

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*

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2025

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Черемисина Ольга Владимировна

Официальные оппоненты:

Немчинова Нина Владимировна

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», кафедра металлургии цветных металлов, заведующий кафедрой;

Каримов Кирилл Ахтямович

кандидат технических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», научная лаборатория перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов Института новых материалов и технологий, старший научный сотрудник.

Ведущая организация – Общество с ограниченной ответственностью «Институт Гипроникель», г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится **11 сентября 2025 г. в 14:30** на заседании диссертационного совета ГУ.5 Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, **аудитория № 1171а.**

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 11 июля 2025 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



Николаева
Надежда Валерьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 сербросодержащего 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., Рогожни-

ков 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 аргенторозитов и, как следствие, снижение конечного извлечения серебра имеет геометрическую прогрессию развития.

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.

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 до-

полнительного 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. Значение 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. Metallургия черных, цветных и редких металлов по следующим пунктам:

4. Термодинамика и кинетика металлургических процессов;

19. Гидрометаллургические процессы и агрегаты.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Получены термодинамические и кинетические зависимости фазовых превращений в системе Fe-S-K-Ag-H₂O 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.)

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, 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 (далее – Перечень ВАК), в 2 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель, задачи и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ проблем переработки высокомышьяковистых серебро-медных концентратов. Рассмотрены и критически оценены существующие пирометаллургические и гидрометаллургические способы переработки медного сырья. Проведен анализ применяемых методов утилизации мышьяка из хвостов переработки. Выявлена проблема образования аргентоярозитов на стадии

автоклавного окислительного выщелачивания серебрясодержащего сырья, представлены и обоснованы возможные пути ее решения.

Исходя из результатов проведенного анализа, в конце первой главы сформулированы цель и задачи научного исследования.

Во второй главе представлено подробное описание методологии и методов, которые были использованы при проведении исследования. Приведено описание используемого опытного лабораторного оборудования, аналитического оборудования и методов определения составов продуктов экспериментов. Приведены начальные и варьируемые параметры экспериментов по автоклавному окислительному выщелачиванию и гидротермальному синтезу. Представлены классические уравнения и химические законы, используемые для обработки данных экспериментов.

В третьей главе представлены результаты проведенных лабораторных испытаний по автоклавному окислительному выщелачиванию серебро-медных концентратов с последующим цианидным выщелачиванием.

Получены результаты влияния дополнительной операции (горячее кондиционирование и кипячение с известью) переработки суспензии автоклавирования перед проведением цианидного выщелачивания.

Достигнуто повышение конечного извлечения серебра на стадии цианидного выщелачивания за счет разрушения образующихся на предыдущем переделе соединений, инкапсулирующих серебро, - аргентоярозитов.

Сделаны выводы о применимости операции дополнительного кондиционирования суспензии автоклавирования в промышленности.

В четвертой главе представлены результаты проведенных лабораторных испытаний гидротермального синтеза калиевых, серебряных и калиево-серебряных ярозитов из модельных растворов, автоклавного окислительного выщелачивания серебро-медных концентратов с добавкой сульфата калия и последующим цианидным выщелачиванием.

Получены количественные зависимости образования аргентоярозитов в присутствии сульфата калия от температуры. Рассчитаны

значения энергии Гиббса и энергии активации образования калиево-серебряного ярозита.

Достигнуто повышение конечного извлечения серебра на стадии цианидного выщелачивания за счет введения в технологическую систему соли калия на стадии автоклавного окислительного выщелачивания.

Сделаны выводы об эффективности использования добавки сульфата калия при автоклавном окислительном выщелачивании серебро-медного сырья в промышленности.

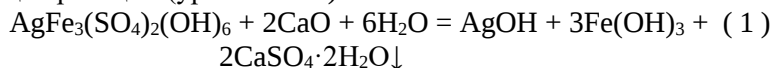
Заключение отражает обобщенные выводы и рекомендации по результатам исследований в соответствии с целью и решенными задачами.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

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 аргентоярозитовых соединений, что способствует их вскрытию и переводу серебра в растворимую форму.

При автоклавном выщелачивании в процессе окисления сульфидных концентратов образуется малорастворимый ярозит, представляющий собой основной сульфат железа (3+), инкапсулирующий в кристаллической решетке ионы серебра из раствора выщелачивания. Серебро не может быть извлечено из твердой фазы ярозита прямым цианированием, и поэтому необходимо вводить дополнительные переделы разложения основного сульфата железа (3+)-серебра.

Способ кипячения с известью включает обработку твердого осадка автоклавирования сильнощелочным раствором извести при высокой температуре. Разложение аргентоярозита происходит по следующей реакции (уравнение 1):



Перед операцией кипячения с известью необходимо применить горячее кондиционирование суспензии автоклавирования для снижения образующегося количества твердого осадка - основного

сульфата железа и перевода большей части железа и мышьяка в раствор. Химический состав исследованных высокомышьяковистых серебро-медных концентратов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав концентратов МК – 1 и МК – 2

Концен- трат	S _{сульф}	S _{общ}	C _{общ}	As	Fe	Cu	Zn	Au	Ag
	%	%	%	%	%	%	%	г/т	г/т
МК-1	20,8	28,6	0,06	1,19	12,3	25,4	1,56	1,4	164
МК-2	26,2	35,1	0,06	1,71	20,1	23,0	5,09	0,53	277

Графическая интерпретация зависимости содержания основных железосодержащих соединений, образовавшихся в результате автоклавного окислительного выщелачивания, от температуры представлены далее на рисунках 1 и 2.

Представленные зависимости отражают общую в переработке двух концентратов тенденцию:

- с увеличением температуры происходит снижение количества образующегося гетита (FeOOH) с одновременным увеличением гематита (Fe_2O_3);

- с ростом температуры происходит значительное повышение содержания образующегося основного сульфата железа в кеке;

- температурный фактор практически не оказывает влияния на содержание гидрониум ярозита $((\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$ и бедантита $(\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6)$ в твердой фазе автоклавирования.

Содержание железосодержащих твердых фаз в кеке и их соотношение при переработке двух концентратов несколько различаются, что объясняется различным исходным составом образцов.

Установлено, что использование автоклавного окисления для концентратов МК-1 и МК-2 является эффективным с точки зрения окисления сульфидной серы и перевода меди в раствор. Требуемые технологические показатели достигаются при температуре автоклавирования 220 °С в течение 1 часа: извлечение меди в раствор автоклавирования и степень удаления сульфидной серы составляют более 99 %;

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 уменьшением выхода основного сульфата железа увеличивается содержание оксидов железа, а также ярозитов.

Для двух проб концентратов степень извлечения серебра в раствор на стадии цианидного выщелачивания составляет менее 10 % (при 220 °С). Это объясняется образованием твердой фазы ярозита, инкапсулирующей серебро в форму твердого раствора, не поддающегося стандартной операции цианирования.

Для снижения выхода серебра, не поддающегося извлечению цианированием, в твердый остаток было проведено кипячение с добавлением извести и проведением предварительной обработки методом горячего кондиционирования. Результатом процесса кипячения и кондиционирования стало разрушение ярозитов. Это подтверждается увеличением степени извлечения серебра в раствор (рисунок 3).

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).

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

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.

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

Для доказательства преимущественного формирования основных сульфатов калия в присутствии солей серебра было проведено исследование осаждения ярозитов из модельных растворов солей при различных значениях температуры и времени проведения процесса.

Согласно проведенным исследованиям, при дефиците содержания 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 сульфатанионов не привел к их полному осаждению.

В процессе работы провели 3 серии экспериментов. В первой серии исследовали образование калиевого ярозита, во второй — серебряного ярозита, и в третьей — совместное осаждение калиево-серебряного ярозита. 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.

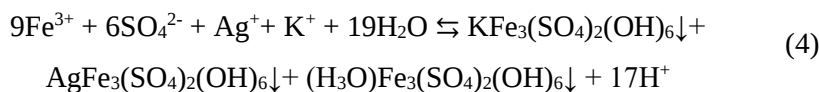
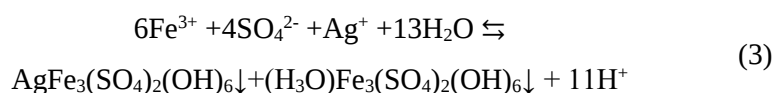
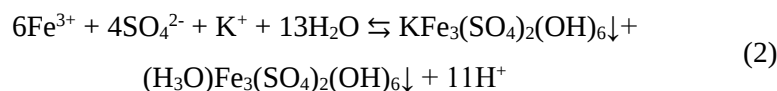
Концентрация железа в растворе после гидротермального синтеза снижается в промежутке от 120 до 300 мин. Следовательно, равновесие процесса образования твердых осадков ярозитов калия, серебра, гидроксония и гематита устанавливается за время не менее 300 мин (рисунок 4).

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 (рисунок 5).

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 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.

Согласно результатам лабораторных испытаний и дифрактометрического анализа продуктов, в каждой серии экспериментов наблюдается образование следующих твердых фаз: для первой серии — $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, для второй — $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, для третьей — $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Суммарные сокращенные ионные уравнения, использованные для расчета констант равновесия и энергии Гиббса процессов, имеют вид (уравнения 2,3,4):



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

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 (2) и (3). 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 (4) на основе экспериментальных исследований.

Рассчитаны порядки реакции образования всех типов ярозитов при температуре 120 °С. Так как во всех реакциях участвуют катионы трёхвалентного железа, принято решение использовать зависимость концентрации данного металла в растворе от времени проведения эксперимента. Порядки реакции определены графическим методом. В результате проведенного анализа установлено, что процесс образования калиевого, серебряного и калиевого-серебряного ярозитов имеет третий порядок реакции. Это позволяет сделать вывод о том, что лимитирующей стадией процесса является скорость химической реакции между реагирующими компонентами систем согласно положениям формальной кинетики.

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.

Значения констант скорости процесса образования основных сульфатов калия-серебра приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Кинетические параметры реакций образования ярозитов

$T, ^\circ\text{C}$	T, K	$1/T, \text{K}^{-1}$	$k, \text{л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{мин})$
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. 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.

Для апробирования полученных на модельных системах результатов были проведены лабораторные испытания по автоклавному окислительному выщелачиванию концентрата МК-1 с добавкой сульфата калия в реактор автоклава. Добавка сульфата калия осуществлялась в зависимости от молярного соотношения калия и железа: 1:3; 2:3; 1:1.

В результате проведения процесса автоклавного окислительного выщелачивания (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 6).

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 7).

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.

Очевидно, твердые фазы (гетит и основной сульфат железа) способны необратимо сорбировать серебро, но величина сорбции несоизмерима меньше величины инкапсуляции ярозитом.

Учитывая соотношение калия и железа, равное 1:1, добавка сульфата калия в реактор автоклава позволила достичь 60,5 % извлечения серебра на последующем этапе цианидного выщелачивания в раствор. 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 АОВ 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 происходить 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.

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 - аргентоярозит. 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 аргентоярозитов. 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 – аргентоярозитов.

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

3. Полученные термодинамические данные - значения энергии Гиббса образования соединений, входящих в группу ярозитов: $\Delta G_{\text{К-ярозит}} = - 56,7 \pm 3,4$ 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 аргентоярозитом.

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 гидрокосульфата.

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

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. Васильева, А.А. Анализ возможности применения гидрометаллургических методов с целью улучшения переработки медных концентратов / А.А. Васильева, А.Я. Бодуэн, **Р.Е. Васильев** // iPolytech Journal. – 2022. – Т. 26, №. 2 (163). – С. 320-335. DOI: 10.21285/1814-3520-2022-2-320-335.

2. **Васильев, Р.Е.** Гидрометаллургические технологии переработки мышьяковистого сырья // **Р.Е. Васильев**, А.Я. Бодуэн, А.А. Васильева // iPolytech Journal. – 2022. – Т. 26, №. 4 (165). – С. 677-687. DOI: 10.21285/1814-3520-2022-4-677-687.

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:

3. Черемисина, О.В. Влияние процессов горячего кондиционирования и кипячения с известью продукта автоклавной переработки высокомышьяковистого медного сырья на показатели извлечения драгоценных металлов при последующем цианировании / О.В. Черемисина, **Р.Е. Васильев**, А.О. Нетрусов, А.К. Тер-Оганесянц // Цветные металлы – 2024 – №2. - С. 19-26. DOI: 10.17580/tsm.2024.02.02.

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

Патенты/свидетельства на объекты интеллектуальной собственности:

5. 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.

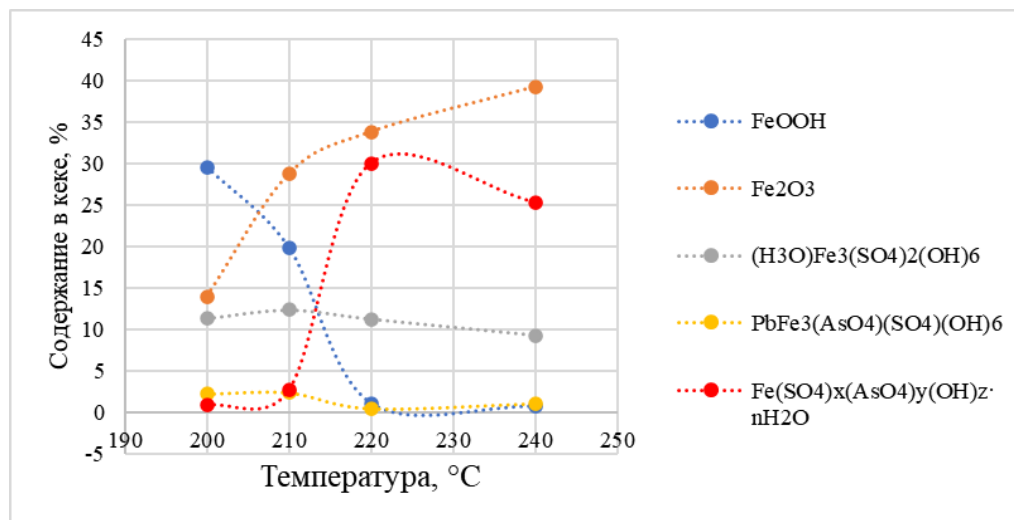


Рисунок 1 – Зависимость изменения содержания основных железосодержащих соединений в кеке АОВ от температуры (МК-1)

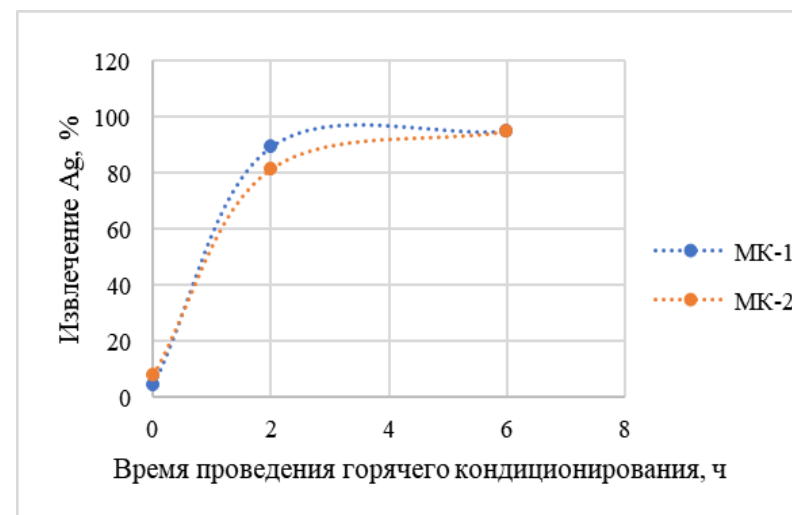


Рисунок 3 – Зависимость извлечения серебра в раствор цианирования при варьировании времени дополнительной операции горячего кондиционирования

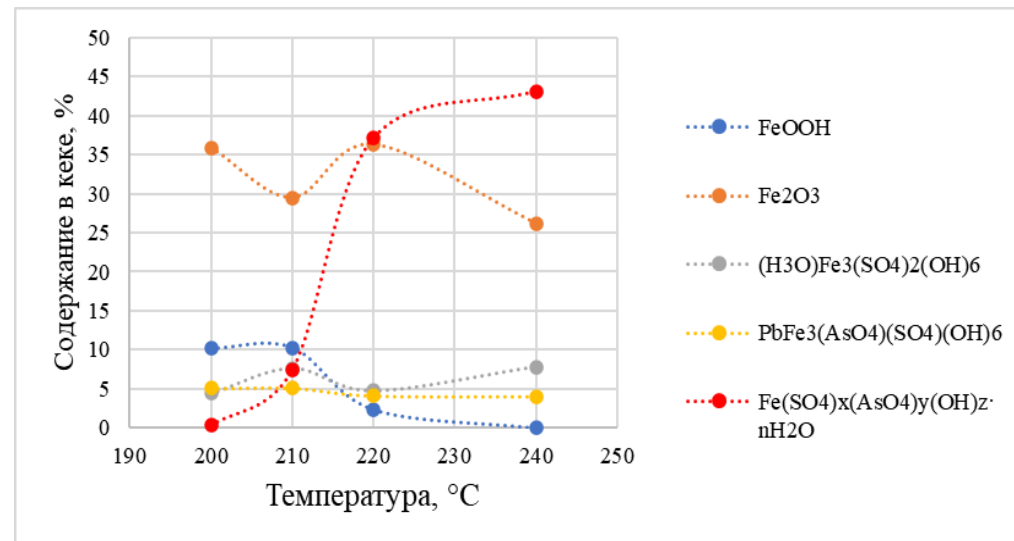


Рисунок 2 – Зависимость изменения содержания основных железосодержащих соединений в кеке АОВ от температуры (МК-2)

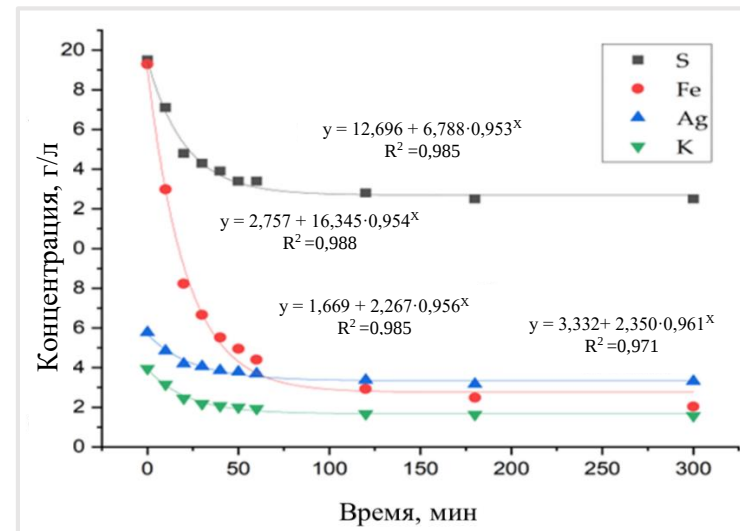


Рисунок 4 – Зависимость содержания калия, серебра, железа и серы в растворе от времени осаждения (при совместном осаждении калиевого и серебряного ярозитов - 120 °C)

