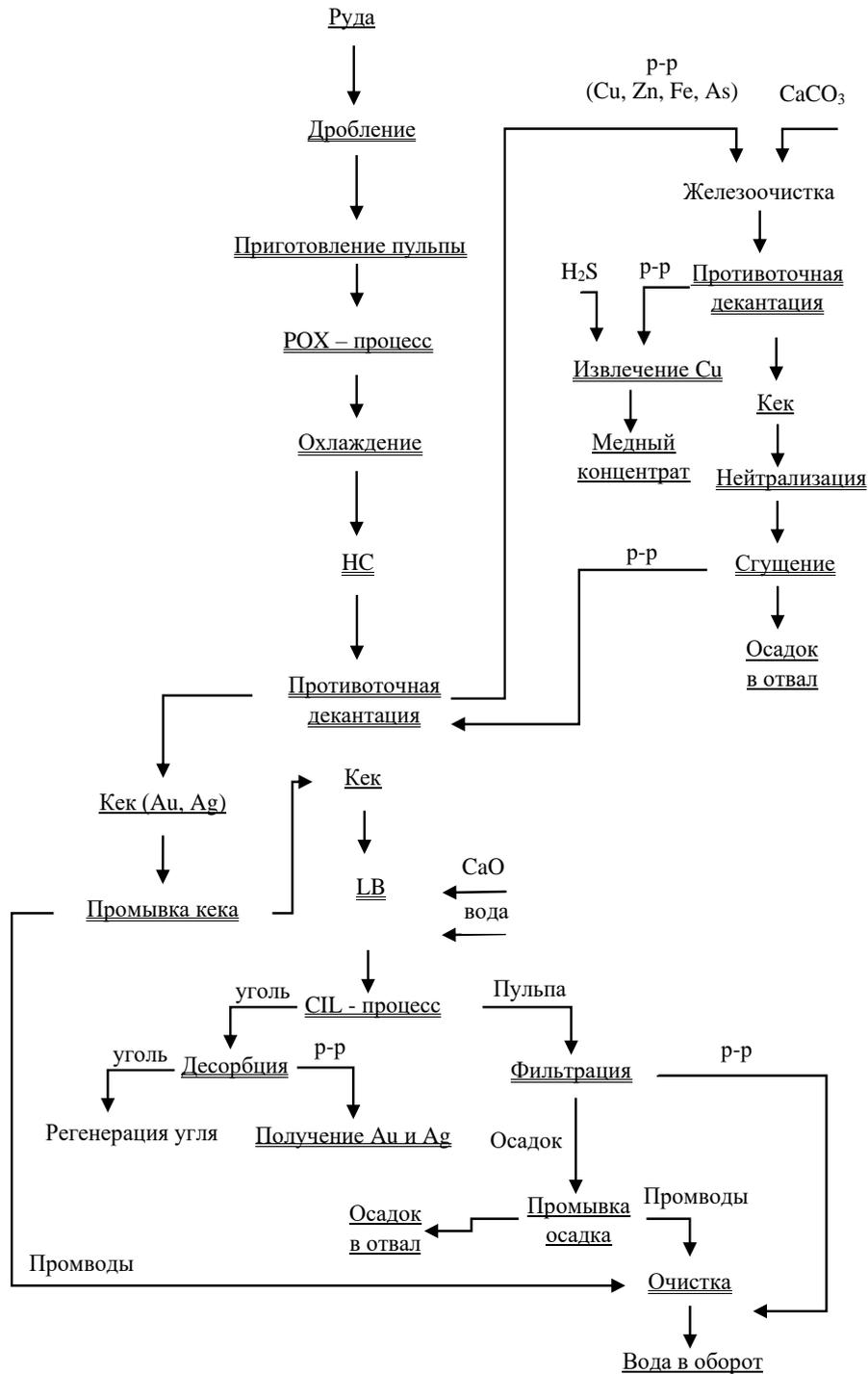


Рисунок 7– Принципиальная схема переработки предприятия Пуэбло-Въехо  
(составлено автором)

Предприятие получает золото, серебро, а также сульфид меди в качестве готовой продукции.

## 1.5 Приоритетность образования соединений, относящихся к группе ярозитов

Ярозиты представляют собой семейство минералов гидроксисульфата железа, относящиеся к группе алунитов. Данные минералы преимущественно формируются как вторичные образования в кислых средах с высоким содержанием сульфатов, возникающих в процессе окислительной трансформации сульфидных минералов, в частности пирита ( $\text{FeS}_2$ ), а также в техногенных отложениях, образующихся при обогащении рудных материалов [90]. В области гидрометаллургической переработки, в частности в цинковой промышленности, процесс кристаллизации соединений группы ярозита находит практическое применение при переработке сульфидных рудных материалов. Данное технологическое решение позволяет осуществлять эффективный контроль над концентрацией железа, сульфат-ионов, щелочных металлов и прочих нежелательных примесей в перерабатываемом сырье [63]. Эти соединения могут содержать такие металлы, как кадмий, медь, свинец, никель, цинк и серебро [48, 50].

Основные сульфаты железа (ярозита) являются по своей структуре твердыми растворами. Твердые растворы - это фазы переменного состава, в которых одно соединение сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы другого располагаются в этой решетке в определенных местах, изменяя ее состав. Соединение, решетка которого сохраняется, называется матрицей, а другие – примесными элементами. Существующие отклонения в составах различных соединений обусловлены дефектами нестехиометрии. В зависимости от того, как располагаются атомы примесных элементов в кристаллической решетке, различают три типа твердых растворов: замещения, внедрения и вычитания. В узлах кристаллической решетки могут располагаться только атомы или ионы.

Твердые растворы замещения. В твердых растворах замещения атомы примесного соединения замещают атомы матрицы в узлах кристаллической решетки, и имеют, как правило, хаотичное распределение. При этом матрицей может являться химический элемент (например, железо), химическое соединение (основной сульфат железа).

Твердые растворы внедрения. В твердых растворах внедрения атомы примесного соединения располагаются в междоузлиях кристаллической решетки матрицы. Растворы типа внедрения чаще всего образуются при растворении элементов с малыми атомными радиусами в металлах переходной группы. Положение атома внедрения в междоузлии является устойчивым, если радиус внедренного атома достаточно мал и незначительно смещает окружающие его атомы металла, при этом достаточно велик, чтобы с ними соприкасаться.

Твердые растворы вычитания. В кристаллической решетке, если ни один из атомов не занимает место в узле, то такой дефект называется вакансией. Образуются на основе химических соединений. Основной причиной образования данного типа дефектов являются тепловые колебания атомов.

Соединения группы ярозитов можно отнести к твердым растворам замещения. Существуют определенные условия, которые чаще всего выполняются при рассмотрении подобных соединений:

- элементы, которые меняются местами на определенной позиции, должны иметь одинаковую структуру;
- радиусы двух типов меняющихся атомов должны быть примерно одинаковы (разница в пределах 15 %);
- должна быть одинаковая валентность меняющихся элементов;
- электроотрицательность двух замещающих друг друга компонентов должна быть примерно одинаковая.

Минералы семейства ярозита входят в изоструктурную супергруппу алуниита, которая имеет общую химическую формулу  $AB_3(ТO_4)_2(OH)_6$  [81]. В алунитовой супергруппе, которая содержит более 40 природных минералов, наблюдается обширное замещение элементов в позициях А, В и Т [27]. Позиция А различных минералов алунитовой супергруппы содержит в общей сложности 16 различных ионов: К, Na,  $H_3O$ , Ag, Pb,  $NH_4$ , Cu, Tl, Ca, Ba, Sr, Се, La, Nd, Bi и Th [37]. В алунитовой супергруппе позиция Т содержит  $S^{6+}$ ,  $As^{5+}$  и/или  $P^{5+}$ , а также  $Si^{4+}$  в некоторых других минералах [1]. Позиция В содержит  $Al^{3+}$  или  $Fe^{3+}$ , а также возможны замещения на  $Ga^{3+}$  и  $V^{3+}$ .

В нестехиометрических минералах группы ярозита, в которых на позиции А находятся ионы  $K^+$  и  $Na^+$ , при их нехватке наблюдается замещение на ион гидрония ( $H_3O^+$ ). В некоторых случаях возможно образование вакансии в кристаллической решетке [57].

На позиции В в нестехеометрических ярозитах также имеет место замещение катиона железа или его отсутствие (образование вакансии). Помимо иона гидрония, возможно замещение добавлением катионов водорода в эквивалентном количестве с образованием четырех связей В-ОН<sub>2</sub> на одну вакансию [26].

Занятие позиции А в соединении ярозита различными металлами не равновероятно и имеет определенный приоритет, который с химической точки зрения зависит от значения энергии Гиббса. Согласно литературным данным, величина энергии Гиббса реакций образования основных сульфатов железа калия и натрия ниже, чем серебра (таблица 1).

Таблица 1 – Значение энергий Гиббса минералов группы ярозита [41]

Название минерала	Химическая формула	Значение энергии Гиббса, рассчитанное по справочным данным, кДж/моль
Калиевый ярозит	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	-3314
Натриевый ярозит	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	-3271
Ярозит аммония	$NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	-3095
Аргентоярозит	$AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	-2949
Гидрониумярозит	$(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	-3247

Основываясь на термодинамических данных, можно предположить, что при осаждении из раствора катионов серебра, калия и натрия, в первую очередь, будут образовываться соединения натрия и калия.

В качестве исследуемого компонента для снижения содержания серебра в кристаллической структуре ярозита при осаждении твердого осадка из раствора наибольшую эффективность должен иметь калий в силу более отрицательного значения энергии Гиббса образования  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ .

В работе [32] приведены данные синтеза различных кристаллических структур, относящихся к группе ярозитов. Однако отсутствует информация по

образованию данных соединений в условиях, при которых проводится автоклавное окислительное выщелачивание сульфидных руд и концентратов.

Сырье, подвергающиеся данному методу переработки, имеет сложный химический и фазовый составы, которые сильно отличаются от месторождения к месторождению, что усложняет изучение фазовых взаимодействий [49].

Для доказательства преимущественного формирования основных сульфатов калия в присутствии солей серебра имеет место исследование осаждения ярозитов из модельных растворов солей при различных значениях температуры и времени проведения процесса [30,31].

## **1.6 Выводы к Главе 1**

Снижение содержания ценных компонентов и повышение количества вредных примесей в добываемых рудах и концентратах создает необходимость в разработке и применении комплексных решений, позволяющих повысить эффективность и рентабельность переработки сырья.

Распространенным способом переработки сульфидного медного сырья является автогенная плавка с последующим конвертированием, отливкой анодов и электролизом. Однако при наличии высокого содержания «вредных примесей», в частности мышьяка, данная схема усложняется за счет внедрения системы вывода мышьяка и его соединений из процесса. Технологическая и экологическая нагрузки на процесс переработки сульфидного медного сырья обуславливают актуальность совершенствования методов, снижающих негативные эффекты переработки минерального сырья.

Гидрометаллургические методы переработки сырья оказывают низкое, по сравнению с пирометаллургическими способами, давление на окружающую среду. В частности, автоклавное окислительное выщелачивание является наиболее перспективным процессом разложения сульфидного медного серебросодержащего сырья, так как позволяет не только извлекать ценные компоненты: медь, золото и серебро, с их разделением на отдельные потоки переработки, но и переводить мышьяк в водорастворимую форму с последующим осаждением в виде малорастворимых устойчивых соединений, таких как арсенат железа.

Установлено, что в процессе автоклавного выщелачивания сульфидного сырья образуется малорастворимое соединение - аргентоярозит  $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , инкапсулирующее серебро и препятствующее его извлечению на стадии цианидного выщелачивания.

Для предотвращения потери серебра применяется операция дополнительного кондиционирования суспензии автоклавирования (горячее кондиционирование и кипячение с известью), позволяющая разрушить образующийся на этапе автоклавирования аргентоярозит. В результате серебро становится доступным для последующего извлечения традиционным методом - цианидным выщелачиванием.

Альтернативой данному методу может стать снижение образования аргентоярозита на стадии автоклавного окислительного выщелачивания за счет замещения серебра другим металлом в кристаллической решетке ярозита, имеющем более отрицательное значение энергии Гиббса образования, чем у аргентоярозита.

Цель работы – снижение потерь серебра при автоклавном окислительном выщелачивании медных высокомышьяковистых концентратов.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством следующих задач:

1. Анализ существующих решений по переработке сульфидного серебро-медного сырья и выбор метода, снижающего негативное влияние на окружающую среду.
2. Введение дополнительной операции кондиционирования суспензии после автоклавного окислительного выщелачивания получаемых высокомышьяковистых серебро-медных концентратов с целью повышения конечного извлечения серебра.
3. Определение влияния добавки сульфата калия на образование аргентоярозитов на стадии автоклавного окислительного выщелачивания сульфидного серебро-медного сырья.

4. Сравнение термодинамических параметров (энергии Гиббса) образования калиевого и серебряного ярозита, как критерия вероятности самопроизвольного процесса в закрытой системе.

5. Реализация способа введения сульфата калия в технологический процесс автоклавного окислительного выщелачивания сульфидного серебро-медного сырья.

## ГЛАВА 2 МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объект исследования

Объект исследования – процесс образования твердых растворов основных сульфатов железа при автоклавном окислительном выщелачивании серебросодержащего медного сырья.

Предмет исследования – способы снижения инкапсуляции серебра твердой фазой ярозита – основного сульфата железа в процессе автоклавного выщелачивания.

### 2.2 Методика проведения автоклавного окислительного выщелачивания

Экспериментальное исследование процесса автоклавного окислительного выщелачивания осуществлялось с применением лабораторного автоклавного оборудования, представленного титановым реактором модели «Parr» объемом – 1 дм<sup>3</sup>. Объектом исследования служили рудные концентраты, характеризующиеся следующим элементным составом: массовая доля меди и сульфидной серы превышала 20% для каждого элемента, содержание мышьяка составляло более 1%, концентрация серебра достигала 165 г/т и 278 г/т.

Методика эксперимента предусматривала загрузку навески исходного концентрата массой 100 г с последующим добавлением 500 мл водопроводной воды. В ходе выщелачивания парциальное давление кислорода поддерживалось на уровне 0,9 МПа. Экспериментальные параметры, включающие продолжительность процесса, температурный режим и дополнительные технологические операции (в частности, горячее кондиционирование), исследовались при различных значениях.

По завершении автоклавного выщелачивания осуществлялась разделение кека и раствора методом фильтрации с последующим аналитическим исследованием полученных продуктов. Процедура горячего кондиционирования выполнялась непосредственно в автоклаве после завершения автоклавного окислительного выщелачивания при температуре 98°C без дополнительного окисления кислородом. Для каждого исследуемого концентрата было проведено по два эксперимента с различным временем кондиционирования: 2 часа и 6 часов.

В ходе эксперимента жидкая фаза, образовавшаяся в результате автоклавного выщелачивания, подвергалась отделению от твердой составляющей с последующей нейтрализацией.

Процедура нейтрализации осуществлялась путем добавления 25 % суспензии оксида кальция в пульпу с целью достижения значения  $pH=10,5$ . После достижения необходимого уровня  $pH$  выполнялась операция цианидного выщелачивания с использованием водного раствора  $NaCN$  концентрацией 3 г/л в течение 24 часов.

В рамках части экспериментальных исследований стандартная процедура нейтрализации была заменена операцией кипячения с известью. Данный процесс включал кипячение пульпы в течение 2 часов при температуре  $95^{\circ}C$  с добавлением 25 % суспензии оксида кальция для поддержания значения  $pH$  не ниже 11.

Комплексное аналитическое исследование полученных образцов включало:

1. Определение элементного состава методом рентгено-флуоресцентного анализа на спектрометре Shimadzu EDX–7000.
2. Проведение ИК-спектроскопического анализа для определения содержания серы и углерода на приборе LECO SC144DR.
3. Изучение минерального состава методом порошковой рентгенофазовой дифракции на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с кобальтовым анодом.
4. Идентификацию минеральных фаз в программном обеспечении EVA с использованием рентгенографических баз данных COD и PDF.
5. Количественный анализ минерального состава методом Ритвельда в программном обеспечении Topas.

Данные аналитические методы позволили провести необходимые исследования состава и свойств полученных образцов на различных этапах эксперимента.

### **2.3 Методика проведения гидротермального синтеза**

Гидротермальный синтез проводили в титановом лабораторном автоклаве «Parr» (США) объемом – 1 дм<sup>3</sup>. Исходный раствор готовили, используя дистиллированную воду с добавлением соответствующих реагентов:

1. Сульфат железа III ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), х.ч.
2. Сульфат калия ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), х.ч.
3. Нитрат серебра ( $\text{AgNO}_3$ ), ч.д.а.

После автоклавного синтеза полученную суспензию разделяли на жидкую и твердую фазы путем отстаивания. Твердый остаток промывали дистиллированной водой, высушивали, фиксировали массу и проводили фазовый анализ.

Осаждение проводили в атмосфере азота при температуре от 105 до 200 °С в условиях, моделирующих образование ярозитов в технологическом процессе автоклавного окисления сульфидного золотосодержащего сырья.

Для каждой серии экспериментов приготовлены модельные растворы, содержащие компоненты, исходные концентрации которых приведены в таблице (таблица 2).

Таблица 2 – Химический состав растворов для гидротермального синтеза (составлено автором)

Номер серии	Содержание элементов в исходном растворе, г/л					
	К	Ag	Fe	S	$\text{SO}_4^{2-}$	pH
1	4,50	0,00	19,40	19,30	57,90	1,26
2	0,00	6,18	19,40	16,71	50,05	1,26
3	4,50	6,18	19,40	19,30	57,90	1,26

Выбор концентраций сульфат-иона и железа (3+) основан на их соответствии содержанию в производственных растворах автоклавного окислительного выщелачивания серебро-медных концентратов (таблица 3).

Таблица 3 – Параметры проведения процесса гидротермального синтеза (составлено автором)

Параметр	Значение
Температура	105 °С, 120 °С, 160 °С, 200 °С
Скорость перемешивания	600 об./мин <sup>1</sup>
Парциальное давление азота	0,2 МПа
Время	0–300 min <sup>2</sup>
Среда проведения	сернокислая

<sup>1</sup> 600 об./мин было выбрано основываясь на ранее проводимых исследованиях для исключения влияния диффузии. <sup>2</sup> После достижения рабочей температуры

В процессе исследования проведены три серии экспериментов по осаждению в автоклавных условиях калиевого ярозита  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ , аргентоярозита  $AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$  и калиево-серебросодержащего ярозита  $KAgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ .

Лабораторные испытания, минералогический анализ, количественный химический анализ проводили с использованием физико-химических методов анализа, а именно:

1. Определение концентраций железа и серебра в исходных и конечных растворах осуществлялось методом атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием аналитического оборудования SpektrAA-220 (Австралия).

2. Количественное определение содержания калия и серы проводилось методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Thermo iCAP 6300 Radial (США).

3. Исследование минерального состава образцов выполнялось методом порошковой рентгенофазовой дифракции. Рентгенографическая съемка порошковых препаратов проводилась на дифрактометре Miniflex 2 (Япония) с использованием кобальтового анода.

4. Идентификация минеральных фаз осуществлялась в программном обеспечении PDXL 2 с привлечением рентгенографических баз данных PDF. Количественный анализ общего минерального состава проб выполнялся в программном обеспечении Topas с применением метода Ритвельда, что позволило получить достоверные данные о фазовом составе исследуемых образцов.

Комплексное применение данных аналитических методов обеспечило всестороннее исследование элементного и минерального состава полученных образцов.

## **2.4 Методика расчета термодинамических зависимостей**

Для установления констант равновесия и энергий Гиббса реакций образования ярозитов использованы классические уравнения и законы химической кинетики.

Значения энергии Гиббса установлены по уравнению изотермы Вант-Гоффа (уравнение 50):

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_p, \quad (50)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/(К·моль);

$T$  — абсолютная температура, К;

$K_p$  — константа равновесия.

Константы равновесия определены на основании закона действующих масс по уравнению (уравнение 51):

$$K_p = \frac{a_{\text{реаг}}^x}{a_{\text{прод}}^y}, \quad (51)$$

где  $a_{\text{реаг}}^x$  — произведение активностей реагентов реакции, взятых в соответствующих коэффициентам в уравнении реакции;

$a_{\text{прод}}^y$  — произведение активностей продуктов реакции, взятых в степенях, соответствующих коэффициентам в уравнении реакции.

Активности компонентов химической реакции связаны с их концентрациями в растворе следующей зависимостью (уравнение 52):

$$a = \gamma \cdot C, \quad (52)$$

где  $\gamma$  — коэффициент активности, определяемый экспериментально;

$C$  — концентрация компонента в растворе, моль/л;

Коэффициенты активности определены по уравнению третьего приближения теории Дебая-Хюккеля (уравнение 53):

$$\log \gamma = - \frac{h|z_+ \cdot z_-| \sqrt{I}}{1 + a \cdot B \cdot \sqrt{I}} + CI, \quad (53)$$

где  $h$  - константа, зависящая от диэлектрической проницаемости раствора  $\epsilon$  и температуры  $T$ ;

$z_+$ ,  $z_-$  - заряды катиона и аниона;

$I$  - ионная сила раствора;

$a$  - расстояние наибольшего сближения электрических центров ионов;

$B$  - параметр, зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости среды;

$C$  - постоянный коэффициент, учитывающий уменьшение диэлектрической проницаемости вблизи иона в результате поляризации дипольных молекул растворителя.

При известных конечных концентрациях компонентов в растворе ионная сила определяется по формуле (уравнение 54):

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i z_i^2 \cdot c_i, \quad (54)$$

где  $z_i^2$  — заряд  $i$ -того иона в растворе;

$c_i$  — концентрация  $i$ -того иона в растворе, моль/л.

Константа  $h$  и параметр  $B$  определяются уравнениями (уравнения 55 и 56):

$$h = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}}, \quad (55)$$

где  $T$  — абсолютная температура, К;

$\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость раствора.

$$B = \frac{5,029 \cdot 10^{11}}{(\varepsilon \cdot T)^{1/2}}, \quad (56)$$

где  $T$  — абсолютная температура, К;

$\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость раствора.

## 2.5 Методика расчета кинетических зависимостей

Определение порядка реакции образования ярозитов и констант скорости при заданной температуре осуществлено при помощи графического метода. Построены зависимости остаточной концентрации иона железа в растворе для 1-го, 2-го, 3-го порядков реакции при заданных температурах. Выбор искомой зависимости осуществлен исходя из наибольшего коэффициента регрессии при линейной аппроксимации данных.

Энергия активации реакции совместного осаждения калиево-серебряного ярозита установлена при помощи уравнения Аррениуса (уравнение 57):

$$E_{\text{ак.}} = \frac{R \cdot \ln \frac{k_1 \cdot T_1 \cdot T_2}{k_2}}{T_2 - T_1}, \quad (57)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/(К·моль);

$T_1, T_2$  — абсолютные температуры, К;

$k_1, k_2$  — константы скорости реакции при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , соответственно.

Для количественной оценки заданного числа оборотов перемешивающего устройства рассчитано число Рейнольдса по формуле (уравнение 58):

$$Re = \frac{ND^2\rho}{\mu}, \quad (58)$$

где  $N$  — частота вращения, об/с;

$D$  — диаметр перемешивающего устройства, м;

$\rho$  — плотность раствора, кг/м<sup>3</sup>;

$\mu$  — динамическая вязкость, Па·с.

## 2.6 Выводы к Главе 2

В рамках данной главы установлены предмет и объект исследования. Представлен комплекс методов исследования автоклавного окислительного выщелачивания высокомышьяковистых серебро-медных концентратов.

Приведены основные параметры проведения процессов дополнительного кондиционирования суспензии автоклавирования (горячее кондиционирование и кипячение с известью).

Дано описание основного используемого лабораторного оборудования для проведения автоклавного окислительного выщелачивания сульфидного серебро-медного сырья и гидротермального синтеза соединений группы ярозитов.

Представлена информация об аналитическом оборудовании, используемом для определения химического и минералогического состава исходного материала и продуктов, полученных после проведения лабораторных испытаний.

Приведены основные уравнения и принципы химической кинетики, при помощи которых определены значения констант равновесия, энергии Гиббса, порядков реакции и энергии активации образования калиево-серебряных ярозитов.

## ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ОПЕРАЦИЙ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ АРГЕНТОЯРОЗИТОВ

### 3.1 Характеристика исследуемого сырья

Химический, минералогический и гранулометрический составы концентратов представлены далее (таблицы 4-6).

Таблица 4 – Химический состав концентратов МК–1 и МК–2 (составлено автором)

Концентрат	S <sub>сульф</sub>	S <sub>общ</sub>	C <sub>общ</sub>	C <sub>орг</sub>	As	Fe	Cu	Zn	Au	Ag
	%	%	%	%	%	%	%	%	г/т	г/т
МК-1	20,8	28,6	0,06	<0,05	1,19	12,3	25,4	1,56	1,4	164
МК-2	26,2	35,1	0,06	<0,05	1,71	20,1	23,0	5,09	0,53	277

Таблица 5 – Минералогический состав концентратов МК–1 и МК–2 (составлено автором)

Минерал	Формула	МК-1	МК-2
		%	%
Кварц	SiO <sub>2</sub>	4,58	2,4
Альбит	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	–	4,09
Микроклин	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2,34	–
Мусковит, иллит	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	4,14	2,15
Каолинит	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	–	0,43
Хлорит	(Mg,Fe) <sub>5</sub> Al(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	4,29	1,5
Тальк	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	–	5,38
Актинолит	Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe) <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	–	0,95
Диопсид	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	–	0,72
Сидерит	FeCO <sub>3</sub>	–	1,37
Эпидот	Ca <sub>2</sub> (Fe,Al) <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)	0,44	–
Апатит	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	1,79	–
Гипс	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1,45	1,66
Гидрониум-ярозит	(H <sub>3</sub> O)Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	–	–
Бёдантит	PbFe <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> )(SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>6</sub>	–	0,47
BFAS	Fe <sup>3+</sup> (SO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>1-x</sub> (OH) <sub>x</sub>	–	–
Бонаттит	CuSO <sub>4</sub> •3(H <sub>2</sub> O)	5,74	–
Халькантит	CuSO <sub>4</sub> •5(H <sub>2</sub> O)	27,64	–
Минерал	Формула	МК-1	МК-2
Гетит	FeO(OH)	–	0,97
Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–
Рутил	TiO <sub>2</sub>	–	–

## Продолжение таблицы 5

Минерал	Формула	МК-1	МК-2
		%	%
Пирит	FeS <sub>2</sub>	14,68	20,91
Ковеллин	CuS	17,89	4,59
Халькопирит	CuFeS <sub>2</sub>	3,61	35,82
Галенит	PbS	0,09	0,22
Тетраэдрит	(Cu,Fe) <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	–	–
Фрейбергит	(Ag,Cu,Fe) <sub>12</sub> (Sb,As) <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	1,43	–
Теннантит	(Cu,Fe) <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	–	5,63
Энаргит	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	7,64	3,44
Люцит	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	–	0,25
Сфалерит	ZnS	0,73	6,63
Молибденит	MoS <sub>2</sub>	0,25	0,43
Вюртцит	(Zn,Fe)S	1,29	–
Сера элемент.	S	–	–
<b>Итого</b>		<b>100</b>	<b>100</b>

Таблица 6 – Гранулометрический состав концентрата (составлено автором)

Название	МК-1	МК-2
Содержание, %	Крупность, мкм	Крупность, мкм
10	0,9	1,1
20	1,7	1,9
30	2,8	2,9
40	4,2	4,3
50	6	5,7
60	8	7,2
70	10,5	8,8
80	13,9	10,7
90	19,5	13,2

Минералы, обнаруженные в концентратах МК-1 и МК-2 при помощи микронзондового анализа, представлена на рисунках 8-11.

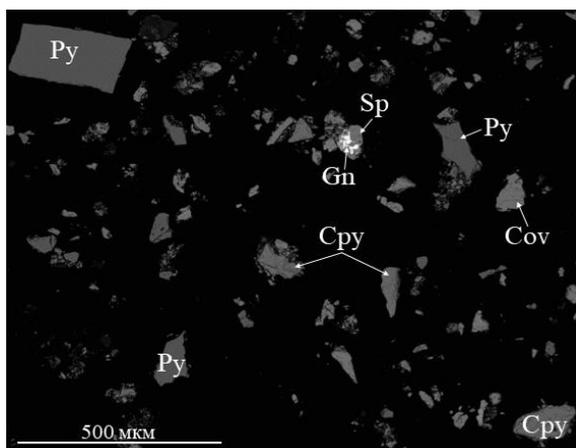


Рисунок 8 – сульфидные минералы концентрата МК-1. Py-пирит, Sp-сфалерит, Gn-галенит, Cpy-халькопирит, Cov-ковеллин (составлено автором)

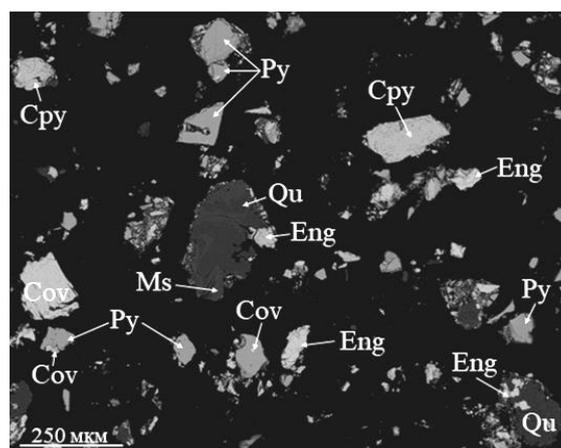


Рисунок 9 – сульфидные и нерудные минералы концентрата МК-1. Py-пирит, Cpy-халькопирит, Cov-ковеллин, Ms-мусковит, Qu-кварц, Eng-энаргит (составлено автором)

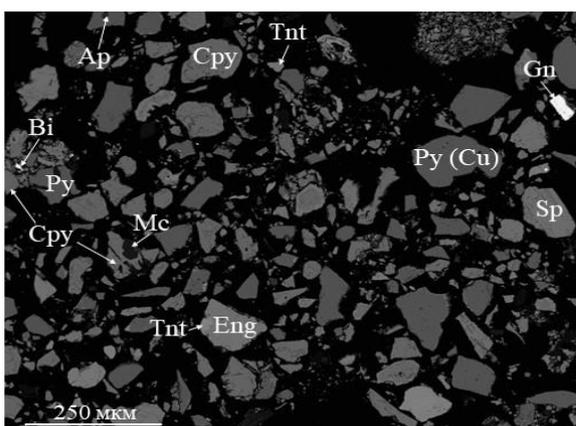


Рисунок 10 – сульфидные и нерудные минералы концентрата МК-2. Py-пирит, Cpy-халькопирит, Ap-апатит, Bi-висмутин, Mc – микроклин, Tnt-теннантит, Eng-энаргит, Gn-галенит, Sp-сфалерит (составлено автором)

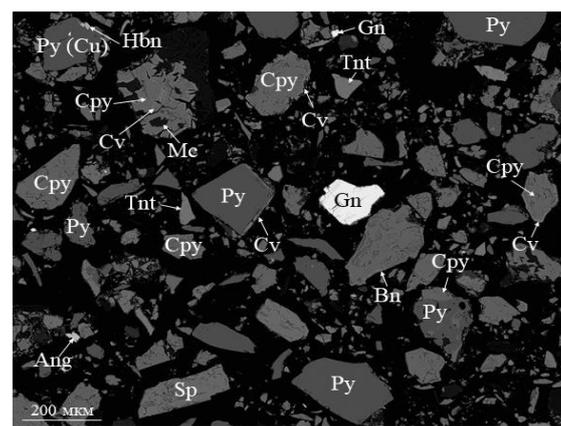


Рисунок 11 – минералы концентрата МК-2 Py-пирит, Hbn-гюбнерит, Cpy-халькопирит, Cv-ковеллин, Mc-микроклин, Tnt-теннантит, Ang-англезит, Sp-сфалерит, Gn-галенит (составлено автором)

### 3.2 Результаты разрушения аргентоярозитов за счет применения дополнительных операций кондиционирования

Согласно литературным данным, количество образовавшегося аргентоярозита и основного сульфата железа на стадии автоклавного

окислительного выщелачивания может быть снижено за счет применения дополнительных операций кондиционирования суспензии после АОВ – горячего кондиционирования и кипячения с известью. В этой связи проведены серии экспериментов с использованием и без использования дополнительных этапов кондиционирования.

На рисунках 12 и 13 представлено влияние температуры автоклавного окислительного выщелачивания на степень извлечения меди и серы в раствор от 200 до 240 °С. При данных условиях золото и серебро переходят в твердый остаток. Степень извлечения меди и серы в раствор составляет более 99 % при температуре процесса более 220 °С. Дальнейшее повышение температуры не приводит к значительному повышению степени извлечения.

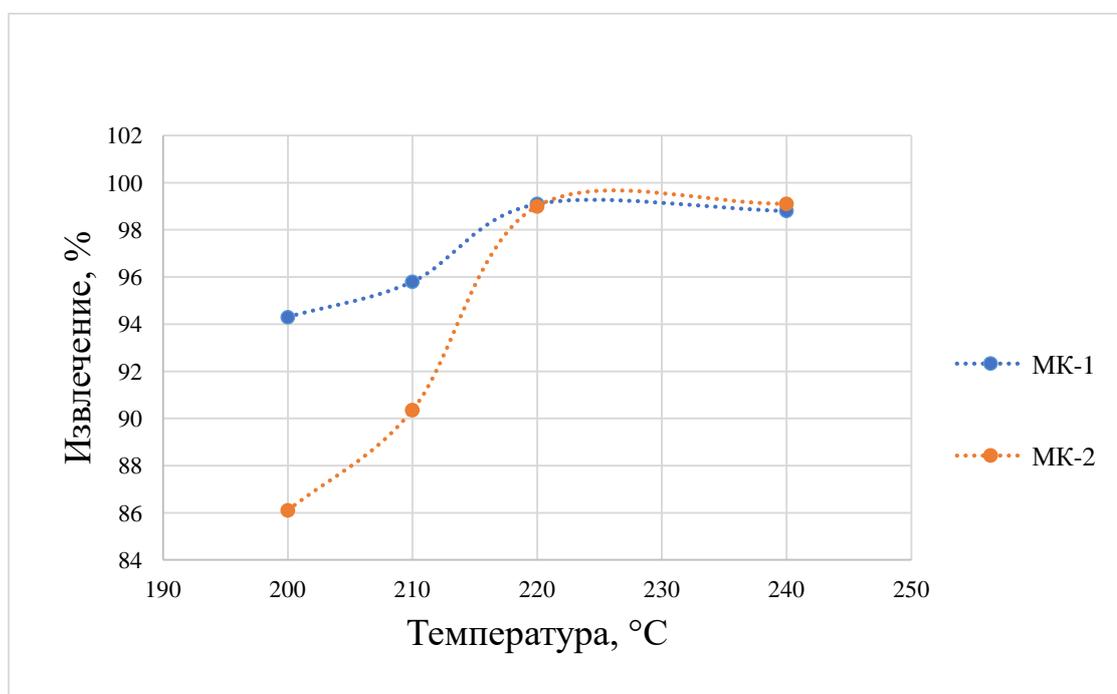


Рисунок 12 – Зависимость извлечения меди в автоклавный раствор от температуры АОВ (составлено автором)

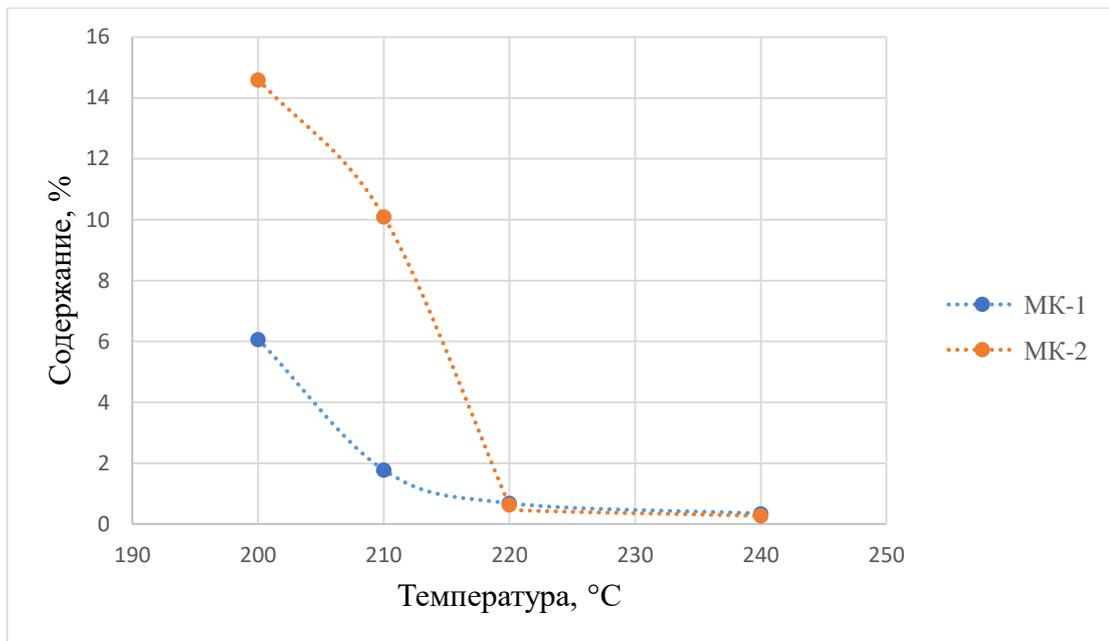


Рисунок 13 – Зависимость содержания сульфидной серы в автоклавном кеке от температуры АОВ (составлено автором)

На основании лабораторных испытаний установлена оптимальная температура процесса автоклавного окислительного выщелачивания для дальнейших экспериментов – 220 °C.

Повышение времени автоклавного окисления до 2 часов для обоих концентратов незначительно улучшило описанные выше показатели, вследствие чего принято решение также проводить процесс АОВ в течение 1 часа.

Кроме автоклавного окисления проводились дополнительные операции предварительной обработки суспензии после АОВ – процесс горячего кондиционирования.

Составы растворов и кеков автоклавного выщелачивания концентратов МК-1 и МК-2 представлены в таблицах 7 и 8.

Таблица 7 – Условия и состав растворов автоклавного выщелачивания концентратов МК-1 и МК-2 (составлено автором)

Концентрат	№ опыта	время	t	НС, 98 °С	Характеристика раствора					Извлечение в раствор				
					Ag	Au	Feобщ	As	Cu	Ag	Au	Feобщ	As	Cu
-	-	часы	°С	часы	мг/л	мг/л	г/л	г/л	г/л	%	%	%	%	%
МК-1	1	1	200	-	<1,0	<1,0	5,45	0,16	38,43	<0,01	<0,01	19,57	8,70	94,3
	2	1	220	-	<1,0	<1,2	4,76	0,30	41,21	<0,01	<0,01	16,84	16,31	99,10
	3	1	240	-	<1,0	<1,4	3,26	0,51	40,77	<0,01	<0,01	12,20	29,42	98,80
	4	1	210	-	<1,0	<1,6	5,09	0,23	33,41	<0,01	<0,01	21,32	14,99	95,8
	5	2	220	-	<1,0	<1,8	3,59	0,31	37,52	<0,01	<0,01	13,08	17,56	99,44
	6	1	220	2	<1,0	<1,10	9,12	0,98	43	<0,01	<0,01	31,90	52,68	99,4
	7	1	220	6	<1,0	<1,12	11,33	1,11	44,00	<0,01	<0,01	36,59	55,29	99,40
МК-2	8	1	200	-	<1,0	<1,1	6,67	0,198	31,49	<0,01	<0,01	20,97	7,31	86,1
	9	1	220	-	<1,0	<1,3	6,07	0,50	38,23	<0,01	<0,01	19,07	18,22	99,00
	10	1	240	-	<1,0	<1,5	5,17	0,55	32,25	<0,01	<0,01	16,07	19,88	99,10
	11	1	210	-	<1,0	<1,7	8,04	0,227	31,6	<0,01	<0,01	27,32	9,05	90,36
	12	2	220	-	<1,0	<1,9	8,07	0,55	45,11	<0,01	<0,01	22,03	17,73	99,10
	13	1	220	2	<1,0	<1,11	16,27	1,71	38,87	<0,01	<0,01	49,38	60,91	99,4
	14	1	220	6	<1,0	<1,13	29,1	2,08	40,93	<0,01	<0,01	84,19	70,77	99,56

Таблица 8 – Состав кеков автоклавного выщелачивания концентратов МК-1 и МК-2 (составлено автором)

Концентрат	№ опыта	время	t	НС, 98 °С	Характеристика кека							
					Выход	Ag	Au	Feобщ	Cu	As	Собщ.	Сульф.
-	-	часы	°С	часы	%	г/т	г/т	%	%	%	%	%
МК-1	1	1	200	-	36,01	445	3,89	40,9	4,01	3,94	11,3	6,07
	2	1	220	-	35,55	485	3,94	50,70	0,66	3,95	4,89	0,68
	3	1	240	-	39,72	430	3,52	46,60	0,75	2,87	7,58	0,34
	4	1	210	-	38	642	3,68	51,1	2,84	4,07	5,88	1,77
	5	2	220	-	34,04	571	4,11	55,60	0,42	3,66	3,62	0,32
	6	1	220	2	26,7	728	5,24	52,7	0,57	3,38	3,20	0,47
	7	1	220	6	25,20	858	5,56	52,40	0,61	3,20	2,51	0,14
МК-2	8	1	200	-	51,4	502	1,03	43,4	6,24	3,22	17,9	14,6
	9	1	220	-	52,53	550	1,01	49,40	0,457	3,40	9,15	0,63
	10	1	240	-	43,74	515	1,21	44,60	0,466	2,84	11,90	0,27
	11	1	210	-	48,7	632	1,09	45,6	4,56	3,46	14,5	10,1
	12	2	220	-	59,39	632	0,51	48,10	4,56	3,46	11,20	0,33
	13	1	220	2	29	1170	1,83	56,7	0,487	3,24	3,16	0,44
	14	1	220	6	24,64	1333	2,15	40,40	0,412	2,77	5,03	0,69

В данных опытах сохраняются высокие показатели извлечения золота, серебра и меди, а также перевода сульфидной серы в водный раствор в сульфатную форму. В процессе горячего кондиционирования значительно увеличивается степень извлечения железа и мышьяка в раствор, что объясняется растворением в данных условиях соединений железа и мышьяка, образовавшихся во время АОВ.

Данный вывод подтверждается результатами минералогического анализа продуктов переработки. Исходя из проведенного литературного анализа, можно сделать вывод о том, что соединения железа и мышьяка, содержащиеся в растворе, могут быть нейтрализованы путем добавления карбоната кальция в раствор.

В отсутствие горячего кондиционирования основным соединением является гидросульфат железа, образование которого увеличивает выход кека и, как следствие, расход извести при дальнейшей операции нейтрализации или кипячения. Результаты минералогического состава твердых остатков процесса горячего кондиционирования свидетельствуют о заметном уменьшении количества гидросульфата железа, что может быть описано следующим уравнением (59).



Использование операции горячего кондиционирования позволяет снизить содержание основного сульфата железа в несколько раз (с 30 до 4 % для концентрата МК-1 и с 37 до 0,87 % для концентрата МК-2). Вместе с этим увеличивается содержание оксидов железа, а также ярозитов. Согласно литературным и опытным данным, можно сделать вывод о том, что в твердую фазу ярозитов переходит серебро. Минеральный состав кеков автоклавного выщелачивания концентратов МК-1 и МК-2 представлен в таблицах 9 и 10.



Таблица 10 – Минералогический состав кеков автоклавирования концентрата МК-2 (составлено автором)

Номер опыта		8	9	10	11	12	13	14	15
Температура ПОХ, °С		200	220	240	210	220	220	220	220
Время ПОХ, мин.		60	60	60	60	60	120	60	60
Время Hot Cure, мин.		-	-	-	-	120	-	360	360
Минерал	Формула	Содержание, %							
Кварц	SiO <sub>2</sub>	3,65	2,38	2,57	4,36	6,3	3,38	6,19	14,98
Альбит	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1,93	4,31	6,83	4,4	–	7,19	0,32	–
Микроклин	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	–	–	–	–	–	–	3,73	–
Мусковит, иллит	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,31	1,18	5,23	5,46	5,67	2,98	2,59	4,31
Каолинит	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	1,08	–	–	–	–	–	–	1,42
Хлорит	(Mg,Fe) <sub>5</sub> Al(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	–	–	–	–	–	–	–	–
Тальк	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	3,86	2,07	3,33	7,93	7,2	2,81	11,46	6,83
Актинолит	Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe) <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	2,75	2,73	0,01	2,15	1,99	1,45	3,11	1,2
Диопсид	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	–	–	–	–	–	–	–	–
Сидерит	FeCO <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–	–	–
Гипс	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	–	–	–	–	–	–	–	–
Гидрониум-ярозит	(H <sub>3</sub> O)Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	4,37	4,74	7,81	7,62	4,47	7,75	10,99	12,23
Бёдантит	PbFe <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> )(SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>6</sub>	5,03	4,07	3,98	5,09	6,53	4,2	8,41	6,16
BFAS	Fe <sup>3+</sup> (SO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>1-x</sub> (OH) <sub>x</sub>	0,27	37,12	43,1	7,37	1,59	43,31	0,87	1,99
Гетит	FeO(OH)	10,15	2,37	–	10,26	–	–	–	8,54
Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,91	36,31	26,23	29,51	64,59	24,76	50,06	38,67
Рутил	TiO <sub>2</sub>	–	0,25	0,17	–	–	0,13	1,37	1,69
Пирит	FeS <sub>2</sub>	7,81	–	–	5,57	–	–	–	–
Ковеллин	CuS	0,64	–	0,72	1	–	–	0,28	–
Халькопирит	CuFeS <sub>2</sub>	10,11	–	–	4,6	–	–	–	–
Галенит	PbS	0,03	–	–	–	–	–	–	–
Тетраэдрит	(Cu,Fe) <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	0,12	0,52	–	0,13	–	–	–	0,1
Фрейбергит	(Ag,Cu,Fe) <sub>12</sub> (Sb,As) <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	–	0,09	0,01	0,1	0,32	0,27	0,21	0,35
Теннантит	(Cu,Fe) <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	2,63	–	–	1,08	0,39	0,11	0,4	0,42
Энаргит	Cu <sub>3</sub> As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	1,11	0,95	–	2,47	0,7	1,39	–	1,09
Люционит	Cu <sub>3</sub> As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	0,74	–	–	–	–	–	–	–
Сфалерит	ZnS	0,29	–	–	0,25	0,23	–	–	–
Молибденит	MoS <sub>2</sub>	0,1	–	–	0,11	–	–	–	0,02
Сера	S	2,11	0,9	–	0,54	–	0,25	–	–
Итого		100	100	100	100	100	100	100	100

Графическая интерпретация зависимости содержания основных железосодержащих соединений, образовавшихся в результате автоклавного

окислительного выщелачивания, от температуры представлены на рисунках 14 и 15.

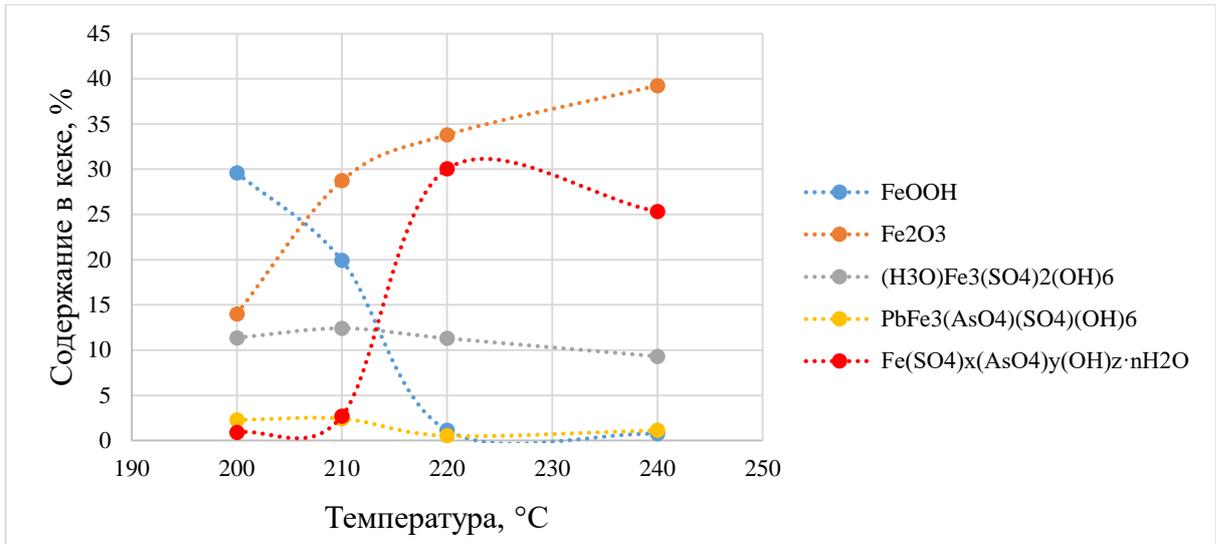


Рисунок 14 – Зависимость содержания основных железосодержащих соединений в кеке АОВ от температуры (МК-1) (составлено автором)

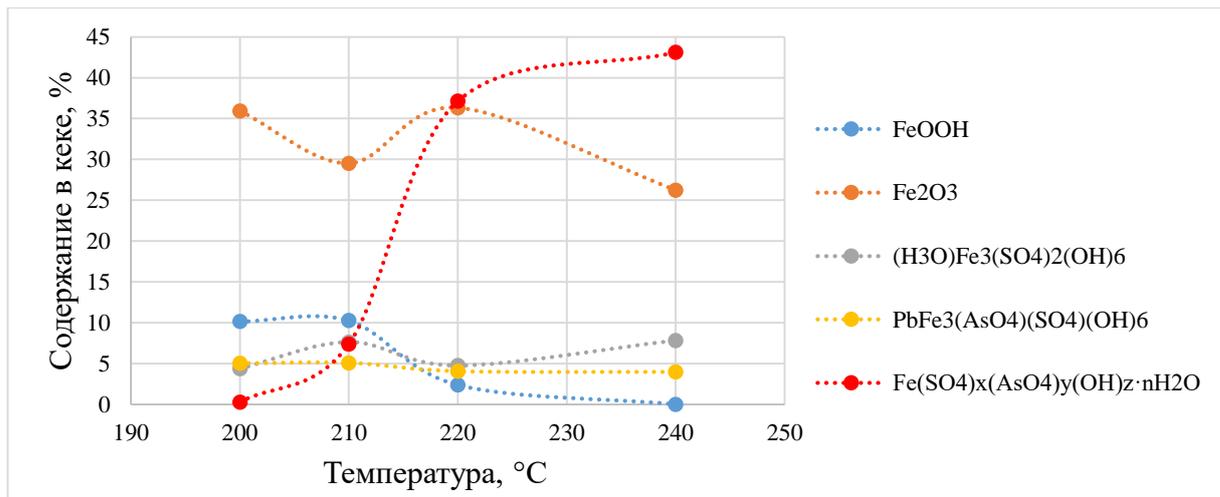


Рисунок 15 – Зависимость содержания основных железосодержащих соединений в кеке АОВ от температуры (МК-2) (составлено автором)

Представленные зависимости отражают общую для двух концентратов тенденцию:

- с увеличением температуры происходит снижение количества образующегося гетита (FeOOH) с одновременным увеличением гематита (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);
- с ростом температуры происходит значительное повышение содержания образующегося основного сульфата железа в кеке;
- температурный фактор, практически, не оказывает влияния на содержание гидрониум ярозита и бедантита в твердой фазе автоклавирования.

Однако различия в содержаниях определенных фаз и их соотношения для кеков после переработки двух концентратов имеют место быть. Это обусловлено различиями в содержаниях элементов в исходном сырье (S, Fe, As), что подтверждает индивидуальность поведения каждого отдельно взятого концентрата при одинаковых условиях переработки.

При проведении операций цианирования и нейтрализации установлено, что степень извлечения золота в раствор цианирования составляет более 95 % для концентрата МК-1 при температуре проведения АОВ выше 210 °С. При проведении автоклавного окисления в течение 2 часов степень извлечения увеличивается с 95,3 до 97,83 %. Использование процессов горячего кондиционирования и кипячения с известью также увеличивает этот показатель.

Для концентрата МК-2 наибольшая степень извлечения золота в раствор цианирования наблюдается при температуре предварительного автоклавного выщелачивания 220 °С. Увеличение температуры и времени АОВ существенно снижает извлечение с 96 до 52 % и 75 % соответственно, что можно объяснить низким уровнем рН к моменту окончания процесса и, как следствие, снижением устойчивости цианидных комплексов. Использование процессов горячего кондиционирования и кипячения с известью не оказывает существенного влияния на степень извлечения золота.

Для двух проб концентратов степень извлечения серебра в раствор составляет менее 10 % (при 220 °С). Это объясняется образованием нецианируемых ярозитов, связывающих серебро во время автоклавного окисления.

Для снижения выхода нецианируемого серебра в твердый кек провели кипячение с известью, результатом процесса стало разрушение ярозитов по реакции 5. Это подтверждается увеличением степени извлечения серебра в раствор (рисунок 16). По данным графикам видно, что при использовании процессов горячего кондиционирования и кипячения с известью извлечение серебра для двух проб концентратов увеличивается в несколько раз (с 4 до 89 % и с 8 до 82 % соответственно для концентратов МК-1 и МК-2). Увеличение времени процесса

горячего кондиционирования повышает на несколько процентов извлечение серебра в раствор цианирования (до 95 % для каждого концентрата).

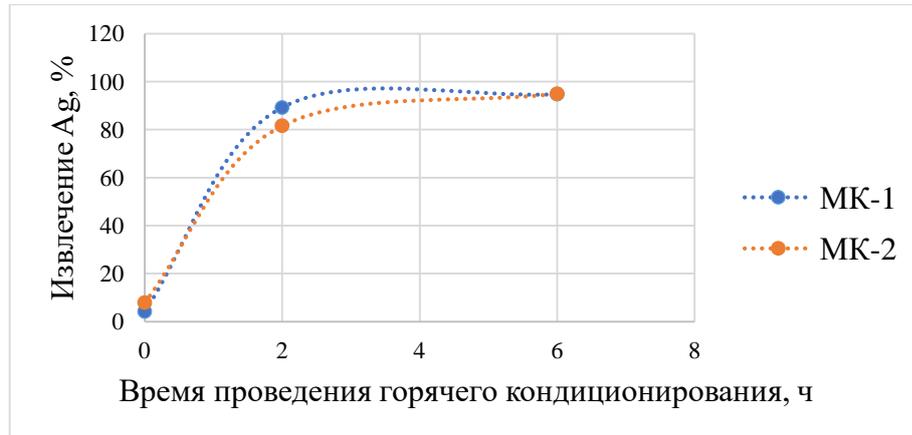


Рисунок 16 – Зависимость извлечения серебра в раствор цианирования от введения дополнительной операции операций горячего кондиционирования и кипячения с известью (составлено автором)

Для достижения высоких показателей извлечения серебра в раствор применение процесса кипячения с известью является необходимым, а время проведения операции горячего кондиционирования должно быть более 2 часов.

Результаты лабораторных испытаний позволили установить, что при использовании процессов горячего кондиционирования и кипячения с известью снижается расход цианида натрия для обоих концентратов с 6 и 10 до 2 кг/т (рисунок 17).

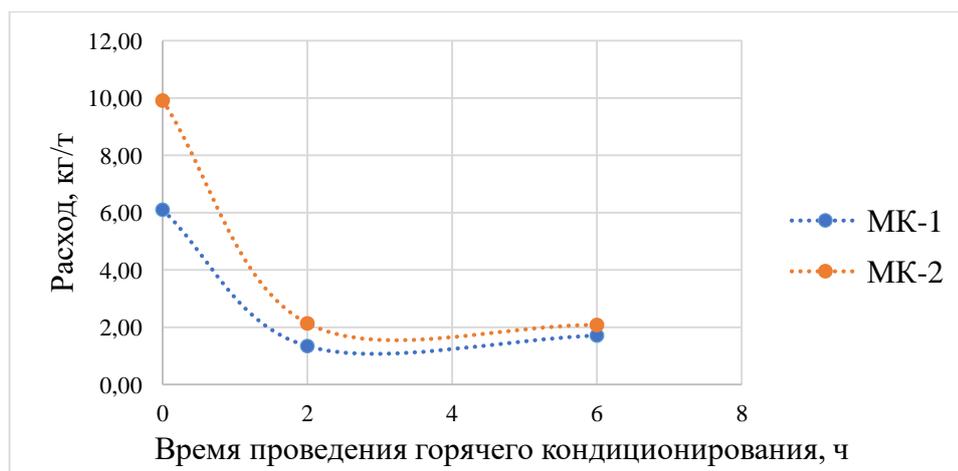


Рисунок 17 – Зависимость расхода NaCN для цианирования от времени горячего кондиционирования (составлено автором)

Составы растворов и кеков цианирования продуктов автоклавного выщелачивания концентратов МК-1 и МК-2 представлены в таблицах 11 и 12.

Таблица 11 – Условия и состав растворов цианирования кеков после АОВ концентратов МК-1 и МК-2 (составлено автором)

Концентрат	№ п/п	t АОВ	НС, 98 °С	Расход СаО	LB	Расход NaCN	рН	Характеристика раствора		Извлечение в раствор	
								Ag	Au	Ag	Au
-	-	°С	часы	кг/т	часы	кг/т	-	мг/л	мг/л	%	%
МК-1	1	200	-	10	-	5,66	11,72	6,66	0,88	15,81	54,43
	2	220	-	25	-	6,10	9,98	0,31	0,57	4,22	95,3
	3	240	-	40	-	6,82	10,48	0,84	0,55	9,58	96,69
	4	210	-	40	-	6,47	12	17,1	0,56	17,98	97,76
	5	220	-	40	-	4,43	12,11	14,5	0,57	33,13	97,83
	6	220	2	50	2	1,34	13,01	34,4	0,28	89,22	96,25
	7	220	6	40	2	1,71	12,32	53,7	0,34	94,75	96,49
МК-2з	8	200	-	10	-	7,07	11,78	0,66	0,17	4,47	93,38
	9	220	-	55	-	9,91	8,86	0,68	0,10	7,93	95,96
	10	240	-	70	-	8,21	9,55	1,34	0,10	30,88	52,23
	11	210	-	50	-	7,83	11,86	12,5	0,12	13,38	65,04
	12	220	-	90	-	7,87	9,52	1,53	<0,1	0,25	75,41
	13	220	2	45	2	2,14	12,97	58,6	0,10	81,58	89,93
	14	220	6	40	2	2,08	12,39	67,8	0,16	95,00	89,87

Таблица 12 – Состав кеков цианирования после АОВ концентратов МК-1 и МК-2 (составлено автором)

Кон-центрат	№ опыта	t АОВ	НС, 98 °С	Расход СаО	LB	Расход NaCN	рН	Характеристика кека							
								Выход	Ag	Au	Feобщ	As	Сульф.	Собщ.	Сu
-	-	°С	часы	кг/т	часы	кг/т	-	%	г/т	г/т	%	%	%	%	%
МК-1	1	200	-	10	-	5,66	11,72	95	387	1,86	41,3	3,72	3,59	9,20	5,16
	2	220	-	25	-	6,10	9,98	92	459,45	0,20	51,10	4,08	0,20	2,08	0,42
	3	240	-	40	-	6,82	10,48	83	430,7	0,14	58,40	3,37	<0,05	1,72	0,36
	4	210	-	40	-	6,47	12	92	370,73	0,09	48,2	3,71	0,87	2,33	1,80
	5	220	-	40	-	4,43	12,11	99	312,6	0,09	54,40	3,62	<0,05	1,84	0,33
	6	220	2	50	2	1,34	13,01	109	58,3	0,18	47,6	3,11	<0,05	0,83	0,44
	7	220	6	40	2	1,71	12,32	108	30,3	0,18	48,40	2,91	<0,05	1,16	0,43
МК-2	8	200	-	10	-	7,07	11,78	98	533,62	0,07	42,1	3,14	11,3	15,60	7,19
	9	220	-	55	-	9,91	8,86	82	602,10	0,05	57,30	4,05	0,24	2,09	0,28
	10	240	-	70	-	8,21	9,55	74	596,30	0,78	62,10	3,68	<0,05	1,92	0,14
	11	210	-	50	-	7,83	11,86	106	471,30	0,36	47,6	3,61	4,57	10,50	3,55
	12	220	-	90	-	7,87	9,52	73	637,20	0,17	55,40	3,81	<0,05	2,46	0,29
	13	220	2	45	2	2,14	12,97	108	164,30	0,17	51,1	2,95	0,09	1,43	0,25
	14	220	6	40	2	2,08	12,39	99	57,40	0,22	49,40	2,85	<0,05	1,37	0,23

### 3.3 Выводы к Главе 3

Проведенные лабораторные испытания позволили сделать следующие выводы о разработанном способе переработки высокомышьяковистого серебро-медного сырья:

1. Применение автоклавного окисления для концентратов МК-1 и МК-2 является эффективным. Требуемые показатели достигаются при температуре автоклавирования 220 °С в течение 1 часа. Извлечение меди в раствор и степень удаления сульфидной серы составляют более 99 %;

2. Применение операции горячего кондиционирования позволяет уменьшить выход продукта фильтрования суспензии после автоклавного окислительного выщелачивания, а также существенно снизить расход цианида натрия на последующих этапах переработки. Процесс рекомендуется проводить при температуре 98 °С в интервале от 2 до 6 часов.

3. Применение операции кипячения с известью совместно с горячим кондиционированием позволяет увеличить извлечение серебра при цианировании в несколько раз, вплоть до 95 %. Процесс протекает при температуре 95 °С в течение 2 часов;

4. Большая часть мышьяка и железа переходит в раствор АОВ, после чего, согласно литературным данным, может быть осаждена путем добавления карбоната кальция.

Таким образом, применение операций горячего кондиционирования и кипячения с известью оказывает положительное влияние на конечное извлечение серебра цианированием, повышая степень извлечения в несколько раз.

Следует отметить, что внедрение разработанного способа в технологический процесс потребует определенной модернизации действующих технологических схем переработки сырья.

## ГЛАВА 4 СНИЖЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ АРГЕНТОЯРОЗИТОВ ЗА СЧЕТ ДОБАВЛЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛИЯ В РЕАКТОР АВТОКЛАВА

### 4.1 Влияние добавки солей калия на выход и содержание аргентоярозита

Согласно проведенным исследованиям, при дефиците катионов металлов, способных к осаждению в кристаллической решетке ярозита, происходит образование осадка оксида трехвалентного железа (гематита). Поэтому концентрации катионов калия и серебра выбирали таким образом, чтобы избыток железа и сульфат-анионов не привел к их полному осаждению.

В процессе работы провели 3 серии экспериментов. В первой серии опытов проводили исследование осаждения ярозита калия при заданных концентрациях исходных веществ. Результаты опытов, проведенных при температурах 105 °С, 120 °С, 160 °С и 200 °С, показали, что с повышением температуры увеличивается количество образующегося ярозита калия. Несмотря на то, что при достижении времени контакта 120 мин концентрации компонентов в системе практически не изменяются, экспериментально установленное время достижения равновесия в исследуемой системе составляет не менее 300 мин. Согласно литературным данным, совместно с калиевым ярозитом в условиях автоклавного синтеза образуется гидрониум ярозит ( $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), что в свою очередь оказывает влияние на содержания элементов в твердом продукте и конечном растворе.

Зависимость остаточной концентрации калия, железа и серы в процессе автоклавного синтеза от температуры осаждения калиевого ярозита при времени проведения эксперимента равном 120 минутам представлена на рисунке 18. Зависимость остаточного содержания калия, железа и серы в растворе от времени осаждения при температуре осаждения калиевого ярозита равной 120 °С представлена на рисунке 19.

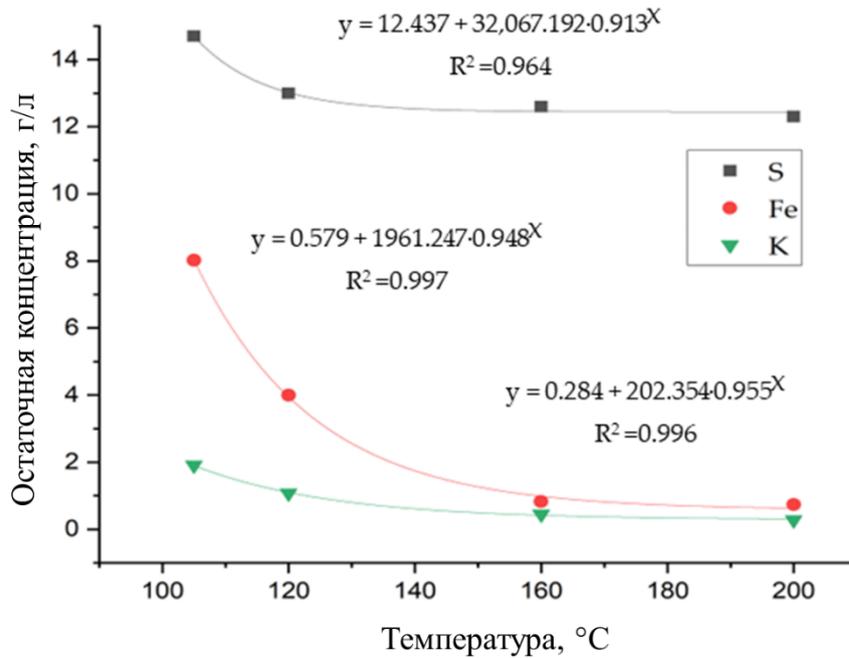


Рисунок 18 – Зависимость равновесного содержания калия, железа и серы в растворе от температуры осаждения (при осаждении калиевого ярозита, 120 мин)  
(составлено автором)

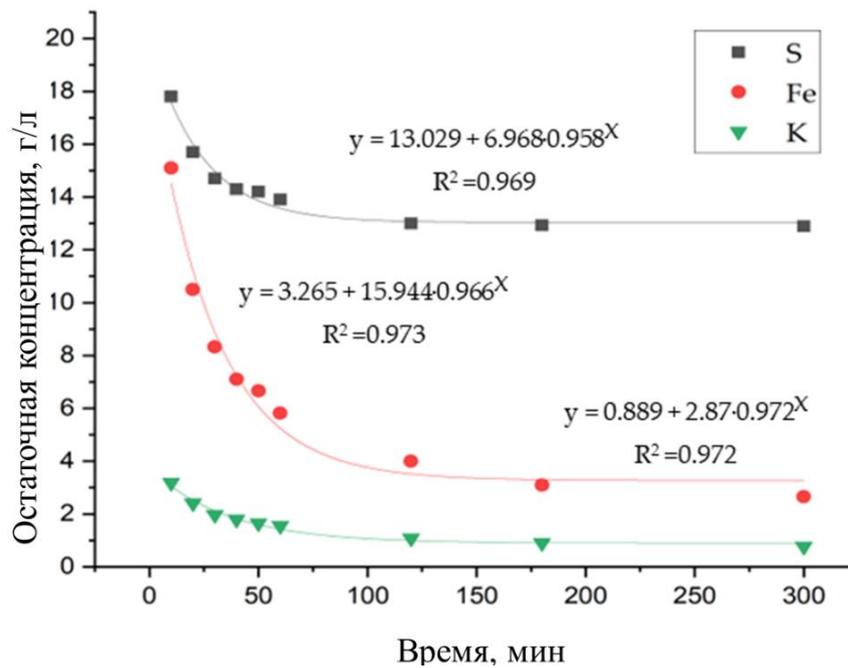


Рисунок 19 – Зависимость равновесного содержания калия, железа и серы в растворе от времени осаждения (при осаждении калиевого ярозита, 120 °C)  
(составлено автором)

Во второй серии опытов исследовали процесс осаждения ярозита серебра. Температура и время проведения процесса выбирали аналогично опытам по

осаждению ярозита калия. В результате получены экспериментальные зависимости (рисунки 20 и 21).

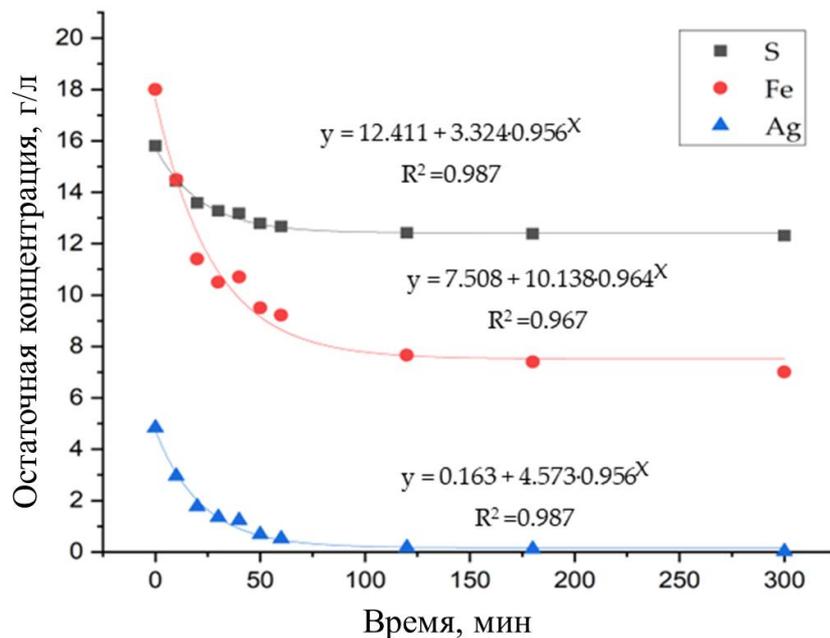


Рисунок 20 – Зависимость равновесного содержания серебра, железа и серы в растворе от времени осаждения (при осаждении серебряного ярозита, 120 °C) (составлено автором)

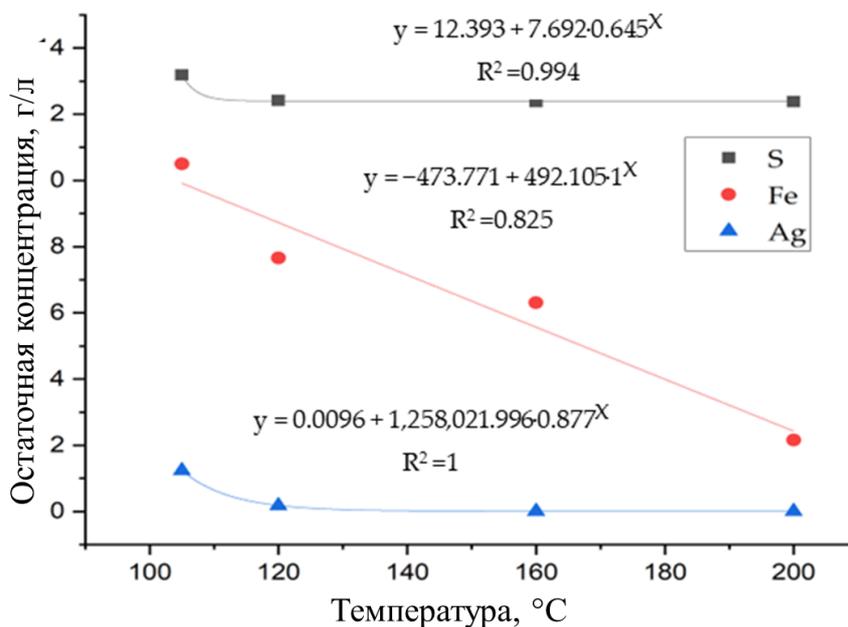
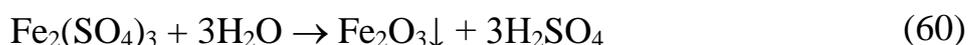


Рисунок 21 – Зависимость равновесного содержания серебра, железа и серы в растворе от температуры осаждения (при осаждении серебряного ярозита, 120 мин) (составлено автором)

Равновесное время осаждения ярозита серебра меньше времени образования ярозита калия и составляет не менее 120 мин. Однако этого времени недостаточно для осаждения железа. Равновесное время образования основного сульфата железа составляет не менее 300 мин.

Результаты эксперимента синтеза аргентоярозита с данными исходными концентрациями компонентов показали, что при температурах процесса 160 °С и 200 °С серебро полностью осаждается из модельного раствора. При отсутствии серебра в растворе начинает протекать реакция образования гематита (уравнение 60):



Данный процесс подтвердили результаты фазового анализа полученного твердого осадка.

В третьей серии опытов проводили исследование совместного осаждения калиевого и серебряного ярозитов. Температуру и время проведения процесса выбирали аналогично предыдущим экспериментам. Экспериментальные зависимости приведены на рисунках 22 и 23.

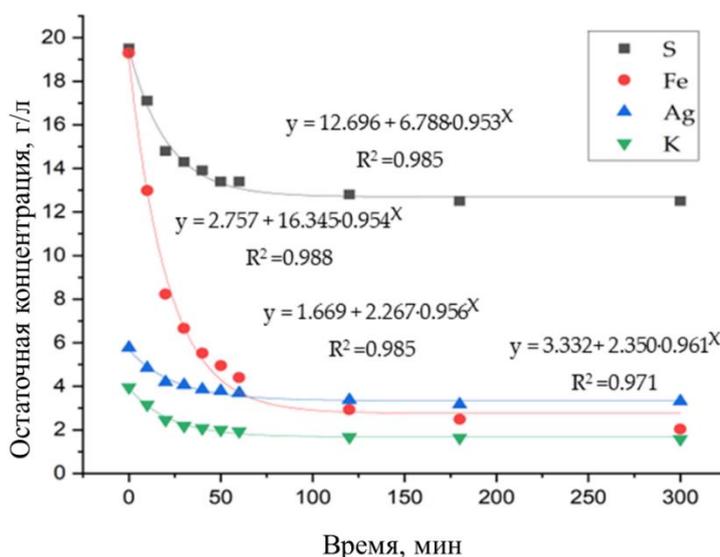


Рисунок 22 – Зависимость равновесного содержания калия, серебра, железа и серы в растворе от времени осаждения (при совместном осаждении калиевого и серебряного ярозитов – 120 °С) (составлено автором)

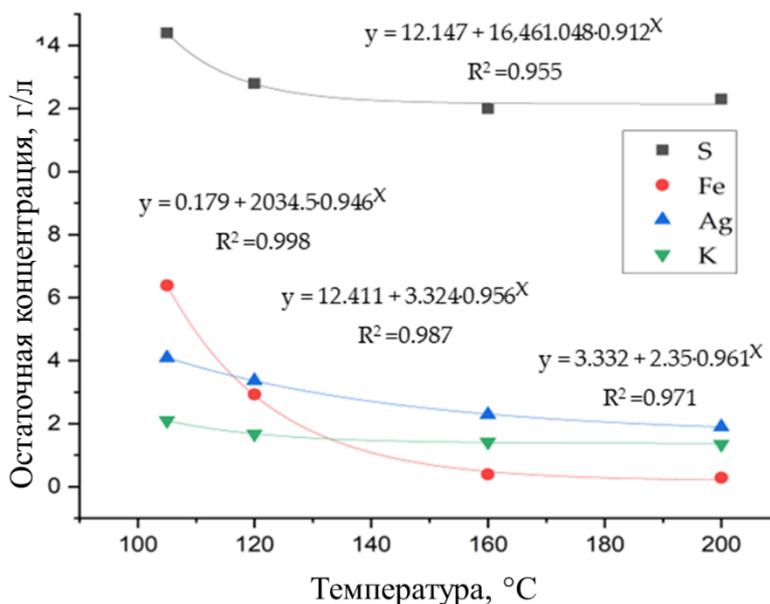


Рисунок 23 – Зависимость равновесного содержания калия, серебра, железа и серы в растворе от температуры осаждения (при совместном осаждении калиевого и серебряного ярозитов, 120 мин) (составлено автором)

Процесс совместного осаждения калиевого и серебряного ярозитов аналогичен процессам осаждения индивидуальных ярозитов. Однако при достижении 120 мин количество синтезированной твердой фазы по содержанию калия и серебра практически не изменяется. Незначительно снижается количество железа в конечном растворе.

В системе образования двойных ярозитов калия-серебра равновесие устанавливается за более короткий промежуток времени – 120 мин, по сравнению с системами образования калиевого и серебряного ярозитов по отдельности.

Концентрация железа в растворе после гидротермального синтеза снижается в промежутке от 120 до 300 мин. Следовательно, равновесие процесса образования твердых осадков ярозитов калия, серебра, гидроксония и гематита устанавливается за время не менее 300 мин

С увеличением температуры процесса содержание серебра в твердой фазе ярозита повышается. Стоит отметить, что содержание железа в растворе снижается до значения более низкого по сравнению с количеством остаточного железа при синтезе калиевого и серебряного ярозитов. Полного осаждения железа из раствора не наблюдается.

Заданное отношение молярных концентраций калия и серебра в исходном растворе составило 2:1. Проведение процесса при данном соотношении компонентов и при температуре 120 °С позволяет снизить количество осаждаемого в ярозит серебра на 53 %, по сравнению с процессом в отсутствии калия.

При температуре 160 °С и 200 °С снижение количества осаждаемого в ярозит серебра уменьшается с 53 до 37 % и 31 %, соответственно. С повышением температуры увеличивается содержание серебра в твердой фазе ярозитов.

Конечные концентрации исследуемых элементов в растворах после гидротермального синтеза представлены далее (таблица 13).

Таблица 13 – Концентрации исследуемых элементов в конечном растворе (составлено автором)

Опыт №	Температура °С	Время мин	Концентрация в конечном растворе, г/л				
			К	Ag	Fe	S	pH
1	105	120	1,91	-	8,02	14,70	0,87
2	120	0	3,80	-	18,14	19,70	1,24
3	120	10	3,18	-	15,10	17,80	1,09
4	120	20	2,41	-	10,50	15,70	0,96
5	120	30	1,97	-	8,33	14,70	0,87
6	120	40	1,79	-	7,10	14,30	0,85
7	120	50	1,65	-	6,66	14,20	0,83
8	120	60	1,56	-	5,82	13,90	0,78
9	120	120	1,08	-	4,00	13,00	0,73
10	120	180	0,90	-	3,09	12,93	0,73
11	120	300	0,77	-	2,65	12,90	0,72
12	160	120	0,45	-	0,83	12,60	0,69
13	200	120	0,28	-	0,74	12,30	0,67
14	105	120	-	1,24	10,50	13,19	0,86
15	120	0	-	4,84	18,00	15,81	1,23
16	120	10	-	2,96	14,50	14,44	1,07
17	120	20	-	1,77	11,40	13,58	0,97
18	120	30	-	1,35	10,50	13,27	0,89
19	120	40	-	1,23	10,70	13,18	0,88
20	120	50	-	0,69	9,50	12,79	0,85

Продолжение таблицы 13

Опыт №	Температура °С	Время мин	Концентрация в конечном растворе, г/л				
			К	Ag	Fe	S	pH
21	120	60	-	0,52	9,22	12,67	0,82
22	120	120	-	0,18	7,66	12,42	0,82
23	120	180	-	0,12	7,40	12,38	0,79
24	120	300	-	0,02	7,00	12,31	0,78
25	160	120	-	0,01	6,31	12,38	0,74
26	200	120	-	0,01	2,16	12,38	0,64
27	105	120	2,10	4,09	6,39	14,40	0,79
28	120	0	3,95	5,77	19,30	19,50	1,15
29	120	10	3,16	4,85	12,99	17,10	0,99
30	120	20	2,46	4,19	8,23	14,80	0,85
31	120	30	2,19	4,06	6,66	14,30	0,82
32	120	40	2,08	3,86	5,52	13,90	0,79
33	120	50	2,01	3,79	4,95	13,40	0,77
34	120	60	1,94	3,70	4,40	13,40	0,76
35	120	120	1,67	3,37	2,93	12,80	0,73
36	120	180	1,64	3,17	2,49	12,50	0,70
37	120	300	1,58	3,31	2,03	12,50	0,68
38	160	120	1,42	2,29	0,39	12,00	0,65
39	200	120	1,35	1,90	0,28	12,30	0,64

#### 4.2. Расчет термодинамических параметров

Для теоретического обоснования процесса образования ярозитов все сопряженные химические реакции выражены уравнениями (61-63), для которых рассчитаны константы равновесия и энергии Гиббса образования твердых осадков:



или в сокращенной ионной форме (уравнения 64, 65, 66):



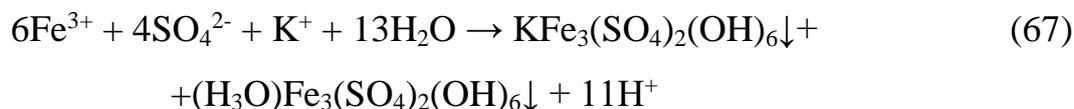


По результатам химического анализа равновесных растворов и дифрактометрического анализа твёрдых продуктов установлены следующие составы исследуемых образцов (таблица 14).

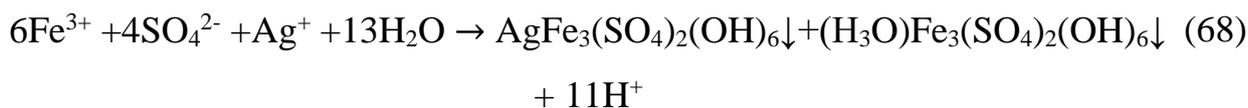
Таблица 14 – Химический и фазовый состав полученных ярозитов (составлено автором)

Серия опытов	Химический состав твердой фазы, %				Формула соединения по результатам дифрактометрического анализа
	K	Ag	Fe	S	
1	6,52	0,00	30,20	12,00	$\text{K}_{0,92}(\text{H}_3\text{O})_{0,08}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
2	0,00	15,11	30,20	10,99	$\text{Ag}_{0,80}(\text{H}_3\text{O})_{0,2}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
3	4,61	4,80	29,00	11,42	$\text{K}_{0,6}\text{Ag}_{0,27}(\text{H}_3\text{O})_{0,13}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

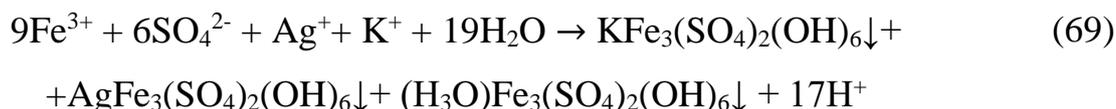
Согласно результатам анализа, при образовании ярозитов калия наблюдаются две сопряженные реакции (14) и (16) образования твердых фаз:  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  и  $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ . Суммарное уравнение имеет вид (уравнение 67):



В процессе синтеза ярозитов серебра твердые осадки представляют собой  $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  и  $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , образованные по реакции (уравнение 68):



В совместном присутствии ионов серебра и калия образуются три твердые фазы:  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ,  $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  и  $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , химическим уравнением которых является уравнение (69):



Так как исследуется гетерогенная система, моделирующая реальный технологический процесс и содержащая весомые концентрации компонентов, для расчета констант равновесия использовали метод активностей. Коэффициенты активности рассчитывали по уравнению третьего приближения теории Дебая-Хюккеля.

Получены коэффициенты активности согласно расчетам (таблица 15).

Таблица 15 – Термодинамические параметры реакций образования ярозитов при 120 °С (составлено автором)

№ хим. реакций	I, моль/кг	h, (К <sup>3</sup> ·кг/моль) <sup>0,5</sup>	B, м <sup>-1</sup> ·моль <sup>-0,5</sup> ·кг·К <sup>0,5</sup>	C, кг/моль	log( $\gamma$ )	$\gamma$	K <sub>равн</sub>	$\Delta G_T$ , кДж/моль
17	1,12	0,23	$2,52 \cdot 10^9$	-0,0206	-0,158	0,695	$3,38 \cdot 10^7$	-56,7±3,4
18	1,51	0,23	$2,52 \cdot 10^9$	-0,0194	-0,175	0,668	$3,05 \cdot 10^6$	-48,8±2,4
19	1,08	0,23	$2,52 \cdot 10^9$	-0,0204	-0,156	0,699	$1,31 \cdot 10^{13}$	-98,7±5,4

Согласно полученным результатам, значение энергии Гиббса образования ярозита серебра выше энергии Гиббса образования ярозита калия, что определяет преимущественное образование основных сульфатов железа-калия. Согласно правилу аддитивности, энергия Гиббса образования основных сульфатов железа-калия-серебра рассчитывается как сумма энергий Гиббса отдельных реакций (17) и (18). Суммарная энергия Гиббса процесса составляет  $-105,5 \pm 5,8$  кДж/моль, что удовлетворительно согласуется со значением  $-98,7 \pm 5,4$  кДж/моль, рассчитанным по реакции (19) на основе экспериментальных исследований.

Полученные результаты подтверждают литературные данные о возможности использования калия в процессе автоклавного формирования ярозитов для снижения концентрации серебра в твердой фазе. Калий оказывает высаливающий эффект на содержание ионов серебра в кристаллической решетке ярозитов, что объясняется его большим электрохимическим потенциалом, значение которого в сравнении с ионом  $Ag^+$  определяется меньшим гидратированным радиусом. Для исследуемых реакций, протекающих в сернокислотном растворе в автоклавных условиях, вероятно нахождения катионов металлов в твердой фазе именно в гидратированной форме.

#### 4.3 Определение кинетических параметров процесса

Определены порядки реакции образования всех типов ярозитов при температуре 120 °С. Скорость перемешивания суспензии в реакторе автоклава – 600 об./мин была выбрана на основании проведённых исследований для

исключения диффузионных ограничений образования ярозитов. Используя уравнение 58, находим число Рейнольдса ( $Re$ ). Частота вращения перемешивающего устройства 10 об/с, его диаметр – 0,05 м, плотность водного раствора 1000 кг/м<sup>3</sup>, динамическая вязкость раствора – 0,0005 Па·с. Полученное значение  $Re=50000$  указывает на турбулентный режим ( $Re>10000$ ), который обеспечивает необходимое перемешивание и минимизацию диффузионного слоя. Так как во всех реакциях участвуют катионы трёхвалентного железа, принято решение использовать зависимость концентрации данного элемента от времени проведения эксперимента (рисунки 24-29). Для исключения внутренней диффузии в качестве лимитирующей стадии построены зависимости скорости реакции от квадратного корня времени (рисунки 24,б; 26,б; 28,б).

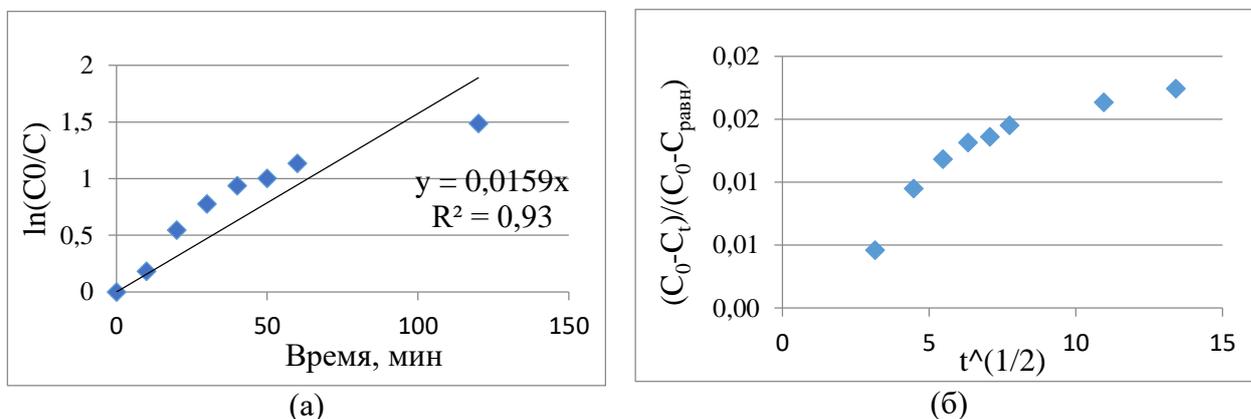


Рисунок 24 – Определение порядка реакции осаждения ярозита калия по изменению концентрации железа с течением времени (120 °С):  
а – 1 порядок реакции; б – внутренняя диффузия (составлено автором)

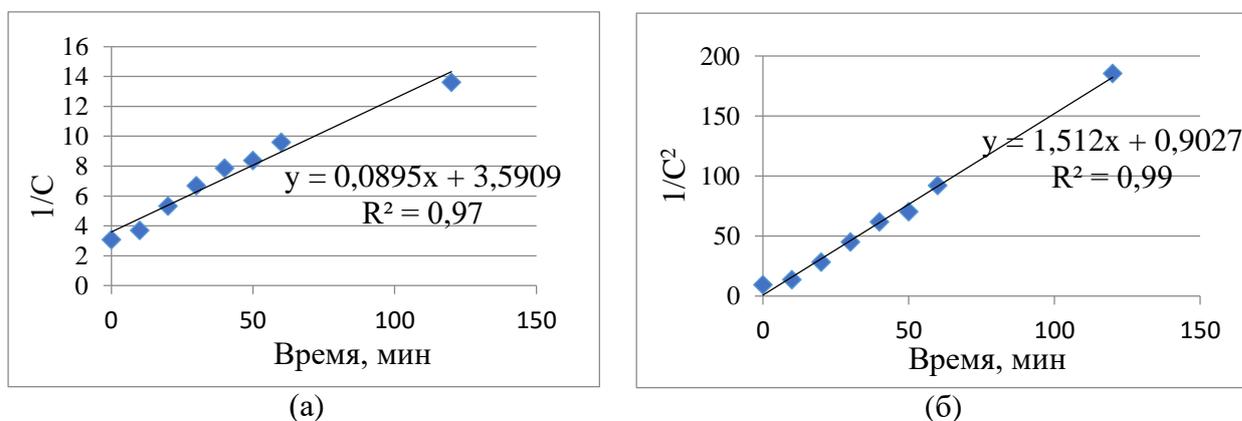


Рисунок 25 – Определение порядка реакции осаждения ярозита калия по изменению концентрации железа с течением времени (120 °С):  
а – 2 порядок реакции; б – 3 порядок реакции (составлено автором)

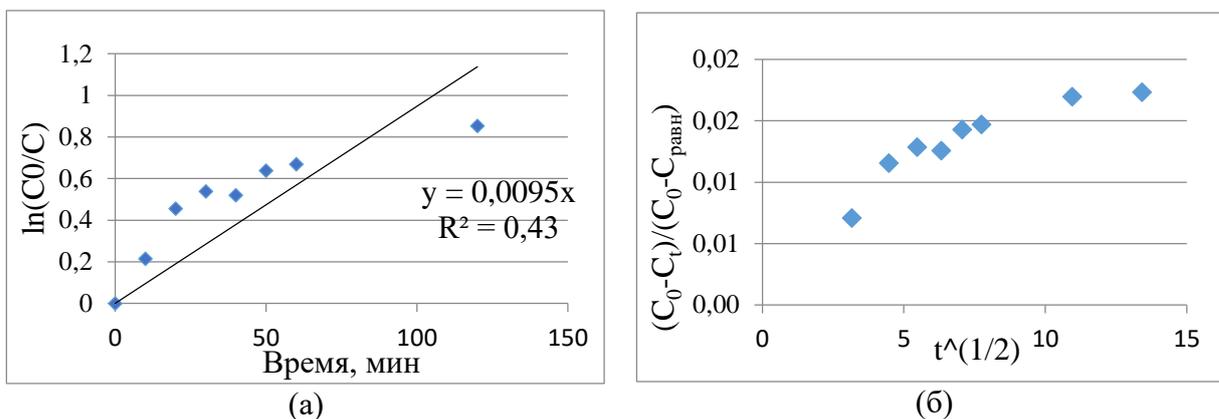


Рисунок 26 – Определение порядка реакции осаждения серебряного ярозита по изменению концентрации железа с течением времени (120 °С):

а – 1 порядок реакции; б – внутренняя диффузия (составлено автором)

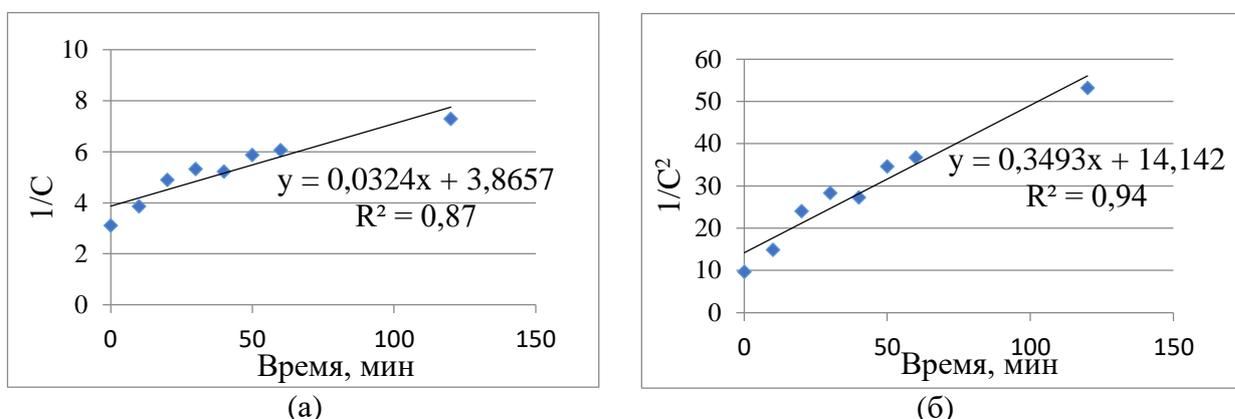


Рисунок 27 – Определение порядка реакции осаждения серебряного ярозита по изменению концентрации железа с течением времени (120 °С):

а – 2 порядок реакции; б – 3 порядок реакции (составлено автором)

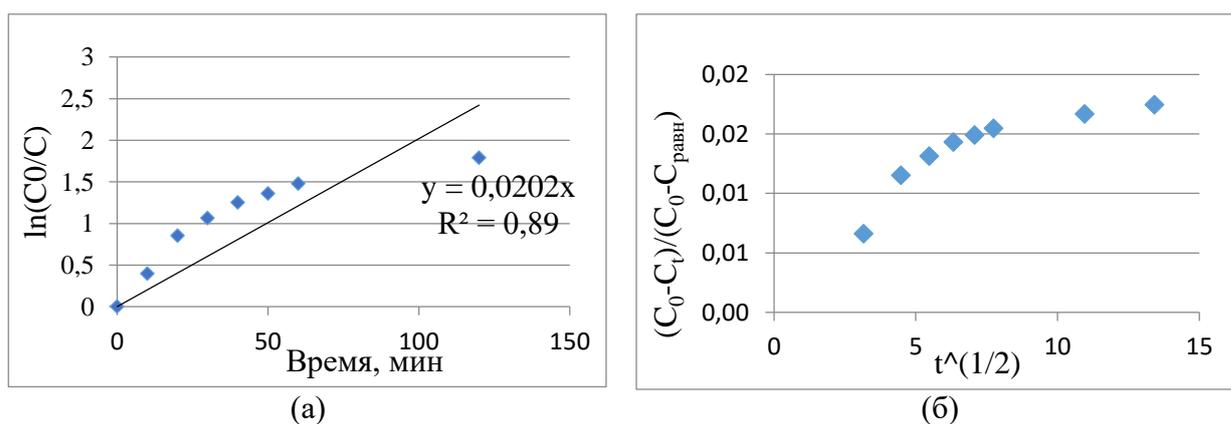


Рисунок 28 – Определение порядка реакции осаждения калиево-серебряного ярозита по изменению концентрации железа с течением времени (120 °С):

а – 1 порядок реакции; б – внутренняя диффузия (составлено автором)

Отсутствие линейной зависимости (рисунки 24,б; 26,б; 28,б) характеризуют отсутствие внутреннего сопротивления реакции образования ярозитов.

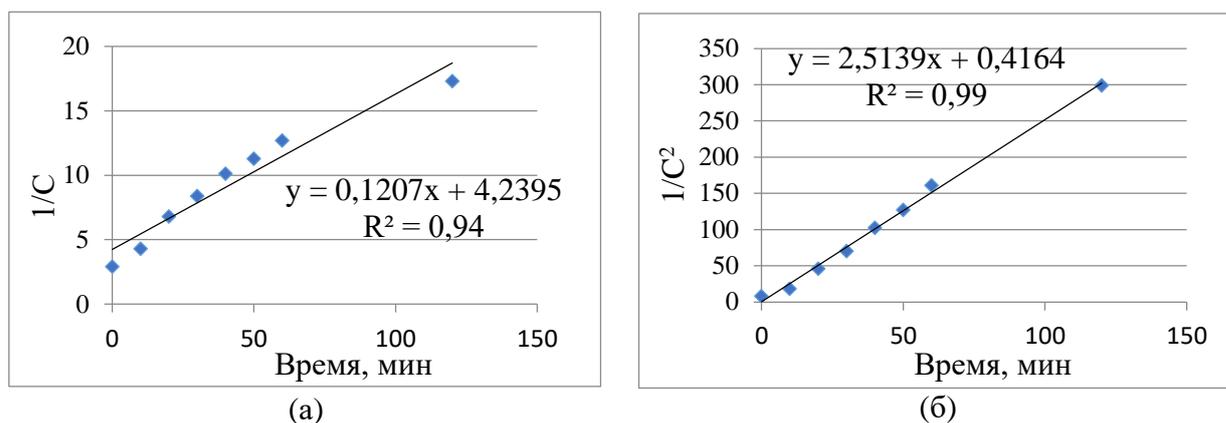


Рисунок 29 – Определение порядка реакции осаждения калиево-серебряного ярозита по изменению концентрации железа с течением времени (120 °С):

а – 2 порядок реакции; б – 3 порядок реакции (составлено автором)

Самые высокие коэффициенты линейной аппроксимации наблюдаются у зависимостей обратной величины квадрата концентрации от времени, что определяет лимитирующие стадии процесса синтеза основных сульфатов железа, калия и серебра (рисунки 25,б; 27,б; 29,б). Таким образом, процесс образования калиевого, серебряного и калиевого-серебряного ярозитов имеет третий порядок реакции согласно положениям формальной кинетикой

Для определения энергии активации процесса совместного осаждения калиево-серебряного ярозита проведены кинетические эксперименты при температурах 105 °С, 120 °С и 140 °С. Выбор диапазона температур продиктован следующими результатами: при температуре ниже 105 °С ярозиты практически не образуются, выше 140 °С происходит достаточно быстрое образование твердой фазы.

Определенные зависимости концентрации  $Fe(3+)$  во времени проведения эксперимента представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Концентрация железа в конечном растворе (составлено автором)

Опыт №	Температура °С	Время мин	Концентрация $Fe(3+)$ в растворе, г/л
1	105	20	19,36
2	105	40	12,80
3	105	60	9,82

## Продолжение таблицы 16

Опыт №	Температура °С	Время мин	Концентрация Fe(3+) в растворе, г/л Fe
1	105	20	19,36
2	105	40	12,80
3	105	60	9,82
4	105	90	8,16
5	120	0	19,30
6	120	10	12,99
7	120	20	8,23
8	120	30	6,66
9	120	40	5,52
10	120	50	4,95
11	120	60	4,40
12	120	120	2,93
13	120	180	2,49
14	140	5	5,99
15	140	10	4,72
16	140	20	2,40
17	140	40	1,66

При температурах 105 °С и 140 °С графически определены константы скорости реакции по угловым коэффициентам зависимости квадрата обратной концентрации от времени, представленные на рисунке 30.

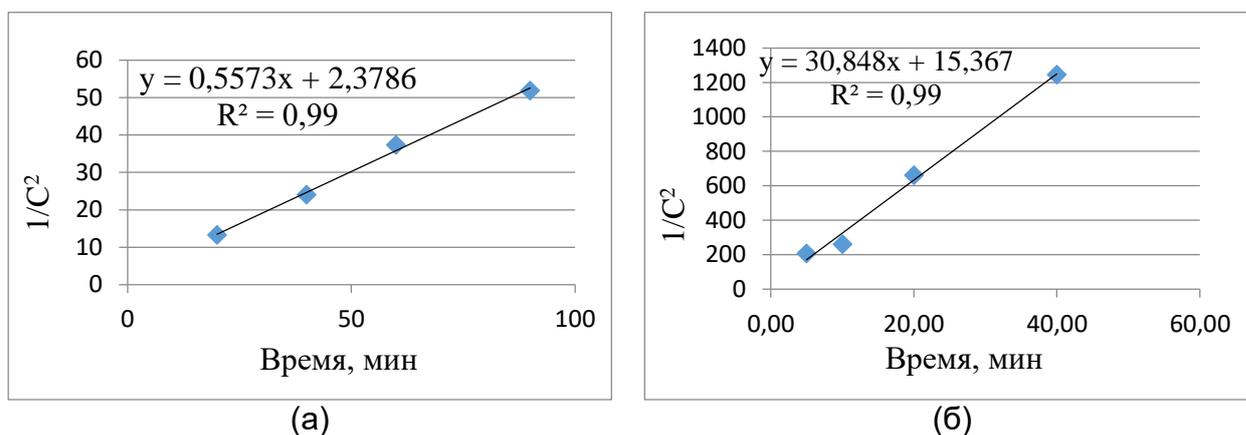


Рисунок 30 – Определение константы скорости реакции осаждения калиево-серебряного ярозита по изменению концентрации железа с течением времени (третий порядок реакции): а – при  $T = 105\text{ °C}$  ; б –  $T = 140\text{ °C}$  (составлено автором)

Значения констант скорости процесса образования основных сульфатов калия-серебра приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Кинетические параметры реакций образования ярозитов (составлено автором)

T, °C	T, K	1/T, K <sup>-1</sup>	k, л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> ·мин)
105	378	0,0026	0,56
120	393	0,0025	2,51
140	413	0,0024	30,9

По угловому коэффициенту зависимости логарифма константы скорости процесса образования ярозита калия-серебра рассчитали значение энергии активации (рисунок 31).

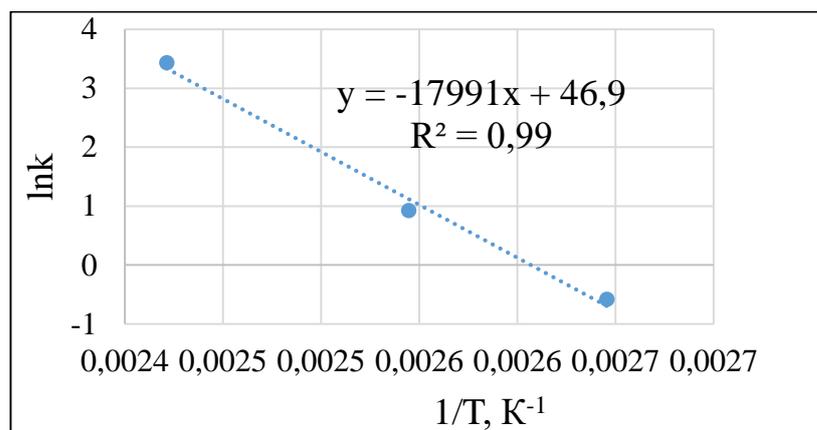


Рисунок 31 – Определение углового коэффициента для расчета энергии активации (составлено автором)

Величина энергии активации  $149,1 \pm 14,5$  кДж/моль характеризует химическую реакцию синтеза сульфата гидроксожелеза, калия, серебра ( $K_{0,6}Ag_{0,27}(H_3O)_{0,13}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) как лимитирующую стадию процесса.

#### 4.4 Добавка солей калия в реактор автоклавного окислительного выщелачивания сульфидного серебро-медного концентрата

Для апробирования полученных на модельных растворах результатов были проведены лабораторные испытания по автоклавному окислительному выщелачиванию концентрата МК-1 с добавкой сульфата калия в реактор автоклава.

Концентрат имеет следующий химический состав (таблица 18).

Таблица 18 – Химический состав концентратов МК-1 (составлено автором)

Концентрат	S <sub>сульф</sub>	S <sub>общ</sub>	C <sub>общ</sub>	C <sub>орг</sub>	As	Fe	Cu	Zn	Au	Ag
	%	%	%	%	%	%	%	%	г/т	г/т
МК-1	20,8	28,6	0,06	<0,05	1,19	12,3	25,4	1,56	1,4	164

Температура автоклавного окислительного выщелачивания– 200 °С, время проведения процесса – 1 ч.

Добавка сульфата калия осуществлялась в зависимости от молярного соотношения калия и железа: 1:3; 2:3; 1:1 – всего три эксперимента.

После автоклавного окислительного выщелачивания проводили нейтрализацию суспензии автоклавирования и цианидное выщелачивание по аналогии с описанными ранее условиями (Раздел 2.2.).

Составы растворов и кеков автоклавного выщелачивания концентрата МК-1 с добавкой солей калия представлены в таблицах 19 и 20.

Таблица 19 – Условия и состав растворов автоклавного выщелачивания концентрата МК-1 с добавлением сульфата калия (составлено автором)

№ опыта	время	t	К:Fe	Расход K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Характеристика раствора			Извлечение в раствор		
					Ag	Feобщ	As	Ag	Feобщ	As
-	часы	°С	моль/моль	кг/т	мг/л	г/л	г/л	%	%	%
1	1	200	-	-	<1,0	5,45	0,16	<0,01	19,57	8,7
2	1	200	1:3	64	<1,0	3,64	0,13	<0,01	13,07	7,07
3	1	200	2:3	128	<1,0	2,58	0,11	<0,01	9,26	5,98
4	1	200	1:1	192	<1,0	1,19	0,09	<0,01	4,27	4,89

Таблица 20 – Состав кеков автоклавного выщелачивания концентрата МК-1 с добавлением сульфата калия (составлено автором)

№ опыта	время	t	Расход K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	К:Fe	Характеристика кека				
					Выход	Ag	Feобщ	As	Собщ.
-	часы	°С	кг/т	моль/моль	%	г/т	%	%	%
1	1	200	-	-	36,01	445	40,9	3,94	11,3
2	1	200	64	1:3	37,18	432	42,53	3,86	12,4
3	1	200	128	2:3	38,72	416	42,58	3,74	10,5
4	1	200	192	1:1	37,92	420	45,58	3,84	13,6

Составы растворов и кеков цианидного выщелачивания концентрата суспензии автоклавирования представлены в таблицах 21-22.

Таблица 21 – Условия и состав растворов цианирования кеков после АОВ концентрата МК-1 с добавлением сульфата калия (составлено автором)

№ опыта	t АОВ	К:Fe	Расход K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Расход СаО	Расход NaCN	рН	Состав раствора	Извлечение в раствор
							Ag	Ag
-	°С	моль/моль	кг/т	кг/т	кг/т	-	мг/л	%
1	200	-	-	10	5,66	11,72	6,66	15,81
2	200	1:3	64	11	5,98	10,92	10,52	24,97
3	200	2:3	128	9	6,18	10,58	18,19	43,19
4	200	1:1	192	13	6,1	11,15	25,5	60,5

Таблица 22 – Состав кеков цианирования после АОВ концентрата МК-1 с добавлением сульфата калия (составлено автором)

№ опыта	t АОВ	К:Fe	Расход K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Расход СаО	Расход NaCN	рН	Характеристика кека				
							Выход	Ag	Feобщ	As	Собщ.
-	°С	моль/моль	кг/т	кг/т	кг/т	-	%	г/т	%	%	%
1	200	-	-	10	5,66	11,72	95	387	41,3	3,72	9,20
2	200	1:3	64	11	5,98	10,92	94	338	44,25	3,91	10,5
3	200	2:3	128	9	6,18	10,58	96	240	43,28	3,69	10,15
4	200	1:1	192	13	6,1	11,15	98	167	45,51	3,93	11,3

В результате проведения процесса АОВ установлено, что с увеличением расхода сульфата калия в раствор автоклавирования переходит меньшее количество железа и мышьяка, что можно объяснить повышением образования калиевых ярозитов (рисунок 32).

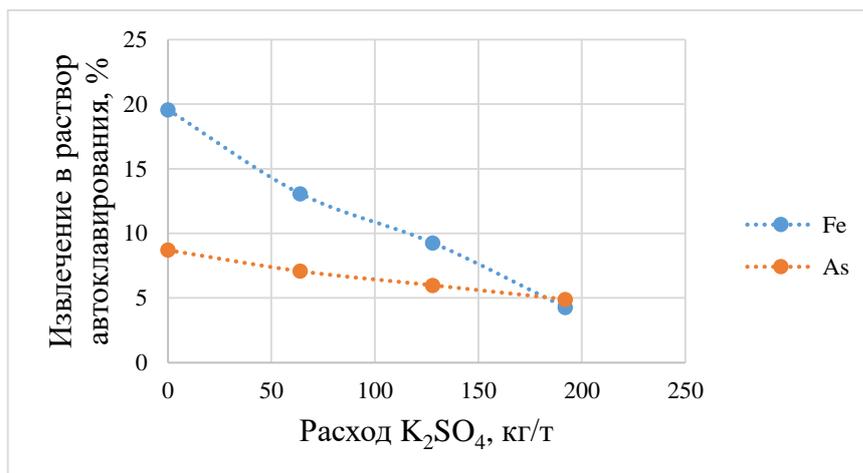


Рисунок 32 – Зависимость извлечения железа и мышьяка в раствор АОВ от добавки сульфата калия в реактор автоклава (составлено автором)

В результате проведения цианидного выщелачивания установлено, что с увеличением расхода сульфата калия на этапе АОВ повышается извлечение серебра в раствор цианирования, что можно объяснить термодинамическим преимуществом образования калиевых ярозитов по сравнению с серебряными ярозитами (рисунок 33).

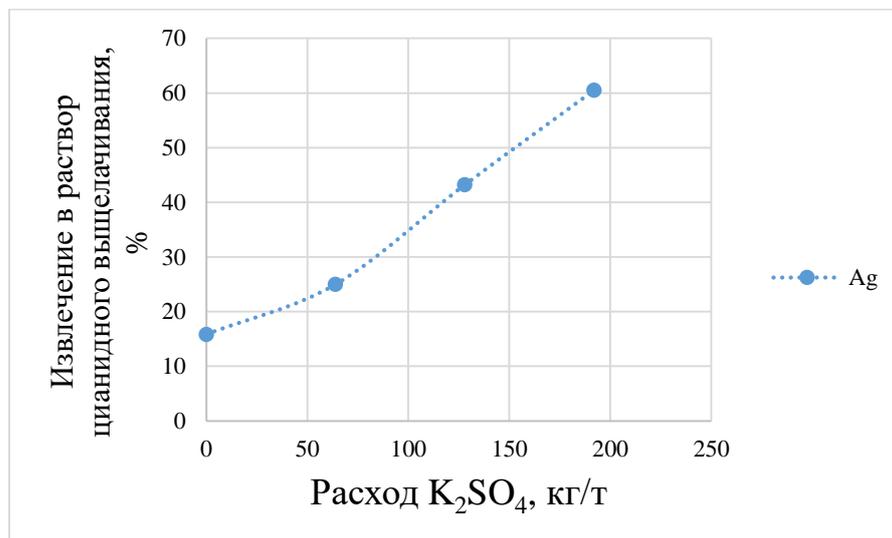


Рисунок 33 – Зависимость извлечения серебра в раствор цианидного выщелачивания от добавки сульфата калия на этапе АОВ (составлено автором)

Несмотря на добавление избытка сульфата калия, который теоретически способен перевести все растворенное железо в форму ярозита, полного осаждения железа и высвобождения серебра из аргентоярозита не наблюдается. Это можно объяснить наличием других фаз в растворе АОВ во время образования ярозитов и присутствием химических соединений.

#### 4.5 Применение добавки сульфата калия в промышленных условиях

Использование сульфата калия в качестве добавки при автоклавном окислительном выщелачивании сульфидного серебро-медного сырья в промышленных условиях не потребует установки дополнительного оборудования на действующих предприятиях. Достаточно будет добавить соль калия в оборотную воду, направляемую на распульпование концентрата перед процессом АОВ.

Для расчета экономического эффекта внедрения данного метода снижения образования аргентоярозитов при переработке изученных технологических концентратов требуется знать:

- стоимость серебра, извлекаемого из 1 т концентрата;
- стоимость 1 кг сульфата калия.

При содержании в концентрате 164 г/т серебра, стоимости 90,02 руб/г (по данным Центробанка на 01.03.2025) и конечном извлечении серебра в 60,5 % выручка от продажи извлеченного серебра составит 8932 рубля на тонну концентрата. Затраты на добавление сульфата калия при расходе 192 кг на тонну концентрата и стоимости 380 руб/кг (усредненное значение стоимости одного килограмма химически чистого сульфата калия в СПб на 01.03.2025) составят 72960 рублей.

Данный расчет содержит ряд допущений, однако отражает тот факт, что большую экономическую целесообразность будет иметь переработка сырья с меньшим содержанием железа, что будет способствовать снижению расхода сульфата калия, или за счет переработки сырья с большим содержанием серебра.

#### **4.6 Выводы к Главе 4**

В результате проведенных лабораторных испытаний по синтезу ярозитов из модельных растворов установлено, что при температурах ведения процесса от 105 до 200 °С происходит осаждение трех видов соединений, относящихся по своей структуре к группе ярозитов, – калиевый ярозит, аргентоярозит и гидрониум ярозит. Этот результат согласуется с результатами проведенных литературных исследований.

Совместно с калиевым и серебряным ярозитами при заданных условиях происходит осаждение гидрониум ярозита, что объясняется его встраиванием в кристаллическую решетку основных исследуемых соединений из сернокислого раствора.

Поставленные задачи для проведения лабораторных испытаний были решены и сделаны следующие выводы:

1. При совместном осаждении калиевого ярозита и аргентоярозита более предпочтительным является образование малорастворимого соединения калия. Это подтверждается рассчитанными константами равновесия и энергиями Гиббса образования основных сульфатов.

2. Энергия Гиббса, аддитивно рассчитанная как сумма процессов образования калиевого и серебряного ярозитов, составляет  $-105,5 \pm 5,8$  кДж/моль, что удовлетворительно согласуется со значением  $-98,7 \pm 5,4$  кДж/моль, рассчитанным на основе совместного осаждения калиево-серебряного ярозита.

3. Исследование кинетических зависимостей протекающих процессов позволило установить порядок реакций совместного образования калиевых-серебряных ярозитов, равным 3. Это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса является скорость химической реакции. Энергия активации процесса составляет  $149,1 \pm 14,5$  кДж/моль.

Кроме того, совместное осаждение калиевого и серебряного ярозитов при молярном соотношении равном 2:1 и температуре 120 °С позволяет снизить количество осаждаемого в малорастворимый ярозит серебра на 53 % по сравнению с экспериментом без добавления солей калия. При температуре процесса 160 и 200 °С снижение количества осаждаемого в ярозит серебра составляет 37 % и 31 % соответственно. С повышением температуры увеличивается содержание серебра в твердой фазе ярозитов.

Для достижения наиболее эффективного снижения осаждения серебра в виде ярозита необходимы следующие условия проведения процесса: температура 120 °С, молярное соотношение калия и серебра 2:1 и молярное соотношение калия и железа 1:3. Однако следует учитывать, что повышение температуры процесса АОВ до 200 °С приводит к снижению эффективности добавления солей калия. Нивелировать это снижение возможно за счет проведения процесса автоклавного окислительного выщелачивания сначала при 120 °С в течение 1-2 ч с добавкой сульфата калия, что позволит перевести часть растворённого железа в форму калиевого ярозита. Затем проводить доокисление в автоклаве при температуре 200 °С, так как растворение полученного твердого осадка ярозита происходит не

будет. Таким образом, при температуре 120 °С в присутствии соли калия серебро не будет подвергаться инкапсуляции, в кристаллическую решетку основного сульфата железа будут внедряться ионы калия. Так как процесс образования ярозитов калия является необратимым, повышение температуры не приведет к внедрению ионов серебра в кристаллическую решетку твердой фазы.

Реальное сырье содержит меньше серебра, поэтому были проведены лабораторные испытания по автоклавному окислительному выщелачиванию с используемыми технологическими концентратами, учитывая соотношение калия и железа. Добавка сульфата калия в реактор автоклава позволила достичь 60,5 % извлечения серебра на последующем этапе цианидного выщелачивания в раствор.

С учетом проведенного экономического анализа установлено, что большую экономическую целесообразность представляет переработка серебро-медного сульфидного сырья с меньшим содержанием железа, что будет способствовать снижению расхода сульфата калия. Либо же перерабатываемое сырье должно содержать большее количество серебра, что будет способствовать увеличению прибыли от его продажи при переработке.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации изложены результаты исследований автоклавного окислительного выщелачивания высокомышьяковистых серебро-медных концентратов, в ходе которого серебро инкапсулируется в трудноизвлекаемую на последующих этапах переработки форму - аргентярозит. Использование автоклавного окислительного выщелачивания обеспечивает комплексную переработку минерального сырья и снижает экологическое давление на окружающую среду. Представлены результаты применимости операций дополнительного кондиционирования суспензии автоклавирования двух технологических проб концентратов. Разработан альтернативный способ решения проблемы образования аргентярозитов. Проведено лабораторное исследование по осаждению соединений группы ярозитов из модельных растворов, получены практические зависимости. Результаты снижения инкапсуляции серебра апробированы в лабораторных масштабах с использованием технологических концентратов.

На основании теоретических и практических исследований сделаны следующие выводы:

1. Применение дополнительной операции кондиционирования суспензии автоклавирования повышает конечное извлечение серебра на стадии цианидного выщелачивания за счет разрушения инкапсулирующих серебро соединений – аргентярозитов.

2. Введение сульфата калия в процесс автоклавного окислительного выщелачивания высокомышьяковистого серебро-медного сырья позволяет снизить количество образующегося аргентярозита, что приводит к увеличению степени извлечения серебра на стадии цианидного выщелачивания.

3. Полученные термодинамические данные - значения энергии Гиббса образования соединений, входящих в группу ярозитов:  $\Delta G_{\text{K-ярозит}} = -56,7 \pm 3,4$  кДж/моль,  $\Delta G_{\text{Ag-ярозит}} = -48,8 \pm 2,4$  кДж/моль, подтверждают большую вероятность образования твердой фазы калиевого ярозита по сравнению с аргентярозитом.

4. Использование добавки соли сульфата калия для увеличения извлечения серебра при автоклавном окислительном выщелачивании серебро-медного концентрата путем цианирования может быть реализовано и экономически эффективно при соблюдении следующих рекомендаций:

- при более низком содержании железа в исходном концентрате, что будет способствовать снижению расхода сульфата калия, а, следовательно, и издержек на его использование;

- при увеличении содержания серебра в исходном концентрате, что повысит конечную прибыль за счет его продажи при переработке.

Перспективное направление диссертационного исследования предполагает детальное изучение механизма влияния катионов мышьяка на процесс кристаллизации соединений группы ярозитов посредством замещения ионов железа в структуре кристаллической решетки гидросульфата.

Проведение данных исследований позволит оценить изменения технологических показателей при переработке серебрясодержащих концентратов с повышенным содержанием мышьяка, что особенно актуально при работе с исходным сырьем, характеризующимся более высокими концентрациями данного элемента.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Адамов, Э.В., Панин, В.В. Биотехнология металлов: реальность и перспективы // Записки Горного института. – 2005. – Т. 165.
2. Богатырев, Д.М., Петров, Г.В., Цымбулов, Л.Б. Пирометаллургические технологии переработки сульфидных медно-никелевых руд с высоким содержанием металлов платиновой группы: современное состояние и перспективы развития // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. ГИ Носова. – 2022. – Т. 20, № 1. – С. 14-24.
3. Бодуэн, А.Я., Иванов, Б.С., Коновалов, Г.В. Влияние повышения качества медных концентратов на эффективность их переработки // Записки Горного института. – 2011. – Т. 192. – С. 46–48.
4. Бодуэн, А.Я., Петров, Г.В., Кобылянский, А.А., Булаев, А.Г. Сульфидное выщелачивание медного концентрата с высоким содержанием мышьяка // Обогащение руд. – 2022. – № 1. – С. 14–19. DOI: 10.17580/or.2022.01.03.
5. Бодуэн, А.Я., Фокина, С.Б., Петров, Г.В., Андреев, Ю.В. Аммиачно-автоклавная технология переработки низкокачественных концентратов флотационного обогащения медистых песчанников // Обогащение руд. – 2019. – № 2. – С. – 33–38. DOI: 10.17580/or.2019.02.06.
6. **Васильев, Р.Е.**, Бодуэн, А.Я., Васильева, А.А. Гидрометаллургические технологии переработки мышьяковистого сырья // iPolytech Journal. – 2022. – Т. 26, № 4 (165). – С. 677-687. DOI: 10.21285/1814-3520-2022-4-677-687
7. Васильева, А.А., Бодуэн, А.Я., **Васильев, Р.Е.** Анализ возможности применения гидрометаллургических методов с целью улучшения переработки медных концентратов // iPolytech Journal. – 2022. – Т. 26, № 2 (163). – С. 320-335. DOI: 10.21285/1814-3520-2022-2-320-335
8. Зайцев, П.В., Шнеерсон, Я.М. Автоклавные процессы переработки медьсодержащего сырья // Цветные металлы. – 2016. – № 1. – С. 26–31. DOI: 10.17580/tsm.2016.01.04.

9. Зайцев, П.В., Кравченко, Н.А. Гидрометаллургическое извлечение меди и серебра из концентратов флотации смешанной руды // Цветные металлы. – 2020. – Т. 39. – Р. 84–91. DOI: 10.17580/tsm.2020.09.07
10. Касимова, Д.Р., Фокина, С.Б. Влияние параметров автоклавной переработки упорного сульфидного золотосодержащего сырья на переход мышьяка в жидкую фазу // Metallurgia XXI столетия глазами молодых. – 2017. – С. 227-229.
11. Качор, О.Л., Сарапулова, Г.И., Богданов, А.В. Исследование возможности иммобилизации подвижных форм мышьяка в техногенных субстратах // Записки Горного института. – 2019. – Т. 239. – С. 596-602.
12. Корнеев, С.И. Международный обзор рынка цветных металлов // Цветные металлы. – 2024. – № 12. – С. 4–6.
13. Мамяченков, С.В., Анисимова, О.С., Костина, Д.А. Совершенствование процесса осаждения трисульфида мышьяка из промывных вод серноокислотного производства медеплавильных заводов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. №. 2. С. 36–42. DOI: 10.17073/0021-3438-2017-2-36-42
14. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024617781 Российская Федерация. Программа расчета параметров и оборудования процесса гидрометаллургической переработки сульфидного сырья. Заявка № 2024616858: заявл. 03.04.2024: опубл. 04.04.2024/ **Р.Е. Васильев, О.В. Черемисина, Г.В. Романов**; заявитель/правообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II. – 6 МБ.
15. Селиванов, Е. Н. и др. Распределение мышьяка по продуктам пирометаллургической переработки медно-цинкового концентрата // Цветные металлы. – 2020. – Т. 1 – С. 14–18. DOI: 10.17580/tsm.2020.01.02
16. Теляков, Н.М., Дарьин, А.А., Луганов, В.А. Перспективы применения биотехнологий в металлургии и обогащении // Записки Горного института. – 2016. – Т. 217.

17. Черемисина, О.В., **Васильев, Р.Е.**, Нетрусов, А.О., Тер-Оганесянц, А.К. Влияние процессов горячего кондиционирования и кипячения с известью продукта автоклавной переработки высокомышьяковистого медного сырья на показатели извлечения драгоценных металлов при последующем цианировании // Цветные металлы – 2024 – №2. – С. 19-26. DOI: 10.17580/tsm.2024.02.02
18. Ягудин, Р.А., Ягудина, Ю.Р., Емельяненко, Е.А. Технологические решения при переработке медноколчеданных руд // Горный журнал. – 2014. – № 7. – С. 30–33.
19. Acero, P. et al. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – Vol. 70. – №. 16. – P. 4130-4139.
20. Adams, M.D. Gold ore processing. Project development and operations. 2nd ed. Elsevier Science, 2016. 980 p.
21. Adelman, J.G., Elouatik, S., Demopoulos, G.P. Investigation of sodium silicate-derived gels as encapsulants for hazardous materials - The case of scorodite // *Journal of Hazardous Materials*. – 2015. – Vol. 292. – P. 108–117. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.03.008
22. Anderson, C.G. Industrial NSC hydrometallurgical precious metals recycle // *SOJ Materials Science & Engineering*. – 2013. – Vol. 1 – Iss. 1. DOI: 10.15226/sojmse.2013.00105.
23. Anderson, C.G., Fayram, T., Twidwell, L. NSC Hydrometallurgical pressure oxidation of combined copper and molybdenum concentrates // *Journal of Powder Metallurgy and Mining*. – 2013. – Vol. 2. – Iss. 3. DOI: 10.4172/2168-9806.1000115.
24. Artykova, A.V., Melamud, V.S., Boduen, A.Ya., Bulaev, A.G. Two-stage leaching of copper-zinc concentrate containing tennantite // *Earth and Environmental Science: IOP Conference Series*. – 2020. – Vol. 548. – P. 062042. DOI: 10.1088/1755-1315/548/6/062042.
25. Bai Yunlong, Wang Wei, Zhao Shanrong, Iu Diankun, Xie Feng, Dreisinger, D. Effect of mechanical activation on leaching behavior and mechanism of chalcopyrite

// Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2021. – Vol. 43. – Iss. 4. – P. 440–452. DOI: 10.1080/08827508.2021.1906239.

26. Basciano, L.C., Peterson, R.C. A crystallographic study of the incomplete solid-solution between plumbojarosite and jarosite // The Canadian Mineralogist. – 2010. – Vol. 48. – №. 3. – P. 651-659.

27. Basciano, L.C., Peterson, R.C. Crystal chemistry of the natrojarosite-jarosite and natrojarosite-hydronium jarosite solid-solution series: A synthetic study with full Fe site occupancy // American Mineralogist. – 2008. – Vol. 93. – №. 5-6. – P. 853-862.

28. Bissen, M., Frimmel, F.H. Arsenic – a Review . Part II : Oxidation of Arsenic and its Removal in. – 2003. – Vol. 31. – P. 97–107. DOI: 10.1002/aehh.200300485

29. Bolobov, V.I., Fomenko, I.V., Shakhlov, A.A., Ospanov, E.A. Corrosion resistance of metallic construction materials in the products of pressure leaching of sulfide copper concentrates// Tsvetnye Metally. – 2019. – №. 4. – P. 60-66. DOI:10.17580/tsm.2019.04.08

30. Bulaev, A., Elkina, Y., Melamud, V. Copper and zinc bioleaching from arsenic-containing polymetallic concentrate // International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM. – 2019. – Vol. 19. – №. 6.3. – P. 83-88.

31. Cheremisina, O., **Vasiliev, R.**, Fedorov, A. Effect of Potassium Salt Addition on Silver Precipitation During Hydrothermal Synthesis of Argentojarosites // Metals. – 2024. – Vol. 15, № 1. – P. 24. DOI:10.3390/met15010024

32. Cogram, P.F., Welch, M.D., Hudson-Edwards, K. A. Uptake of Silver by Jarosite and Natrojarosite Family Compounds at 22° C, 97° C and 140° C // Metals. – 2023. – Vol. 13, № 3. – P. 627. DOI: 10.3390/met13030627

33. Conner, J.R., Hoeffner, S.L. Critical Review of Stabilization/Solidification Technology // Environmental Science and Technology. – 1998. – P. 397–462. DOI: 10.1080/10643389891254250

34. Corkhill, C.L., Vaughan, D.J. Arsenopyrite oxidation - A review // Applied Geochemistry. Elsevier Ltd, 2009. – Vol. 24, № 12. – P. 2342–2361. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2009.09.008

35. Dodd, M.C. et al. Kinetics and mechanistic aspects of As(III) oxidation by aqueous chlorine, chloramines, and ozone: Relevance to drinking water treatment // *Environmental Science & Technology*. 2006. – Vol. 40, № 10. – P. 3285–3292. DOI: 10.1021/es0524999
36. Dutrizac, J.E. The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media // *Metallurgical Transactions B*. 1981. – Vol. 12. – P. 371–378. DOI: 10.1007/BF02654471.
37. Dutrizac, J.E., Jambor, J.L. Jarosites and their application in hydrometallurgy // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2000. – Vol. 40, № 1. – P. 405-452.
38. Filippou, D., St-Germain, P., Grammatikopoulos T. Recovery of metal values from copper—arsenic minerals and other related resources // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. – 2007. – Vol. 28, № 4. – P. 247-298.
39. Fleming, C.A. Basic iron sulfate – a potential killer in the processing of refractory gold concentrates by pressure oxidation // *Mining, Metallurgy & Exploration*. – 2010. – Vol. 27, № 2. – P 81–88.
40. Flores, G.A., Risopatron, C., Pease, J. Processing of complex materials in the copper industry: challenges and opportunities ahead // *JOM*. – 2020. – Vol. 72. – P 3447–3461. DOI: 10.1007/s11837-020-04255-9.
41. Gaboreau, S., Vieillard, P. Prediction of Gibbs free energies of formation of minerals of the alunitesupergroup // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2004. – Vol. 68, № 16. – P. 3307-3316. DOI: 10.1016/j.gca.2003.10.040
42. Gericke, M., Neale, J.W., Van Staden, P.A Mintek perspective of the past 25 years in minerals bioleaching // *Journal South African Institute of Mining and Metallurgy*. – 2009. – Vol. 109, Iss. 10. – P. 567–585.
43. Gorain, B.K., Kondos, P.D., Lakshmanan, V.I. Innovations in gold and silver processing // *Innovative process development in metallurgical industry*. – Springer, Cham, 2016. – P. 393-428.
44. Hao, L. et al. RSC Advances using iron-based adsorbents. *Royal Society of Chemistry* – 2018. – Vol. 3. – P. 39545–39560. DOI: 10.1039/C8RA08512A

45. Havlik, T., Skrobjan, M. Acid leaching of chalcopyrite in the presence of ozone // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1990. – Vol. 29, Iss. 2. – P. 133–139. DOI: 10.1179/cmq.1990.29.2.133.
46. Hourn, M., Turner, D.W. Commercialisation of Albion process // *ALTA Nickel-Cobalt-Copper, Uranium & Gold Conference (Perth, June 2012)*. Perth – 2012.
47. Jia, Y., Demopoulos, G.P. Coprecipitation of arsenate with iron ( III ) in aqueous sulfate media : Effect of time , lime as base and co-ions on arsenic retention. – 2008. – Vol. 42. – P. 661–668. DOI: 10.1016/j.watres.2007.08.017
48. Ju, S. et al. Thermodynamics of leaching roasted jarosite residue from zinc hydrometallurgy in NH<sub>4</sub>Cl system // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2013. – Vol. 23. – №. 4. – P. 1179-1183.
49. Kaksonen, A.H. et al. Biohydrometallurgical iron oxidation and precipitation: Part II—Jarosite precipitate characterisation and acid recovery by conversion to hematite // *Hydrometallurgy*. – 2014. – Vol. 147. – P. 264-272. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.04.015
50. Kerolli–Mustafa, M. et al. Assessment of metal risks from different depths of jarosite tailing waste of Trepça Zinc Industry, Kosovo based on BCR procedure // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2015. – Vol. 148. – P. 161-168.
51. Khuntia, S., Majumder, S.K., Ghosh, P. Oxidation of As(III) to As(V) using ozone microbubbles // *Chemosphere*. Elsevier Ltd – 2014. – Vol. 97. – P. 120–124. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.046
52. Lafferty, B.J., Ginder-Vogel, M., Sparks, D.L. Arsenite oxidation by a poorly-crystalline manganese oxide. 3. Arsenic and manganese desorption // *Environmental science & technology*. – 2011. – Vol. 45, № 21. – P. 9218–9223. DOI: 10.1021/es102013p
53. Lattanzi, P. et al. Enargite oxidation: A review // *Earth-Science Reviews*. – 2008. – Vol. 86, № 1–4. – P. 62–88. DOI: 10.1016/j.earscirev.2007.07.006
54. Lee, G., Song, K., Bae, J. Permanganate oxidation of arsenic(III): Reaction stoichiometry and the characterization of solid product // *Geochimica et Cosmochimica*

Acta. Elsevier Ltd – 2011. – Vol. 75, № 17. – P. 4713–4727. DOI: 10.1016/j.gca.2011.02.043

55. Li, Dong, Guo, Xueyi, Xu, Zhipeng, Xu, Runze, Feng, Qiming. Metal values separation from residue generated in alkali fusion-leaching of copper anode slime // Hydrometallurgy. – 2016. – Vol. 165. Part 2. – P. 290–294. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.01.021.

56. Lundström, M., Liipo, J., Karonen, J., Aroma, J. Dissolution of six sulfide concentrates in the Hydrocopper environment // The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Base Metals Conference. – 2009. – P. 127–138. [Электронный ресурс]. URL: [http://www.saimm.co.za/Conferences/BM2009/127-138\\_Lundstrom.pdf](http://www.saimm.co.za/Conferences/BM2009/127-138_Lundstrom.pdf) (дата обращения 04.03.2025).

57. Majzlan, J. et al. Thermodynamic properties, low-temperature heat-capacity anomalies, and single-crystal X-ray refinement of hydronium jarosite,  $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  // Physics and Chemistry of Minerals. – 2004. – Vol. 31. – P. 518–531.

58. Marsden, J.O. Overview of gold processing techniques around the world // Mining, Metallurgy & Exploration. – 2007. – Vol. 23, № 3. – P. 121–125. DOI: 10.1007/BF03403198

59. Mikula, K. et al. Value-added strategies for the sustainable handling, disposal, or value-added use of copper smelter and refinery wastes // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – Vol. 403. – P. 123602. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123602

60. Mohammadabad, F.K., Hejazi, S., Khaki, J.V., Babakhani, A. Mechanochemical leaching of chalcopyrite concentrate by sulfuric acid // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2016. – Vol. 23. – P. 380–388. DOI: 10.1007/s12613-016-1247-7.

61. Moskalyk, R.R., Alfantazi, A.M. Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow // Minerals Engineering. – 2003. – Vol. 16, № 10. – P. 893–919.

62. Mudd, G.M., Jowitt, S.M. Growing global copper resources, reserves and production: discovery is not the only control on supply // Economic Geology. – 2018. – Vol. 113, Iss. 6. – P. 1235–1267. DOI: 10.5382/econgeo.2018.4590.

63. Murphy, P.J. et al. Raman and IR spectroscopic studies of alunite-supergroup compounds containing Al, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and V<sup>3+</sup> at the B site // *The Canadian Mineralogist*. – 2009. – Vol. 47, № 3. – P. 663-681.
64. Mussapyrova, L., Nadirov, R., Baláť, P., Rajňák, M., Bureš, R., Baláť, M. Selective room-temperature leaching of copper from mechanically activated copper smelter slag // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2021. – Vol. 12. – P. 2011–2025. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.03.090.
65. Nan, X.Y., Cai, X., Kong, J. Pretreatment process on refractory gold ores with As // *ISIJ international*. – 2014. – Vol. 54 – № 3. – P. 543–547. DOI: 10.2355/isijinternational.54.543
66. Nazari, A.M., Radzinski, R., Ghahreman, A. Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic // *Hydrometallurgy*. Elsevier B.V. – 2017. – Vol. 174. – P. 258–281. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.10.011
67. Neira, A., Pizarro, D., Quezada, V., Velásquez-Yévenes, L. Pretreatment of copper sulphide ores prior to heap leaching: a review // *Metals*. – 2021. – Vol. 11, Iss. 7. – P. 1067. DOI: 10.3390/met11071067.
68. Olubambi, P.A., Potgieter, J.H. Investigations on the mechanisms of sulfuric acid leaching of chalcopyrite in the presence of hydrogen peroxide // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. – 2009. – Vol. 30. – P 327–345. DOI: 10.1080/08827500902958191.
69. Padilla, R., Rodríguez, G., Ruiz, M.C. Copper and arsenic dissolution from chalcopyrite-enargite concentrate by sulfidation and pressure leaching in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> // *Hydrometallurgy*. Elsevier B.V. – 2010. – Vol. 100, № 3–4. – P. 152–156. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.11.006
70. Patente no. 10077487, United States of America. Method for arsenic oxidation and removal from process and waste solutions / Yeonuk, Choi, A.G., Gharelar, N., Ahern. Depose 28.05.2014; publ. 04.12.2014.
71. Pucek, R. et al. Ferrate (VI) -Induced Arsenite and Arsenate Removal by In-Situ Structural Incorporation into Magnetic Iron (III) Oxide Nanoparticles. – 2013. – № 6. DOI: 10.1021/es3042719

72. Ritcey, G.M. Tailings management in gold plants. // *Hydrometallurgy*. – 2005. – Vol. 78. – P. 3–20. DOI: 10.1016/j.hydromet.2005.01.001
73. Riveros, P.A., Dutrizac, J.E., Spencer, P. Arsenic disposal practices in the metallurgical industry // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 2001. – Vol. 40 – № 4. – P. 395–420. DOI: 10.1179/cmq.2001.40.4.395
74. Ruiz, M.C., Bello, R., Padilla, R. Removal of arsenic from enargite rich copper concentrates // *Materials Processing Fundamentals*. – Springer, Cham. – 2013. – P. 249–256. DOI: 10.1007/978-3-319-48197-5\_28
75. Sammut, D., Welham, N.J. The Intec copper process: a detailed environmental analysis // *Green Processing Conference (Cairns, 29–31 May 2002)*. Cairns, – 2002. – P. 115–124.
76. Senchenko, A.Y., Aksenov, A.V., Vasiliev, A.A., Seredkin, Y.G. Technology for processing of refractory gold-containing concentrates based on ultrafine grinding and atmospheric oxidation // *28th International Mineral Processing Congress Proceedings (Quebec, 11–15 September 2016)*. Quebec – 2016.
77. Senchenko, A.Y., Aksenov, A.V., Vasiliev, A.A., Seredkin, Y.G. Albion process capabilities for processing of feed materials different in their composition // *29th International Mineral Processing Congress (Moscow, 24–26 September 2018)*. Moscow. – 2018.
78. Senchenko, A.Y., Seredkin, Y.G., Aksenov, A.V., Vasiliev, A.A. Processing of a refractory concentrate with high gold content in sulphides and rock-forming minerals // *30th International Mineral Processing Congress (Cape Town, 18–22 October 2020)*. Cape Town – 2020. – P. 2439–2458.
79. Shoppert, A.A., Karimova, L.M., Zakharyan, D.V. Novel method for comprehensive processing of low-grade copper concentrate // *Solid State Phenomena*. – 2018. – Vol. 284. – P. 856–862. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.284.856.
80. Sinisalo, P., Lundström, M. Refining approaches in the platinum group metal processing value chain – a review // *Metals*. – 2018. – Vol. 8, Iss. 4. – P. 203. DOI: 10.3390/met8040203.

81. Smith, A.M.L. et al. Dissolution of jarosite  $[\text{KFe}_3 (\text{SO}_4)_2 (\text{OH})_6]$  at pH 2 and 8: Insights from batch experiments and computational modelling // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – Vol. 70. – №. 3. – P. 608-621.
82. Sokić, M., Marković, B., Stanković, S., Kamberović, T., Štrbac, N., Manojlović, V., et al. Kinetics of chalcopyrite leaching by hydrogen peroxide in sulfuric acid // *Metals*. – 2019. – Vol. 9, Iss. 11. – P. 1173. DOI: 10.3390/met9111173.
83. Sokić, M., Stojanović, J., Marković, B., Bugarčić, M., Štrbac, N., Kamberović, Z., et al. Effects of structural and textural grain characteristics on leaching of sulphide minerals from a polymetallic concentrate by sodium nitrate and sulphuric acid solution // *Hemijska Industrija*. – 2017. – Vol. 71, Iss. 6. – P. 461–469. DOI: 10.2298/HEMIND161130006S.
84. Sorlini, S., Gialdini, F. Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine // *Water Research*. Elsevier Ltd – 2010. – Vol. 44 – № 19. – P. 5653–5659. DOI: 10.1016/j.watres.2010.06.032
85. Strauss, J.A. et al. Arsenic behavior during the treatment of refractory gold ores via POX: Characterization of Fe-AsO<sub>4</sub>-SO<sub>4</sub> precipitates // *Hydrometallurgy*. Elsevier B.V. – 2021. – Vol. 203. – P. 105616. DOI: 10.1016/j.hydromet.2021.105616
86. Vafaeian, S., Ahmadian, M., Rezaei, B. Sulphuric acid leaching of mechanically activated copper sulphidic concentrate // *Minerals Engineering*. – 2011. – Vol. 24, Iss. 15. – P. 1713–1716. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.09.010.
87. Van Staden, P. J. The Mintek/Bactech copper bioleach process // *ALTA Copper Sulphides Symposium (Brisbane, 19–21 October 1998)*. Brisbane – 1998.
88. Wang, Jingxiu, Faraji, F., Ghahreman, A. Evaluation of ozone as an efficient and sustainable reagent for chalcopyrite leaching: process optimization and oxidative mechanism // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2021. – Vol. 104. – P. 333–344. DOI: 10.1016/j.jiec.2021.08.036.
89. Weidenbach, M., Dunn, G., Teo, Yong Yong. Removal of impurities from copper sulfide mineral concentrates // *ALTA 7th Nickel-Cobalt-Copper Conference (Perth, 21–28 May 2016)*. Perth –2016.

90. Welch, S.A. et al. Jarosite dissolution II—Reaction kinetics, stoichiometry and acid flux // *Chemical Geology*. – 2008. – Vol. 254. – №. 1-2. – P. 73-86.
91. Wieszczycka, K. Wastes generated by mineral extraction industries // *Physical Sciences Reviews*. – 2018. – Vol. 3, Iss. 6. DOI: 10.1515/psr-2018-0026.
92. Zhang, S. et al. Sulfidation of ferric (hydr) oxides and its implication on contaminants transformation: a review // *Science of The Total Environment*. – 2021. – P. 151574. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151574
93. Zhang, W., Singh, P., Muir, D.M. SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> as an oxidant in hydrometallurgy // *Minerals Engineering*. 2000. – Vol. 13, № 13. – P. 1319–1328. DOI: 10.1016/S0892-6875(00)00115-1
94. Zhao, Y. et al. Review on arsenic removal from sulfide minerals: An emphasis on enargite and arsenopyrite // *Minerals Engineering*. – 2021. – Vol. 172. – P. 107133. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107133
95. Zhu, Y.N. et al. Solubility and stability of calcium arsenates at 25 °C. 2006. – P. 221–238. DOI: 10.1007/s11270-006-2099-y

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Акт внедрения



**ПОЛИМЕТАЛЛ**  
ИНЖИНИРИНГ

пр. Народного Ополчения, д. 2, оф. 309,  
Санкт-Петербург, Россия, 198216

тел. +7 (812) 622-15-57  
info@pme.spb.ru  
www.pme.spb.ru

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ПОЛИМЕТАЛЛ ИНЖИНИРИНГ»  
АО «ПОЛИМЕТАЛЛ ИНЖИНИРИНГ»

ИНН 7805296890  
КПП 780501001  
ОРГН 1047808011900

Дата: 20.12.2024



Утверждаю  
Генеральный директор  
АО «Полиметалл Инжиниринг»  
*В.Н. Цыплаков* В.Н. Цыплаков

## АКТ

**Об использовании результатов диссертационной работы Васильева Романа Евгеньевича по научной специальности 2.6.2 – Metallургия черных, цветных и редких металлов на тему «Фазовые взаимодействия в химически реагирующих системах при гидрометаллургической переработке высокомышьяковистых медных концентратов»**

Комиссия ДНТИ (дирекции по научно-технологическим исследованиям) АО «Полиметалл Инжиниринг» в составе: директора дирекции по научно-технологическим исследованиям Агапова Игоря Александровича, начальника УГМ (управления гидрометаллургии) Мильмана Бориса Мордуховича, начальника ЛПР (лаборатории переработки растворов) Фатеева Андрея Алексеевича, рассмотрела вопрос об использовании результатов диссертационной работы Васильева Р.Е. и установило следующее:

Разработанная в рамках кандидатской диссертации методика проведения автоклавного выщелачивания с добавкой солей калия используется в дирекции по научно-технологическим исследованиям компании АО «Полиметалл Инжиниринг» для лабораторного тестирования серебросодержащих концентратов различных месторождений.

Использование указанных результатов позволяет повысить эффективность извлечение серебра из концентратов на 30%.

Директор ДНТИ

И.А. Агапов

Начальник УГМ

Б.М. Мильман

Начальник ЛПР

А.А. Фатеев



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

## Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
о государственной регистрации программы для ЭВМ  
**№ 2024617781**

**Программа расчета параметров и оборудования  
процесса гидрометаллургической переработки  
сульфидного сырья**

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет  
императрицы Екатерины II» (RU)*

Авторы: *Черемисина Ольга Владимировна (RU), Васильев  
Роман Евгеньевич (RU), Романов Гордей Васильевич (RU)*

Заявка № **2024616858**  
Дата поступления **03 апреля 2024 г.**  
Дата государственной регистрации  
в Реестре программ для ЭВМ **04 апреля 2024 г.**



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

*Ю.С. Зубов*