

РАЗДЕЛ IV

ПРОИЗВОДСТВО
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

РАЗДЕЛ IV. ПРОИЗВОДСТВО БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Прямое выщелачивание благородных металлов из упорных руд	288
Казахстанских месторождений	
<i>Г.В. Семенченко, А.С. Мукушева, Л.Л. Осиповская</i>	
Повышение эффективности переработки флотационных концентратов	292
Нежданинской руды автоклавным способом	
<i>Б.А. Захаров, И.И. Цукуров, Г.Н. Иванов, М.Т. Жунусов, Я.М. Шнеерсон, Л.В. Чугаев</i>	
Выбор рациональной технологии переработки золотосодержащих	299
труднообогатимых руд, упорных для цианирования (Кючус)	
<i>Б.А. Захаров, И.И. Яценко, М.Т. Жунусов, Я.М. Шнеерсон, Л.В. Чугаев</i>	
Новые подходы к синтезу сорбентов на основе гуанидиновых производных	305
<i>А.В. Голоунин, О.В. Захарова</i>	
Экстракция благородных металлов в системе «металл–металл»	306
<i>В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова, М.А. Шубакова</i>	
Извлечение платины (IV), палладия (II) и родия (III) сорбцией из растворов	313
и пульп смолами Purolite	
<i>В.Ф. Борбат, А.А. Шиндлер, И.С. Ярощик, О.Н. Семенова, А.Ф. Петров, М.А. Михайленко</i>	
Применение способа щелочного окислительного выщелачивания	316
к переработке упорного золотосодержащего сырья	
<i>Л.Б. Кушакова, О.Ю. Брашлюк, Н.В. Сизикова, Е.В. Нехорошева, Л.В. Русских</i>	
Электрохимическое выщелачивание золотосодержащей арсенопиритной руды	319
<i>С.В. Парунин, Д.В. Куимов, В.Д. Григорьев</i>	
Способ извлечения тонкодисперсного золота и комплекс для его реализации	322
<i>В.В. Сенкус, Б.М. Стефанюк, Н.А. Вепрева</i>	
Разработка способа получения сплава благородных металлов	325
с минимальным количеством примесей	
<i>В.В. Жмурова</i>	
Процессы тепломассопереноса в технологии непрерывного литья золотых.	333
ювелирных сплавов	
<i>Е.А. Павлов, А.П. Скуратов, В.А. Гурская, А.А. Гуцинский,</i>	
<i>А.П. Шубаков, В.Н. Ефимов, Р.М. Христинич, Н.В. Сергеев</i>	
Восстановление серебра в сульфитно-аммиачном растворе хлоридом меди	335
<i>Н.М. Вострикова, В.А. Востриков, А.И. Рюмин</i>	
Роль металлографического анализа в совершенствовании технологии производства.	339
ювелирных и технических изделий из благородных металлов	
и их сплавов в ОАО «Красцветмет»	
<i>В.Ю. Гурская, Е.А. Павлов, П.А. Хориков, О.В. Бабушкин, Ю.С. Ольхина, Л.С. Зайцева,</i>	
<i>А.А. Похабов, Д.А. Асянова, О.Н. Горевая, С.Н. Мамонов</i>	
Совершенствование технологии переработки промпродуктов.	343
аффинажного производства	
<i>О.Н. Вязовой, С.Н. Мамонов, Д.Р. Шульгин, А.И. Рюмин, Н.В. МIRONКИНА</i>	
Совершенствование технологии производства лигатур для золотых ювелирных.	347
сплавов на основе исследования процессов тепломассопереноса	
<i>А.А. Гуцинский, А.П. Скуратов, Е.А. Павлов, В.Ю. Гурская,</i>	
<i>С.И. Ельцин, В.Н. Ефимов, С.Н. Мамонов</i>	
Способ интенсификации процесса выщелачивания золота	351
<i>Е.А. Гроо, Н.К. Алгебраистова</i>	
Окисление сплавов на основе серебра	354
<i>В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Т.В. Осипович</i>	
Схема переработки концентратов техногенных россыпей гидрофторидом аммония	357
<i>В.П. Молчанов, М.А. Медков, Е.И. Медведев, Д.Г. Эпов, Г.Ф. Крысенко, А.А. Юдаков</i>	

ПРЯМОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ УПОРНЫХ РУД КАЗАХСТАНСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Г.В. Семенченко, А.С. Мукушева, Л.Л. Осиповская

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»,
г. Алматы, Республика Казахстан

Практически все золотоносные руды являются упорными, переработка их требует применения специальных технологий, зачастую дорогостоящих и многоступенчатых. В решении проблемы рентабельной переработки золото-серебросодержащего сырья с использованием альтернативных нецианидных растворителей участвуют все крупнейшие компании мира, являющиеся производителями благородных металлов из руды. Анализ тенденций и перспектив развития технологий переработки золото-серебросодержащих руд показывает, что определенные успехи могут быть достигнуты при использовании традиционных цианидных растворов, модифицированных различными интенсификаторами, в т. ч. микроорганизмами [1,2].

Исследована возможность прямого выщелачивания благородных металлов из золотосодержащих руд месторождений Казахстана Кумисты, Варваринское и Акбакай. В работе представлены результаты выщелачивания руды химического состава, г/т: 2,0 Au; 0,125 Ag, а также, %: SiO_2 – 62,6; Al_2O_3 – 14,0; Fe – 3,7; CaO – 2,8; MgO – 2,2; S – 1,2; As – 0,7; Sb – 13,0; Cu – 0,005; Zn – 0,01; Co, Ni < 0,001. Минералы, составляющие основу пробы – кварц и олигоклаз. Минералогический состав: кварц α - SiO_2 – олигоклаз ($\text{Ab}_{90-70}\text{An}_{10-30}$); Ab – альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; An – анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – минерал группы плагиоклазов, кальцит CaCO_3 в пробе находится как в тонкодисперсной форме так и крупно-кристаллический, флогопит $\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, мусковит $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ в пробе фиксируется как тонкодисперсная присыпка на некоторых зернах кварца и олигоклаза. Присутствуют также глаукофан $\text{Na}_2(\text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ – минерал группы амфиболов, рутил α - TiO_2 , шамозит $(\text{Mg}, \text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{AlO})_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$ – минерал группы хлоритов, гематит Fe_2O_3 . Гидроокислы железа в пробе присутствуют в виде тонкодисперсной примазки на зернах других минералов.

Эксперименты по прямому выщелачиванию благородных металлов из руд проводили как химическими, так и бактериальными растворами, агитационным способом усредненной пробы сульфидной руды после ее дробления до +0 – 5,0 мм. Гранулометрический состав пробы по классам: +0 – 2 мм – 20%; +2 – 5 мм – 80%.

В лабораторных условиях поисковые эксперименты по химическому выщелачиванию благородных и цветных металлов из руд проведены индивидуальными растворами цианида и тиосульфата натрия, а также смесями этих реагентов с концентрациями 0,03 М и 0,05 М, примерно соответствующим практике работы золотоизвлекательных фабрик.

Эксперименты проводились в статическом режиме при скорости перемешивания 200 об./мин, соотношении Т:Ж=1:2, времени контакта фаз на каждой стадии 8 ч в 3 стадии. Выщелачивающие растворы готовили непосредственно перед экспериментом. Результаты выщелачивания металлов из руд цианид-тиосульфатными растворами на первой стадии показали, что растворы тиосульфата натрия при обычной температуре практически не выщелачивают золото. Выщелачивание золота цианид-тиосульфатным раствором с концентрацией 0,05 М по скорости и степени выщелачивания в одинаковых условиях приближается к скорости выщелачивания 0,1 М цианидным раствором. Оптимальной концентрацией цианид-тиосульфатного раствора при выщелачивании золота из руд является 0,03 М, при которой степень выщелачивания примесных металлов минимальна. Степень выщелачивания благородных металлов смешанными цианид-тиосульфатными растворами недостаточно высока и в среднем увеличивается по серебру на 11 %, по золоту на 9 % по сравнению индивидуальными растворами равной концентрации. Предварительными экспериментами показана принципиальная возможность прямого выщелачивания цветных и благородных металлов из руд цианид-тиосульфатными растворами. Для установления оптимальных режимов выщелачивания запланированы дополнительные экспериментальные работы.

Вторая серия экспериментов проведена с использованием комплексного растворителя, включающего микроорганизмы. В состав бактериальной системы растворения входили цианид натрия (x_1), роданид калия (x_2), аминокислота серин (x_3) и смешанная популяция гетеротрофных микроорганизмов (x_4). Выбор композиции сложного растворителя был сделан на основании предыдущих исследований, в которых было установлено, что гетеротрофные бактерии способны образовывать роданид в присутствии цианида и сульфидов, таким образом, этот интермедиат всегда присутствует при бактериальном выщелачивании сульфидных руд. Концентрации всех составных частей комплексного растворителя и их вариации были выбраны с использованием данных предварительных исследований и в соответствии с математическим планированием эксперимента, для чего были составлены план – матрицы дробного 4-х факторного эксперимента биохимического выщелачивания. Алгоритм расчета уравнений регрессии приведен в предыдущих работах [3, 4].

Условия экспериментов: навеска руды – 50 г, Т:Ж = 1:2, интенсивность перемешивания – 200–250 об/мин, длительность 1 стадии выщелачивания – 8 часов, количество стадий – 3. План-матрица и полученные данные приведены в таблице 1. По результатам экспериментальных данных были рассчитаны уравнения регрессии для процесса выщелачивания.

$$Y_{Au} = 1,0 - 0,33x_1 - 4,1x_2 - 6,7x_3 - 3,9x_4 \quad (1)$$

$$Y_{Ag} = 1,7 + 1,2x_1 - 2,0x_2 - 2,8x_3 + 2,2x_4 \quad (2)$$

$$Y_{Cu} = -13,4 + 3,7x_1 + 7,0x_2 + 17,6x_3 - 9,4x_4 \quad (3)$$

$$Y_{Fe} = -8,6 + 18,5x_1 - 29,7x_2 + 38,1x_3 - 9,4x_4 \quad (4)$$

$$Y_{Zn} = -1,1 - 1,6x_1 + 38,1x_2 + 6,3x_3 - 30,8x_4 \quad (5)$$

$$Y_{Mn} = -1,1 + 1,9x_1 - 1,5x_2 + 3,5x_3 + 15,8x_4 \quad (6)$$

$$Y_{Ni} = -2,0 + 0,5x_1 + 1,6x_2 - 0,1x_3 + 1,28x_4 \quad (7)$$

$$Y_{Co} = -0,9 - 0,16x_1 + 0,7x_2 + 0,4x_3 + 0,28x_4 \quad (8)$$

Анализируя полученные уравнения можно отметить, что при использовании сложных растворителей для выщелачивания золота наилучшие результаты в первые 8 часов выщелачивания были достигнуты при равных молярных концентрациях цианида, роданида, серина (0,04 моль/дм³) и 10⁴ кл./см³ количестве бактерий. Следует отметить, что результат достигнут при нижнем уровне факторов и, как следует из уравнения (1), дальнейшее понижение концентраций до определенного уровня будет способствовать улучшению ситуации.

Наилучшее извлечение серебра и марганца в начальный этап выщелачивания отмечено при соотношении цианид: роданид: серин = 2,5:1:1 молей и повышенной до 10⁸ кл./см³ концентрации бактерий, причем, основными факторами выщелачивания следует считать количества цианида и бактерий (уравнения 2,6).

При молярном соотношении цианид: роданид: серин = 2,5:2,5:1 и концентрации бактерий 10⁴ кл./см³ наиболее эффективно выщелачиваются медь, железо, цинк (уравнения 3, 4, 5). Наивысшая равномолярная концентрация всех компонентов системы растворения способствует выходу в раствор никеля и кобальта (уравнения 7, 8).

В последующие 8 часов тенденция в отношении извлечения золота, серебра и меди сохраняется, в отношении сопутствующих металлов претерпевает изменения. Так, для железа больший вес приобретает фактор цианида, для цинка – содержание роданида и аминокислоты.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования комплексного растворителя для прямого биохимического выщелачивания цветных и благородных металлов из руд, при этом наибольшее значение имеют факторы количества цианида и бактерий. Как видно из данных таблицы 2, наилучшее соотношение компонентов сложного выщелачивающего раствора было для золота – 1:1:1:10⁴, для серебра – 2,5:1:1:10⁸ (варианты 1 и 4).

Таблица 1

План-матрица дробного 4-х факторного эксперимента биохимического выщелачивания руды

	Факторы, моль/дм ³				Функция отклика, мг (сумма 3-х стадий извлечения)							
	X ₁ (NaCN)	X ₂ (KCNS)	X ₃ Ser	X ₄ Бак кл./см ³	Y ₁ Au	Y ₂ Ag	Y ₃ Cu	Y ₄ Fe	Y ₅ Zn	Y ₆ Mn	Y ₇ Ni	Y ₈ Co
Основной уровень	0,07	0,07	0,07	106								
Интервал варьирования	0,03	0,03	0,03	102								
Верхний уровень	0,1	0,1	0,1	108								
Нижний уровень	0,04	0,04	0,04	104								
Варианты 1	-0,04	-0,04	-0,04	-104	0,2189	0,0485	0,5903	2,1226	0,4301	0,1905	0,072	0,0237
2	+0,1	+0,1	-0,04	-104	0,1151	0,0469	0,7076	1,7799	0,7055	0,2145	0,0885	0,0256
3	+0,1	-0,04	+0,1	-104	0,0934	0,0381	0,6064	2,4468	0,3491	0,2243	0,834	0,0237
4	+0,1	-0,04	-0,04	+108	0,118	0,0806	0,5406	2,5803	0,1798	0,1931	0,0962	0,0239
5	-0,04	+0,1	+0,1	-104	0,0904	0,024	0,6494	2,4639	0,8117	0,2268	0,0883	0,0306
6	-0,04	+0,1	-0,04	+108	0,0734	0,0245	0,4971	1,6589	0,2852	0,1192	0,1004	0,0306
7	-0,04	-0,04	+0,1	+108	0,067	0,0245	0,529	1,8817	0,1968	0,1732	0,0827	0,0288
8	+0,1	+0,1	+0,1	+108	0,105	0,0311	0,6070	2,3148	0,4012	0,1777	0,101	0,0319

Таблица 2

Извлечение золота, серебра и меди при биохимическом выщелачивании руды

Варианты	Соотношение растворителей	Извлечение, %		
		Au	Ag	Cu
1	1:1:1:10 ⁴	99,3	59,6	23,6
2	2,5:2,5:1:10 ⁴	52,3	57,6	28,3
3	2,5:1:2,5:10 ⁴	42,2	46,8	24,2
4	2,5:1:1:10 ⁸	53,7	99,0	21,6
5	1:2,5:2,5:10 ⁴	41,0	42,3	25,9
6	1:2,5:1:10 ⁸	33,4	29,5	19,8
7	1:1:2,5:10 ⁸	30,5	30,1	21,1
8	2,5:2,5:2,5:10 ⁸	45,5	38,1	24,2
Примечание: состав растворителей и их концентрации – в таблице 1				

В результате выполненных работ на примере двух композиций выщелачивающих растворов показана возможность значительного сокращения времени выщелачивания благородных металлов, что особенно важно для разработки ресурсосберегающей технологии переработки упорных руд.

Таким образом, экспериментами, проведенными с золото-серебросодержащими рудами казахстанских месторождений Кумисты, Варваринское и Акбакай показана возможность прямого выщелачивания благородных металлов новыми системами растворения: химической (цианид-тиосульфат) и бактериальной (цианид-роданид-аминокислоты-смешанная популяция гетеротрофных микроорганизмов), причем скорость выщелачивания комплексными растворами сопоставима со скоростью выщелачивания благородных металлов цианидными растворами, реализованными на практике. Результаты выполненных исследований по изучению процессов выщелачивания благородных металлов комплексными растворителями послужат основой для создания новых технологических схем по прямой переработке золото-серебросодержащего сырья, сокращающих применение токсичных и достаточно дорогих цианидных растворителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котляр Ю. А., Меретуков М. А., Стрижко Л. С. Металлургия благородных металлов: Учебник. В 2-х кн. Кн. 2. М: «МИСИС», Издательский дом «Руда и металлы», 2005. – 392 с.
2. Бегалинов А., Яковлев А. П. и др. Тиосульфатное выщелачивание золота. Теория и практика. – Алматы. 2001. – 254 с.
3. Семенченко Г. В., Беркинбаева А. Н., Мукушева А. С., Пономарева Е. И. Биохимическое извлечение серебра из руд казахстанских месторождений/Ж. Энерготехнологии и Ресурсосбережение, Киев, Украина. - 2009, № 6. – С. 24–29.
4. Семенченко Г. В., Осиповская Л. Л., Беркинбаева А. Н. Извлечение благородных металлов из упорного сырья с использованием комплексных растворителей Сборник докладов 1 Международного конгресса «Цветные металлы Сибири-2009», РФ, Красноярск, 8–10 сентября 2009 г., с. 528–529.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ФЛОТАЦИОННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ НЕЖДАНИНСКОЙ РУДЫ АВТОКЛАВНЫМ СПОСОБОМ

Б.А. Захаров¹, И.И. Цукуров², Г.Н. Иванов², М.Т. Жунусов¹,
Я.М. Шнеерсон³, Л.В. Чугаев³

¹ ЗАО «Полнос», г. Москва, Россия

² ОАО «Южно-Верхоянская горнодобывающая компания», г. Якутск, Россия

³ ООО «НИЦ «Гидрометаллургия», г. Санкт-Петербург, Россия

Руды Нежданинского месторождения относятся к категории упорных, что связано с тонкой дисперсией части золота в сульфидах, преимущественно в арсенопирите, и присутствием в рудах углистого вещества, обладающего высокой сорбционной активностью по отношению к золотоцианистому комплексу. Руды подобного типа принято называть рудами двойной упорности. Обычной практикой переработки таких руд является их обогащение с применением гравитационных и флотационных методов.

В последнее время все большее распространение получают гидрометаллургические методы вскрытия – автоклавный и бактериальный. Их достоинствами являются отсутствие газовых выбросов и перевод мышьяка в относительно безвредный арсенат железа, который можно складировать в обычные хвостохранилища. Автоклавный метод вскрытия в последние 2–3 десятилетия получил довольно широкое распространение, в т. ч. для углистых концентратов. Так, в Н. Зеландии компания Макраес применяет технологию автоклавного вскрытия углисто-сульфидного концентрата с последующим сорбционным цианированием; извлечение золота составляет ~ 95 %. Однако, мировая практика не имеет примеров переработки сульфидных мышьяковистых материалов со столь высоким содержанием углерода, как в Нежданинских флотационных концентратах.

Целью настоящей работы было адаптировать технологию автоклавного выщелачивания применительно к углисто-сульфидным концентратам, полученным при обогащении руд Нежданинского месторождения. Объектом исследований служил флотационный концентрат, полученный в ООО «Институт Гипроникель» при полупромышленных испытаниях технологии обогащения брекчиевой пробы руды (наиболее упорной разновидности руды) по гравитационно-флотационной схеме. Концентрат содержал 16,3 г/т Au, 113 г/т Ag, Fe 12,0 %, 13,1 % S, 3,3 % As, 6,5 % C_{орг} и имел крупность 70 % – 0,074 мм. Полученный в этих же испытаниях гравитационный концентрат содержал до ~ 1000 г/т золота, причем около 95 % золота присутствовало в легко цианируемой форме. Очевидно, что такой продукт не требует автоклавного вскрытия и может быть эффективно переработан по короткой схеме, например, интенсивным цианированием.

Рентгенофазовый анализ флотационного концентрата показал присутствие в нем α -кварца, пирита, арсенопирита и плагиоклазов из ряда альбит-анортит. Угlistую составляющую на рентгенограмме зафиксировать не удалось, по-видимому, она находится в концентратах в рентгеноаморфном состоянии. Автоклавное выщелачивание проводили в титановом автоклаве емкостью 3 л, имеющем трехлопастную мешалку с наклонными лопастями. Скорость вращения мешалки 2800 об/мин. Нагрев автоклава осуществляли с помощью раздвижной электропечи. Установка была оснащена регулятором давления и расходомером (фирма Bronkhorst, Голландия). В ходе эксперимента на компьютере фиксировалось общее давление в автоклаве и расход кислорода (суммарный и мгновенный), одновременно на дисплее строилась кинетическая кривая расхода кислорода во времени, которая позволяла судить о скорости и степени завершения процесса.

Навеску концентрата 500 г подвергали кислотой (pH ~ 2–2,5) репульсации при температуре 50–60 °C в течение 2–3 ч для разрушения карбонатов, пульпу переносили в автоклав. Автоклав герметизировали, продували кислородом и нагревали при включенной мешалке. По достижении рабочей температуры начинали подачу кислорода и фиксировали начало автоклавного выщелачивания. Во время опыта температуру автоклавного выщелачивания

поддерживали постоянной с точностью $\pm 2^\circ$, общее давление с точностью $\pm 0,01$ МПа. По окончании опыта автоклав охлаждали, выщелоченную пульпу фильтровали, кек промывали водой. Фильтрат (без промывных вод) анализировали на $\text{Fe}_{\text{общ}}$, Fe^{3+} , As, H_2SO_4 , кек – на Fe, As, S_{SO_4} , $\text{S}_{\text{общ}}$.

В отдельных опытах флотоконцентрат подвергали доизмельчению в планетарной мельнице «Пульверизетте 6» (фирма Fritch, Германия). Измельчение проводили при 300 об/мин в течение 5, 20 или 30 мин. Гранулометрическая характеристика получаемых продуктов определялась с помощью лазерного анализатора Microtrac S3500. Приводимые в дальнейшем гранулометрические характеристики материалов (табл. 1) получены на этом анализаторе.

Таблица 1

Гранулометрический состав концентрата, %

Класс крупности, мм	Доизмельчение, мин			
	0 (режим 1)	5 (режим 2)	20 (режим 3)	30 (режим 4)
+0,074	31,9	–	1,8	0,3
+0,044–0,074	18,4	11,0	3,0	2,8
+0,022–0,044	13,3	15,4	5,2	5,5
+0,011–0,022	10,2	20,4	23,6	19,8
-0,011	26,2	53,2	66,4	71,6
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0

Автоклавные остатки подвергали сорбционному цианированию в присутствии анионита АМ-2Б при Ж:Т = 4:1.

Для установления доли свободно цианируемого золота и сорбционной активности углистого вещества исходный концентрат подвергли цианированию. Простое цианирование (без смолы) позволило извлечь не более 15–17% золота. Добавка смолы в количестве 2, 5 и 8% привела к увеличению извлечения золота до 29, 48 и 49% соответственно. Это подтверждает с одной стороны высокую сорбционную способность углистого вещества и с другой стороны свидетельствует о том, что ~50% золота в концентрате находится в тонко дисперсной форме.

Доизмельчение концентрата до крупности 89% – 0,044 мм (режим 2, табл. 1) не дает прироста извлечения, более того извлечение даже несколько падает (с 50,3 до 47,9%), по-видимому, из-за повышения активности углистого вещества при увеличении его поверхности. В целом, полученные результаты согласуются с результатами ранее выполненных исследований и подтверждают, что концентрат относится к категории особо упорных.

Как известно, автоклавное окисление сульфидов в кислой среде может идти с образованием сульфат-ионов и элементарной серы. Образование элементарной серы нежелательно, так как при последующем цианировании автоклавного остатка возрастает расход цианида. Поэтому автоклавное вскрытие упорных концентратов, как правило, проводят при достаточно высоких температурах (обычно не менее 170–180°C), гарантирующих практически полное окисление сульфидной серы до сульфат-иона. По сравнению с арсенопиритом окисление пирита протекает значительно медленнее. Опасность образования элементарной серы при окислении пирита значительно меньше, чем при окислении арсенопирита.

Ниже приводятся некоторые данные, характеризующие динамику окисления концентрата при различных условиях. На всех рисунках расход кислорода дан в процентах от стехиометрически необходимого для окисления всей сульфидной серы до сульфатной, а мышьяка до арсената. Такое представление кинетики позволяет наглядно судить о полноте и скорости окисления сульфидов. Так как при окислении сульфидной серы до элементарной потребное количество кислорода в несколько раз ниже, чем до сульфатной, то завершение процесса окисления при расходе кислорода меньше стехиометрически необходимого указывает на то, что часть сульфидной серы окисляется до элементарной.

Для того чтобы уточнить температурную границу, ниже которой процессы окисления идут с заметным образованием элементарной серы, были проведены опыты при температуре в интервале от 100 до 160°C. Для этих опытов использовали концентрат, доизмельченный в течение 20 мин (крупность материала – табл. 1). Полученные кинетические

кривые показывают (рис. 1), что при температурах 160 и 150 °C расход кислорода близок к 100 % от стехиометрически необходимого. Образование заметных количеств элементарной серы начинается лишь при температурах автоклавного выщелачивания ниже 150 °C, на что указывает заметное снижение расхода кислорода. Таким образом, температура автоклавного выщелачивания не должна быть ниже 150–160 °C.

Следует заметить, что образование элементарной серы при температурах автоклавного выщелачивания выше температуры ее плавления (119 °C) обычно приводит к резкому торможению процесса вследствие того, что расплавленная сера обволакивает частицы сульфидов и затрудняет подвод к ним кислорода. В случае выщелачивания Нежданнинского концентрата этого не происходит – процесс удовлетворительно идет даже при температуре 140 °C, несмотря на присутствие в пульпе элементарной серы. Это объясняется высоким содержанием в концентрате углистого вещества, которое, как известно [1], препятствует смачиванию сульфидов серой.

Влияние температуры на скорость окисления концентрата (без доизмельчения) показано на рисунке 2. Видно, что повышение температуры с 180 до 200 °C ускоряет процесс примерно в 1,5 раза. Весьма сильно влияет парциальное давление кислорода – при увеличении P_{O_2} с 0,7 до 1,4 МПа скорость окисления возрастает примерно в 3 раза (рис. 3). Это указывает на то, что при давлении кислорода 0,7 МПа процесс идет в условиях торможения со стороны подвода кислорода в объем пульпы.

Так как снижение параметров автоклавного выщелачивания удешевляет конструкцию автоклава, представляло интерес изучить возможность проведения автоклавного выщелачивания при минимально допустимой (в отношении образования элементарной серы) температуре. Такой температурой, как было показано выше, является температура 150 °C. Интенсифицирующим фактором в этих опытах было доизмельчение материала. Так как материал исходной крупности выщелачивается медленно даже при температуре 160 °C, в данной серии опытов материал доизмельчали в течение 5, 20 и 30 мин (табл. 1). Полученные результаты показаны на рис. 4. Видно, что как и в предыдущих опытах доизмельчение интенсифицирует окисление сульфидов, однако в сравнительно небольшой степени. Это свидетельствует о том, что для получения приемлемой кинетики выщелачивания в случае проведения процесса при относительно низких температурах концентрат должен быть доизмельчен до крупности ~ 90 % – 0,044 мм.

Таким образом, автоклавное окисление флотоконцентрата можно проводить в широком диапазоне температур (160–200 °C) и давлений кислорода (0,7–1,4 МПа) даже при исходной крупности концентрата. Доизмельчение концентратов интенсифицирует процесс и позволяет вести автоклавное выщелачивание даже при температурах близких к 100 °C. Однако с понижением температуры ниже 150–160 °C часть сульфидной серы окисляется до элементарной, что нежелательно для последующего цианирования. Выход автоклавных остатков лежит в пределах 85–90 %. Расход кислорода составляет около ~190 м³ на 1 т для концентрата. Степень окисления сульфидов составляет 97–99 %. Как показывают тепловые расчеты, автоклавное выщелачивание может осуществляться в автотермальном режиме за счет тепла экзотермических реакций. Балансовые опыты показали, что в автоклавный раствор переходит 20–30 % As и 40–50 % Fe, концентрация серной кислоты в растворах 50–70 г/л.

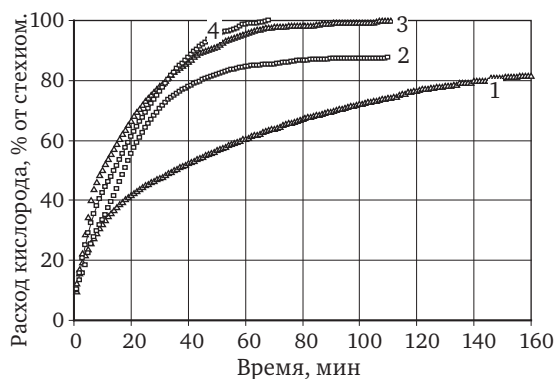


Рис. 1. Влияние температуры на кинетику автоклавного выщелачивания.
Температура, °C: 1 – 100; 2 – 140; 3 – 150; 4 – 160 (давление кислорода 1 МПа)

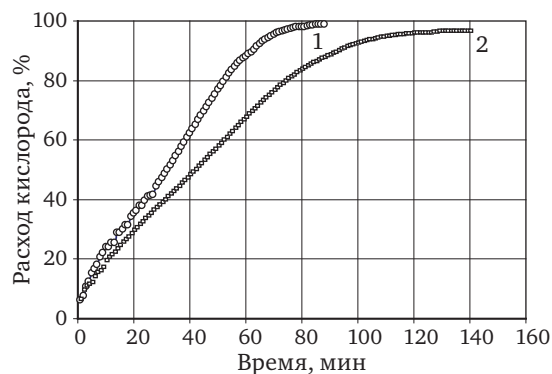


Рис. 2. Влияние температуры на кинетику окисления флотоконцентрата.
Температура, °C: 1 – 200; 2 – 180

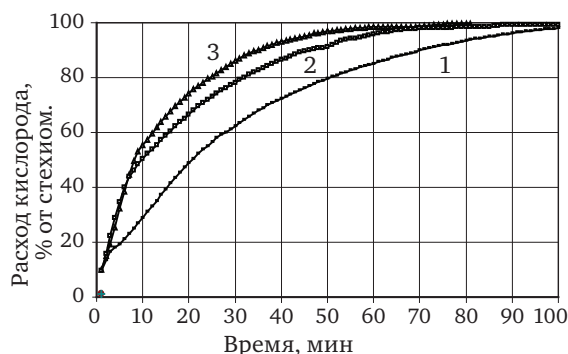
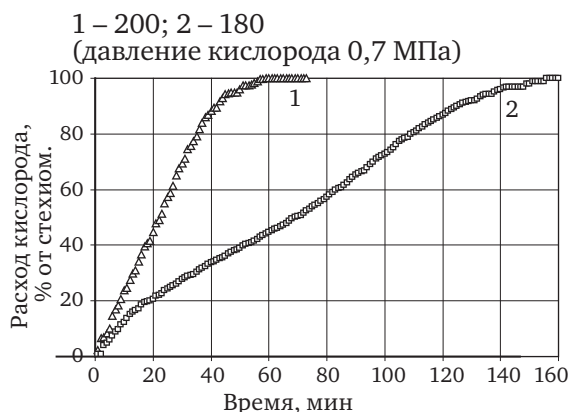


Рис. 3. Влияние парциального давления кислорода на кинетику автоклавного окисления флотоконцентрата. Давление кислорода, МПа: 1 – 1,4; 2 – 0,7 (температура 180 °C)

Рис. 4. Влияние крупности на кинетику автоклавного выщелачивания смеси концентратов. Крупность, % класса –0,044 мм: 1 – 89; 2 – 95; 3 – 97

Отечественный и зарубежный опыт свидетельствует, что такие растворы могут быть нейтрализованы известняком и известью с получением стоков, удовлетворяющих требованиям охраны окружающей среды. Автоклавные пульпы удовлетворительно сгущаются и фильтруются.

Твердые остатки автоклавного выщелачивания были подвергнуты сорбционному цианированию при концентрации смолы 4 % и содержании твердого в пульпе 33,3 %. Полученные результаты показали, что несмотря на практически полное отсутствие в остатках не разложенных сульфидов, извлечение золота остается невысоким (63–70 %). Заметна тенденция некоторого повышения извлечения при уменьшении температуры автоклавного выщелачивания. Расход цианида в большинстве опытов лежит в пределах 3,5–9 кг/т. Доизмельчение материала перед автоклавным выщелачиванием повышает извлечение золота в незначительной степени.

Максимально достигнутое в этих опытах извлечение золота составило 83,1 %. Оно было получено при следующих условиях: доизмельчение 30 мин (табл. 1), температура автоклавного выщелачивания 100 °C, парциальное давление кислорода 1 МПа, время ~ 4 ч 10 мин. Однако автоклавный остаток имел повышенное содержание элементарной серы (~4 %), что привело к высокому расходу цианида (~70 кг/т).

Для выяснения причин низкого извлечения золота были поставлены опыты по сорбционному цианированию с различной концентрацией (2–8 %) смолы в пульпе. Полученные результаты показали, что концентрация смолы мало влияет на извлечение золота. Отсюда следует, что при цианировании автоклавных остатков сорбция золота углистым веществом не проявляется так сильно, как это имеет место при цианировании исходного флотоконцентрата, и не является основной причиной низкого извлечения золота. Это дало основание заключить [2], что при автоклавном окислительном выщелачивании углисто-сульфидных концентратов вскрытие тонкодисперсного золота сопровождается одновременно идущим процессом его частичной пассивации.

Известно [3, 4], что присутствующее в золотосодержащих рудах углистое вещество представлено сильно метаморфизированными глинистыми и углисто-глинистыми сланцами, содержащими свободный и органический углерод. Органическое вещество сланцев (кероген) представляет собой полимеризованные углеводороды жирного и особенно ароматического рядов. Как показали исследования отечественных ученых [5, 6], конечным продуктом полной окислительной деструкции керогена в условиях автоклавного окисления являются дикарбоновые кислоты. В кислой же среде при температуре 150–190 °C процесс не идет до конца и приводит лишь к образованию промежуточных продуктов битумоподобного типа. Будучи мало растворимыми соединениями, они покрывают пленкой частицы керогена и тормозят его окисление.

На основании этих данных в работе [2] было высказано предположение о том, что образующиеся при автоклавном выщелачивании промежуточные продукты окисления углистого вещества обволакивают (блокируют) вскрываемое золото, делая его недоступным действию цианистых растворов. Такой механизм пассивирования золота представляется наиболее вероятным и хорошо согласуется с наблюдаемыми особенностями поведения углисто-сульфидных концентратов. Наиболее активно окисление углистого

вещества протекает, по-видимому, только после окисления основной массы сульфидов. Последние, как можно полагать, играют роль буфера, регулируя редокс-потенциал выщелачиваемой пульпы и защищая углистое вещество от окисления. Интересно отметить, что аналогичный механизм пассивации золота при автоклавном выщелачивании был предложен Симонсом [6], однако природа процессов, протекающих при окислении углистого вещества им не изучалась.

Предположение о пассивировании золота продуктами неполного окисления углистого вещества дало основание для проведения исследований по изучению возможности предварительной термической деструкции углистого вещества и переводе его в форму, неактивную (или менее активную) при последующем автоклавном окислении золотосодержащего концентрата.

В химии твердого топлива [3, 4] принято рассматривать органическую массу углей как сложную гетерогенную смесь различных высокомолекулярных соединений. Структура углей зависит от степени их метаморфизма. Полагают, что центральная часть структуры угля, представляющая собой конденсированное ароматическое ядро, является термически весьма устойчивой вследствие наличия в ней наиболее прочных связей С–Саром. Термически стойкими являются и периферийные боковые цепи Саром–Н. Остальные группировки, особенно содержащие кислород, менее стойки. Поэтому при термической деструкции сначала отрываются кольца, связанные с основным ядром с помощью кислородных, эфирных и тиоэфирных мостиков. Наряду с этим некоторые гетероциклы, содержащие кислород, превращаются в неустойчивые альдегиды, органические основания, фенолы и углеводороды, причем выделяются окись и двуокись углерода, метан, этан и другие газообразные продукты.

На основании сказанного можно полагать, что для углистого вещества, прошедшего предварительную термическую обработку будут характерны наиболее прочные структуры, которые могут оказаться значительно более устойчивыми при последующем автоклавном окислении. Такое предположение и явилось основанием для проведения экспериментов по термической обработке Неждановского флотоконцентрата с последующим автоклавным выщелачиванием и цианированием автоклавного остатка.

Термическую обработку концентрата проводили во вращающемся в горизонтальном кварцевом реакторе в атмосфере азота или воздуха. Температуру в реакторе поддерживали на уровне 400–410 °С, чтобы исключить разложение мышьяковистых соединений и переход мышьяка в газовую фазу. Концентрат после термообработки доизмельчали до крупности 90 % – 0,044 мм, подвергали кислотной обработке и автоклавному выщелачиванию. Отфильтрованный и промытый автоклавный остаток цианировали.

Автоклавное выщелачивание осуществляли при температуре 170 °С и парциальном давлении кислорода 1 МПа. Сорбционное цианирование полученных автоклавных остатков показало, что предварительная термическая обработка существенно повышает извлечение золота, хотя и не устраняет пассивацию золота полностью. Более детальное изучение показало, что пассивация золота растет при увеличении продолжительности автоклавного выщелачивания, что согласуется с результатами, полученными в работе [2]. Поэтому представляло интерес изучить влияние продолжительности автоклавного выщелачивания и степени окисления сульфидов на извлечение золота из автоклавных остатков. При этом исходили из того, что в соответствии с современными представлениями [7] ассоциированное с сульфидами золото связано преимущественно с арсенопиритом и так называемым мышьяковистым пиритом (т. е. пиритом, в кристаллическую решетку которого входит некоторое количество мышьяка). Последний, как и арсенопирит, отличается повышенной химической активностью и окисляются значительно легче, чем обычный более упорный пирит. Поэтому можно было ожидать, что сокращение продолжительности автоклавного выщелачивания позволит уменьшить пассивацию золота, но не скажется существенно на степени его вскрытия.

Оказалось, что извлечение золота действительно проходит через максимум, отвечающий окислению 70–75 % сульфидной серы. При этом длительность автоклавного выщелачивания сокращается с 70 мин, необходимых для полного окисления сульфидов, до ~20 мин, т. е. более чем в три раза. Достигаемое при этом извлечение золота (86–86,5 %) значительно выше того, которое может быть получено без применения термообработки.

Следует отметить, что в случае тиосульфатного выщелачивания золота этот прием не пригоден, так как в автоклавном твердом продукте остаются неокислившиеся сульфиды. Известно, что тиосульфатные растворы в отличие от цианистых не могут использоваться для извлечения золота из сульфидных продуктов.

Известно, что при автоклавном вскрытии золота содержащееся в рудах и концентратах серебро переходит в аргентоярозит $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, весьма упорный по отношению к действию цианистых растворов. Поэтому извлечение серебра при цианировании автоклавных остатков обычно не превышает 15–20%. Для повышения извлечения серебра предложено [9] обрабатывать автоклавные остатки перед цианированием известковым раствором при температуре $\sim 95^\circ\text{C}$. Этот прием позволяет повысить извлечение серебра до 80–90%. Однако при этом происходит превращение скородита в гораздо менее стабильный и экологически менее благоприятный арсенат кальция. Другой известный прием [10] заключается в том, что автоклавное вскрытие проводят с добавкой в известняка или извести. Считается, что связывание сульфат-иона и понижение его концентрации в жидкой фазе выщелачиваемой пульпы предотвращает образование аргентоярозита и повышает извлечение серебра при цианировании. Недостатком способа является повышение расхода кислорода из-за увеличения выхода абгаза вследствие выделения углекислоты и заметное снижение извлечения золота.

В настоящей работе было установлено, что извлечение серебра при цианировании автоклавных остатков составляет всего 15–18%. Термообработка существенно не изменяет положения. Между тем прямое (без автоклавного выщелачивания) сорбционное цианирование исходной смеси флотоконцентратов позволяет извлечь около 60% серебра, что близко к результатам, полученным в предшествующих исследованиях. Поэтому было сочтено целесообразным испытать вариант двукратного сорбционного цианирования: первое цианирование, которому подвергается исходный концентрат, предназначено для максимально полного извлечения серебра и части золота, второе цианирование – для доизвлечения золота из автоклавного остатка.

Методика этих опытов не отличалась от описанной ранее. Обе стадии цианирования проводили в одинаковых условиях: продолжительность 18 ч, содержание смолы в пульпе 6%, концентрация цианида 0,11%. Термообработку осуществляли при 400°C в течение 3,5 ч. Материал после термообработки доизмельчали до крупности 90% – 0,044 мм. Автоклавное выщелачивание проводили в автоклаве емкостью 1 л.

Полученные результаты подтвердили возможность повышения извлечения серебра до ~ 61 –62%. Одновременно примерно на 0,5% возросло извлечение золота, достигнув $\sim 87\%$.

Двукратное цианирование усложняет технологическую схему переработки Нежданнинских флотоконцентратов, однако его применение может оказаться рентабельным вследствие значительного повышения извлечения серебра.

Проведены также поисковые исследования по применению метода обратного осмоса для очистки цианосодержащих стоков. Исследования показали, что мембранный метод позволяет очистить цианосодержащие стоки без реагентов и вернуть в производство цианосодержащие соли. Метод может быть использован для разделения роданидов и цианидов. В этом случае процесс разделения следует проводить в слабощелочной среде при $\text{pH}=6,5$ –8,5. При снижении щелочности цианид переходит в форму нейтральных молекул HCN , которые легко диффундируют через самые плотные мембраны. Из всех испытанных мембран наиболее высокие свойства показала мембрана марки SW-30-HR («морская» мембрана), обеспечивающая высокую производительность и извлечение 85–95% цианидов. В дальнейшем целесообразно отработать технологию очистки в непрерывном режиме. На основании полученных результатов рекомендована технологическая схема переработки Нежданнинского флотоконцентрата. Исходный флотоконцентрат поступает на сорбционное цианирование, пульпа фильтруется, кек после промывки направляется на термообработку при 400 – 410°C , осуществляемую во вращающейся трубчатой муфельной печи в атмосфере азота. После термообработки концентрат доизмельчается до крупности 90% – 0,044 мм, сгущается и направляется на кислотную обработку ($\text{pH}=2$ –2,5, температура 50 – 60°C) для разрушения карбонатов и затем на автоклавное выщелачивание в горизонтальных автоклавах с механическим перемешиванием. Процесс ведется при температуре 160 – 180°C , парциальном давлении кислорода 10 атм в течение 20–30 мин из расчета окисления примерно 70–80% сульфидной серы до сульфатной. Выщелоченная пульпа сгущается и фильтруется; кек распульповывается, нейтрализуется известняком и известью и идет на второе сорбционное цианирование. Процианированная пульпа фильтруется, кек (хвосты) промывается и идет на сухое складирование. Цианистый раствор возвращается в процесс. Насыщенный уголь с обеих стадий идет на регенерацию по одному из известных методов. Технология обеспечивает извлечение 86–87% золота и 61–62% серебра.

ЛИТЕРАТУРА

1. US Patent 5651947, 1997
2. Л. В. Чугаев, Я. М. Шнеерсон, М. В. Никитин, Н. Ф. Иванова. Автоклавные процессы переработки золотосодержащих концентратов // Цветные металлы. – 1998. – № 2-с. 56–60
3. Аронов С. Г., Нестеренко. Л. Л. Химия твердых горючих ископаемых. – Харьков: Изд. Харьковского университета, 1969. – 371 с
4. Русчев. Д. Д. Химия твердого топлива: – Л.: Химия, 1976. – 254 с.
5. Проскуряков В. А. Исследования в области окисления горючих ископаемых кислородом воздуха в водной и водно-щелочной средах: Доклад на соискание ученой степени доктора технических наук. – Л., ЛТИ им Ленсовета, 1967.
6. Чистяков А. Н. Окисление конденсированных ароматических связей кислородом воздуха в водно-щелочной среде. Автореф. докт. диссерт.–Л., ЛТИ им Ленсовета, 1971
7. Simmons, G., 1996. In: Proceedings of Randol Gold Forum '96. Randol International, Golden, Colorado, pp.199–208.
8. S. L. Chrysosoulis, J. Mc Mullen. Developments in Mineral Processing 15, 2005. Advances in gold ore processing. Mike D. Adams. Series editor: B. A. Wills, pp. 21–72.
9. US Patent 4632701, 1986
10. US Patent 6641642, 2003

ВЫБОР РАЦИОНАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ТРУДНООБОГАТИМЫХ РУД, УПОРНЫХ ДЛЯ ЦИАНИРОВАНИЯ (КЮЧУС)

Б.А. Захаров¹, И.И. Яценко², М.Т. Жунусов¹, Я.М. Шнеерсон³, Л.В. Чугаев³

¹ ЗАО «Полюс», г. Москва, Россия

² ОАО «Якутская горная компания», г. Якутск, Россия

³ ООО «НИЦ «ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ», г. Санкт-Петербург, Россия

Пример – месторождение Кючус, открытое в 1963 году, расположено в 40 км от пос. Усть-Куйга Верхоянского района республики Саха (Якутия).

Большая часть руды сложена прожилково-вкрапленным типом, рудная минерализация представлена золотоносными сульфидами, главным образом, пиритом и арсенопиритом, присутствуют также антимонит, киноварь, реальгар, марказит, тетраэдрит, бертьерит. Значительная часть золотосодержащих сульфидов находится в состоянии тонкой вкрапленности как в прожилках, так и в алевритах. Содержание сульфидов колеблется от 3–5 до 10%, золота – 0,2–50 г/т. Между содержанием золота и арсенопирита имеется прямо-пропорциональная зависимость. Из нерудных материалов преобладают кварц, карбонаты, диксит, серицит.

В период 1985–1993 гг. в институтах Иргридмет и ЦНИГРИ был выполнен большой объем технологических исследований Кючусских руд. Были выделены три типа руд:

- первичные (сульфидные), охватывающие до 90 % всех запасов;
- смешанные (частично окисленные), составляющие до 8 % рудных запасов;
- окисленные.

С увеличением степени окисленности возрастает содержание окислов и гидроокислов рудообразующих элементов и снижается содержание сульфидов. Руды также разнятся по количеству мышьяка в окисленной форме.

В окисленных рудах доля золота в сульфидных минералах (в арсенопирите, пирите) составляет примерно 8%, в смешанных – до 62%, в первичных – до 90%. С повышением степени окисленности отмечается увеличение доли золота, заключенного в окисленных минералах мышьяка и сурьмы.

Из вредных примесей руды содержат As, Hg, C_{орг}. Углистое вещество представлено тонкодисперсным рентгеноаморфным графитом и входит в состав цементирующей массы, состоящей из углисто-кремнисто-глинистых агрегатов. По технологическим свойствам руды относятся к труднообогатимым и упорным для цианирования. Это делает необходимым применение предварительных методов вскрытия золотоносных сульфидов.

В 2009 г. компанией «Полюс» был инициирован комплекс исследований по выбору рациональной технологии переработки кючусских руд. В работе принимали участие ООО «НИЦ «Гидрометаллургия», ООО «Эконат-М», ОХТЗ ОАО «ВНИИХТ», ФГУП ЦНИГРИ, ООО «Институт Гипроникель», ТОМС, ООО «Научно-внедренческое предприятие «АЛАН» и ООО «Питергорпроект».

В ООО «Эконат-М» и в ОХТЗ ОАО «ВНИИХТ» были проведены исследования по уточнению технологии обогащения Кючусских руд. Объектом исследований служила технологическая проба, представляющая собой прожилково-вкрапленные золотосурьмяные мышьяковистые руды. По отношению сульфатной серы к общей (0,08) проба может быть отнесена к частично окисленным рудам, а по составу горнорудной массы – к алюмосиликатным углеродсодержащим рудам.

Основным ценным элементом в пробе является золото при содержании 3,5 г/т. Золото тонко вкрапленное, ассоциированное преимущественно с арсенопиритом. Свободное золото практически отсутствует.

В качестве основных методов обогащения были выбраны гравитационный – в цикле рудоподготовки для концентрирования более крупных золотосодержащих сульфидов, и флотационный – для извлечения тонких золотосодержащих минералов¹. В результате

¹ Исследования по обогащению проведены под руководством д. т. н. А. В. Куркова.

обогащения по гравитационно-флотационной схеме с выводом шламов в отдельный продукт в лабораторных условиях установили возможность получения золотосульфидного концентрата с выходом 11–13 % и содержанием Au 20–25 г/т при извлечении 82,5–83,3 %. Около 12–14 % золота переходит в шламовый продукт, выход которого составляет 40–42 % при содержании золота ~ 1 г/т. Вывод шламов в отдельный продукт позволяет упростить схему и реагентный режим флотационного обогащения и повысить интенсивность флотации. Вместе с тем значительное извлечение золота в бедный шламовый продукт является негативным моментом технологии. Очевидно, что вовлечение этого продукта в дополнительную переработку вряд ли окажется целесообразным.

Испытания этой технологии на пилотной установке ОАО «ВНИИХТ» дали близкие результаты. Был получен суммарный золотосодержащий концентрат с выходом 15 %, содержанием Au 17,4 г/т при извлечении 83,4 %. Шламовый продукт по выходу составил 38,2 % при содержании золота в нем 1 г/т и извлечении 11,9 %.

При полупромышленных испытаниях, проведенных в ОХТЗ ОАО «ВНИИХТ», из руды, содержащей около 3,2 г/т золота, были получены гравитационный и флотационный концентраты с суммарным выходом 11,8 %, содержанием золота 22,0 г/т и извлечением 81,8 %, а также шламовый продукт с содержанием золота 1,1 г/т при извлечении 14,3 %. Эти результаты подтвердили результаты лабораторных и пилотных испытаний.

Изучение форм нахождения золота в продуктах обогащения показало, что свободное золото отсутствует не только во флото-, но и в гравеоконцентрате, поэтому было принято решение подвергать металлургической переработке объединенный гравитационно-флотационный концентрат. Металлургические исследования и укрупнено-лабораторные опыты по вскрытию концентратов были проведены по технологиям, имеющим наибольшее распространение в современной золотоизвлекающей промышленности: автоклавное выщелачивание, бактериальное выщелачивание и обжиг.

Для исследований использовали концентраты и шламы (табл. 1), полученные в ОХТЗ ОАО «ВНИИХТ» в процессе полупромышленных испытаний обогащения руды.

Таблица 1

Составы продуктов обогащения

Продукт	Au, г/т	S, %	As, %
Гравитационно-флотационный концентрат	18,0	6,0	3,5
Шламы	1,0	0,44	0,35

Исследования по автоклавному вскрытию были проведены в ООО «НИЦ «Гидрометаллургия». Для повышения степени использования кислорода при автоклавном выщелачивании пульпу концентрата подвергали предварительной декарбонизации (разложению содержащихся в концентратах карбонатов) путем обработки кислым оборотным (автоклавным) раствором при температуре ~90 °C и pH ~ 1.

Было установлено, что автоклавное окисление объединенного гравитационно-флотационного концентрата может проводиться при температуре 180–200 °C в интервале давлений кислорода 5–8 атм при Ж:Т = 2:1. Расход кислорода составляет 90–100 м³/т. Расчеты показали, что при такой плотности пульпы возможно проведение процесса в автотермальном режиме. При указанных выше условиях степень окисления сульфидов составляет 94–99 %. Укрупненно-лабораторные испытания в автоклаве емкостью 8 л подтвердили эти результаты.

Сорбционное цианирование автоклавных остатков обеспечивает извлечение золота 95–97 %.

Были также определены основные показатели нейтрализации и обезвреживания кислых растворов после автоклавного выщелачивания. Растворы содержат 14–15 г/л Fe, 1,5–2,5 г/л As, 28–32 г/л H₂SO₄. Нейтрализация этих растворов известняком и известью позволяет получать стоки, удовлетворяющие требованиям охраны окружающей среды. Автоклавные пульпы удовлетворительно сгущаются и хорошо фильтруются.

С целью повышения извлечения золота в золото-серебряный сплав была также исследована возможность извлечения золота из шлама. Показано, что прямое (без вскрытия) цианирование шлама позволяет извлечь только ~25 % золота. Предварительная обработка шлама кислым автоклавным раствором обеспечивает дополнительное вскрытие золота, что повышает его извлечение при цианировании до 50–52 %.

Исследования по биовыщелачиванию были проведены в ФГУП ЦНИГРИ². В исследованиях использовали ассоциацию микроорганизмов, включающую мезофильные бактерии *Acidithiobacillus* и *Leptospirillum*, а также умеренно-термофильные бактерии *Sulfobacillus* и *Ferropasma*. Исследования показали, что эта ассоциация микроорганизмов хорошо адаптируется и развивается на концентрате данного вещественного состава.

Испытания бактериального окисления на укрупненно-лабораторной установке ЦНИГРИ показали, что процесс идет с достаточно высокой скоростью: через 96 часов степень окисления арсенопирита составила ~ 99%, пирита ~ 74%, антимонита ~ 59%. При увеличении продолжительности до 120 часов арсенопирит окисляется практически полностью, степень окисления пирита возрастает до 90% и антимонита до 64%. В твердом остатке содержится 0,44–0,48% элементной серы.

Прямое цианирование продукта биоокисления дало невысокие извлечения золота – 62% в режиме обычного цианирования и 83% в сорбционном режиме. Для повышения извлечения твердый остаток биовыщелачивания подвергали предварительной аэрации при pH=11–11,5. В процессе аэрации элементная сера окисляется до сульфатной, что позволило поднять извлечение золота с 83 до 94,6%.

При выборе обжиговой технологии вскрытия исходили из того, что обычный окислительный обжиг, традиционно применяющийся для переработки золотосодержащих концентратов, связан с переходом в газовую фазу токсичного триоксида мышьяка. Возникающие при этом экологические проблемы являются основной причиной того, что этот метод все реже применяется в золотоизвлекательной промышленности.

Поэтому в исследованиях, проведенных в ООО «Институт Гипроникель»³, использован диссоциирующий обжиг (в инертной среде), который позволяет отогнать мышьяк в виде менее токсичного продукта – сульфида мышьяка с некоторым количеством элементной серы. Складирование этого продукта представляет собой значительно менее сложную проблему, чем складирование триоксида мышьяка. Вторая стадия обжига, как и в классической обжиговой технологии, имеет целью доокислить оставшиеся в огарке сульфиды и выжечь углеродистое вещество. Эта стадия проводится в окислительной атмосфере, однако из-за отсутствия мышьяка в огарке первой стадии образования триоксида мышьяка не происходит.

Было найдено, что температурный интервал интенсивного разложения арсенопирита и удаления мышьяка из концентрата составляет 500–750°C. Достичь остаточного содержания мышьяка в огарке менее 0,3% удается при температуре 650–750°C и времени пребывания брикетов в зоне рабочих температур 2–4 часа. Степень деарсенизации концентрата составляет 92,0–92,5%, степень десульфуризации – до 30%.

Совместно с мышьяком и серой в газовую фазу переходят сурьма и ртуть. Степень удаления сурьмы составляет 35–40%, ртути – около 80%. Исследование полученных возгонов методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа показало, что основными компонентами возгонов являются сульфиды мышьяка, сурьмы и ртути. Металлических и окисленных форм данных металлов в возгонах не обнаружено.

Для проверки данных лабораторных исследований была разработана, создана и запущена в эксплуатацию уникальная укрупнено-лабораторная установка реактора шахтного типа.

На установке были отработаны режимы деарсенизации брикетов с получением нетоксичных возгонов сульфида мышьяка. Показано, что в шахтном реакторе можно добиться извлечения мышьяка в возгоны 92–93% при извлечении серы 20–25%. Пылевынос не превышает 0,5%.

Были также проведены исследования второй стадии обжига. Эта стадия заключалась в окислительном обжиге огарка первой стадии при температуре 600–650°C в печи кипящего слоя на воздушном дутье.

Остаточное содержание углерода в огарках второй стадии обжига составило менее 0,1%, степень удаления углерода 96–99%.

Пылевынос при обжиге измельченных деарсенизированных окатышей из печи кипящего слоя не превышает 15–25% от массы обжигаемого материала. Пыль является оборотным продуктом (идет на брикетирование и возвращается на первую стадию обжига). Выход огарка второй стадии составляет 84–86% (от исходной смеси концентратов), мышьяк, сурьма и ртуть практически полностью остаются в огарке.

² Исследования проведены под руководством д. т. н. Г.В. Седельниковой и д. т. н. А.И. Романчука.

³ Исследования проведены под руководством д. т. н. Л. Ш. Цемехмана и к. т. н. Р.С. Серегина.

Результаты проведенных исследований легли в основу разработанных регламентов по обогащению руд Кючусского месторождения (ООО «Эконат-М») и переработке получаемых концентратов с применением автоклавного выщелачивания (ООО «НИЦ «Гидрометаллургия»), биоокисления (ФГУП ЦНИГРИ) и обжига (ООО «Институт Гипроникель»).

Выполненные технико-экономические расчеты (ООО «Питерглопротект») с целью выбора оптимальной технологии переработки объединенного гравитационно-флотационного концентрата учитывали, что все рассматриваемые технологии переработки имеют отходы, соответствующие третьему классу опасности (умеренно опасные). Исключением являются возгоны, получаемые по обжиговой технологии и имеющие второй класс опасности (высоко опасные), что не принималось в расчет.

Хвосты выщелачивания концентрата, получаемые по методу биологического окисления, отличаются плохой фильтруемостью. Поэтому их хранение возможно только в хвостохранилище наливного типа. Хвосты, получаемые по методу автоклавного окисления и по обжиговой технологии, фильтруются с получением кека, пригодного для полусухого складирования.

Жидкие и твердые отходы в вариантах автоклавного и биоокисления образуются приблизительно в одинаковых количествах и обладают близкими друг к другу характеристиками токсичности. В варианте обжиговой технологии, помимо жидких и твердых отходов, образуется значительное количество газообразных выбросов, что повлечет за собой дополнительные расходы на очистку и утилизацию газов, а также платежи за выбросы их в атмосферу. Это отрицательно повлияет на экономические показатели обжиговой технологии.

Экономические расчеты по обоснованию эффективности инвестиций выполнены в соответствии с «Методическими рекомендациями по оценке эффективности инвестиционных проектов» № ВК 477 от 21.06.1999 г. и «Порядком разработки, согласования, утверждения и состава обоснований инвестиций в строительство предприятий, зданий и сооружений» (СП 11–101–95).

Основным критерием для оценки и выбора варианта является максимум дисконтированного дохода (NPV), определяемого как сальдо дисконтированных притока и оттока денежных средств. Стоимость товарной продукции (доре-металла) определена на базе статистической выборки за 2008–2009 гг. Центробанка РФ в размере 995,36 рубля за грамм золота.

На первом этапе на примере технологии автоклавного окисления рассматривалась технико-экономическая эффективность переработки объединенных концентратов без шламового продукта и совместно со шламами. Полученные результаты позволили сделать вывод о преимущественной экономической эффективности варианта без переработки шламового продукта. Вариант с вовлечением в переработку шламов оказывается эффективным лишь при цене золота 1567 рублей за грамм.

На втором этапе работы были проанализированы три варианта технологии вскрытия объединенного концентрата: автоклавное окисление (вариант 1), биовыщелачивание (вариант 2), двухстадийный обжиг (вариант 3). Так как разница в объеме продукции для всех вариантов незначительна, методология оценки произведена только на базе приведенных затрат.

Расчеты показали, что вариант 1 имеет минимальный объем приведенных дисконтированных затрат. Для вариантов 2 и 3 эта величина выше на 17 и 34% соответственно. Таким образом, вариант переработки объединенного гравитационно-флотационного концентрата по технологии автоклавного окисления является экономически наиболее эффективным.

Рекомендуемая технологии переработки руды месторождения Кючус включает Гравитационно-флотационное обогащение, состоящее из следующих основных переделов:

- рудоподготовка и гравитация в цикле измельчения; конечная крупность измельчения 95 % – 0,074 мм;
- обесшламливание питания золотосульфидной флотации (хвостов гравитации) в длиноконусных гидроциклонах по зерну 0,020 мм;
- флотацию золотосодержащих сульфидов после активации медным купоросом и использования в качестве собирателя бутилового ксантогената калия и дитиофосфата натрия (аэрофлота) и вспенивателя Т-66;
- обезвоживание продуктов обогащения.

Технологическая схема переработки объединенного гравитационно-флотационного концентрата показана на рисунке 1, схема цепи аппаратов автоклавного передела на рисунке 2. Объединенный концентрат поступает на кислотную обработку (декарбонизацию) с целью разложения содержащихся в них карбонатов. Процесс ведется при температуре 60–70 °С и pH 1,0–1,2. В качестве источника кислоты используется часть кислого автоклавного раствора. При отсутствии кислотной обработки разложение карбонатов протекает непосредственно в автоклаве. Выделяющаяся углекислота снижает парциальное давление кислорода и тормозит окисление сульфидов. Это приводит к необходимости сброса повышенных количеств абгаза, снижению степени использования кислорода и повышению расхода кислородо-воздушной смеси (КВС).

Кислая пульпа насосом высокого давления подается в автоклав, где при давлении кислорода 0,4–0,7 МПа (общее давление в автоклаве 1,8–2,5 МПа) и температуре 190 °С происходит окисление сульфидов.

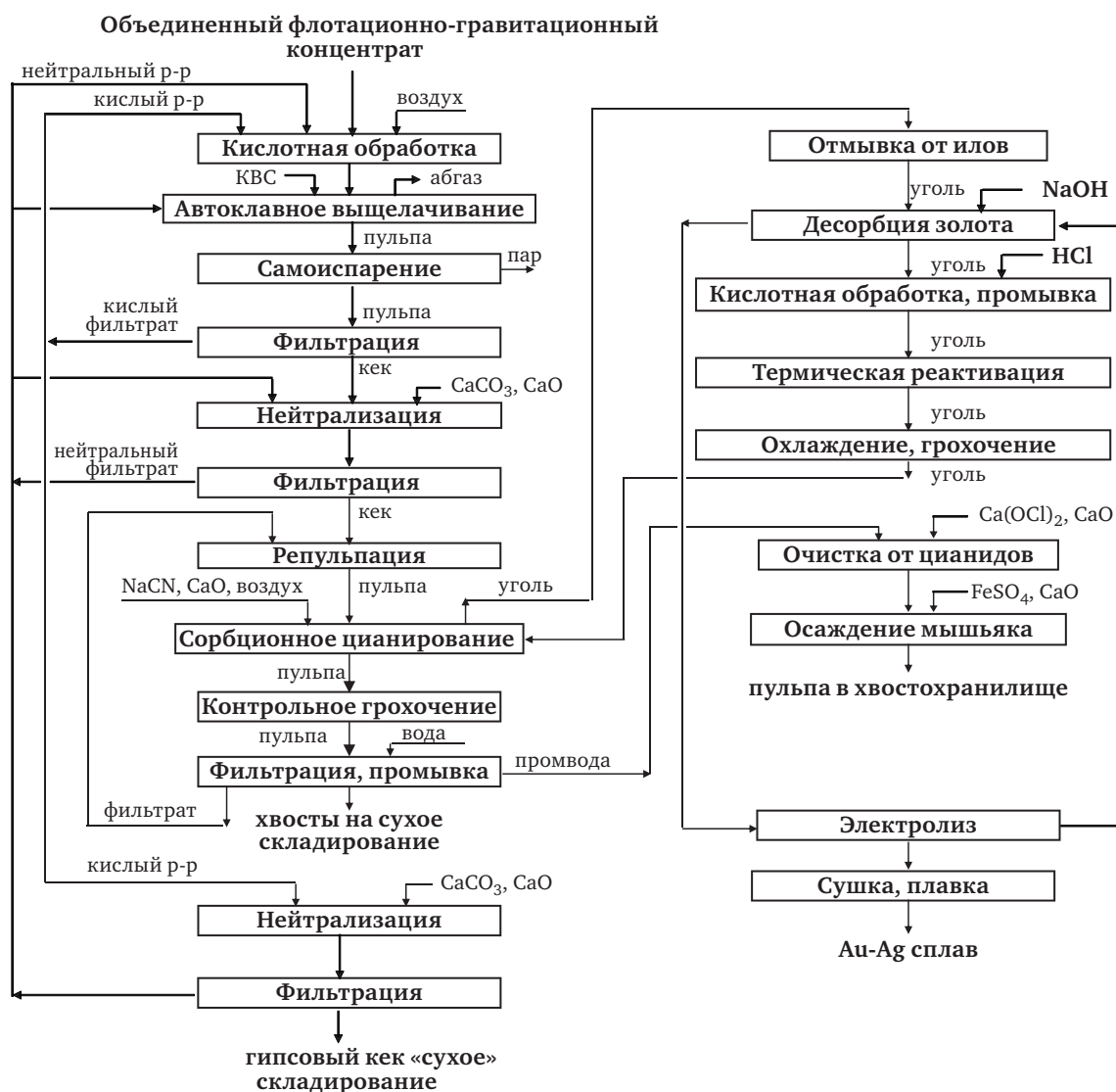


Рис. 1. Технологическая схема переработки объединенного гравитационно-флотационного концентрата с применением автоклавного выщелачивания

Выщелачивание идет с большим выделением тепла. Термохимические расчеты показывают, что процесс можно вести в автотермальном режиме (без затрат пара или других источников энергии) при содержании твердого в пульпе около 32–35 %. Автотермальный режим не только снижает энергозатраты, но и устраняет необходимость использования встроенных теплообменников. Последние, как показывает мировая практика, подвергаются быстрому зарастанию отложениями нерастворимых соединений и требуют частой

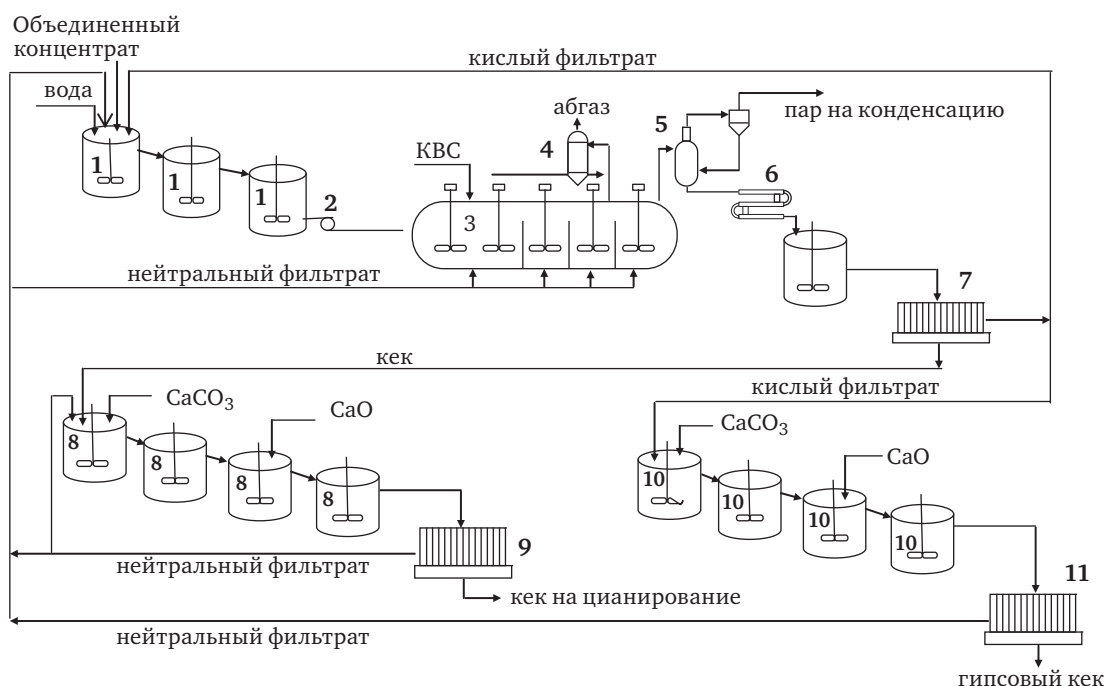


Рис. 2. Схема цепи аппаратов автоклавного передела:

1 – реакторы для репульпации и кислотной обработки; 2 – насос высокого давления;
3 – горизонтальный автоклав; 4 – каплеотбойник; 5 – самоиспаритель; 6 – теплообменник;
7, 9, 11 – фильтр-пресс; 8 – реакторы для нейтрализации пульпы;
10 – реакторы для нейтрализации раствора

остановки автоклавов для их чистки. При необходимости отвода избыточного тепла в автоклав подается острая обратная вода (или пар при пуске автоклава).

Выщелоченная автоклавная пульпа поступает в самоиспаритель, где за счет превращения в пар части жидкой фазы происходит охлаждение пульпы до $\sim 100^\circ\text{C}$. Выходящая из самоиспарителя пульпа охлаждается в трубчатых теплообменниках до $60\text{--}70^\circ\text{C}$ и идет на фильтрацию. Кислый фильтрат частично идет на кислотную обработку исходных концентратов, а частично – на нейтрализацию известняком и известью. Кек (автоклавный остаток) распульповывается оборотным раствором и последовательно нейтрализуется известняком (до $\text{pH}=4\text{--}5$) и известью (до $\text{pH}=8\text{--}8,5$).

Нейтрализованная пульпа фильтруется, нейтральный фильтрат идет в оборот, а кек после репульпации и корректировки pH перерабатывается по стандартной технологии сорбционного цианирования с получением доре-металла.

Объединенный гравитационно-флотационный концентрат – весьма благоприятный объект для гидрометаллургических методов вскрытия. Из всех рассмотренных технологий автоклавное вскрытие обеспечивает наиболее высокое извлечение золота в Дореметалл – 96,0% (против 94,6% и 91,4% в вариантах с биовыщелачиванием и обжигом соответственно). Автоклавное окисление проводится при температуре 190–200 °С и давлении кислорода 5–8 атм. Степень окисления сульфидов составляет 94–97%. Нейтрализация кислых автоклавных растворов известняком и известью дает стоки, удовлетворяющие требованиям охраны окружающей среды.

Невысокое содержание серы в концентрате (6–8,6%) позволяет свести к минимуму расход кислородо-воздушной смеси (100–140 м³/т) и ограничиться строительством небольшой кислородной установки. Вместе с тем такое содержание серы достаточно для проведения автоклавного выщелачивания в наиболее энергетически выгодном автотермальном режиме. Высокая скорость автоклавного окисления позволяет осуществить процесс весьма компактно – один автоклав рабочей емкостью 40 м³ (геометрическая емкость 80 м³) обеспечивает производительность до 15–16 т/ч (по концентрату). Автоклавные пульпы достаточно хорошо фильтруются, что дает возможность осуществлять полусухое складирование хвостов цианирования и использовать в обороте основное количество цианистых растворов.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГУАНИДИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

А.В. Голоунин, О.В. Захарова

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

Производные гуанидина, такие как диалкилпроизводные гуанидина, сорбенты содержащие гуанидиновый фрагмент нашли применение как в аналитических целях, так и для промышленного использования при извлечении золота из водных цианидных растворов. Синтез таких производных сложен и зачастую опасен. Поэтому представляется целесообразным приспособить для получения эффективных экстрагентов золота промышленно доступное сырьё, в частности, дифенилгуанидин, применяющийся в шинной промышленности в качестве ускорителя вулканизации резины и полигексаметиленгуанидин, водорастворимый полимер, используемый при санитарной обработке стен, полов медицинских учреждений и объектов общественного питания.

Ранее нами показано, что дифенилгуанидин в смеси с длинноцепными аминами эффективно извлекает цианид золота. Ограничением его применения служит довольно высокая растворимости в водной щелочи. Для снижения растворимости проведено алкилирование, ацилирование дифенилгуанидина, конденсация с эпихлоргидрином, формалином и фенолом. Предварительные испытания показали, что при pH=7; 8,4; 9,4; 10,8 11,6 извлечение золота раствором N1,N3-дифенил-N2-децилгуанидина составило 70; 66; 54; 20; 15% соответственно.

Для придания нерастворимости в нейтральных и щелочных средах проведена совместная поликонденсация полигексаметиленгуанидина с фенолом и его производными в присутствии формалина. Сравнительные испытания полученной смолы и патентованного сорбента фирмы «Пьюролайт» показывают практически одинаковые сорбционные свойства по отношению к цианидному золоту. Следует учесть, однако, что выполнение синтеза смолы с использованием полигексаметиленгуанидина технологически значительно проще, поэтому, несомненно, представляет практический интерес.

ЭКСТРАКЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ «МЕТАЛЛ–МЕТАЛЛ»

В.С. Чекушин¹, Н.В. Олейникова², М.А. Шубакова²

¹ ООО Научно-технологический центр «Аурум», г. Красноярск, Россия

² ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Данное сообщение посвящено проблеме поведения благородных металлов при переработке минерального и вторичного сырья тяжелых цветных металлов, в котором они присутствуют в виде спутников.

Одной из основных характеристик сырья тяжелых цветных металлов является его полиметальность, когда целевой компонент сопровождают до десятков сопутствующих, в том числе и благородных. Поэтому технологические процессы организованы таким образом, чтобы обеспечить пооперационное исключение потерь благородных металлов с концентрированием и выделением их, как правило, на финишных операциях – рафинирования [1].

Основным источником платиновых металлов, а также золота и серебра являются сульфидные медно-никелевые полиметаллические руды. Из геологической практики известно о существовании тесной ассоциации природных сульфидов железа, никеля и меди с сульфидными соединениями платиновых металлов, серебра, а также элементарным золотом. То есть природные сульфидные соединения выполняют функцию коллектора благородных металлов. Это свойство эффективно используется в технологиях, когда выделяемая фаза природных сульфидов на стадиях обогащения и металлургии надежно удерживает интересующие элементы. Сульфидные концентраты, штейны, фэйнштейны сохраняют указанные свойства. Еще более эффективными коллекторами являются металлические фазы свинца, меди, никеля, и, таким образом, высокотемпературные переходы сульфидов в металлические фазы обеспечивают исключение потерь указанных металлов, в частности, со шлаковыми продуктами [2].

По причине того, что исследуемые нами процессы связаны с низкотемпературным восстановлением тяжелых металлов, во многих случаях исключающих образование расплавленных фаз, важное значение имеет поведение в указанных процессах благородных металлов с точки зрения «холодного» экстрагирования их базовыми элементами [3].

На начальных этапах исследований восстановления тяжелых цветных металлов из сульфидного сырья, подробно изучали поведение серебра и золота, содержащихся в свинцовых концентратах. Что касается серебра, то его содержание во флотационных концентратах составляет от 400 и 2000 г/т, соответственно, в Горевском и Дальнегорском, и до 15–19 кг/т в концентрате месторождения Дукат (Северо-восток). Содержание золота в рассматриваемых концентратах незначительное и составляло от 5 до 150 г/т.

В ходе опытов по восстановлению свинца осуществлялся контроль содержания указанных металлов в черновом свинце. По результатам анализов было установлено, что серебро и золото, вне зависимости от их содержаний в исходных концентратах, полностью переходят во вновь образующуюся металлическую фазу расплавленного свинца. Существует удовлетворительная корреляция между количеством металлизированного свинца и извлечением в него серебра и золота. Поставленная задача облегчалась тем, что восстановленный свинец получали в виде расплава, в котором без особых проблем растворялись как серебро, так и золото. Важно отметить, что глубокой количественной экстракции благородных металлов в восстановленный свинец удается достичь при температурах 450–600 °С и в короткие промежутки времени [4].

В задачу наших исследований входило изучение условий глубокой металлизации меди, никеля и кобальта применительно к переработке сульфидных концентратов. Известно, что данные материалы являются, как правило, коллекторами суммы платиновых металлов, золота и серебра. В этой связи, особое место занимают концентраты обогащения медно-никелевых руд Норильского района, являющиеся уникальными по содержанию платиновых металлов. На примере переработки медного металлургического продукта – «белого матта», были найдены условия низкотемпературной металлизации меди и других цветных металлов [5, 6]. Состав «белого матта» и продукта металлизации

приведены в таблице 1. Выход металлизированного продукта составлял около 77–79% от массы исходного материала.

Таблица 1

Состав «белого матта» и продукта его металлизации, %

	Медь	Никель	Кобальт	Железо	Сера
«Белый матт»	71,5	8,6	0,03	2,04	17,8
Металлизированный продукт	83,25	9,94	0,04	3,85	—

При этом проанализировано поведение благородных металлов. Как следует из таблицы 2, золото, серебро и сумма платиновых металлов эффективно концентрируются в металлическом продукте, который в отличие от вышеобсуждавшегося, формируется при температуре примерно 550°C и представлен твердой фазой. Установлено, что в отвальном продукте операции указанных металлов не содержится [6].

Таблица 2

**Содержание благородных металлов
в «белом матте» и продукте его металлизации, г/т**

	Платина	Палладий	Родий	Рутений	Иридий	Золото	Серебро
«Белый матт»	9,92	32,55	11,0	0,33	н/а	4,39	125
Металлизированный продукт	18,34	83,66	16,13	2,36	н/а	22,8	380

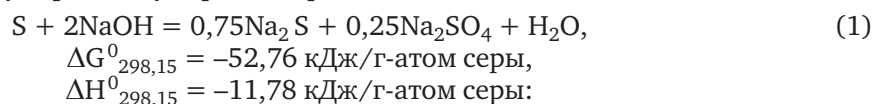
На основании данных анализа всех продуктов процесса металлизации, можно с уверенностью утверждать, что в процессах низкотемпературного восстановления концентрирование благородных металлов также эффективно, как и в высокотемпературных металлургических операциях металлизации, например, при конвертировании.

Нами сделано предположение о том, что при низкотемпературном восстановлении меди могут создаваться условия для образования ее интерметаллидов с благородными металлами, а также сегрегации частиц, обусловленные тем, что в момент восстановления, сопровождающегося реакциями окисления серы, вполне вероятен локальный перегрев частиц меди, который приводит к расплавлению меди, экстрагированию благородных металлов медью, которое сопровождается, в том числе, образованием интерметаллидов. Подтверждением сказанному может служить следующий факт. В процессе восстановления меди из «белого матта» при температуре на 20–30 градусов превышающей базовую температуру восстановления (550°C), происходит интенсивное спекание, или даже сплавление медных металлических частиц с образованием монолитов достаточно крупного размера (от 0,5 см). При этом приборы Минитерм-400.31 не показывают перегрева. Следовательно, спекание происходит в результате именно кратковременного повышения температуры частиц в момент их восстановления.

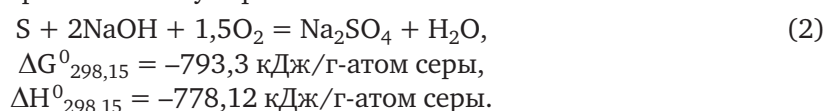
Надо отметить существенное влияние температуры осуществления процесса восстановления на качество получаемого металлизированного продукта. При температуре 550°C удастся получить тонкодисперсный однородный продукт. При незначительных перегревах системы (на 20–30 градусов) начинается существенное укрупнение частиц, что можно объяснить увеличением скорости восстановления, а, следовательно, и увеличением количества локальных тепловыделений.

Термодинамический анализ реакций восстановления и параллельных им реакций утилизации серы показал, что они могут развиваться по двум направлениям:

– первое, когда образующаяся элементарная сера взаимодействует только со щелочью с образованием сульфида и сульфата натрия:



– второе, когда в щелочном расплаве присутствует кислород и взаимодействие серы со щелочью протекает с образованием сульфата:



Таким образом, можно предполагать, что в момент восстановления и сопровождающих его реакций с участием серы, вполне вероятно экстракционная картина, аналогичная той, которая реализуется с участием свинца и благородных металлов, то есть, вполне вероятно, что где-то на наноуровнях или больше происходит локальное расплавление частиц восстановленной меди, которые выполняют функцию коллектора благородных металлов. При этом нельзя забывать о том, что платиновые металлы и серебро присутствуют в сульфидных медных концентратах в виде соответствующих сульфидных соединений, и, аналогично меди и никелю восстанавливаются с образованием элементарных частиц.

Анализ диаграмм состояния двойных систем [7] показал, что практически все рассматриваемые благородные металлы способны растворяться в расплавленной меди. Так, в температурном интервале 1100–1200 °С, в ней может растворяться до 20 % (вес.) платины и до 40 % (вес.) палладия; в интервале от 900 до 1000 °С наблюдается полная взаимная растворимость меди и золота, а также меди и серебра. Что касается исследуемого интервала низких температур от 400 до 650 °С, то, по данным различных авторов, в системе медь – платина возможно существование соединения Cu_3Pt и CuPt , стехиометрическое соотношение в которых изменяется в зависимости от концентрации платины в расплаве от 10 до 60 % (вес.). Аналогичная ситуация наблюдается и в случае золота, когда при температурах от 240 до 410 °С возможно существование соединений AuCu , Au_3Cu и AuCu_3 . Что касается палладия и серебра, то в условиях указанных температур интерметаллических соединений не обнаружено и указанные металлы сосуществуют с медью в виде твердых растворов.

Аналогичные исследования, проведенные с медным концентратом разделения фанштейна, подтвердили факт концентрирования благородных металлов на медно-никелевом носителе. Выход металлизированной фазы составил примерно 79 %. Составы исходного и конечного продуктов приведены в таблице 3. В таблице 4 приведены данные о содержаниях благородных металлов до и после металлизации.

Таблица 3

**Состав медного концентрата разделения фанштейна
и продукта его металлизации, %**

	Медь	Никель	Кобальт	Железо	Сера
Медный концентрат разделения фанштейна	70,86	4,3	0,21	3,72	20,89
Металлизированный продукт	86,43	5,07	0,24	4,65	–

Таблица 4

**Содержание благородных металлов в медном концентрате
разделения фанштейна и продукте его металлизации, г/т**

	Платина	Палладий	Родий	Рутений	Иридий	Золото	Серебро
Медный концентрат разделения фанштейна	1,63	7,24	11,23	0,33	н/а	0,67	162
Металлизированный продукт	1,92	11,15	12,49	0,85	н/а	12,3	222

Помимо медьсодержащих материалов, на предмет возможности восстановления металлов изучался никелевый концентрат разделения фанштейна Норильского комбината. На основании данных по металлизации никеля в изучаемых средах, было исследовано поведение платиновых металлов в условиях восстановления. Показано накопление всей суммы платиновых металлов в никелевом коллекторе. Механизм перехода данных элементов в восстановленный никель, по-видимому, аналогичен тому, который предложен нами для медных материалов. При этом, в металлическом никеле могут присутствовать как интерметаллиды никеля с платиной и золотом, так и твердые растворы никеля с благородными металлами.

Параллельно минеральному сырью исследована возможность извлечения благородных металлов при переработке промпродукта ОАО «Красцветмет» – легкого сплава, представленного сульфидами меди и никеля [8, 9]. Содержание меди в нем 25–35 %, никеля 4–8 %, при содержании серы в пределах 30–35 %. Отличительной особенностью промпродукта от ранее исследованных является высокое содержание серебра на уровне 12–15 % и суммы платиновых металлов и золота на уровне 1,5–2 %.

Установлено, что в условиях металлизации меди и никеля при температуре около 600 °С удается количественно извлечь в металлический коллектор указанные металлы с получением дисперсной смеси меди и никеля, при высоком содержании в ней благородных металлов, достигающим 50 % по массе.

В итоге можно сказать, что в режиме низкотемпературного восстановления цветных металлов, а именно, свинца, меди и никеля, как из рудных концентратов, так и из технологических промпродуктов, удается достигать глубокого извлечения в металлизированные фазы практически всех благородных металлов, которые присутствуют в исходных материалах. Процессы осуществимы в температурном интервале от 450 до 600 °С и протекают с достаточно высокой скоростью в течение от 20 до 90 минут. Продуктами таких процессов являются сплавы свинца с серебром и золотом и порошкообразные дисперсные продукты, содержащие в своем составе металлические медь, никель и благородные металлы. С точки зрения технологичности операции, в том числе, отделения металлической фазы меди, никеля от сопутствующих твердых химических соединений, возникают определенные трудности, которые, в принципе, имеют решение. Как вариант можно рассматривать плавку на медно-никелевый сплав.

Возможность попутного коллектирования благородных металлов при низкотемпературном восстановлении цветных металлов из рудных концентратов поставила нас перед другой задачей – выделения благородных металлов из рудных и металлургических промпродуктов, в которых практически не содержатся цветные металлы. Нами рассмотрены вопросы извлечения благородных металлов из указанных материалов экстракцией в специально вводимый в систему свинцовый коллектор [3, 4].

Элементный состав гравитационных и флотационных золотосодержащих концентратов изменяется в широких пределах. Различно суммарное содержание сульфидов, диоксида кремния, окиси алюминия, и, естественно, золота и серебра. Концентраты имеют различную крупность (гравитационные от +2,5 мм, флотационные –0,044 мм), а также различную ассоциацию золота с минералами – от свободного золота и золота в сростках у гравитационных концентратов, до золота, тесно ассоциированного с сульфидами вплоть до атомарного уровня. Состав гравитационных и флотационных концентратов приведен в таблицах 5 и 6. Надо отметить, что для сульфидных концентратов характерна мышьяк-содержащая минерализация, представленная арсенопиритом [1, 10].

Таблица 5

Примерный элементный состав гравитационных концентратов (крупность –2,5 ÷ –0,5 мм)

Концентрат	Содержание, %					
	сера	железо	мышьяк	кремний	золото, г/т	серебро, г/т
Васильевский	16–22	10–12	10–17	~14	~3000	н/а
Артемовский	5–6	8–10	0,3–0,5	35	~63	н/а
Эльдорадо (ООО «Соврудник»)	10–12	15–17	24–27	1–3	~590	~50
Саралинский	13–15	18–22	~0,5	20–25	355	н/а
Дукат	14–16	10–12	Pb 55–60	~ 5–7	до 50	~16000

Таблица 6

Примерный элементный состав флотационных концентратов (крупность –0,074 ÷ –0,044 мм)

Концентрат	Содержание, %					
	сера	железо	мышьяк	кремний	золото, г/т	серебро, г/т
Артемовский переобогащенный	24–27	30–35	~ 0,3	8–10	~ 320	н/а
Эльдорадо (ООО «Соврудник»)	6–7	8–9	3–4	13–15	55	н/а
Саралинский фабричный	17–19	12–14	~ 1	14–17	38	250
Саралинский переобогащенный	~ 35	~ 30	2–2,5	0,3–0,5	335	2200
Веселый фабричный	~ 6	Cu-12	~ 0,04	~ 10	120	220
Веселый переобогащенный	~ 14	Cu-31	~ 0,08	~ 8	850	1300

Современные технологии доводки рудных концентратов используют два направления: гидрометаллургическое и пирометаллургическое. Гидрометаллургическое направление связано с выщелачиванием золота в водные растворы реагентов, которому предшествует комплекс подготовительных операций, направленных на практически полное разложение серо- и мышьяксодержащих минеральных форм. К ним относится окислительное вскрытие минералов основы – выщелачивание в кислых и щелочных средах в присутствии окислителя, в качестве которого выступают, как правило, кислород или слои металлов в высших степенях окисления, бактериальное окислительное разложение, механоактивация, после которых получаемые кеки направляют на цианирование или сорбционное выщелачивание. Восстанавливая золото из растворов выщелачивания и элюирования, получают кондиционные продукты, пригодные для аффинажа.

Пирометаллургические способы заключаются в растворении золота и серебра в расплавленных металлах и штейнах, также реализуемых в совокупности с подготовительными операциями к которым относятся различные типы обжига – окислительный двустадийный, при котором на первой низкотемпературной стадии отгоняют трехвалентный мышьяк в виде оксида, а на второй, низкотемпературной – серу; восстановительно-окислительный, когда на первой стадии (500–600 °С), отгоняют мышьяк в виде элементарного, и, далее, серу в виде SO₂; сульфидирующий, когда мышьяк отгоняют в виде сульфида, для чего в шихту вводят элементарную серу; и, наконец, окислительный, когда в соответствующей атмосфере удаляют только часть серы для получения при последующей плавке железистых штейнов. Полученные огарки направляются на коллекторную плавку с последующим выделением золота и серебра, как правило, на стадии рафинирования цветных металлов [1].

В качестве основных коллекторов выступают металлические медь, свинец, никель, а также штейны, в основном железистые. Все пирометаллургические процессы реализуются в условиях высоких температур 1000–1350 °С.

Из многовековой практики производства золота известны коллекторные по отношению к благородным металлам свойства расплавленного свинца, которые эффективно используются при пробирном концентрировании, шахтной плавке, а также в других вариантах высокотемпературных процессов.

Подробный анализ растворимости золота и серебра в металлическом свинце позволил сделать выводы о высокой растворимости золота в нем в области сравнительно низких температур [7]

В соответствии с данными ряда авторов в системе свинец – золото, существует два интерметаллида. Для низкотемпературной области характерно накапливание в свинце соединения AuPb₂, обладающего значительной растворимостью в коллекторе. При температуре 500 °С, содержание золота в свинце может достигать 40 %. Аналогично, по-видимому, ведет себя серебро, однако растворимость его в свинцовом сплаве при указанной температуре не превышает 15 %.

Опытами по растворению золота, серебра, палладия, меди в интервале температур 350–600 °С подтверждена высокая скорость экстрагирования прежде всего золота и далее серебра, палладия и меди [4].

Эти данные привели нас к выводу о возможности принципиально новой организации процесса концентрирования благородных металлов, сущность которой состоит в контакте золота различной крупности с механически диспергированным расплавом свинца. Организация реального процесса применительно к рудным концентратам связана с необходимостью введения дополнительной фазы, выполняющей две функции: искусственно создаваемой шлаковой крыши, исключающей окисление расплавленного свинца и реакционной среды для разложения в том числе сульфидных минералов – носителей золота. В качестве такой технологической среды мы используем щелочь – NaOH, характеризующуюся температурой плавления 330 °С. Установка для экстракционного концентрирования благородных металлов представлена стальной цилиндрической ретортой, расположенной в шахте электропечи и снабженной двурядной четырехлопастной мешалкой, с помощью которой осуществляется перемешивание системы [11].

На разнообразных гравитационных и флотационных концентратах подтверждена высокая эффективность осуществления процесса концентрирования золота и серебра в системе концентрат – вводимый свинцовый сплав – щелочь при ее механическом перемешивании лопастной мешалкой. При этом извлечения золота и серебра в фазу коллектора находятся на уровне 98,5–99,9 и 97–98,5 %, соответственно. В таблицах приведены остаточные содержания золота и серебра в хвостах экстракционного концентрирования благородных метал-

лов из флотационных и гравитационных концентратов различных обогатительных фабрик, которые составляют от 2,5 до 0,5 г/т для золота и от 2,98 до 0,45 г/т для серебра.

Продуктами операции являются коллектор, содержащий до 5–7% золота (до 10–12% суммы золота и серебра), а также твердожидкая шлаковая система, содержащая до 70% свободной щелочи, растворенные соединения серы и мышьяка и пустую породу. Безвозвратный расход щелочи составляет от 5 до 55% от массы перерабатываемого концентрата в зависимости от его вещественного состава.

Используемый прием концентрирования может быть распространен на известные типы золоторудного минерального сырья, независимо от содержания в них извлекаемых компонентов [12].

Кроме того, рассматриваемый прием был опробован нами применительно к концентрированию благородных металлов из ряда промпродуктов Красноярского завода цветных металлов. Основной отличительной особенностью указанных продуктов является то, что в них содержатся практически все металлы платиновой группы, а также золото и серебро. Количественные содержания благородных металлов по сумме достигают 15–19% на фоне преобладающего содержания серебра. Суммарное количество платиновых металлов изменяется от 0,5 до 2% (табл. 7).

Практически все промпродукты содержат цветные металлы – медь, никель, свинец, олово, селен, теллур, а также серу, железо, оксиды кремния и алюминия (табл. 8). В большинстве случаев, исключая легкий сплав, медь и другие цветные металлы присутствуют в промпродуктах в виде оксидных соединений и не участвуют в экстракционных процессах.

Таблица 7

Содержание благородных металлов в промпродуктах ОАО «Красцветмет»

	Легкий сплав	Оборотный шлак	Концентрат пыли электрофильтров	Гидроксиды доводки растворов
Платина	0,01–0,66	0,16–0,27	0,11–0,22	0,02–0,29
Палладий	0,09–1,74	0,31–0,5	0,–0,36	0,07–0,54
Родий	0,005–0,17	0,04–0,09	0,01–0,07	0,04–0,11
Иридий	0,009–0,14	0,07–0,13	0,01–0,11	0,02–0,06
Рутений	0,006–0,18	0,12–0,21	0,05–0,28	0,1–0,17
Золото	0,05–0,39	0,06–0,08	0,03–0,08	0,08–0,12
Серебро	8,86–15,89	0,94–1,68	6,1–8,62	0,02–0,11

Таблица 8

Содержание цветных металлов в промпродуктах ОАО «Красцветмет»

	Легкий сплав	Оборотный шлак	Концентрат пыли электрофильтров	Гидроксиды доводки растворов
Медь	36–40	2,5	0,7–1,0	20–30
Никель	2–2,2	1,0	0,2–0,4	4,1–4,3
Свинец	2–3	0,5	5–8	2–3
Олово	—	1,1	10–15	6–8
Селен	6–7	1,5	3–4	1,0–3,0
Теллур	4–6	0,8	4–6	1–3
Сера	30–35	3,1	1,1–1,3	0,7–4

В результате опробования приема экстракции благородных металлов, содержащихся в промпродуктах ОАО «Красцветмет» в расплавленный свинец показана возможность количественного извлечения всех интересующих элементов. Получаемые свинцовые сплавы эффективно перерабатывали электрохимическими методами.

Разработаны технологии переработки золоторудных концентратов и металлургических промпродуктов с применением метода экстракции благородных металлов в расплавленный свинец, которые можно разделить на два блока операций:

1. Экстракционного концентрирования и регенерации экстрагента – свинца.

Для исключения пыления предусмотрена влажная шихтоподготовка материала

и спекание его при температуре 300 °С, подача спека в экстрактор с расплавленным свинцом при включенном перемешивании, экстракционное перемешивание, отстаивание, разделение фаз, отливка свинцовых анодов, с последующим электрохимическим обогащением, включающем анодное растворение свинцового сплава, регенерацию свинца на катоде и концентрирование благородных металлов в шламе. Далее следует разделение золота и серебра с получением самостоятельных товарных продуктов (около 90 % золота и около 70 % серебра).

2. Переработка шлаковой фазы.

Отличительными особенностями технологии являются:

- унифицированность по отношению к различного рода золотосодержащему сырью, включая как рудные концентраты, так и старательские промпродукты;
- высокое сквозное извлечение золота и серебра с получением высококачественных товарных продуктов
- экологическая безопасность процесса
- относительно низкие капитальные и эксплуатационные затраты.

Экономический анализ предлагаемого технологического процесса позволяет заключить, что эффективность технологии определяется двумя факторами:

- во-первых, это минералогический и химический состав рудных и технологических продуктов;
- и, во-вторых, это содержание благородных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чекушин В. С., Олейникова Н. В. Переработка золотосодержащих рудных концентратов (обзор методов)/Технология металлов – 2006. – № 2. С. 2–12.
2. Чекушин В. С., Олейникова Н. В. Совершенствование технологии переработки золотых руд/Золото Сибири: геология, геохимия, технология, экономика: сб. трудов Второго Всероссийского симпозиума с международным участием. – Красноярск, 2001. – С. 105–107.
3. Чекушин В. С., Олейникова Н. В. Экстракционная технология извлечения золота из гравитационных и флотационных концентратов/Золото Сибири: геохимия, технология, экономика: сб. трудов IV Международного симпозиума. – Красноярск, 2006. – С. 45.
4. Чекушин В. С., Олейникова Н. В., Тыченко А. И. К вопросу экстракции золота из сульфидных концентратов в расплавленный свинец/Известия Вузов. Цветная металлургия – 2008. – № 5. – С. 21–28.
5. Чекушин В. С., Олейникова Н. В., Шубакова М. А., Дубинин П. С. Восстановительные процессы в системе сульфид меди – NaOH/Технология металлов – 2008. – № 11. – С. 2–9.
6. Чекушин В. С., Олейникова Н. В., Шубакова М. А. Восстановление металлов в системе белый матт – едкий натр/Технология металлов – 2008. – № 12. – С. 2–8.
7. Хансен, М. Структуры двойных сплавов [Текст]/М. Хансен, К. Андерко: [пер. с англ.]. – М.: Металлургизда. – 1962. – 608 с
8. Чекушин В. С., Олейникова Н. В. Технология выделения благородных металлов из промпродуктов аффинажного производства/сб. трудов XVII Международного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. – Москва, 2001.
9. Патент РФ № 2295580 Россия МПК С22 В11/02 (2006.01) Способ извлечения благородных металлов из промпродуктов/Чекушин В. С., Бакшеев С. П., Олейникова Н. В./Чекушин В. С., ГОУ ВПО «ГУЦМиЗ». – 2004138346/02. Заявлено 27.12.2004. Оpubл. 20.03.2007.
10. Чекушин В. С., Олейникова Н. В., Шубакова М. А. Выделение золота из гравитационных арсенопиритных концентратов/Золото Сибири: геохимия, технология, экономика: сб. трудов IV Международного симпозиума. – Красноярск, 2006. – С. 108.
11. Патент № 2324749 Россия МПК С22 В11/02 (2006.01) Способ извлечения золота из рудных концентратов/Чекушин В. С., Олейникова Н. В./Чекушин В. С., Олейникова Н. В., ГОУ ВПО «ГУЦМиЗ». 2006128807/02. Заявлено 08.08.2006. Оpubл. 20.05.2008.
12. Чекушин В. С., Олейникова Н. В., Тыченко А. И. Экстракция золота из шлиховых промышленных продуктов в расплавленный свинец/Технология металлов. – 2009. – № 8. С. 2–7.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНЫ (IV), ПАЛЛАДИЯ (II) И РОДИЯ (III) СОРБЦИЕЙ ИЗ РАСТВОРОВ И ПУЛЫ СМОЛАМИ PUROLITE

В.Ф. Борбат¹, А.А. Шиндлер², И.С. Ярощик¹, О.Н. Семенова³,
А.Ф. Петров⁴, М.А. Михайленко¹

¹ Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

² Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Россия

³ ГМК Норильский Никель, Россия

⁴ Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, г. Омск, Россия

Развитие сорбционных методов в гидрометаллургическом производстве платиновых металлов является перспективным направлением совершенствования существующих технологий. Наиболее широко для сорбционного извлечения платиновых металлов используются азот- и серосодержащие сорбенты, являющиеся селективными по отношению к платиновым металлам. Эти сорбенты могут использоваться для отделения платиновых металлов от цветных металлов, присутствующих в технологических растворах в больших количествах.

Для сорбционного извлечения платины (IV), палладия (II) и родия (III) из хлоридных растворов были выбраны хелатообразующие смолы фирмы Purolite (Великобритания). Смола S-985 является сильноосновной макропористой смолой с полиакриловой матрицей и содержащая в качестве функциональных групп полиамины. Смола S-920 является макропористой полистирольной смолой с тиомочевинными группами. Смола S-108 является макропористой смолой синтезированной на основе сополимеров стирола и дивинилбензола с комплексными аминами в качестве функциональных групп. Смола S-930 создана на основе макропористой полистирольной матрицы введением в полимер иминодиуксусных хелатообразующих групп.

Эксперименты по изучению сорбционных свойств смол по отношению к платине (IV), палладию (II) и родию (III) проводились в статических условиях при комнатной температуре. Для этого навеску сорбента (0,05–0,1 г) помещали в 10–20 мл исследуемого раствора, где платина (IV), палладий (II) и родий (III) присутствуют в виде хлоридных комплексов. После истечения определенного времени контакта смолы с раствором металлов раствор анализировался на содержание платины, палладия и родия. Концентрации платины (IV) и родия (III) в растворе до и после сорбции определялась спектрофотометрически с хлоридом олова (II), палладия (II) – с нитрозо-р-солью. Количество сорбированного металла (а, мг/г) рассчитывали по разности его содержание до и после сорбции.

На рисунке 1 приведены изотермы сорбции платины (IV), палладия (II) и родия (III) из хлоридных растворов.

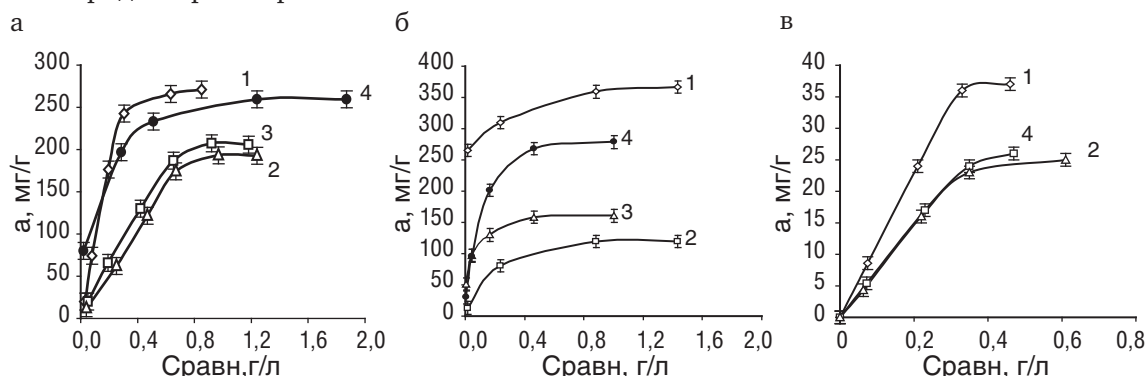


Рис. 1. Изотермы сорбции платины (IV) (а), палладия (II) (б) и родия (III) (в) на сорбентах Purolite S-985 (1), S-108 (2), S-930 (3), S-920 (4)

По полученным зависимостям видно, что емкость в изучаемых условиях для смол Purolite составляет: по платине S-985 – 271,23 мг/г, S-920 – 259,35 мг/г, S-930 – 207,40 мг/г, S-108 – 197,7 мг/г; по палладию S-985 – 363,09 мг/г, S-920 – 278,40 мг/г, S-930 – 161,46 мг/г,

S-108–119,70 мг/г; родию S-985–37 мг/г, S-920–26 мг/г, S-108–25 мг/г.

Было определено время установления равновесия на смоле по отношению к металлам. Зависимости, приведенные на рис. 3.

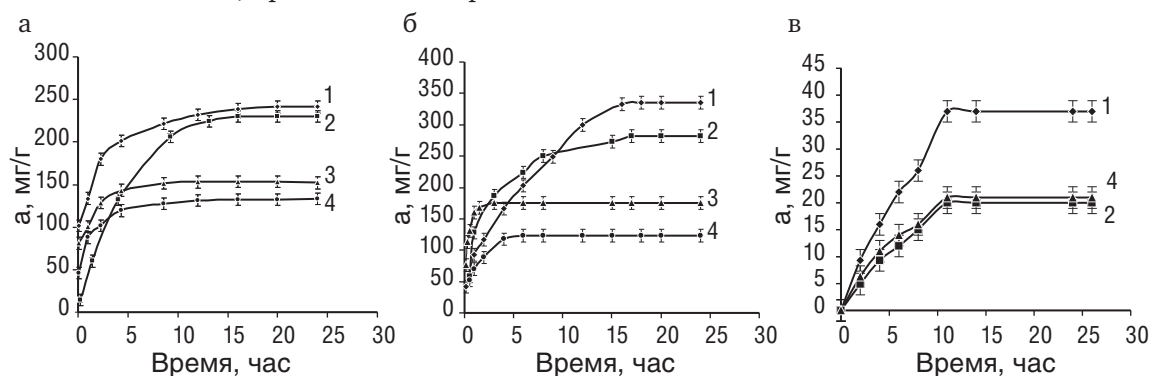


Рис. 2. Зависимость сорбции платины (IV) (а), палладия (II) (б) и родия (III) (в) на сорбентах Purolite S-985 (1), S-108 (2), S-930 (3), S-920 (4) от времени контакта

Из кинетических кривых сорбции хлорокомплексов платины (IV), палладия (II) и родия (III) видно, что смола S-985 с полиаминными группами обладает более выгодными кинетическими характеристиками. Время установления равновесия для сорбентов составляет 2–7 часов, время полусорбции 0,5 – 2 часа.

Поскольку технологические растворы, содержащие металлы платиновой группы, в зависимости от условий проведения технологических операций могут быть сульфатными, сульфатно-хлоридными и хлоридными, то было исследовано влияние на сорбцию металлов присутствие сульфат и хлорид ионов.

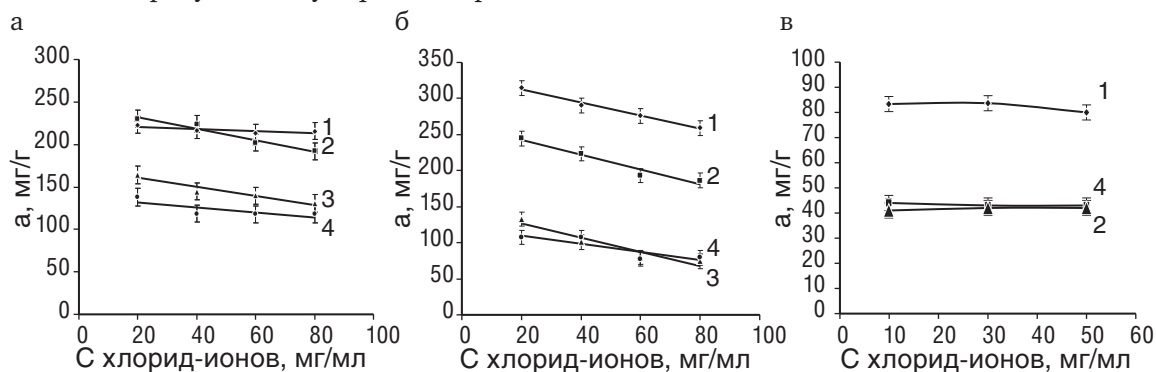


Рис. 3. Зависимость сорбции платины (IV) (а), палладия (II) (б) и родия (III) (в) на сорбентах Purolite S-985 (1), S-920 (2), S-930 (3), S-108 (4) от концентрации хлорид-ионов

Так, присутствие хлорид-ионов (рис. 3) и сульфат-ионов (рис. 4) в растворе с концентрацией в интервале от 20 до 80 мг/мл практически не влияет на величину сорбции платины (IV), палладия (II) и родия (III) для всех сорбентов.

При автоклавно-окислительном выщелачивании никель-пирротиновых концентратов наблюдается значительный переход платиновых металлов, особенно рутения, родия и иридия, в раствор и потери этих дорогих и дефицитных металлов с отвальной железистой пульпой. Применение новых типов сорбентов позволило бы повысить извлечение этих металлов на Норильском гидрометаллургическом комбинате и получить значительный экономический эффект, учитывая, что в настоящее время 1 г родия стоит более 300 долларов.

Испытание опытных образцов ионообменных смол проводились на пульпе после серосульфидной флотации состава (%): Fe_{общ} – 42,9; S_{общ} – 7,5; CaO – 3,1; MgO – 1,2; Al₂O₃ – 3,05; SiO₂ – 9,16; благородные металлы (г/т): Pt – 0,33; Pd – 1,47; Rh – 0,38; Ru – 0,14; Ir – 0,063; цветные металлы (мг/л): Ni (р-р) – 65; Cu < 0,1.

Предварительно было проведено тестирование четырех образцов ионообменных смол фирмы Purolite с целью выбора сорбентов, обладающих лучшими ионообменными свойствами по отношению к сорбции платиновых металлов из пульпы после серосульфидной флотации. Для этого 1 г пульпы после серосульфидной флотации обрабатывается при механическом перемешивании в течение 8 часов 20 граммами ионообменной смолы.

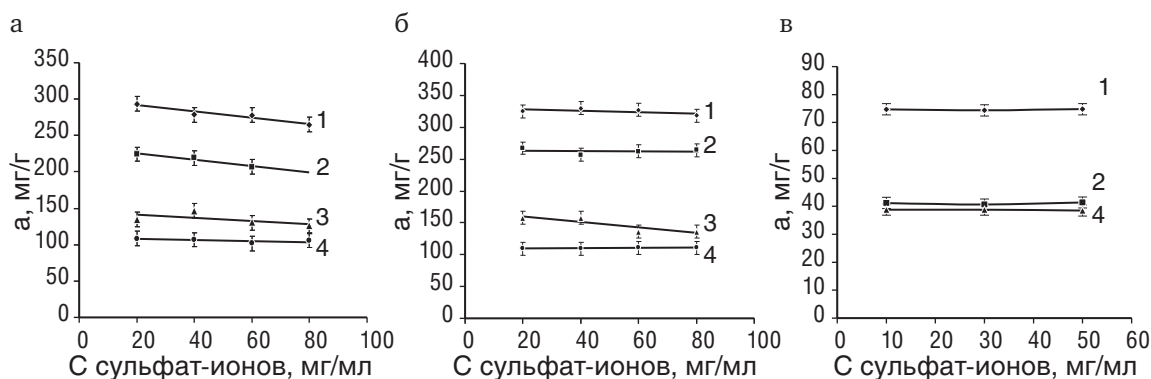


Рис. 4. Зависимость сорбции платины (IV) (а), палладия (II) (б) и родия (III) (в) на сорбентах Purolite S-985 (1), S-920 (2), S-930 (3), S-108 (4) от концентрации сульфат-ионов

Сорбент отделяется от пульпы на сите 320 меш, промывался и анализировался на платиновые металлы в ЦЗЛ ЗАО «Норильский никель». Твердая часть пульпы отфильтровывалась, просушивалась и анализировалась на платину, палладий, родий, иридий, рутений в ЦЗЛ ЗАО «Норильский никель».

После предварительного тестирования были выбраны образцы смол, которые испытывались для извлечения платиновых металлов из пульп последующим методом.

Сорбция проводилась в полиэтиленовых сосудах емкостью 1,5 л, куда загружался 1 кг пульпы после серосульфидной флотации и 100 г каждого сорбента. Перемешивание проходило с использованием грохота в течение 8 часов при комнатной температуре. Отделение пульпы от сорбента на сите 320 меш. Твердая часть пульпы отфильтровывалась, просушивалась и отправлялась на анализ на платину, палладий, родий, рутений, иридий, медь в пульпе практически отсутствовала. Содержание платиновых металлов определялась атомно-абсорбционным методом по методикам, принятым на ЗАО «Норильский никель». Сорбент загружался на повторную сорбцию. Один сорбент контактировал с пульпой 3 раза с анализом пульпы после сорбции. После трехкратной сорбции сорбент промывали водой комнатной температуры, просушивали, обжигали в муфельной печи при температуре 1000 °С и направляли на определение платиновых металлов атомно-абсорбционным методом по методикам, принятым на ЗАО «Норильский никель».

1 кг пульпы обрабатывался в тех же условиях 100 граммами сорбента. Пульпа повторно обрабатывалась в тех же условиях свежими сорбентами, то есть проверялась двухстадийная сорбция. Пульпы и сорбент направлялись на анализ по методикам, принятым на ЗАО «Норильский никель».

На третьем этапе 1 кг пульпы обрабатывался 200 г сорбентов по вышеуказанной методике. Продукты сорбции анализировались в ЦЗЛ ЗАО Норильский никель. Балансы по опытам сходились с точностью от $\pm 5,0$ до $\pm 20\%$.

Все испытанные смолы извлекают платиновые металлы примерно одинаково, поэтому для дальнейшей работы были выбраны S-108, S-920, S-985. Смола S-985, хотя и показала несколько меньший процент извлечения платиновых металлов, но без проблем отделялась от пульпы и обладала хорошими механическими свойствами. Платиновые металлы извлекаются не более, чем на 30–40 % (платина и палладий), металлы спутники извлекаются: иридий на 6–17 %, родий не более 3 %, извлечение рутения от 1,5 до 5 %. Все смолы показывают примерно одинаковые результаты по извлечению платиновых металлов. Извлечение металлов уменьшается на второй и третьей стадии, по сравнению с первой стадией.

При двухстадийной сорбции извлечение платиновых металлов существенно не увеличивается, поэтому увеличение числа стадий не приведет к уменьшению содержания благородных металлов в отвальном продукте. Также не приводит к увеличению извлечения платиновых металлов увеличение загрузки сорбента до 200 г. Практически по всем металлам извлечение остается на прежнем уровне.

Таким образом, извлечение благородных металлов из пульп после серосульфидной флотации Надеждинского металлургического завода ЗАО Норильский никель ионообменными смолами не достигает значений, приемлемых для технологии. Вероятно, платиновые металлы в технологических пульпах находятся в устойчивых несорбируемых формах.

По итогам проведенных исследований можно рекомендовать смолы для сорбционного извлечения хлорокомплексов платины (IV), палладия (II) и родия (III).

ПРИМЕНЕНИЕ СПОСОБА ЩЕЛОЧНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ К ПЕРЕРАБОТКЕ УПОРНОГО ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Л.Б. Кушакова, О.Ю. Браилко, Н.В. Сизикова, Е.В. Нехорошева, Л.В. Русских

ДГП «Восточный научно-исследовательский горно-металлургический институт цветных металлов»

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан», г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

Как известно, золото-мышьяковые руды, в которых золото содержится в виде тонкой, доходящей до эмульсионной вкрапленности в арсенопирит, являются упорными, т. е. напрямую не поддаются цианидному выщелачиванию.

Для извлечения золота как из самих руд, так и из продуктов их флотационного обогащения – концентратов, в которых золото также вкраплено в пирит и в арсенопирит, применяются как гидрометаллургические методы (автоклавное, бактериальное выщелачивание), так и пирометаллургические процессы (различные разновидности обжига) [1].

Однако до настоящего времени экономически приемлемая технология переработки данного вида сырья однозначно не определена, несмотря на многочисленные исследования, проводимые в этом направлении [1–7].

Одним из перспективных способов для переработки руд с тонкодисперсным золотом можно считать метод щелочного окислительного выщелачивания.

В институте ВНИИцветмет проведены эксперименты по щелочному окислительному выщелачиванию флотационных концентратов обогащения упорных золотосодержащих руд месторождений Казахстана с применением различных окислителей, таких как гипохлорит (соль хлорноватистой кислоты – HClO) и кислород.

Процессы гидрохлорирования, достоинство которых заключается в высокой химической активности хлора, в настоящее время используются в небольших масштабах в ЮАР и Великобритании для переработки шламов, содержащих благородные металлы. На некоторых предприятиях (например, Карлин Майнз, США) гидрохлорирование применяется в качестве подготовительной операции перед цианированием [2]. Активность хлора как химического реагента проявляется в раскрытии части минералов, блокирующих дисперсное золото.

Анализируя данные, приведённые на рисунках 1–2 (потенциалы золота в различных растворах и диаграмма Пурбэ для системы золото-хлорид [1] в стандартных условиях) и учитывая, что стандартный электродный потенциал реакции:



равен +0,88 В, можно предположить, что окисление золота растворами гипохлорита натрия в щелочной среде возможно с наиболее вероятной формой нахождения золота в растворе в виде H_2AuO_3^- и HAuO_3^{2-} , устойчивых в сильнощелочных средах.

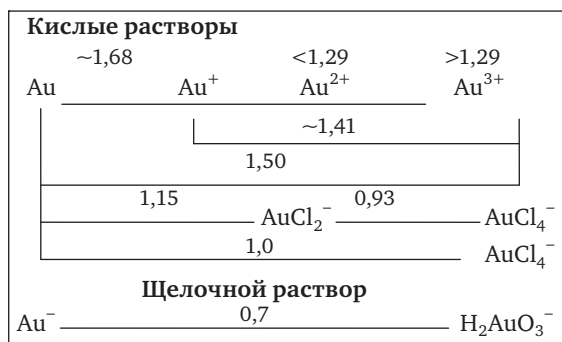


Рис. 1. Потенциалы золота, В [1]

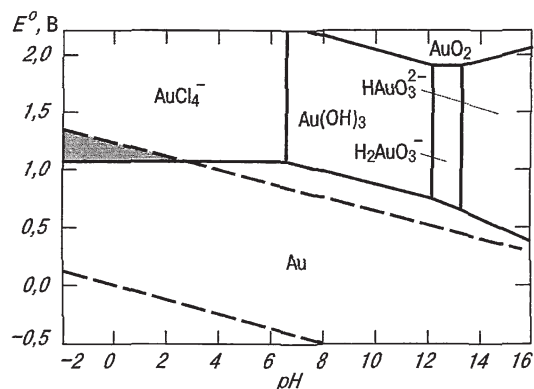
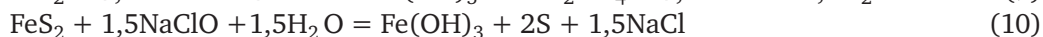
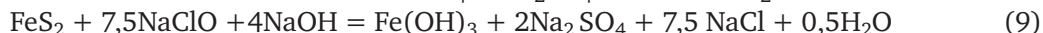


Рис. 2. Диаграмма Пурбэ для системы золото – хлорид при $[\text{Au}] = 10^{-5}$ моль/дм³ и $[\text{Cl}] = 10^{-2}$ моль/дм³ [1]

При гипохлоритном выщелачивании осуществляется вскрытие золотосодержащих сульфидов (арсенопирита и пирита) и растворение всего освобождающегося золота с дальнейшим выделением его из хлоридных растворов осаждением или сорбцией.

Исходя из проведённых исследований, литературных данных и опыта работы можно предполагать, что окисление пирита и арсенопирита в растворах гипохлорита натрия протекает по следующим реакциям.

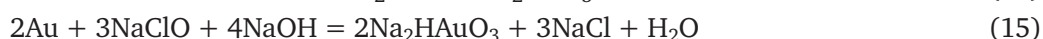
Без аэрации:



С аэрацией пульпы:



Растворение золота, раскрытого при окислении сульфидных минералов, предположительно протекает по следующим реакциям:



Следует отметить, что процесс гипохлоритного выщелачивания может являться как основным процессом для извлечения золота из концентратов, так и подготовительной операцией, предваряющей цианидное выщелачивание.

В первом случае при гипохлоритном выщелачивании осуществляется напрямую вскрытие золотосодержащих сульфидов (арсенопирита и пирита) и растворение освобождающегося золота с дальнейшим выделением его из хлоридных растворов осаждением или сорбцией. Однако при проведении исследований отмечено, что в связи с узким диапазоном устойчивости растворимых соединений золота в щелочных хлоридных растворах (см. рисунок 2) процесс растворения золота не всегда стабилен и от 0–2 до 10–15 % вскрытого золота может оставаться в кеках выщелачивания.

Во втором случае в конце гипохлоритной обработки флотационных концентратов, которая ведётся в менее жёстких условиях, чем в первом случае, создаются условия для осаждения частично растворившегося золота. Кеки гипохлоритного выщелачивания подвергаются стандартному цианированию и извлечению золота из цианидных растворов по обычной схеме.

На основании результатов исследований установлено, что способ гипохлоритного выщелачивания применительно к переработке флотационных концентратов Тохтаровского месторождения более эффективен при его использовании в качестве операции предварительной обработки перед цианированием.

В оптимальных условиях степень извлечения золота в товарную продукцию из концентрата с содержанием 50–55 г/т составила 70–76 %.

Проверена также возможность переработки флотационных концентратов обогащения руд Тохтаровского месторождения по технологии щелочного окисления, а именно: методом цианирования с предварительной окислительной щелочной обработкой материала с использованием в качестве окислителя кислорода.

Проведённые эксперименты показали, что при цианидном выщелачивании концентрата, не подвергнутого предварительной окислительной обработке, степень извлечения золота даже при тонком измельчении (минус 0,010 мм) не превышает 10 %.

Предварительная же окислительная щелочная обработка позволяет повысить извлечение золота за счёт частичного окисления сульфидов и вскрытия золота.

Было изучено влияние исходной концентрации щелочи при окислительном выщелачивании на показатели извлечения золота. Эксперименты проводились при концентрации щёлочи от 4 до 40 г/л (концентрация поддерживалась на заданном уровне), отношении Ж:Т=5:1 или 10:1, продолжительности от 16 до 24 часов, аэрации пульпы кислородом. Установлено, что оптимальной концентрацией при выщелачивании концентрата является концентрация 30 г/л.

Зависимость расхода щелочи от продолжительности процесса при этой концентрации, приведённая на рисунке 3, позволяет сделать вывод, что продолжительность процесса должна быть не менее 20 часов.



Рис. 3. Зависимость расхода щелочи от продолжительности процесса

В оптимальных условиях процесса извлечение золота для концентрата крупностью $P_{80}=20$ составило 73,3 %, для концентрата крупностью $P_{80}=10$ –76,9 %. Расход щёлочи при этом составил 143 и 152,1 кг/т, цианида 10,1 и 9,9 кг/т соответственно.

Таким образом, на основании результатов проведённых исследований, можно сделать вывод об эффективности применения способа щелочного окислительного выщелачивания для переработки

флотационных концентратов обогащения золотосодержащих руд Тохтаровского месторождения в качестве предварительной операции перед цианидным выщелачиванием. Предварительная щелочная обработка концентрата с использованием в качестве окислителя как гипохлорита, так и чистого кислорода, позволяет повысить извлечение золота с 10 до 70–77 % (в зависимости от типа окислителя) по сравнению с процессом прямого цианидного выщелачивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котляр Ю. А., Меретуков М. А., Стрижко Л. С. *Металлургия благородных металлов*. В 2-х кн. Кн. 1. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2005 г. – 432 с.
2. Котляр Ю. А., Меретуков М. А., Стрижко Л. С. *Металлургия благородных металлов*. В 2-х кн. Кн. 2. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2005 г. – 392 с.
3. Савинова Н. С., Хажеева З. И., Золтоев Е. В., Хантургаева Г. И. Бесцианидные методы кучного выщелачивания труднообогатимых золотосодержащих руд с системой полного водооборота/Золото Сибири: геология, геохимия, технология, экономика: Тезисы докладов Первого Сибирского Симпозиума с международным участием. – Красноярск, КГАЦМиз, 1999. – С. 57–58.
4. Горюнова Н. Н. Исследования влияния хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, активного хлора на процесс цианирования золотосодержащих руд/Технология обогащения полезных ископаемых Средней Азии. – Ташкент. – 1979. – № 2. С. 42–46.
5. Орлова О. Д., Андреев П. И., Дивинская Р. Д. Выщелачивание благородных металлов из руд хлорсодержащими растворителями/Обогащение полезных ископаемых. – Киев. – 1988. – № 38. – С. 59–63.
6. Лодейщиков В. В. *Технология извлечения золота и серебра из упорных руд*. В 2-х т. – Иркутск, 1999. – Т. 1–342 с., Т. 2 –452 с.
7. Якименко Л. М., Пасманик М. И. *Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлорпродуктов*. – М.: Химия, 1976. – 440 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ АРСЕНОПИРИТНОЙ РУДЫ

С.В. Парунин, Д.В. Куимов, В.Д. Григорьев

ДГП «Восточный научно-исследовательский горно-металлургический
институт цветных металлов»

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального
сырья Республики Казахстан», г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

В настоящей работе изложены результаты исследований по электрохимическому выщелачиванию золота из упорной арсенопиритной руды в аппарате специальной конструкции.

подавляющая доля золота в упорной арсенопиритной руде находится в коллоидной форме. Часть золота в виде свободных включений субмикронных размеров размещена в пространстве между границами зёрен. Другая часть заключена непосредственно в кристаллических решётках арсенопирита и пирита, что обуславливает необходимость разрушения матрицы минералов для последующего цианидного, тиомочевинного или иного выщелачивания этого золота. В настоящее время существует ряд способов вскрытия решётки: биохимические [1, 2], пирометаллургические, автоклавные и др.

Возможно и прямое извлечение золота из упорной руды в процессе её пирометаллургической переработки. Результаты электроплавки с железной стружкой в свинцовой ванне показали, что мышьяк можно вывести из сырья в виде железо-мышьяковой шпелы, а свинец в этом случае служит прекрасным коллектором золота [3].

Большинство пирометаллургических способов подготовки упорных золотосодержащих арсенопиритных руд к цианированию сопровождаются переводом мышьяка в виде трёхоксида в газовую фазу [4]. Для улавливания мышьяка требуется строительство и техническое обслуживание комплекса пылегазоочистки. Ввиду высокой токсичности соединений мышьяка их выводят в форме гипсоарсенита, который необходимо складировать в хранилищах, отвечающих жёстким экологическим требованиям. При этом сохраняется опасность вымывания трёхвалентного мышьяка и заражения им подземных и поверхностных вод, создания экологической напряжённости в зонах действия предприятия.

Применение методов биохимического и автоклавного окисления руд позволяет высвобождать ассоциированное с сульфидами упорное золото и переводить мышьяк в более устойчивые малотоксичные формы скородита (FeAsO_4) или сульфида (As_2S_3).

Одним из эффективных решений проблемы извлечения золота может быть использование способа хлоридного выщелачивания золотосодержащих арсенопиритных руд, проводимого в автоклаве, при котором из разрушенной решетки золото выводится в составе хлоркомплекса [5]. Реакции протекают при повышенном парциальном давлении кислорода и температурах выше 90°C . Процесс сложен, а стоимость автоклавного оборудования высока.

Альтернативным является способ электрохимического выщелачивания золота из упорных сульфидных руд, при этом газообразный хлор может быть получен разложением хлоридов щелочных металлов непосредственно в процессе электролиза растворов в ванне, являющейся одновременно и аппаратом для хлорирования обрабатываемого вещества.

На катоде происходит процесс разряда ионов (1):



На аноде (2, 3):



Хлор, находящийся в момент выделения в непосредственном соприкосновении с хлорируемым веществом, более активен, чем газообразный хлор, вводимый в систему, состоящую из жидкой фазы и упорного сырья.

Электролитическому разложению арсенопирита способствуют трехвалентное железо и активный хлор (4):



Рассматриваемый процесс обладает следующими преимуществами:

- скорость реакций;
- высокое извлечение золота;
- перевод мышьяка в малотоксичные формы – скородит.

Электродный потенциал золота +1,5 В (водородный электрод), однако в растворах солей хлористых соединений щелочных металлов он значительно ниже. Так, в 3%-ном растворе NaCl потенциал золота составляет от 0,1 до 0,2 В.

После разрушения матрицы арсенопирита основным фактором, оказывающим влияние на эффективность процесса электровыщелачивания золота из упорных руд, является скорость диффузии ионов Cl^- к свободному и высвобожденному из сульфидных минералов золоту.

Этому движению наиболее благоприятствует конструкция аппарата с осевым расположением катодного блока. Анодная часть окружает катод, что обеспечивает достаточные кинетические показатели окислительных и диффузионных процессов в пульпе.

Исследования проводились на «первичной» упорной золотосодержащей арсенопиритной руде Родниковского месторождения состава, %: 0,3 As, <0,1 $S_{\text{общ.}}$, 2,7 Fe, 1,2 $C_{\text{общ.}}$, 79,6 SiO_2 , 1,8 г/т Au, 2,1 г/т Ag.

Руда предварительно дробили до 100% класса – 2 мм, а затем измельчали в лабораторной шаровой мельнице до 79 % содержания класса – 0,074 мм.

Зависимость извлечения в лабораторном электролизёре золота из руды Родниковского месторождения от объёмной плотности тока изображена на рисунке 1. Опыты проводились при следующих условиях:

- электролит, водный раствор NaCl с концентрацией 150 г/л;
- температура пульпы 60 °С;
- длительность процесса 150 минут;
- отношение Ж:Т = 6:1.

Зависимость извлечения золота из той же руды от времени изображена на рисунке 2.

Условия проведения опытов:

- электролит, водный раствор NaCl концентрации 150 г/л;
- температура пульпы 60 °С;
- объёмная плотность тока 5×10^{-3} А/м³;
- отношение Ж:Т = 6:1.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что для извлечения ~90 % золота из руды Родниковского месторождения удовлетворительными являются диапазоны технологических параметров: объёмной плотности тока – $3 \div 7 \times 10^{-3}$ А/м³, продолжительности ведения процесса – 90 ÷ 150 минут.

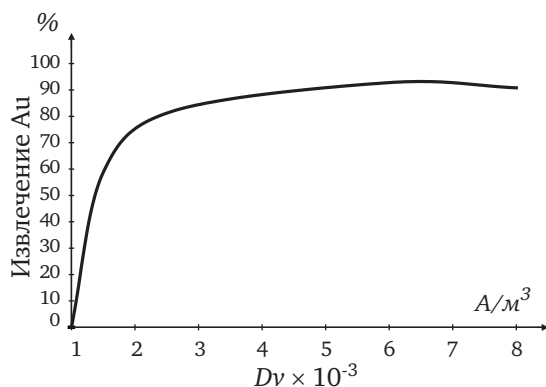


Рис. 1. Зависимость извлечения Au из руды Родниковского месторождения от объёмной плотности тока Dv

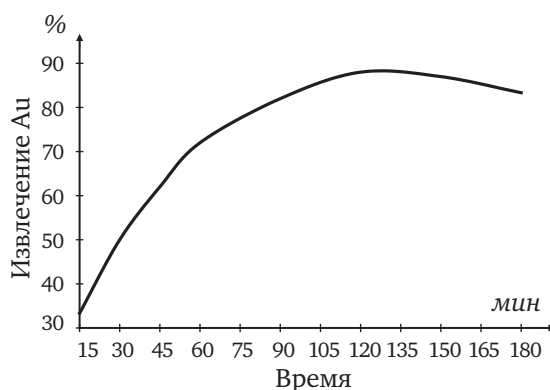


Рис. 2. Зависимость извлечения золота из руды Родниковского месторождения от времени

ЛИТЕРАТУРА

1. Полькин С.И., Юдина И.Н., Панин В.В. и др. К вопросу о бактериальном выщелачивании мышьяка из арсенопиритного золотосодержащего концентрата в плотных пульпах // Тр. центр. науч.-исслед. геологоразвед. ин-та цвет. и благород. метал. – 1973. – Вып. 107.
2. Кумбакин В.Г., Юсунов Т.С. и др. О механизме бактериального выщелачивания арсенопирита // Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых. – 1974. – № 1.
3. Сейткан, А.С. Исследование и получение малотоксичных соединений мышьяка при извлечении золота из бакырчикских концентратов: дисс. ...канд. техн. наук: защищена 17.12.09 / Сейткан А.С. – Алматы, 2009. – 21 с.
4. Проектирование опытно-промышленного производства для переработки 200 тыс. тонн в год золотосодержащей руды Бакырчикского горнодобывающего предприятия с получением сплава Доре / Регамент. Ч.1, 2: рук. А.Ф.Сапрыгин, В.Ф.Травин, Н.В.Сулаквелидзе. – ВНИИцветмет. – Усть-Каменогорск. – 2004. – 158 с.
5. Масленицкий И.Н., Доливо-Добровольский В.В., Доброхотов Г.Н. и др. Автоклавные процессы в цветной металлургии. М.: Металлургия. – 1969. – 350 с.

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ЗОЛОТА И КОМПЛЕКС ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

В.В. Сенкус, Б.М. Стефанюк, Н.А. Вепрева

Новокузнецкий филиал-институт ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», г. Новокузнецк, Россия

Большие потери тонкодисперсного золота в хвостах требуют поиска новых технических решений.

В работах [1–6] предлагается ряд способов, которые, по мнению авторов, позволят увеличить эффективность извлечения тонкодисперсного золота, но обладают недостатками: применение химических реагентов загрязняющих окружающую среду; сложная подготовка исходного материала, высокоэнергозатратная технология подготовки исходного материала, в том числе, измельчение и термальная сушка, необходимость использования спецхранилищ.

Целью настоящей работы является снижение затрат и повышение объемов извлечения тонкодисперсного золота из хвостов.

Поставленная цель достигается тем, что исходный материал гидравлически разделяют по крупности по классам -2 и $+2$ мм, при этом материал $+2$ мм отправляют на переработку и извлечения золота традиционными способами, а материал крупностью -2 мм подвергают повторно классификации на классы $-0,2$ мм и $+0,2$ мм, при этом каждый поток пульпы классифицируют по плотности на комплексе извлечения тонкодисперсного золота, который обеспечивает осаждение золотых частиц в поддоны и вынос породных частиц потоком воды, имеющим скорость в диапазоне $0,5\text{--}1,0$ м/с.

Комплекс, реализующий способ извлечения тонкодисперсного золота (рис. 1), включающий канал для потока пульпы с исходным материалом и аппарат для классификации исходного материала по плотности, отличающийся тем, что канал последовательно разделен на три рукава прямоугольной формы с различными гидравлическими уклонами для обеспечения скоростей потоков в диапазоне $0,5\text{--}1$ м/с, сначала поток пульпы разделяется самоочищающимся ситом с шириной щели 2 мм по рукавам для потока пульпы с размерами частиц $+2$ мм, которая отправляется на переработку традиционным способом и потока пульпы с размерами частиц -2 мм, в котором поток пульпы самоочищающимся ситом с размером щели $0,2$ мм делится в рукава, в которых пульпа содержит частицы с размером $+0,2$ и $-0,2$ мм и установлены, поддоны для сбора частиц золота и аппараты для разделения взвешенных частиц по плотности, которые представляют набор разнесенных по длине на величину равную ширине стрело-

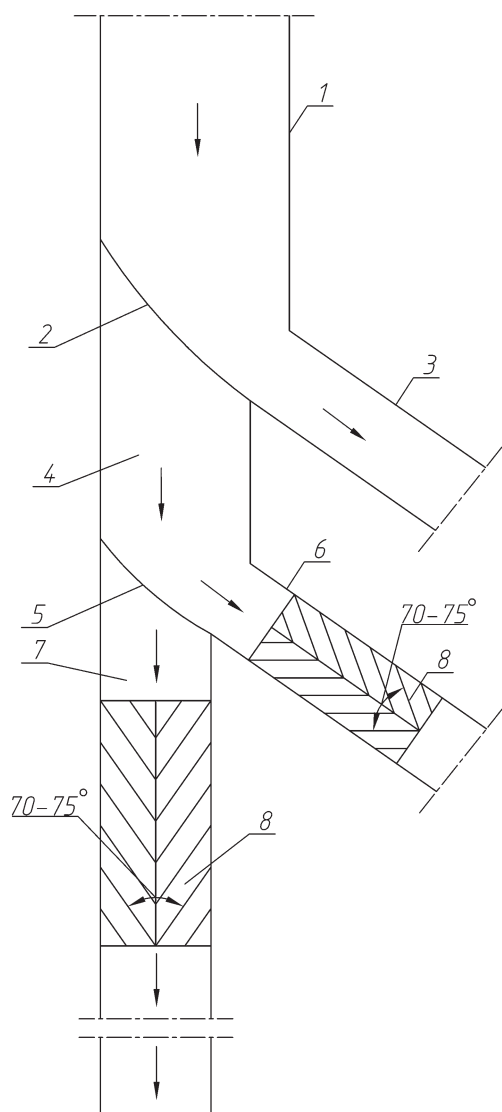


Рис. 1. Комплекс извлечения тонкодисперсного золота

видных пластин с углом стрелы 60–65°, направленным по направлению потока, а пластины имеют угол наклона 70–75° и наклонены верхней кромкой навстречу потоку, при этом ширина пластин выбирается в зависимости от конечных скоростей осаждения породных и золотых частиц, а также скорости потока пульпы по формуле

$$L = \frac{V^2}{\pi g} \cdot \frac{U_{\text{кп}}}{U_{\text{кз}}}, \text{ при } 0,5 \text{ м/с} \leq U \leq 1,0 \text{ м/с},$$

где L – ширина пластины, м;

V – скорость потока пульпы, м/с;

g – гравитационное ускорение, м/с²; 9,8 м/с²;

π – константа, $\pi=3,14$;

$U_{\text{кп}}$ – конечная скорость оседания породы, м/с;

$U_{\text{кз}}$ – конечная скорость оседания золота, м/с.

Способ извлечения тонкодисперсного золота (рис. 2) реализуется путем двойной последовательной классификации взвешенных частиц в потоке пульпы по размеру и рассеиву их на дно канала по плотности за счет свойств осаждения частиц золота и породы, вытекающие из зависимости конечной скорости осаждения взвешенных частиц в стоячей воде от их размера и плотности, определяемой формулой:

$$U_{\text{к}} = \sqrt{\frac{\rho g}{3C_{\text{л}}}} \cdot \left(\frac{\rho_{\text{м}}}{\rho_{\text{в}}} - 1\right) \cdot \frac{\sqrt{R}}{1 + \frac{d}{R}},$$

где $U_{\text{к}}$ – конечная скорость осаждения взвешенных частиц в стоячей воде;

g – гравитационное ускорение, 9,8 м/с²;

$C_{\text{л}}$ – коэффициент лобового сопротивления (обтекания частицы), 0,35;

$\rho_{\text{м}}$ – плотность твердой частицы, кг/м³;

$\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, кг/м³;

R – радиус частицы, м;

d – толщина «граничного» слоя «парашютного» эффекта, м.

Скорость осаждения взвешенных частиц U_0 в потоке воды движущегося со скоростью V , м/с определяется по формуле:

$$U_0 = \frac{U_{\text{к}}}{\sqrt{1 + \left(\frac{3}{8} \cdot \frac{(1 - C_{\text{л}})^3}{\left(\frac{\rho_{\text{м}}}{\rho_{\text{в}}} - 1\right) \cdot g} \cdot \frac{V_{\text{м}}^2}{R}\right)^2}},$$

$V_{\text{м}}$ – скорость потока пульпы, м/с.

Отношение скоростей осаждения золота и породы в диапазоне размеров частиц менее 2 мм остается практически постоянной и равна

$$U_{\text{кз}}/U_{\text{кп}} = 11,1,$$

где $U_{\text{кп}}$ – конечная скорость оседания породы, м/с;

$U_{\text{кз}}$ – конечная скорость оседания золота, м/с.

Результаты расчетов представлены в таблице 1.

В комплекс для реализации способа извлечения тонкодисперсного золота (рис. 2) поступает пульпа исходного материала с концентрацией по объему твердого и жидкого Т:Ж=1:5÷1:7 в канал 1, обеспечивая в ней скорость движения пульпы ≈ 1 м/с, канал наклонен к горизонтальной плоскости под углом α – 4° (уклон 0,07) на сите с самоочищающимися щелями шириной 2 мм паток разделяется на два рукава.

По выходному рукаву уходит пульпа с размером взвешенных частиц +2 мм для традиционного извлечения золота, а по технологическому рукаву 4 проходит пульпа с размером взвешенных частиц –2 мм, которая попадает на сито с самоочищающимися щелями с размером щели 0,2 мм и поток разделяется на два рукава.

По выходному рукаву 6 проходит пульпа с размером частиц +0,2 мм, а по выходному рукаву 7 – пульпа с размером частиц – 0,2 мм. Потоки пульпы в рукавах 6 и 7 направляются в аппарат классификации взвешенных частиц по плотности 8, в которых частицы золота 11 оседают в установленные на дне канала поддоны 9, а частицы породы 10 скользят по наклонным пластинам и выносятся водой через межпластинные щели из аппарата, которая после осветления возвращается щели для формирования потока пульпы с исходным материалом.

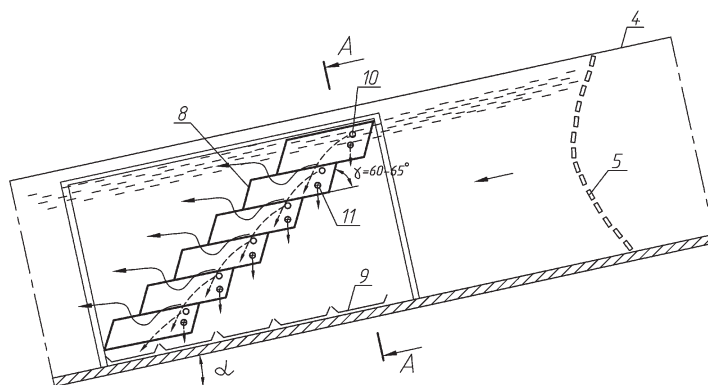


Рис. 2. Способ извлечения тонкодисперсного золота

Таблица 1

Результаты расчета конечных скоростей для взвешенных частиц золота и породы

Радиус частицы R, м	Толщина граничного слоя d, м	Для породы $\rho = 2650 \text{ кг/м}^3$			Для золота $\rho = 19300 \text{ кг/м}^3$		
		Конечная скорость U_k , м/с	Скорость осаждения при $V=0,5 \text{ м/с}$ U_0 , м/с	$V=1,0 \text{ м/с}$	U_k , м/с	$V=0,5 \text{ м/с}$ U_0 , м/с	$V=1,0 \text{ м/с}$ U_0 , м/с
$5 \cdot 10^{-6}$	$6,15 \cdot 10^{-4}$	$2,73 \cdot 10^{-4}$	$8,65 \cdot 10^{-6}$	$2,17 \cdot 10^{-7}$	$3,03 \cdot 10^{-3}$	$9,60 \cdot 10^{-5}$	$2,41 \cdot 10^{-6}$
10^{-5}	$5,86 \cdot 10^{-4}$	$8,01 \cdot 10^{-4}$	$5,05 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$	$8,88 \cdot 10^{-3}$	$5,60 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-5}$
10^{-4}	$3,17 \cdot 10^{-4}$	$3,63 \cdot 10^{-2}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$4,03 \cdot 10^{-1}$	$2,44 \cdot 10^{-2}$	$6,32 \cdot 10^{-3}$
10^{-3}	$8,70 \cdot 10^{-4}$	$2,56 \cdot 10^{-1}$	$1,37 \cdot 10^{-1}$	$1,15 \cdot 10^{-1}$	2,84	1,92	1,28

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ № 2262987. Способ и устройство флотационного доизвлечения золота при дренажной разработке россыпных месторождений. МПК В03 D1/00, В03 В7/00. Автор (ы) и патентообладатель (и): Усманова Н. Ф., Брагин В. И., Михайлов А. Г. Заявл. 11.02.2004. Оpubл. 27.10.2005.
2. Заявка на изобретение № 98108071/03. Способ переработки песков россыпных месторождений золота. МПК C02 F1/46, B01 D 35/05. Заявитель: Амурский научный центр Дальневосточного отделения РАН, Автор (ы): Кузьминых В. М., Моисеенко В. Д. Заявл. 24.04.1998. Оpubл. 10.02.2000.
3. Патент РФ № 2152512. Способ разработки нефти и золота. МПК E21 B43/16, E21 B43/28. Патентообладатель (и): ОАО «Уралкалий». Автор (ы): Белкин В. В., Николаев А. С. Заявл. 14.07.1998. Оpubл. 10.07.2000.
4. Патент РФ № 2309804. Способ сухого обогащения россыпной золотоносной руды. МПК B07 B4/00. Патентообладатель (и): Читинский государственный университет (ЧитГУ). Автор (ы): Шумилова Л. В., Резник Ю. Н., Рубцов Ю. И. Заявл. 03.03.2005. Оpubл. 20.09.2006.
5. Патент РФ № 2152512. Способ разработки нефти и золота. МПК C22 B11/08. Патентообладатель (и) и автор (ы): Адамович Б. А., Дудов В. И., Дербичев Ахмед-Гири Баматгиреевич Заявл. 02.03.2006. Оpubл. 10.11.2007.
6. Заявка на изобретение № 94019326/02. аппарат для центробежного разделения смешанных веществ с различными удельными весами. МПК C22 B3/00, C22 B3/02. Патентообладатель (и) и автор (ы): Бенджамин Нельсон [СА]. Заявл. 02.06.1994. Оpubл. 10.04.1996.
7. Патент РФ № 2345815. Устройство для очистки технологической воды от взвешенных частиц. МПК B01 D21/02. Патентообладатели и авторы: Сенкус Вас. В., Фомичев С. Г., Сенкус В. В., Стефанюк Б. М., Сенкус Вал. В. Заявл. 31.01.2006. Оpubл. 10.02.2009.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С МИНИМАЛЬНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ПРИМЕСЕЙ

В.В. Жмурова

ООО «Березитовый рудник», с. Первомайское, Амурская обл., Россия

Проблема получения слитков сплавов Доре, с минимальным количеством примесей, является актуальной для многих золотоизвлекательных фабрик. При отправке слитков на аффинажные заводы с низкой пробностью нередко возникает большая аффинажная разница, которая требует дополнительных работ по контрольному опробованию, как на аффинажном заводе, так и на золотоизвлекательных фабриках; а также увеличивает тех потери по договору. При пробности слитков менее 40 % стоимость услуг по аффинажу составляет 4,4 рубля за 1 грамм хим. чистого золота, при повышении пробности от 40 до 85 % стоимость уменьшается до 3 рублей за 1 грамм; процент извлечения золота из сырья при переработке при пробности менее 30 % составляет 99,80 %, при увеличении пробности от 30 до 60 % извлечение составляет 99,93 %. Увеличение качества золотосодержащих слитков способствует уменьшению затрат на транспортировку слитков до аффинажных заводов, так как их масса уменьшится. Золотодобывающие предприятия заинтересованы в получении слитков высокой пробности, так как это приносит им значительный экономический эффект. Одним из способов повышения пробности слитков является предварительная подготовка материала на плавку. Фабрики, работающие по цианисто-сорбционной технологии, получают катодные осадки с большим количеством примесей, таких как медь, железо, цинк и др.; при плавке катодных осадков данные примеси почти полностью переходят в слиток. Предварительная кислотная обработка катодного осадка перед плавкой позволяет извлекать примеси неблагородных металлов и получать слитки с более высоким содержанием золота.

Способ получения сплава благородных металлов с минимальным количеством примесей разрабатывается на основе двух действующих золотоизвлекательных фабрик – «Холбинский рудник», расположенный в республике Бурятия, и «Березитовый рудник», расположенный в Амурской области. Холбинский рудник занимается разработкой месторождения «Зун-Холба» подземным способом с получением флотоконцентратов, направляемых в цех гидрометаллургии на переработку, представляющий собой материал, содержащий 50–60 % сульфидных минералов меди, цинка, железа и других цветных металлов. Среди сульфидных минералов большую часть составляет железный колчедан и его разновидности – пирит, марказит, пирротин. Кроме названных в концентрате содержатся породные минералы: 26 % кварца и полевых шпатов, 20 % карбонатов и др. По результатам рентгенофлюоресцентного анализа содержание серы общей 27,8 %, кварц 17,8 %, медь 1 %, железо 20,83 %, цинк 2 % и т. д. Ценными извлекаемыми компонентами в концентрате являются золото и серебро. Золото в концентрате находится в самородном состоянии в виде частиц крупностью от 0,1 до 0,05 мм и тоньше, причем 90 % золота заключено в классе –0,05 мм. Практически все золото относится в классу тонкого и тонкодисперстного. Серебро в концентрате присутствует в составе самородного золота – примерно 50 %, остальное – в составе сульфидных минералов серебра.

Совместно с концентратом месторождения «Зун-Холба» в схеме перерабатывается золотосодержащий флотоконцентрат, получаемый обогащением руды на обогатительной фабрике рудника «Ирокинда» – второго рудника Бурятзолото, расположенного на севере республики Бурятия. Ирокинденский флотоконцентрат представляет собой материал, содержащий 50–60 % кварца. Основными рудными минералами являются сульфидные минералы железа, меди и свинца – пирит, пирротин, халькопирит, ковеллин, галенит. Очень часто в концентрате встречается медная зелень, представляющая собой карбонаты и сульфаты меди, которые хорошо растворяются в цианистом растворе.

В концентрате содержатся продукты разложения железных минералов – охристые вещества, имеется значительное количество глинистых минералов – до 12 %, слюды –

до 3%. содержится 0,25% меди, 0,18–0,26% цинка, 1,2–1,5% свинца, 5–8% серы, связанной с сульфидными минералами. Кроме того, в концентрате присутствует мышьяк – до 0,08%, остальные металлы – ртуть, сурьма, титан, селен и другие, содержатся в весьма небольшом количестве.

Промышленно ценными компонентами в Ирокинденском концентрате являются только золото и серебро. Золото в концентрате Ирокинды находится как в свободном, так и в сростах. Частицы золота имеют крупность от 0,1 мм до 0,01 и тоньше. Причем 90% золота заключено в классе 0,05 мм. Практически все содержащееся в концентрате золото относится к классу тонкого и тонкодисперсного.

Рациональный анализ золота, содержащегося в Ирокинденском концентрате, показывает, что 95–97% находится в цианируемой форме и только до 5% золота невозможно извлечь процессом цианирования, поскольку оно настолько тонкодисперсно, что находится внутри рудных частиц и вследствие этого недоступно для цианида.

Концентрат, подаваемый в цех гидрометаллургии, отправляется на доизмельчение затем сгущается до плотности 50% и подается на выщелачивание по технологии «уголь в пульпе», насыщенный золотом уголь подается в отделение десорбции, где получают богатый золотосодержащий раствор, а уголь после процесса регенерации вновь возвращается в процесс.

Завершающей стадией технологического процесса переработки концентрата является операция электролиза полученного на регенерации товарного элюата, в результате которой золото и серебро из раствора выделяются в катодный осадок. Электролиз осуществляется на электролизерах типа ГЦН – 20, которые работают в непрерывном прямом режиме. Катодный осадок фильтруется через нутч-фильтр и отправляется в плавильное отделение. Технология плавки золотосодержащих материалов на слитки была разработана в конце 80-х годов в институте «Ириредмет». Плавка золотосодержащих продуктов производится в электродуговых печах. Электроплавка представляет собой высокотемпературный металлургический процесс, предназначенный для выделения благородных металлов из богатых продуктов в компактные слитки. Суть плавки заключается в том, что золотосодержащиеся материалы смешиваются с флюсами, нагреваются в печи до точки плавления золота или несколько выше, в результате чего получают две фазы – металлический расплав и жидкий расплавленный шлак, в который переходят содержащиеся в исходном продукте окислы, сульфаты цветных металлов, а также кварц и минералы пустой породы. Непременным элементом плавки являются флюсы. Флюсы добавляют в плавильный процесс для перевода тугоплавких соединений в шлаки с пониженной температурой плавления. К тугоплавким веществам, присутствующим в золотосодержащих материалах, относятся кварц, оксиды алюминия, магнезия, цинка и др.

Катодный осадок, доставленный из отделения электролиза, сушится в электрических обжиговых печах при температуре 200–300°C с периодическим перемешиванием. Спекание катодного осадка не допускается. Вес катодного осадка, поступающего на плавку, составляет 12–13 кг. К катодному осадку добавляется 40–50% по массе кальцинированной соды, 40–50% технической буры и 5–10% измельченного кварца или стекла. Иногда для окисления содержащихся в катодном осадке железа, меди и других металлов добавляют до 10% селитры. Шлаки от плавки катодных осадков получают стекловидными темно – зеленого цвета. В результате плавки получают слитки золотосеребряного сплава с содержанием суммы благородных металлов до 95–98%. При остывании слитки хорошо отделяются от шлаков. Шлаки от плавки катодных осадков можно использовать в процессе плавки 2–3 раза. Содержание золота в шлаке не должно превышать 100–200 г/т. Плавка катодного осадка проводится в руднотермической электродуговой печи. Начальная температура плавки – 600°C. Загрузка шихты осуществляется порциями. После загрузки всего объема шихты в плавильную печь температура повышается до 900°C. В конце плавки расплав разогревается до 1100–1150°C и удерживается в течение 10–15 минут. После этого сливается в изложницу, остывает, сплав отбивается от шлака и направляется на последующие операции (обработка в азотной кислоте, очистка от остатков шлака) для подготовки к сдаче в золотоприемную кассу. Реакция слитка на магнит не допускается.

Устройство электродуговой печи для плавки

Устройство электропечи конструкции Иргиредмета показано на рисунке 1. Печь состоит из ванны 3, электродов 2, механизма передвижения электродов 4, устройства наклона печи 5, токоподвода 1, зажимов 7 и стоек печи 6.

Ванна печи имеет форму опрокинутого конуса и футеруется изнутри хромомagneзитовым кирпичом. Ванна, рама, электроды и все остальные детали печи выполнены из обычной конструкционной стали. Электропитание печи осуществляется от однофазного трансформатора мощностью 100 кВА с входным напряжением 220–380 вольт с возможностью плавного получения на электродах напряжения от 10 до 100 вольт.

Электроды изготавливаются из стального прутка диаметром 80–100 мм. К газоходу подключается вентиляционная система с газо- и пылеулавливающими скрубберами.

Печь работает следующим образом. На дно ванны помещается пусковая шихта, состоящая из буры и соды (примерно 50 на 50%) в количестве 800–1000 граммов. Электроды с помощью устройства 4 опускают на дно ванны, сближают их на минимальный зазор и с помощью обломка селитового стержня, замыкая им оба электрода, зажигают электрическую дугу. Электродуга создает высокую температуру (1200 °C) и холостая шихта расплавляется.

Получив жидкий расплав, загружают небольшими порциями приготовленную шихту с золотосодержащим материалом. Каждая порция загружаемой шихты должна быть расплавлена перед загрузкой следующей порции. Расплавление шихты и полный набор жидкой ванны в печи ведут при температуре 800–900 °C.

После загрузки и расплавления всей шихты температуру в печи поднимают до 1100 °C и прогревают жидкую ванну во всем объеме так, чтобы металлический расплав весь собрался внизу, а шлак стал жидкотекучим.

В нижней части ванны имеется лётка, через которую сливается жидкий расплав. Расплав из печи выливают в предварительно нагретую стальную изложницу. После того, как расплав остынет, изложницу опрокидывают на разделочный стол и слиток отделяют от шлака. Шлак разбивают на мелкие куски, осматривают, обнаруженные в шлаке корольки сплава выбирают и пускают в следующую плавку. Часть шлаков пускают в оборот на набор жидкой ванны для следующей плавки. В зависимости от объема проплавляемой шихты процесс плавки длится от 1 до 2-х часов.

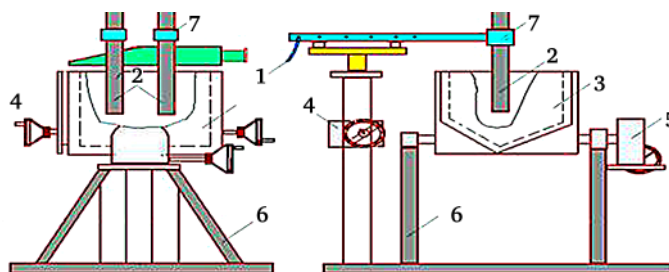


Рис. 1. Устройство электродуговой печи:

1 – питающий кабель; 2 – электроды; 3 – корпус; 4 – механизм подъема электродов; 5 – механизм наклона печи; 6 – рама печи

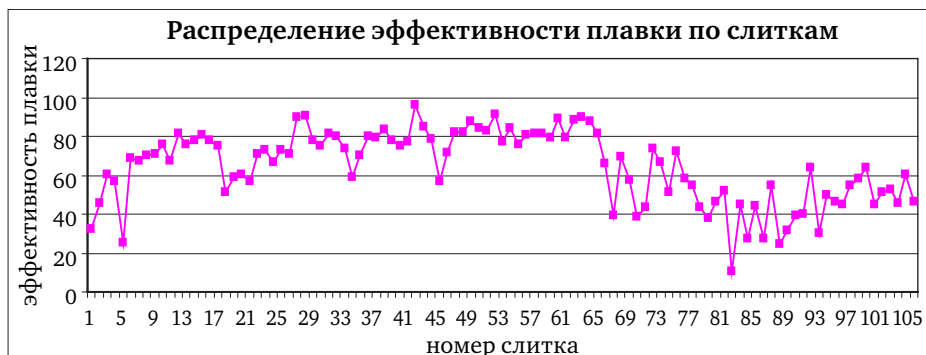


Рис. 2. Анализ плавки катодного осадка «Рудник Холбинский»

Таблица 1

Техническая характеристика руднотермических печей Иргиредмета

Наименование	Тип печи
	З-10
Рабочий объем ванны, дм ³	20,0
Рекомендуемая массовая доля золота в исходном материале, %	Более 10,0
Время плавки, мин	90–120
Масса слитка, кг	2–12
Габаритные размеры печи: длина ширина высота	2000 1100 2500
Потребляемая мощность, кВт	30
Электропитание	Трансформатор, W=80–100 кВА, I=700–1000 А, U=10–45 В
Количество плавок до замены футеровки	10–20
Материал футеровки	Хромомагнетитовый кирпич

Анализируя данные, полученные при плавке катодного осадка, можно сделать вывод о том, что при фактически одинаковом составе шихты эффективность плавки различна, максимальное значение эффективности плавки достигает 96%; минимальное значение эффективности плавки с точки зрения перевода примесей в шлак составляет 10%; среднее значение эффективности плавки 64%. Плавка катодного осадка не достаточно эффективна, присутствующие в слитке примеси таких металлов как медь, железо требуют переплавки слитка, что вызывает дополнительные затраты. Разброс в пробности слитков не позволяет отправлять металл на аффинажный завод по категории пробность слитков выше 40%, так как присутствуют слитки с пробностью от 200–500. Постоянно меняющийся состав руды не позволяет подобрать шихту, которая способствовала бы полному переводу примесей в шлак. Исходя из этих данных, возникает необходимость предварительной обработки катодного осадка, с целью стабилизации пробности слитков, предотвращения перевода меди и железа в слиток.

Одним из способов подготовки материала на плавку является кислотная обработка катодного осадка. Для проведения исследований отбиралась проба катодного осадка, обрабатывалась соляной кислотой класса Б, затем кек отфильтровывался, взвешивался и определялся на наличие цветной группы.

Таблица 2

Химический анализ исходного катодного осадка

масса на- вески, гр	Au (исх) α , г/т	Au (исх), гр	Ag (исх), α , г/т	Ag (исх), гр	Cu, α г/т	Cu, гр	Fe (исх) α , г/т
200	352452,5	70,49	395272,6	79,174	90762,7	18,152	24186,3
Fe (исх), гр	Pb (исх) α , г/т	Pb (исх), гр	Zn (исх), г/т	Zn (исх), гр	Σ приме- сей	прочие при- меси, гр	Σ благ. мет.
4,837	16257,4	3,251	4151,2	0,83	50,336	26,517	74,82

Таблица 3

Состав катодного осадка

% Au	% Ag	% Cu	% Fe	% Pb	% Zn	% проч.прим	% примесей
35,24	39,58	9	2,4	1,62	0,41	11,75	25,18

Таблица 4

Химический состав кека после обработки соляной кислотой в течение 1 и 2 часов

Образец № 1, обработка 1 час		Образец № 2, обработка 2 ч	
Выход кека %	85,8	Выход кека %	95,65
Масса кека, гр	171,6	Масса кека, гр	191,3
Cu α , г/т	48500	Cu α , г/т	42500
Cu, гр	8,322	Cu, гр	8,13
Cu(ост), %	45,8	Cu (ост), %	44,78
Cu (раст), %	54,2	Cu (раст), %	55,21
Cu (раст), гр	9,83	Cu (раст), гр	10,02
Fe α , г/т	3025	Fe α , г/т	7400
Fe (ост), гр	0,51	Fe (ост), гр	1,41
Fe (ост), %	10,5	Fe (ост), %	29,266
Fe (раст), %	89,5	Fe (раст), %	70,73
Fe (раст), гр	4,327	Fe (раст), гр	3,42
Pb α , г/т	1087,5	Pb α , г/т	1100
Pb (ост), гр	0,18	Pb (ост), гр	0,21
Pb (ост), %	5,53	Pb (ост), %	8,45
Pb (раст), %	94,47	Pb (раст), %	93,5
Pb (раст), гр	3,071	Pb(раст), гр	3,041
Zn, г/т	245	Zn, г/т	350
Zn (ост), гр	0,042	Zn (ост), гр	0,066
Zn (ост), %	5,42	Zn (ост), %	8,06
Zn (раст), %	94,58	Zn (раст), %	91,9
Zn (раст), гр	0,78	Zn (раст), гр	0,764
Σ примесей	21,94	Σ примесей	41,64
ϵ примесей в раствор	56,4	ϵ примесей в раствор	17,22

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что при обработке катодного осадка соляной кислотой, уменьшилось содержание примесей таких как медь на 50 %, железо 70 %, цинк и свинец на 94 %. Уменьшилась масса катодного осадка, поступающего на плавку, а следовательно, уменьшится расход флюсов, сократится время плавки и увеличится пробность слитков. Затраты на кислотную обработку небольшие, а экономический эффект очевиден.

Аналогичная работа проводилась с катодным осадком, получаемым на руднике «Березитовый». Сложность состоит в том, что катодный осадок, получаемый на руднике очень низкого качества с большим включением примесей; трудность состоит в том, что руды, добываемые на месторождении «Березитовый», полиметаллические по своему составу и содержат большое количество меди, которое вместе с золотом и серебром переходит в слиток, пробность золота лигатурного очень низкая и находится в пределах 10–30 %, содержание меди в слитках достигает 50–70 %, что значительно увеличивает стоимость аффинажных услуг, повышенные затраты на плавку катодного осадка, транспортировку слитков. Лабораторные испытания кислотной обработки катодного осадка рудника «Березитовый» производились тремя кислотами, серной азотной и соляной. Концентрация кислот составила 50 %. Результаты приведены в таблице 5, 6, 7.

Таблица 5

**Химический состав
исходного катодного осадка**

Катодный осадок исходный	
Au, г/т	154836
Ag, г/т	135043
Cu, %	40
Zn	0,8
вес, г	100
Au, г	15,48
Ag, г	13,5
Cu, г	40
Zn, г	8
Σ благ. мет.	28,98
Σ примесей	48
Σ прочих примесей	23,02
итого примесей	71,02

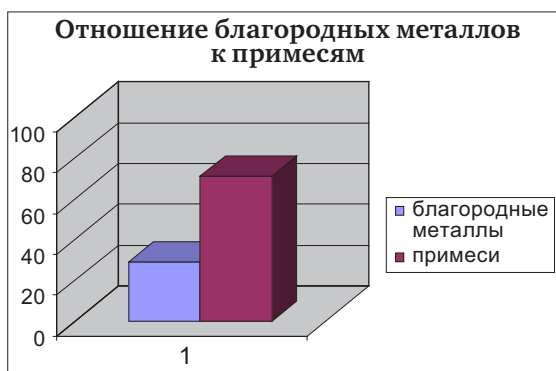


Рис. 3. Содержание примесей в исходном катодном осадке

Таблица 6

**Состав катодного осадка
после обработки серной кислотой**

Кислотная обработка H ₂ SO ₄	
Au, г/т	162950
Ag, г/т	133619
Cu, %	27
Zn	0,21
выход кека, %	95
вес, г	95
Au, г	15,48
Ag, г	12,69
Cu, г	25,65
Zn, г	1,99
Σ благ. мет.	28,17
Σ примесей	27,64
Σ прочих примесей	39,19
итого примесей	66,83
Σ примесей, перешедших в раствор	4,2
% примесей, перешедших в раствор	6
Cu, %, перешедшей в раствор	35,8



Рис. 4. Остаточное содержание примесей в катодном осадке после обработки серной кислотой

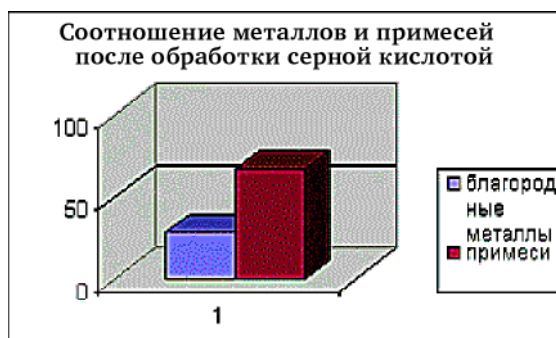


Рис. 5. Соотношение благородных металлов и примесей после обработки серной кислотой

Таблица 7
Обработка катодного осадка
азотной кислотой

Кислотная обработка HNO_3	
Au, г/т	237788
Ag, г/т	74463
Cu, %	19
Zn	0,38
выход кека, %	65,1
вес, г	65,1
Au, г	15,48
Ag, г	4,84
Cu, г	12,3
Zn, г	2,47
Σ благ. мет.	20,32
Σ примесей	14,77
Σ прочих примесей	30,01
итого примесей	44,78
Σ примесей, перешедших в раствор	26,24
% примесей, перешедших в раствор	37
Cu, %, перешедшей в раствор	69,2



Рис. 6. Остаточное содержание примесей в катодном осадке после обработки азотной кислотой

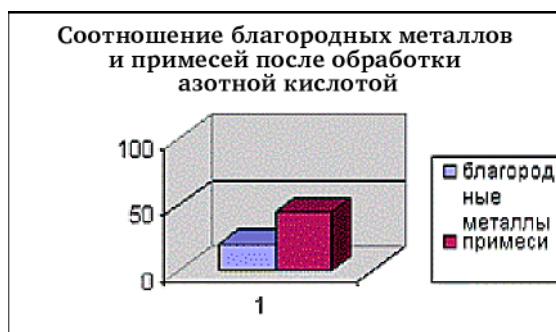


Рис. 7. Соотношение благородных металлов и примесей после обработки азотной кислотой

Таблица 8
Обработка катодного осадка
соляной кислотой

Кислотная обработка HCL	
Au, г/т	149348
Ag, г/т	84726
Cu, %	14,12
Zn	0,13
выход кека, %	82
вес, г	100
Au, г	14,93
Ag, г	8,47
Cu, г	14,12
Zn, г	1,3
Σ благ. мет.	23,4
Σ примесей	15,42
Σ прочих примесей	61,18
итого примесей	76,6
Σ примесей, перешедших в раствор	3,02
% примесей, перешедших в раствор	4,2
Cu, %, перешедшей в раствор	59,3

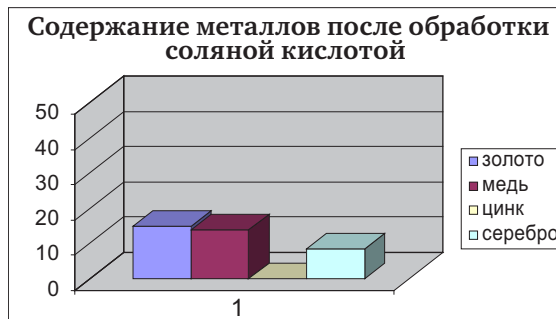


Рис. 8. Остаточное содержание примесей в катодном осадке после обработки соляной кислотой

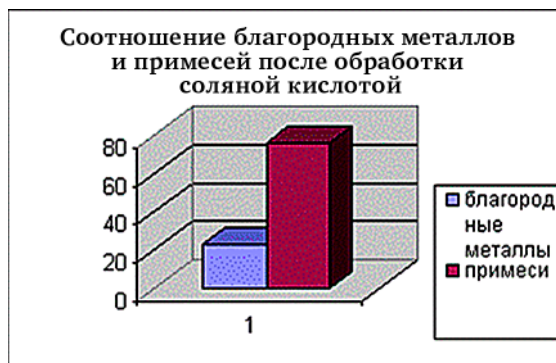


Рис. 9. Соотношение благородных металлов и примесей после обработки соляной кислотой



Рис. 10. Содержание меди в исходном катодном осадке и после обработки различными кислотами

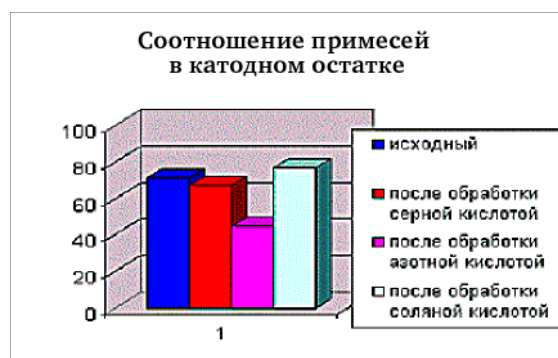


Рис. 11. Анализ содержания примесей в катодном осадке и кеках после кислотной обработки

Заключение

При анализе данных кислотной обработки наиболее рационально использовать азотную кислоту для удаления примесей, особенно хороший результат получен при растворении меди, которая является основной примесью в слитках сплава Доре, что увеличивает качество катодного осадка, а следовательно, способствует повышению пробности слитков. При относительно небольших затратах предприятие может значительно увеличить качество золота лигатурного, получаемого путем плавки, предварительно подготовленного, катодного осадка. Кислотную обработку можно применять не только к катодному осадку, но и к другим золотосодержащим продуктам, поступающим на плавку.

ПРОЦЕССЫ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В ТЕХНОЛОГИИ НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ ЗОЛОТЫХ ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ

Е.А. Павлов¹, А.П. Скуратов², В.А. Гурская¹, А.А. Гущинский¹,
А.П. Шубаков¹, В.Н. Ефимов¹, Р.М. Христинич^{2,3}, Н.В. Сергеев^{2,3}

¹ ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова»,
г. Красноярск, Россия

² ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

³ НПЦ «Магнитной гидродинамики», г. Красноярск, Россия

Предложены и обоснованы требования к технологии непрерывного литья, позволяющие интенсифицировать процессы теплообмена и получать качественный полуфабрикат.

Технология непрерывного литья является первым и наиболее значимым этапом в достаточно продолжительном и многооперационном производстве золотых ювелирных цепочек. Качество первого полуфабриката, которым является литой прут, во многом определяет качество и выход годного на всех последующих переделах вплоть до готовой продукции.

Вопрос достижения полуфабрикатом необходимого качества включает выполнение следующих условий:

- равномерное распределение компонентов сплава по его длине и сечению;
- микроструктура сплава должна быть однородной и состоять из зерен желательного строения и близкого размера;
- отсутствие пор и расслоя, трещин и поверхностных дефектов;
- наиболее специфичному для ювелирного производства – определенному цвету.

Выполнение перечисленных условий достигается обеспечением при реализации технологии непрерывного литья комплекса требований основанных на стимулировании явлений теплообмена: 1 – эффективного перемешивания расплава, 2 – оптимального перегрева расплава, 3 – высокой скорости кристаллизации прутка.

1. Эффективное перемешивание расплава. В действующей технологии перемешивание происходит за счет свободной конвекции, возникающей в результате градиентов температур и плотностей – не эффективно. Обеспечение эффективности достигается за счет наложения дополнительного электромагнитного поля с большей глубиной проникновения в расплав, с образованием потоков вынужденной конвекции. Данное решение позволяет внести новую составляющую в процесс интенсификации теплообмена в расплаве, увеличить турбулентность в потоке и привести к росту гидродинамического сопротивления определяемого возникающим поперечным потоком количества движения. Достигаемая эффективность перемешивания обеспечивает возможность преодолевать имеющиеся ограничения во взаимной растворимости различных компонентов входящих в состав золотых ювелирных сплавов и добиваться формированию в расплаве кластеров минимального размера.

Разрушение кластеров в расплаве является сложной задачей, решение которой необходимо в связи с тем, что при кристаллизации они вносят элемент неоднородности в получаемый прут, в том числе и в его механические свойства. Повышение качества расплава может быть достигнуто при подводе в систему дополнительной энергии.

2. Оптимальный перегрев расплава выше линии ликвидус на 100 ÷ 200 °С позволит повысить его внутреннюю энергию которая складывается из кинетической энергии хаотического движения атомов и потенциальной энергии взаимодействия между ними, что дополнительно стимулирует теплообмен. Повышение температуры приводит к разрушению имеющихся неоднородностей в силу возрастания флуктуаций и интенсификации диффузионных процессов. Таким образом, происходит растворение кластеров, в том числе и наиболее «упорных» компонентов расплава вплоть до атомарного состояния.

С точки зрения интенсификации тепломассопереноса, приведенные выше способы воздействия на расплав, взаимно дополняют друг друга, так как даже в условиях развитой турбулентности молекулярный тепломассоперенос весьма ощутим.

3. Реализуемая на практике непрерывного литья золотых ювелирных сплавов скорость кристаллизации $25 \div 30$ °/с не является предельной. При решении ряда технических и конструкционных вопросов в установке непрерывного литья она может быть увеличена еще в 2÷3 раза. Повышение скорости кристаллизации позволяет изменить механизм формирования микроструктуры получаемого полуфабриката, перейти от разнотекстурированной микроструктуры с мелкими зёрнами по краю и столбчатыми с остаточной дендритной ликвацией направленными к центру прутка (рис. 1 а), к микроструктуре с однородными зёрнами диаметром до 100 мкм (рис. 1 б).

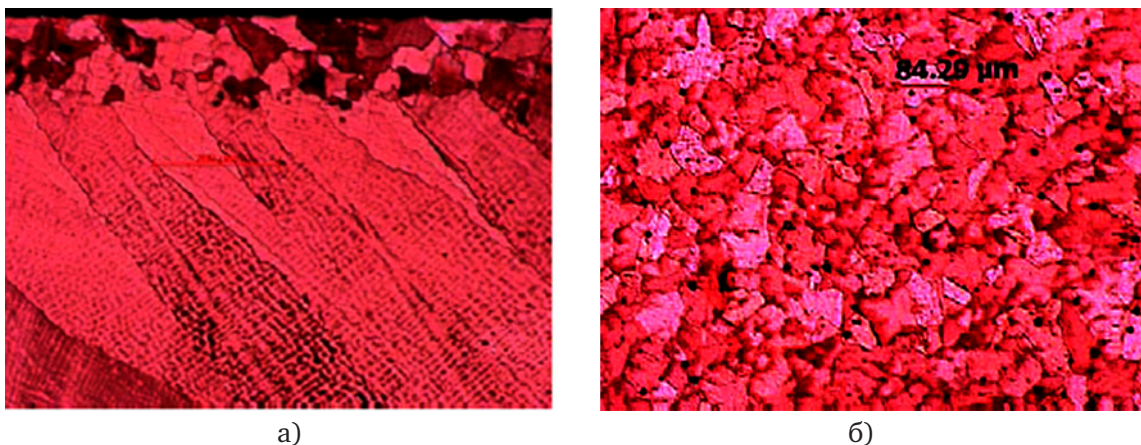


Рис. 1. Микроструктура прутка золотого ювелирного сплава после непрерывного литья:
а – полунепрерывный режим, б – непрерывный режим

Полученный результат показывает, что повышение скорости кристаллизации при выполнении ранее поставленных двух требований позволяет добиться равномерного распределения компонентов и равномерной мелкозернистой структуры золотого ювелирного сплава при его кристаллизации методом непрерывного литья.

С применением метода численного моделирования выполняется оптимизация параметров непрерывного литья для определенного в работе комплекса требований с последующим их практическим апробированием.

Таким образом, предлагаемые нами пути интенсификации процессов тепломассопереноса в технологии непрерывного литья золотых ювелирных сплавов позволят снизить количество брака при производстве ювелирных цепочек.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРЕБРА В СУЛЬФИТНО-АММИАЧНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДОМ МЕДИ

Н.М. Вострикова¹, В.А. Востриков², А.И. Рюмин¹

¹ ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

² ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова»,
г. Красноярск, Россия

С целью очистки хлорида серебра от примесей широко применяется его аммиачное выщелачивание [1, 2]. Более перспективно растворение хлорида серебра в сульфитно-аммиачном растворе [3, 4]. Введение в раствор хлоридов других металлов, например, меди, увеличивает концентрацию хлорид-ионов в растворе, что может оказать влияние на все процессы, протекающие в данной системе. Ранее было показано, что присутствие хлорид-ионов в сульфитно-аммиачном растворе серебра способствует переходу низших комплексных аминов и сульфитов серебра в высшие [5].

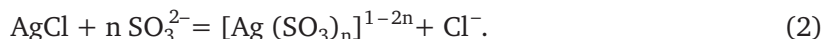
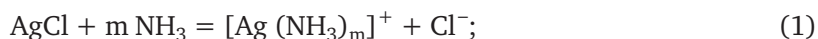
Целью работы явилось изучение поведения серебра в сульфитно-аммиачном растворе в присутствии хлорида меди (I).

Исследования проводили в термостатированном реакторе емкостью 0,5 дм³, в который заливали 0,15 дм³ сульфитно-аммиачного раствора серебра. После достижения заданной температуры вводили определенное количество кристаллического хлорида меди (I).

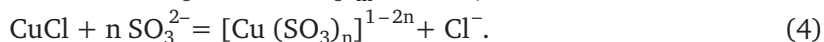
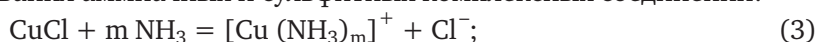
Концентрацию серебра в растворе определяли рентгеноспектральным методом, анализ продуктов реакции проводили с применением рентгенографического и химического методов анализа. В процессе осаждения серебра непрерывно вели контроль за изменением pH и окислительно-восстановительного потенциала (E) в растворе.

Изучено влияние температуры процесса (от 20 до 90 °C), мольного соотношения Cu: Ag (от 1 : 100 до 1 : 2) на степень осаждения серебра из сульфитно-аммиачного раствора хлоридом меди (II).

Сульфитно-аммиачный раствор серебра готовили растворением хлорида серебра в данном реагенте. Растворение AgCl в сульфитно-аммиачном растворе происходит по реакциям:



Ввод CuCl_T в сульфитно-аммиачный раствор серебра будет сопровождаться его растворением за счет образования аммиачных и сульфитных комплексных соединений:



Хлорид меди (I) может также взаимодействовать с аммиачными сульфитными комплексными соединениями серебра:



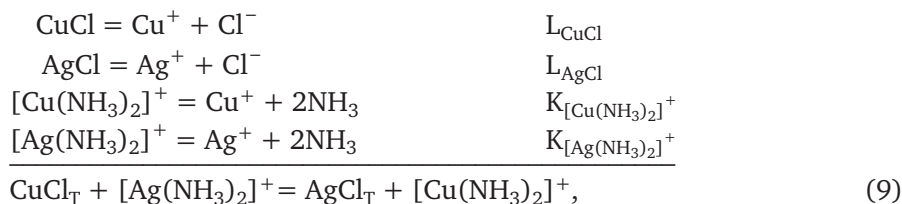
константы равновесия, которых можно рассчитать по уравнениям [4–6]:

$$K_5 = \frac{L_{\text{CuCl}}}{L_{\text{AgCl}}} \cdot \frac{K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_m]^+}}{K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_m]^+}}; \quad (7)$$

$$K_6 = \frac{L_{\text{CuCl}}}{L_{\text{AgCl}}} \cdot \frac{K_{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_n]^{1-2n}}}{K_{[\text{Cu}(\text{SO}_3)_n]^{1-2n}}}. \quad (8)$$

Так как константы диссоциации аммиачных и сульфитных комплексных соединений серебра значительно выше (на 2–3 порядка, чем у меди (I)), то осаждение серебра из сульфитно-аммиачного раствора будет зависеть только от относительной растворимости хлорида меди (I) и серебра. Они, как правило, малорастворимы в воде ($L_{\text{AgCl}} = 9,75$;

$L_{\text{CuCl}} = 5,92$) [6]. Результирующая реакция взаимодействия CuCl с растворимыми соединениями серебра может быть получена путем суммирования реакций диссоциации аммиачных и сульфитных комплексных соединений серебра и меди (I) хлорида меди (I). Например, производя следующее суммирование:



получим уравнение осаждения серебра из аммиачного раствора хлоридом меди (I). Константу равновесия реакции (9) можно рассчитать по уравнениям:

$$K_9 = \frac{L_{\text{CuCl}}}{L_{\text{AgCl}}} \cdot \frac{K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}}{K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+}}; \quad (10)$$

или

$$\begin{aligned} \lg K_9 &= (pL_{\text{AgCl}} - pL_{\text{CuCl}}) + (pK_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+} - pK_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}) = \\ &= 3,26 + (pK_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+} - pK_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}). \end{aligned} \quad (11)$$

Проводя аналогичное суммирование, можно получить уравнение осаждения серебра из сульфитного раствора хлоридом меди (I):



Константу равновесия реакции (12) можно выразить уравнением:

$$K_{12} = \frac{L_{\text{CuCl}}}{L_{\text{AgCl}}} \cdot \frac{K_{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_n]^{1-2n}}}{K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_m]^+}}; \quad (13)$$

или

$$\begin{aligned} \lg K_{12} &= (pL_{\text{AgCl}} - pL_{\text{CuCl}}) + (pK_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_m]^+} - pK_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^{1-2n}}) = \\ &= 3,26 + (pK_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_m]^+} - pK_{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_n]^{1-2n}}). \end{aligned} \quad (14)$$

Результаты расчета констант равновесия возможных реакций взаимодействия кристаллического хлорида меди (I) с сульфитно-аммиачным раствором серебра приведены в таблице 1.

Таблица 1

Константы равновесия реакций осаждения серебра из сульфитно-аммиачного раствора

№ пп	Реакция	lg K
1	$\text{CuCl}_T + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ = \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$	5,645
	$\text{CuCl}_T + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{NH}_3 = \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	10,335
	$\text{CuCl}_T + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	6,42
	$\text{CuCl}_T + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{NH}_3$	1,73
2	$\text{CuCl} + [\text{AgSO}_3]^- + 2\text{NH}_3 = \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{SO}_3^{2-}$	8,35
	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + 2\text{NH}_3 = \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{SO}_3^{2-}$	6,30
	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + \text{SO}_3^{2-} = \text{AgCl} + [\text{CuSO}_3]^- + \text{NH}_3$	7,415
	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + 2\text{SO}_3^{2-} = \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + \text{NH}_3$	8,455
	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + 3\text{SO}_3^{2-} = \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{SO}_3)_3]^{5-} + \text{NH}_3$	9,135
3	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{SO}_3^{2-} = \text{AgCl} + [\text{CuSO}_3]^- + 2\text{NH}_3$	3,50
	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{SO}_3^{2-} = \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + 2\text{NH}_3$	4,54
	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 3\text{SO}_3^{2-} = \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{SO}_3)_3]^{5-} + 2\text{NH}_3$	5,22
4	$\text{CuCl} + [\text{AgSO}_3]^- = \text{AgCl} + [\text{CuSO}_3]^-$	5,43
	$\text{CuCl} + [\text{AgSO}_3]^- + \text{SO}_3^{2-} = \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$	6,47
	$\text{CuCl} + [\text{AgSO}_3]^- + 2\text{SO}_3^{2-} = \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{SO}_3)_3]^{5-}$	7,15
	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} = \text{AgCl} + [\text{CuSO}_3]^- + \text{SO}_3^{2-}$	3,38
	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} = \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$	4,42
	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + \text{SO}_3^{2-} = \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{SO}_3)_3]^{5-}$	5,10

Анализ приведенных в таблице 1 данных позволяет сделать следующие выводы:

1. При избытке в растворе аммиака медь (I) переходит в раствор в виде диамина $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$. Это обуславливает максимальные константы равновесия реакций осаждения хлорида серебра из различных соединений серебра в растворе.

2. При избытке в растворе сульфит-иона наибольшие константы равновесия реакций осаждения серебра из различных соединений достигаются в случае образования в растворе трисульфата меди (I). По мере уменьшения концентрации сульфит-иона константы равновесия снижаются в ряду:



3. При любом соотношении концентраций в растворе аммиака и сульфит – иона в первую очередь образуется хлорид серебра из моноамина $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ и моносulfита серебра $[\text{Ag}(\text{SO}_3)]^-$ и, в последнюю очередь, из диамина $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и дисульфита серебра $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$.

4. Большая величина констант равновесия ($K \approx 10^3 - 10^{10}$) позволяет считать реакции осаждения серебра в виде AgCl из сульфитно-аммиачного раствора практически необратимыми.

Однако, хлорид меди (I) является хорошим восстановителем. Изучение термодинамики процессов восстановления серебра в сульфитно-аммиачном растворе комплексными соединениями меди (I) (с учетом его растворения по реакциям (3)–(4)) и кристаллическим CuCl проводили на сравнении стандартных ЭДС соответствующих реакции [7, 8]. Установлено, что непосредственное восстановление серебра в сульфитно-аммиачном растворе твердым восстановителем термодинамически несколько предпочтительнее, чем растворенными соединениями меди (I) [8].

Кроме того, сульфитно-аммиачные растворы обладают восстановительной способностью (SO_3^{2-} , NH_3) [9].

Осаждение серебра из сульфатно-аммиачного раствора с перемешиванием протекает в нестандартном режиме диффузионного потока, обусловленном отгонкой аммиака [10].

Установлено, что процесс осаждения серебра протекает по законам первого порядка. Из рассчитанных значений констант скоростей (табл. 2) видно, что при 85°C (для CuCl_2) и 65°C (CuCl) наблюдается резкое увеличение значений констант уже при мольном соотношении $\text{Cu} : \text{Ag} = 1 : 50$. Кажущаяся энергия активации в интервале температур $35 - 85^\circ\text{C}$ изменяется от ~ 10 до ~ 75 кДж/моль, что позволяет говорить о переходе диффузионного режима процесса в кинетический.

Таблица 2

Значения констант скоростей при термическом осаждении серебра в присутствии CuCl (а) и CuCl_2 (б)

Мольное соотношение $\text{Cu} : \text{Ag}$	Температура, $^\circ\text{C}$									
	25	35	55	65	85	25	35	55	65	85
	а					б				
1 : 100	0,05	0,093	0,155	0,175	0,300	–	0,06	0,075	0,105	0,138
1 : 50	0,075	0,084	0,116	0,157	0,310	–	–	0,100	0,103	0,280
1 : 25	0,073	0,090	0,127	0,155	0,250	–	–	0,070	0,130	0,470
1 : 5	0,064	0,058	0,110	0,250	0,500	–	–	0,090	0,140	0,450
1 : 2	0,07	0,05	0,165	0,230	0,975	0,07	0,07	0,145	0,180	1,100

Следовательно, при вводе CuCl или CuCl_2 в сульфитно-аммиачном растворе серебра должны протекать следующие процессы: осаждение AgCl , восстановление хлорида серебра и его комплексных соединений сульфит-ионом, аммиаком, комплексами меди (I), ионами меди (I) и кристаллическим CuCl . Кроме того, в данной системе протекают процессы восстановления комплексных соединений меди (I) аммиаком, сульфит – ионом до ионов меди (I).

ЛИТЕРАТУРА

1. Масленицкий И. Н., Чугаев Л. В. Металлургия благородных металлов. – М.: Металлургия, 1972. – 367 с.
2. Смирнов И. И., Шиврин Г. Н., Грайвер С. Б., Иванова Л. В. – Известия вузов. Цветная металлургия, 1982. – № 4. – с. 61–66.
3. Пятницкий И. В., Сухан В. В. Аналитическая химия серебра. – М.: Наука, 1975. – 259 с.
4. Пат. 4269622 (США). – Оpubл. в бюлл. «Изобретения в СССР и за рубежом», 1982. – № 2. – с. 22.
5. Шиврин Г. Н., Смирнов И. И., Вострикова Н. М. – Известия вузов. Цветная металлургия, 1988. – № 3. – с. 70–74.
6. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник./2-е изд. перераб. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
7. Шиврин Г. Н., Вострикова Н. М., Павлова Е. И. Термодинамика процессов восстановления серебра в сульфитно-аммиачном растворе кристаллическим хлоридом меди (I)/Красноярский институт цветных металлов. – Красноярск, 1989. – 9 с. – Деп. В ОНИ-ТЭХим, 1.09.1989.
8. Шиврин Г. Н., Вострикова Н. М., Павлова Е. И. Термодинамика процессов восстановления серебра в сульфитно-аммиачном растворе комплексными соединениями меди (I)/Красноярский институт цветных металлов. – Красноярск, 1989. – 23 с. – Деп. в ОНИ-ТЭХим 1.09.1989.
9. Шиврин Г. Н., Смирнов И. И., Вострикова Н. М. – Известия вузов. Цветная металлургия, 1989. – № 3. – с. 31–35.
10. Иванова Л. В., Васильева Н. М., Шиврин Г. Н. О механизме осаждения серебра из аммиачных растворов, содержащих сульфит-ион/Красноярский институт цветных металлов. – Красноярск, 1983. – 11 с. – Деп. в ОНИТЭХим, № 1121 – XII – Д83.

РОЛЬ МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В СОВЕРШЕНСТВОВАНИИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЮВЕЛИРНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ БЛАГОРОД- НЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ В ОАО «КРАСЦВЕТМЕТ»

*В.Ю. Гурская, Е.А. Павлов, П.А. Хориков, О.В. Бабушкин, Ю.С. Ольхина, Л.С. Зайцева,
А.А. Похабов, Д.А. Асянова, О.Н. Горевая, С.Н. Мамонов*

*ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»,
г. Красноярск, Россия*

В работе рассмотрена роль металлографического анализа как одного из методов исследования и контроля полуфабрикатов и готовой продукции ювелирного производства и производства технических изделий из благородных металлов и их сплавов. Раскрыта сложность подготовки образцов для данного метода. Рассмотрено, как с помощью исследования микроструктуры можно корректировать технологический процесс, повышая выход годной продукции, или достигать необходимых технических характеристик, выдвигаемых заказчиком потребляемой продукции.

В рамках последовательно реализуемой политики по диверсификации производства, увеличения доли выпускаемой высокотехнологичной продукции из драгоценных металлов, в настоящее время в ОАО «Красцветмет» осваивается производство новых видов технических изделий из драгоценных металлов и их сплавов и увеличивается выпуск ювелирных изделий. В связи с этим, возрастает роль инструментальных методов исследования и контроля технологических процессов, направленных на повышение качества продукции и сокращения затрат на ее производство.

Классическим методом исследования и контроля металла и сплавов, используемым в ОАО «Красцветмет», является металлографический анализ. Макро- и микроскопические методы исследования структуры позволяют изучать структурные особенности, такие как форма и размер зерна, распределение присутствующих фаз и включений, ликвационные области. Микроструктура позволяет также судить о предшествующих операциях механической и термической обработки, которым был подвергнут образец.

Для исследования образца металла или сплава металлографическим методом необходимо подготовить гладкую поверхность. Этапы подготовки поверхности (шлифа) включают: шлифование, полирование до зеркального блеска и последующее травление.

Первым этапом подготовки является операция шлифования, в процессе которой необходимо осуществлять контроль за плоскостью шлифа и степенью создаваемого механического воздействия на его поверхность. Мокрое шлифование обеспечивает эффект охлаждения образца, что препятствует разогреву и изменению его истинной микроструктуры. Шлифование и полирование образцов осуществляется на шлифовально-полировальном станке Gripo 2V, с устройством для крепления и перемещения образцов фирмы МЕТКОН (Турция).

Второй этап подготовки поверхности шлифа – полирование. Полирование заключается в подготовке гладкой поверхности, которая является необходимым условием для проведения металлографического анализа. Существует множество способов полировки поверхности шлифа. Наиболее используемые – это химическая и механическая полировка. При химическом методе, поверхность образца полируется путем погружения в раствор, где за счет химической реакции достигается зеркальный блеск. Основным способом полировки благородных металлов и их сплавов, используемых в ОАО «Красцветмет», является механический способ. При механической полировке используются ворсистые ткани и алмазные пасты с абразивными частицами до 0,25 мкм.

Окончательным этапом подготовки шлифа для металлографического анализа является его травление. Операция травления заключается в выявлении структуры путем вытравливания границ зерен или самих зерен, что зависит от состава и концентрации подготовленного раствора травления.

Существует несколько способов травления для металлографического анализа металла: химическое, электролитическое, катодное. Электролитическое травление осуществляют

ется путем пропускания электрического тока через раствор реагентов. Катодное вакуумное травление заключается в использовании шлифа в качестве катода при тлеющем разряде.

Основным методом травления в ОАО «Красцветмет» является химическое травление. Данный метод имеет простое аппаратное оформление и требует минимум трудозатрат. Главное, то что, при использовании химического травления, т.е. горячих смесей минеральных кислот и солей, у всех металлов и сплавов на основе благородных происходит вытравливание структуры. Для каждого сплава благородных металлов подбор состава раствора и условий травления индивидуален. Для золотых сплавов травление осуществляется в подогретой соляной кислоте с добавлением окислителя. Для серебра и серебряных сплавов выявление структуры происходит в горячей азотной кислоте. Для сплавов платины и палладия используют травление в подогретой «царской водке».

Приготовление раствора и самого травления металлов и сплавов сопровождается выделением токсичных паров реагентов, следовательно, все операции связанные с травлением необходимо выполнять, используя индивидуальные средства защиты в вытяжных шкафах.

Преимущества использования металлографического анализа наглядно представлено на примере освоения выпуска новых видов технических изделий из серебра и его сплавов – мишеней для вакуумного магнетронного нанесения покрытий на поверхность энергосберегающего или солнцезащитного стекла и для изготовления записывающих CD-R и DVD компакт-дисков, а также совершенствования процесса производства ювелирных изделий:

Для получения тонкой однородной плёнки на поверхности стекла используются мишени из серебра, с чистотой металла 99,99%, и из сплава серебра системы Ag-Cu-Zn. Мишени должны иметь однородную микроструктуру и одинаковые размеры зерна.

Технология производства мишеней состоит из следующих технологических операций: литья,ковки,отжига и механической обработки полученной мишени. Параметры отжига мишеней выбирались, основываясь на ранее проведенных опытных партиях получения чистого серебра и серебряных сплавов. Используя оптический микроскоп «Axiovert» 40 MAT для светлого и темного поля отраженного света, металлографические исследования микроструктуры серебряных образцов, отожженных по выбранным параметрам, показали, что определенный ряд параметров термической обработки не удовлетворяют предъявляемым требованиям. Микроструктура образцов представляла собой крупные неравномерные зёрна с большим разбросом значений от 50 мкм до 120 мкм (рис. 1а). Структура образцов мишени после отжига с поверхности имела крупные зёрна с чёткими следами ударной пластической деформации по плоскостям скольжения внутри зёрен и мелкозернистой структурой по границам крупных зёрен (рис. 1б).

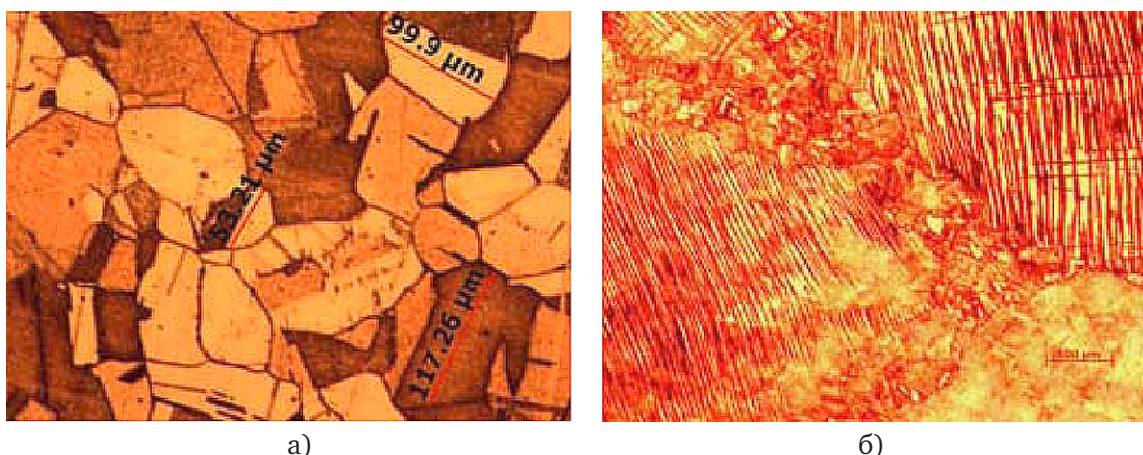


Рис. 1. Структура образцов мишени после отжига, предложенного предприятием-потребителем: а – по объёму мишени, $\times 200$; б – поверхность мишени, $\times 100$

Корректируя режимы термической обработки, с постоянным металлографическим контролем получаемой структуры, были выбраны оптимальные параметры отжига, позволяющие получить однородную структуру с равномерным размером зёрен правильной формы.

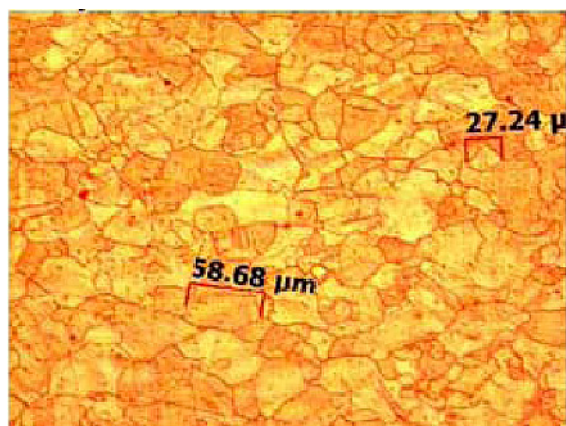


Рис. 2. Структура образца мишени после корректировки параметров отжига, x200

Микроструктурный металлографический метод контроля позволил скорректировать и предложить к применению технологию производства мишеней из чистого серебра и его сплавов, позволил получить готовые мишени с микроструктурой, не уступающей по характеристикам качественным импортным аналогам, что явилось положительным результатом при решении данной задачи.

Приоритетное место в номенклатуре выпускаемых ювелирных изделий ОАО «Красцветмет» занимает производство цепей. Технология получения ювелирных цепей состоит из нескольких этапов: непрерывного литья, прокатки, волочения и последующего цепевязания. В последнее время при производстве цепей используются новые ювелирные сплавы, разрабатываются новые составы лигатур, взамен импортных. Внедрение новых составов требует корректировки технологического процесса производства изделий. Корректирование технологических режимов возможно лишь на основании результатов исследований структурных и механических свойств новых сплавов, используя метод металлографического анализа.

На первом этапе производства цепей при непрерывном литье отбирается проба в начале и конце получаемого прутка, для исследования на оптическом микроскопе. В начале прутка структура представляет собой выраженную дендритную ликвацию, а в конце прутка сформировавшиеся зерна размером 60–100 микрон (рис. 3). Неоднородность структуры по химическому составу и, как следствие, различные механические свойства по длине прутка, могут привести к браку в процессе производства цепей и непосредственно готового изделия.

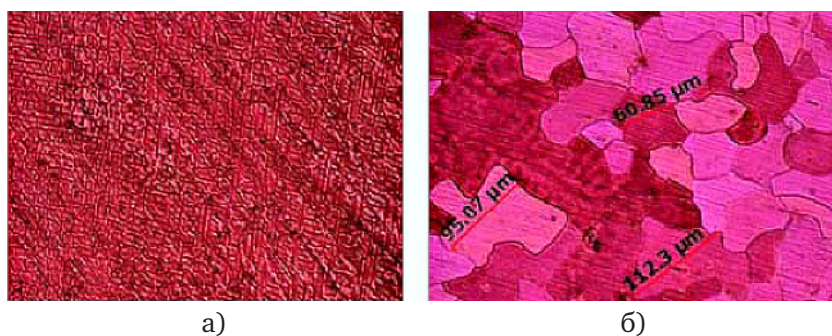


Рис. 3. Микроструктура литого прутка $\varnothing$ 8 мм:
а – начало прутка; б – конец прутка, x100

Анализ микроструктуры литого прутка позволяет разработать способы, обеспечивающие получение однородной структуры по всей длине прутка.

Одним из способов получения однородной структуры и стабильных физико-механических свойств является модифицирование. В качестве модификаторов используют иридий, хром и др. металлы. При модифицировании золотого сплава происходит выравнивание структурных и механических характеристик по всей длине прутка, что впоследствии приводит к увеличению на 5–10 % выхода годной продукции (рис. 4 а).

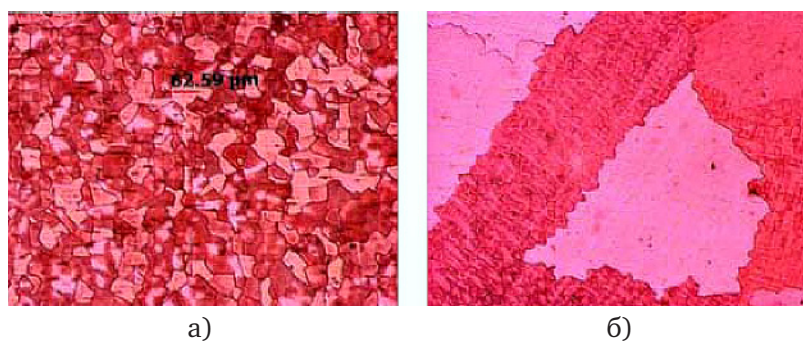


Рис. 4. Микроструктура литого прутка $\varnothing 8$ мм:
а – после введения модификатора Cr,
б – после электромагнитного перемешивания,
x100

Другой способ усовершенствования процесса получения однородного расплава и повышения однородности отливки при кристаллизации связан с интенсификацией перемешивания расплава методом дополнительного электромагнитного воздействия. Для этого используют два индуктора, один из которых предназначен для нагрева расплава, а второй для его перемешивания. Методом микроструктурного анализа исследования микроструктуры полученного литого прутка показали практическое отсутствие дендритной ликвации по всей его длине и, как следствие, одинаковые механические свойства (рис. 4б).

Таким образом, метод металлографического анализа позволяет получать достоверную информацию, необходимую для определения путей совершенствования технологии производства, обеспечивает возможность корректировать технологические параметры ее получения полуфабрикатов и готовой продукции на протяжении всего производственного цикла, выявлять брак, сокращать технологический цикл, повышать выход годного и, тем самым, существенно снижать себестоимость продукции.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОМПРОДУКТОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

О.Н. Вязовой¹, С.Н. Мамонов¹, Д.Р. Шульгин¹, А.И. Рюмин², Н.В. Миронкина²

¹ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»,
г. Красноярск, Россия

²ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

В работе рассмотрены вопросы совершенствования технологии переработки промпродуктов аффинажного производства, в частности, гидроксидов нитрования, направленные на повышение извлечения металлов платиновой группы.

Развитие различных отраслей промышленности с каждым годом требует вовлечения все большего количества благородных металлов. Одним из источников увеличения их производства являются вторичные техногенные месторождения, возникшие в местах добычи и переработки концентратов благородных металлов. Несовершенство используемых технологий и оборудования привело к тому, что ценные компоненты, содержащиеся в бедных промпродуктах переработки руд и концентратов, складировались в хранилища, которые уже сейчас представляют собой техногенные месторождения ценных компонентов, требующие комплексной переработки [1].

Проблемам переработки различных видов вторичного сырья, таких как электронный лом военного и гражданского назначения, отработанные катализаторы и др., посвящено много работ [2–7]; противоположная ситуация складывается с техногенными отходами и промпродуктами аффинажных предприятий, особенное внимание которым стали уделять лишь в последние годы.

Такое техногенное сырье, как гидроксиды нитрования (ГН), получаемые при обработке хлоридных растворов, содержащих металлы платиновой группы (МПП), нитритом натрия, является одним из основных промпродуктов незавершенного производства аффинажного цикла благородных металлов и, одновременно, сырьевым источником ценных цветных металлов.

Одними из наиболее близких материалов по наличию селена, теллура, олова, свинца и низкому содержанию МПП к ГН, являются медьэлектролитные шламы. Данный материал предварительно обогащают, извлекая при этом медь, никель, селен и теллур в отдельные продукты, в результате чего МПП концентрируются в богатых концентратах [8–12].

Характерной особенностью ГН является то, что их основа представлена большим числом различных химических соединений, главным образом, оксидами и гидроксидами неблагородных металлов и элементов.

До последнего времени ГН либо перерабатывали плавкой, либо отгружали на предприятия медно-никелевой отрасли.

Однако при переработке гидроксидов методом плавки большинство содержащихся в них цветных металлов и МПП коллектируются в сплаве, который поступает на операцию хлорирования в солянокислой среде. При этом в раствор переходят МПП и цветные металлы, которые, в конечном итоге, вновь осаждаются при нитровании хлоридных растворов. Таким образом, отсутствует канал вывода цветных металлов из цикла аффинажного производства.

В настоящее время переработка этих материалов на предприятиях медно-никелевой отрасли прекращена, вследствие того, что ГН содержат в большом количестве вредные для технологии получения меди и никеля примеси: олово, железо, свинец, мышьяк. Это приводит к росту задолженности платиновых металлов в незавершенном производстве.

На протяжении многих лет специалистами ОАО «Красцветмет» проводились работы по разработке эффективной технологии переработки ГН. Был разработан способ переработки продуктов на основе халькогенидов неблагородных металлов, содержащих металлы платиновой группы и золото [13], согласно которому проводят плавку продуктов на основе халькогенидов неблагородных металлов, содержащих МПП и Au, с добавками

неблагородных элементов и углеродистого восстановителя. Данный способ позволил вовлечь в производство довольно бедные и разнообразные материалы, однако он не решил проблемы селекции и концентрирования МПГ и вывода цветных металлов и примесных элементов из цикла аффинажа.

Был разработан способ совместной переработки гидроксидов нитрования и цементатов производства металлов платиновой группы. Данный метод предполагает выщелачивать гидроксиды перед плавкой раствором гидроксида натрия, а нерастворимый осадок отделять от теллуристого раствора и добавлять в качестве щелочного компонента шихты [14]. Известен также способ выделения платиновых металлов из гидроксидов нитрования, включающий растворение материала в соляной кислоте, удаление избытка кислоты из раствора выпариванием, обработку раствора нитритом натрия, фильтрацию пульпы и отмывку осадка неблагородных элементов водой [15].

Предложенные ранее технологии переработки ГН не решают задачи комплексной переработки данного материала, не обеспечивают высокого извлечения МПГ в богатые продукты. Технологии характеризуются образованием большого количества промпродуктов с которыми теряются МПГ, отсутствуют каналы вывода олова, свинца, селена, теллура и мышьяка из цикла аффинажного производства.

Исходя из выше изложенного, целью настоящей работы являлось изучение физико-химических закономерностей процессов селекции МПГ и примесных элементов, а также разработка, на этой основе, технологии переработки ГН аффинажного производства.

Так как данное сырье содержит не более 1–2 % суммы МПГ, то его необходимо предварительно обогатить и решить две комплексные задачи:

1. Получить легко перерабатываемые обогащенные концентраты МПГ.
2. Селективно извлечь в одноименные продукты цветные и редкие металлы, которые впоследствии могут быть переработаны на смежных специализированных предприятиях.

В результате проведенных исследований была предложена новая технология переработки ГН и установлены оптимальные режимы проведения основных процессов. В качестве головной операции осталась ранее известная технологическая операция извлечения основного количества МПГ из ГН – сернокислотное выщелачивание. Она была дополнена операциями, связанными с переработкой растворов и нерастворимого остатка от сернокислотного выщелачивания (рис. 1).

Из сернокислотного раствора предложено совместно извлекать медь и МПГ цементацией порошком железа или на железном ломе. Оптимальными условиями проведения процесса цементации являются: температура 40–60 °С и начальная концентрация меди в растворе не более 30–35 г/л, при поддержании значения pH ~ 2, до достижения величины ОВП_{конечное} –250 мВ. После фильтрования получаемый цементат содержит 80–90 % Cu и 1–3 % суммы МПГ, а маточные растворы направляются на финишное обезблагораживание.

Плавка цементата на медные аноды и их последующее электрохимическое рафинирование позволяет получить анодный шлам, содержащий 20–40 % МПГ, являющийся концентратом МПГ, и катодную медь, удовлетворяющую требованиям к готовой продукции.

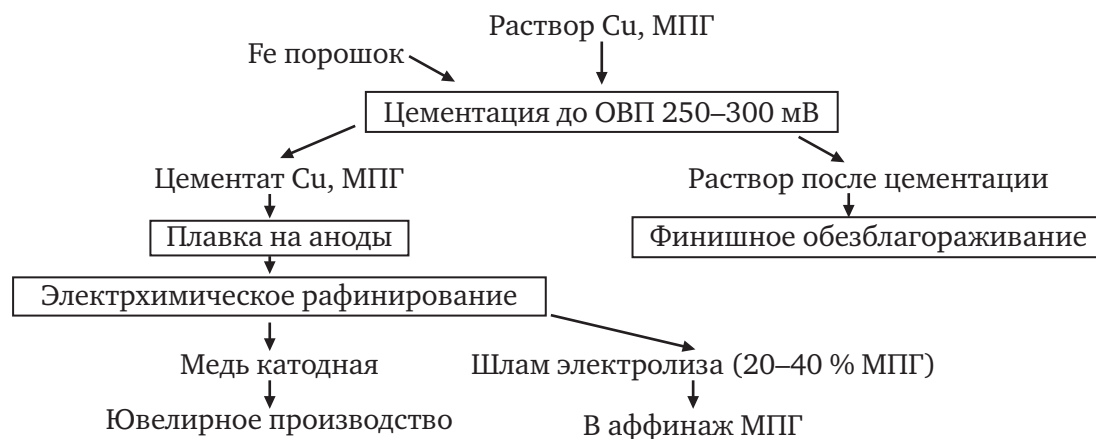


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема переработки растворов сернокислотного выщелачивания гидроксидов нитрования

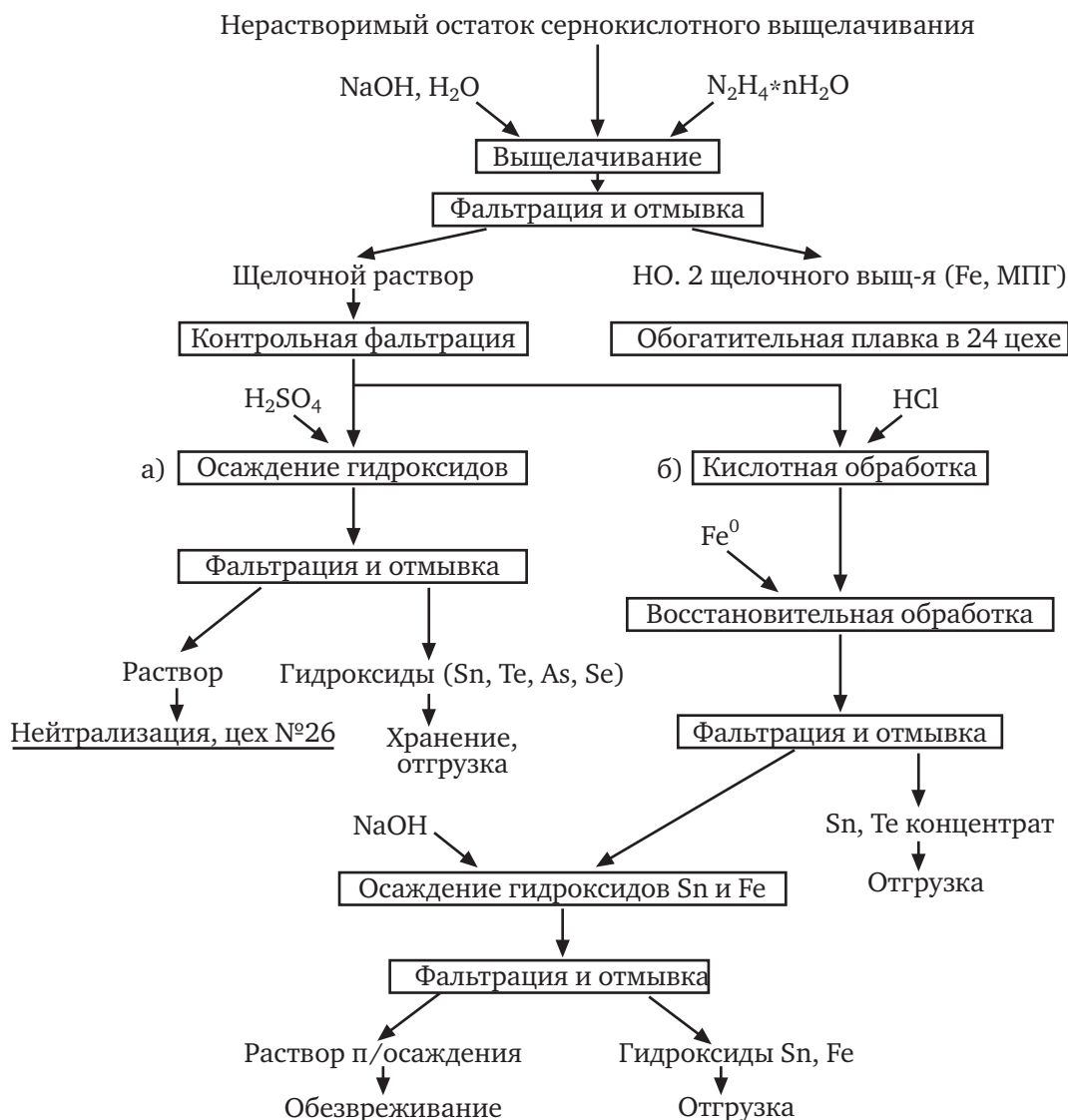


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема переработки гидроксилов нитрования на ОАО «Красцветмет» (Н. О. сернокислотного выщелачивания)

Кек сернокислотного выщелачивания (рис. 2) направляется на щелочную обработку в растворе NaOH . Для обеспечения высокого извлечения в раствор теллура пульпу обрабатывают раствором гидразин-гидрата до достижения значения ОВП на уровне минус 600 ± 50 мВ. В данных условиях в раствор переходит более 90 % Sn, Se, As и до 80 % Te (за счет восстановления Te^{+6} до Te^{+4}). Возможность протекания реакции восстановления теллура подтверждают и термодинамические расчеты. Основное количество МПГ (более 95 %) коллектируется в нерастворимом остатке.

После введения восстановителя, пульпу в реакторе выдерживают 1 час, к концу процесса значение ОВП повышается до $-100/+100$ мВ, при $\text{pH} \geq 14$. В данных условиях, согласно диаграмм Пурбе, термодинамически стабильными состояниями теллура, селена, олова и мышьяка будут являться: Na_2TeO_3 , Na_2SeO_3 , Na_2SnO_3 , Na_3AsO_4 .

Кек щелочного выщелачивания, с содержанием 0,5–1,0 % суммы МПГ, может быть непосредственно или после селективного удаления свинца передан на обогатительную плавку. Для переработки щелочного раствора наиболее эффективным является селективное извлечение Se, Te и МПГ в концентрат путем обработки соляной кислотой и цементацией порошком железа (рис. 2). В цементат извлекается до 100 % МПГ, основное количество селена и теллура, при этом олово и железо, преимущественно, остаются в растворе. Полученный цементат, содержащий 60–70 % суммы Se, Te и менее 0,01 % МПГ, может быть передан для переработки на специализированные предприятия. Далее раствор направ-

ляют на операцию нейтрализации раствором NaOH, при этом, из раствора осаждаются, более чем на 96 %, гидроксиды олова, мышьяка и железа. Основой этих гидроксидов являются гидроксиды олова и железа, а сумма МПГ не превышает 20 г/т. Данный продукт может быть отгружен на предприятия по производству олова.

В 2007–2008 годах на предприятии были проведены опытно промышленные испытания данной технологии. Разработанная технология позволяет из складываемых бедных промпродуктов сконцентрировать МПГ, золото и серебро (более чем на 95 %) в богатые продукты, извлечь медь и вывести из оборота с отгрузкой на профильные предприятия Se-Te и Sn-Fe-As концентраты. На разработанную технологию подана заявка на предполагаемое изобретение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котляр, Ю.А. Металлургия благородных металлов : учебное пособие/Ю.А. Котляр, М.А. Меретуков. – М.: АСМИ, 2002. – 466 с.
2. Обзорная информация: «Проблемы переработки электронного лома, содержащего драгоценные металлы», выпуск 2. – М.: Росвтордрагмет, 1995. – 65 с.
3. Карпов, Ю.А. Переработка вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы/Ю.А. Карпов//Производственно-практическое издание – М.: Гиналмаззолото, 1996. – 290 с.
4. Купряков, Ю.П. Производство тяжелых цветных металлов из лома и отходов/Ю.П. Купряков. – Харьков «Основа», 1992. – 397 с.
5. Лебедь, Й. Проблемы и возможности утилизации вторичного сырья, содержащего благородные металлы//Й. Лебедь, С. Цигенбалд, Г. Кроль, Л. Шпоссер//Теория и практика процессов цветной металлургии: опыт металлургов ГДР: пер. с нем.- М: Металлургия 1987. – С. 79–89.
6. Опыт ведущих зарубежных фирм в области производства благородных металлов из различных видов вторичного сырья. М.: Гиналмаззолото, 1993. – 80 с.
7. Ярош, Ю.Б. Разработка и освоение гидрометаллургической схемы извлечения драгоценных металлов из электронного лома/Ю.Б. Ярош, А.В. Фурсов, В.В. Алебаров и др.//Цветные металлы, 2001. – № 5 – С. 17–20.
8. Мазурчук, Э.Н. Развитие процесса электролитического рафинирования меди за рубежом /Э.Н. Мазурчук, А.Н. Макарова//Сер. Производство тяжелых цветных металлов: ЦНИИцветмет эконом. и инф. – 1983. – Вып. 5. – С. 68.
9. Пат. 2215801 Российская Федерация, 7 С 22 В 11/00. Способ получения селективных концентратов благородных металлов /Грейвер Т.М.; заявитель и патентообладатель ОАО «Институт Гипроникель»; заявл 25.12. 2001; опубл 10.11.2003, Бюл № 31.
10. Грейвер, Т.Н. Разработка гидрометаллургической технологии переработки медеэлектролитных шламов /Т.Н. Грейвер, В.М. Косовер, А.М. Беленький//Сб. тезисов докладов IV Всесоюзного совещания по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. – Караганда, 1990. – С. 286.
11. Шевелев, Д.В. Автоклавное выделение меди и никеля из медьэлектролитных шламов [Текст]/Д.В. Шевелев, С.С. Набойченко//Сб. тезисов докладов IV Всесоюзного совещания по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. – Караганда, 1990. – С. 365.
12. Глазунова, Г.В. Автоклавно-флотационная технология переработки шламов электрорафинирования никеля / Г.В. Глазунова, М.А. Ласточкина, Т.В. Вергизова//Сб. тезисов докладов XVIII Международного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. – М., 2006. – С. 180.
13. Пат. 2112064 Российская Федерация, МПК С 22В 11/02. Способ переработки на основе халькогенидов неблагородных металлов, содержащих металлы платиновой группы и золото [Текст]/Сидоренко Ю.А., Ефимов В.Н., Ельцин С.И.; заявитель и патентообладатель ОАО «Красцветмет» – N 97101440/02; заявл 29.1.97; опубл. 27.5.98, Бюл. № 15.
14. Пат. 2034061 Российская Федерация, МКИ С 22 В 11/00. Способ совместной переработки гидроксидов и цементатов производства металлов платиновой группы/Сидоренко Ю.А., Смирнов П.П., Сергеева Г.И.; заявитель и патентообладатель ОАО «Красцветмет»; опубл. 25.02.2000.
15. Гинзбург, С.И. Руководство по химическому анализу платиновых металлов / С.И. Гинзбург, К.А. Гладышевская. – М.: Наука, 1965. – 255 с.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЛИГАТУР ДЛЯ ЗОЛОТЫХ ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА

*А.А. Гущинский¹, А.П. Скуратов², Е.А. Павлов¹, В.Ю. Гурская¹,
С.И. Ельцин¹, В.Н. Ефимов¹, С.Н. Мамонов¹*

¹ ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»,
г. Красноярск, Россия

² ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

В работе рассмотрены некоторые направления совершенствования технологии производства гранулированных лигатур марок SN-1 и VN-1, выпускаемых ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова», за счет оптимизации ряда теплофизических параметров процесса их изготовления.

Ювелирная промышленность в последние годы развивается высокими темпами. Растущая конкуренция между ювелирными предприятиями и новые тенденции ювелирной моды заставляют производителей постоянно расширять номенклатуру выпускаемых ювелирных изделий, изготавливать все более сложные изделия, снижать издержки производства.

Решение этих задач возможно лишь в случае использования качественных высокотехнологичных ювелирных сплавов.

Любой ювелирный сплав включает несколько компонентов. В связи с этим для получения однородного состава сплава возникает необходимость разработки методики ввода легирующих компонентов в ювелирный сплав. Проблема решается, как правило, поэтапно: путем изготовления промежуточных сплавов-лигатур и их последующей плавки с драгоценным металлом. Для удобства использования сплавы-лигатуры изготавливают в виде гранул.

Исследования проводились на двух типах лигатур: марка SN-1 – лигатура для производства цепей, марка VN-1 – для микролитья ювелирных золотых сплавов.

Целью работы являлась оптимизация параметров изготовления лигатур соответствующего качества, путем интенсификации процессов тепломассопереноса.

Качество, которому должны соответствовать гранулы лигатур, оценивают по следующим критериям:

- однородность по цвету и размеру;
- правильность формы;
- отсутствие на поверхности гранул трещин и литейных дефектов;
- отсутствие пор в объеме гранулы;
- химическая однородность.

Технология производства гранул включает стадии получения однородного металлического расплава в плавильной литейной установке с индукционным нагревом в инертной атмосфере, последующего слива расплава через отверстие в донной части тигля и кристаллизации в емкости с водным раствором.

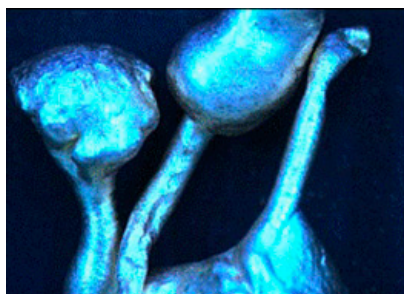
Сущность измельчения расплавленного сплава или металла состоит в дроблении струи расплава газом, обтекающим струю расплава и потоком воды, создаваемым насосом в емкости для грануляции. На размер и форму образующихся частиц влияют мощность и температура газового и водного потока, диаметр струи, температура расплава и его физические свойства.

В данной работе изучалось влияние теплофизических параметров: температуры расплава при сливе и температуры водного раствора, в котором происходит формирование структуры гранул.

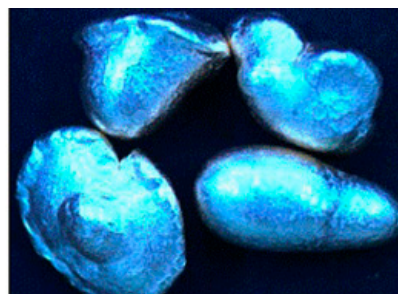
Температура расплава, к началу слива, для каждого типа лигатур задавалась, исходя из линии ликвидуса диаграмм состояния основных компонентов и, по ходу опыта, корректировалась. Температура водного раствора в кристаллизаторе задавалась с помощью криотермостата и изменялась в соответствии с теплофизическими характеристиками системы.

Полученные после каждого эксперимента гранулы были просушены в специальном сушильном аппарате в горячем потоке воздуха и затем классифицированы по крупности, на четыре фракции –5 мм, –5 + 4 мм, –4 + 3,15 мм, –3,15 + 2 мм, – 2 мм. Затем производили анализ макро- и микроструктуры полученных гранул, по которому делали заключение по оптимальному размеру гранул, обладающих всеми характеристиками качественных лигатур.

Для исследования влияния температуры расплава лигатуры марки VN-1 были выбраны температуры 1030 °С, 1050 °С, 1100 °С и 1150 °С. Температура водного раствора варьировалась от 5 до 20 °С.



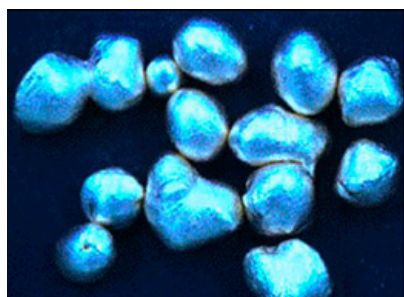
а)



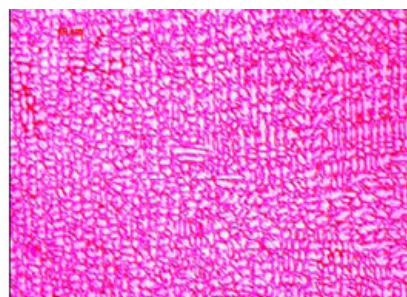
б)

Рис. 1. Гранулы лигатуры марки VN-1, $T_{\text{расплава}} = 1020^\circ\text{C}$:
а) температура воды 5 °С; б) температура воды 12 °С

На рисунке 1 представлены гранулы фракции –5 + 2 мм, выход которой составлял более 50% от массы плавки. Плавка проводилась при температуре 1020 °С. Гранулы по внешнему виду не соответствуют предъявляемым требованиям.



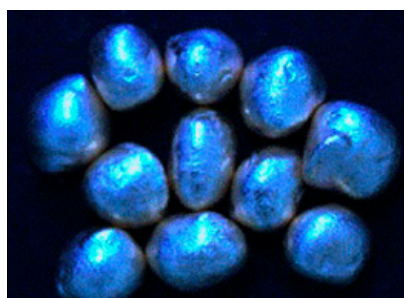
а)



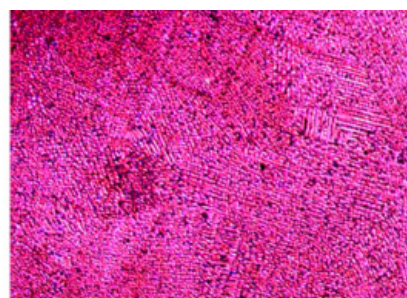
б)

Рис. 2. Структура гранул лигатуры марки VN-1, $T_{\text{расплава}} = 1050^\circ\text{C}$:
а) макроструктура; б) микроструктура

На рисунке 2 представлены гранулы фракции –5 + 2 мм, полученные при литье сплава с температурой 1050 °С. Выход этой фракции уже составлял более 80% от массы плавки. В микроструктуре можно отметить наличие четко сформировавшихся протяженных дендритных осей, как первого, так и второго порядка, что свидетельствует о большой величине химической неоднородности состава гранулы. Сами гранулы имеют неправильную форму. Данный режим получения гранул не позволил получить требуемые характеристики качественной лигатуры.



а)



б)

Рис. 3. Структура гранул марки VN-1, $T_{\text{расплава}} = 1100^\circ\text{C}$:
а) макроструктура; б) микроструктура

При сливе расплава, имеющего температуру 1100 °С выход гранул фракции –5 + 2 мм составил уже более 95 % (рис. 3). Микроструктура гранул имеет мелкую дендритную ячейку. Форма гранул близка к сферической и обладает гладкой поверхностью. Данный режим получения гранул наиболее близок для получения требуемых характеристик качественной лигатуры.

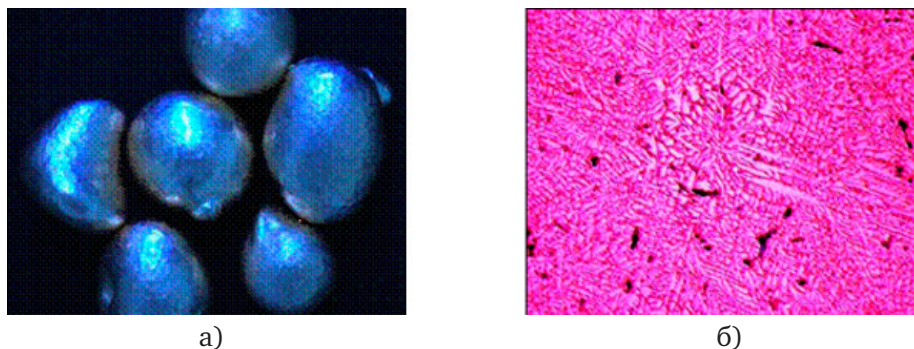


Рис. 4. Структура гранул марки VN-1, $T_{\text{расплава}} = 1150^{\circ}\text{C}$:
а) макроструктура; б) микроструктура

Повышение температуры литья до 1150 °С вновь приводит к снижению выхода фракции –5 + 2 мм до 50 %. Микроструктура гранул (рис. 4) имеет крупную дендритную ячейку с четко сформировавшимися протяженными дендритными осями, как первого, так и второго порядка, что свидетельствует о химической неоднородности состава. Данные гранулы, из-за больших внутренних напряжений, обладают значительной пористостью. Данный режим получения гранул не позволил получить требуемые характеристики качественной лигатуры.

Исследование процесса получения лигатуры марки SN-1 осуществляли при температурах расплава 1030 °С, 1050 °С, 1100 °С. Температура водного раствора в кристаллизаторе менялась от 5 до 20 °С.

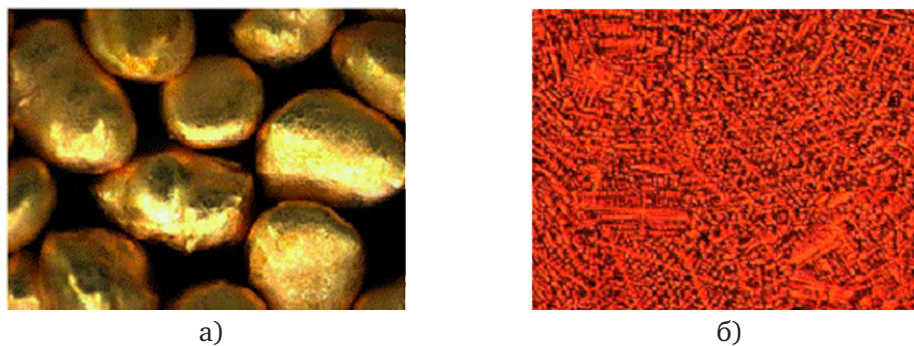
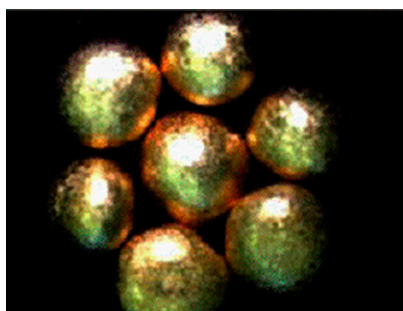


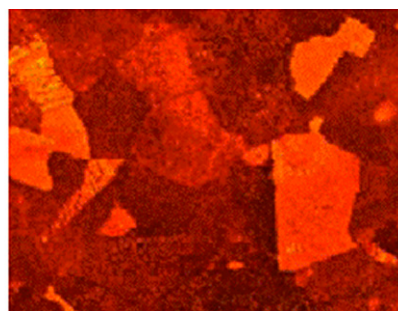
Рис. 5. Структура гранул марки SN-1, $T_{\text{расплава}} = 1030^{\circ}\text{C}$:
а) макроструктура; б) микроструктура

На рисунке 5 представлены гранулы фракции –5 + 2 мм, выход которой составлял более 60 % от массы плавки. Плавка проводилась при температуре 1020 °С. Получены гранулы неправильной формы и неровной поверхностью. Микроструктура представлена крупными дендритными зернами с сильно размытыми границами, что характерно для активно протекающего процесса диффузионного выравнивания химического состава. В ней можно отметить отсутствие четко сформировавшихся протяженных дендритных осей, как первого, так и второго порядка, что свидетельствует о малой величине химической неоднородности состава гранулы. Гранулы обладают рассеянной пористостью. Данный режим получения гранул не позволил получить требуемые характеристики качественной лигатуры.

При сливе расплава, имеющего температуру 1050 °С выход гранул фракции –5 + 2 мм составил уже более 90 % (рис. 6). Все гранулы имеют правильную сферическую форму и гладкую поверхность.



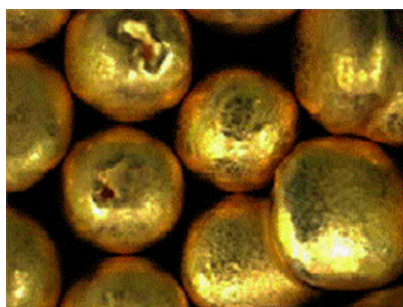
а)



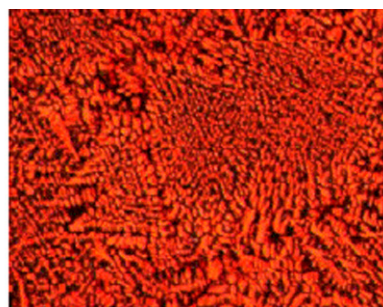
б)

Рис. 6. Структура гранул марки SN-1, $T_{\text{расплава}} = 1050^\circ\text{C}$:
а) макроструктура; б) микроструктура

Микроструктура имеет ярко выраженную зеренную структуру. Данный режим получения гранул позволяет получить требуемые характеристики качественной лигатуры.



а)



б)

Рис. 7. Структура гранул марки SN-1, $T_{\text{расплава}} = 1100^\circ\text{C}$:
а) макроструктура; б) микроструктура

Повышение температуры литья до 1100°C , привело к некоторому снижению выхода гранул фракции $-5 + 2$ мм, который составил более 80 %. При этом получены (рис. 7) гранулы правильной шарообразной формы с неровной поверхностью, представленной порами, усадочными раковинами. Микроструктура представлена очень крупными дендритными зёрнами с сильно размытыми границами. В ней можно отметить наличие четко сформировавшихся протяженных дендритных осей, как первого, так и второго порядка, что свидетельствует о большой величине химической неоднородности состава гранулы. Также имеет место наличие трещин и пор. Данный режим получения гранул не позволил получить требуемые характеристики качественной лигатуры.

В результате изучения влияния теплофизических характеристик на формирование структуры и поверхности гранул лигатур, были выбраны оптимальные параметры процесса изготовления гранулированных лигатур марок SN-1 и VN-1:

- для получения лигатуры марки VN-1 – температура расплава 1100°C , температура водного раствора $10-20^\circ\text{C}$;
- для получения лигатуры марки SN-1 – температура расплава 1050°C , температура водного раствора $10-20^\circ\text{C}$.

При соблюдении данных параметров, получаемые лигатуры соответствуют требуемым характеристикам качества: однородные по цвету и размеру, правильной формы, с отсутствием на поверхности гранул трещин и литейных дефектов, без пор в объеме гранул, химически гомогенны.

Рекомендованные технологические параметры используются в производстве лигатур в ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В. Н. Гулидова».

СПОСОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА

Е.А. Гроо, Н.К. Алгебраистова

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

В результате увеличения в рудах текущей добычи доли руд с золотом микронных размеров, переработка упорного золотосодержащего сырья представляет значительные трудности при использовании традиционных методов.

Независимо от типа пороодообразующих минералов, обогащение сырья с тонкой вкрапленностью ценного компонента сопровождается существенными затратами как в подготовительном цикле, так и в цикле доводки концентратов гидрометаллургическими методами.

Известно, что результаты цианирования зависят как от характера золота и состава руд, так и от количества покровных образований на поверхности минералов, наличия органических пленок, препятствующих растворению ценного компонента [1].

Интенсивность проявления различий в свойствах минералов, обуславливающая эффективность протекания технологических процессов, может быть значительно усилена при использовании акустических воздействий.

Влияя на процессы массообмена, ультразвук способствует очистке поверхности минералов от покрытий, а в комбинированных технологиях ускоряет растворение обрабатываемых частиц за счет вскрытия капиллярных каналов [2].

Учитывая вышесказанное, были проведены исследования с целью интенсификации процесса выщелачивания золота на основе применения ультразвуковой обработки черновых концентратов.

Объект исследования – концентратные продукты, полученные из малосульфидной руды рудопоявления «Золотое» Северо-Енисейского района.

Продукты получены из двух проб (ТП-1 и ТП-2), основным рудным минералом которых является пирит в количестве 1–3 %, в меньшем количестве встречаются арсенопирит, пирротин и халькопирит. Основным нерудным минералом является кварц, содержание которого в руде более 40 %, в значительном количестве присутствуют мусковит и альбит.

Эксперименты по изучению влияния ультразвуковой обработки на процесс цианирования осуществлялись на материале, представляющем собой объединенный продукт, состоящий из легкой фракции концентрационного стола Gemeny GT60 и флотационного концентрата. Нарботка концентрата осуществлялась по принципиальной схеме, имитирующей схему Советской ЗИФ (рисунок 1).

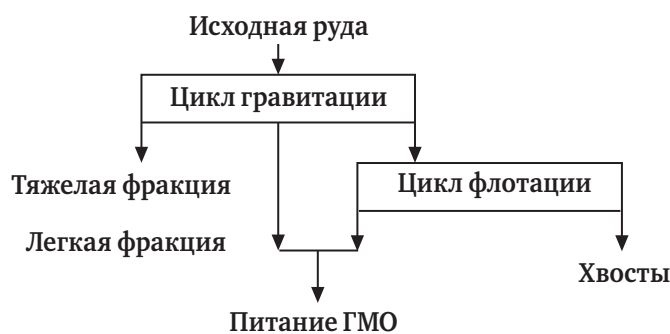


Рис. 1. Схема наработки концентрата
для гидрометаллургических исследований

Флотация золотосодержащей руды осуществлялась в классическом режиме и предусматривала подачу реагентов: соды в качестве регулятора среды, медного купороса для активации золотосодержащих сульфидов, реагента-собирателя ксантогената, пенообразователя Т-92.

Изучено влияние двух факторов на процесс выщелачивания: крупность материала и время ультразвуковой обработки.

Для работы использовалась ванна Sonorex super RK1028H с частотой излучений 35 кГц и мощностью генератора излучений 300 Вт.

Условия цианирования представлены в таблице 1.

Таблица 1

Условия цианирования

Параметр	Значение
Концентрация NaCN, % (мг/л)	0,02 (200)
Расход NaCN, кг/т	1,0
Расход CaO, кг/т	4,0–5,0
pH среды	10–10,5
Вид сорбента	Уголь
Объем сорбента, %	10,5
Объем пульпы, л	0,35
Продолжительность цианирования, час.	24

Определено, что цианирование продуктов в крупности $-0,05+0$ мм осуществляется более эффективно, в сравнении, когда цианированию подвергается продукт крупностью $-0,1+0$ мм. Для концентратов полученных как из ТП-1, так и из ТП-2, с уменьшением крупности, извлечение золота в раствор повышается не менее чем на 2 %.

Выяснено, что ультразвуковая обработка исходной руды в крупности $-0,1+0$ мм в течение 20 мин. повышает извлечение золота в цианистый раствор на 8 и 3 % для проб ТП-1 и ТП-2 соответственно, что, возможно, объясняется интенсификацией процесса высвобождения рудных частиц от поверхностных минеральных покрытий, пленок вторичных образований, удаление которых неэффективно традиционными механическими методами по сравнению с обработкой в акустическом поле.

Исследования по озвучиванию продуктов, обработанных повышенным расходом ксантогената (300 г/т), показали:

- растворение золота цианидом из концентратов без дополнительной обработки ксантогената проходит более полно;
- с увеличением времени воздействия ультразвуком (для концентратов, обработанных ксантогенатом) наблюдается значительное снижение эффективности процесса цианирования: извлечение снижается на 19–28 %, содержание золота в кеке увеличивается с 2,3 до 3 г/т.

Предположительно, вместо деградации реагента под действием акустических колебаний произошла пассивация поверхности минералов. Одной из возможных причин этого явления может послужить возникновение диксантогената в результате образования ковалентной связи между молекулами ксантогената в присутствии солей железа, меди и других металлов, что согласуется с данными С.Б. Леонова и Б.В. Комогорцева [3].

В связи с вышеуказанным, дальнейшие исследования были направлены на изучение состояния и свойств реагента-собиранья, подвергнутого озвучиванию в ультразвуковом поле. Для экспериментов использовали ванну Sonorex super RK1028H и аппарат УЗТА 0,4/22-ОМ с мощностью 400 Вт и интенсивностью ультразвукового воздействия не менее 10 Вт/см². Исследования с использованием сканирующей спектроскопии показали, что при большей мощности генератора излучений процесс разложения ксантогената происходит наиболее интенсивно. Оптическая плотность сероуглерода в растворе бутилксантогената, озвученного на аппаратах Sonorex super RK1028H и УЗТА 0,4/22-ОМ, увеличилась на 10,5 % и 30 % соответственно.

Ранее И.А. Каковским и В.М. Арашкевичем [4] было показано, что отслаивание ксантогенатных пленок подчиняется тем же закономерностям, что и отслаивание окисленных пленок. Исследованиями по интенсификации флотации россыпных песков, содержащих благородные металлы, была показана принципиальная возможность удаления [5] пленок вторичных минеральных образований ультразвуком, что оказало положительный эффект на последующее обогащение.

Для определения доли ксантогената, сорбированного минеральной поверхностью и десорбированного после ультразвуковой обработки использовали спектрофотометр Shimadzu PharmaSpec UV-1700. При этом фиксировали остаточную концентрацию ксантогената в жидкой фазе. Установлено, что при подаче собирателя в камеру флотомашин более 54 % бутилксантогената калия сорбируется на поверхность минералов. Ультразвуковая обработка пульпы в диапазоне времени от 5 до 20 мин. способствует десорбции в жидкую фазу от 22 % до 29 % ранее сорбированного реагента с поверхности сульфида.

Учитывая, что после озвучивания раствора ксантогената в ванне Sonorex super RK1028H спектрофотометрическим анализом диксантогенид обнаружен не был, следует предположить, что ультразвуковая обработка способствует «оттирке» физически сорбированного ксантогената.

Для подтверждения вышеуказанного предположения требуется изучение твердой фазы флотационного процесса. В настоящее время методом РФЭС с использованием спектрометра SPECS и программного обеспечения CasaXPS осуществляются исследования поверхности сульфидных образцов, подвергнутых ультразвуковой обработке в присутствии бутилксантогената.

Работа выполнена при финансовой поддержке Целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы», РНП 2.1.2/4741.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лодейщиков В. В. Извлечение золота из упорных руд и концентратов // М.: Недра, 1968. 352 с.
2. Шульгин А. И., Назарова Л. И. Акустическая технология в обогащении полезных ископаемых // М.: Недра, 1987. 232 с.
3. Леонов С. Б., Комогорцев Б. В. Водные растворы бутилового ксантогената калия, диксантогена и их взаимодействие с сульфидными минералами // Иркутск. 1969. 176 с.
4. Каковский И. А., Арашкевич В. М. О механизме взаимодействия ксантогенатов с сульфидными минералами // Цветные металлы. 1963. № 6, с. 10–12.
5. Ревнивцев В. И. Обогащение полевых шпатов и кварца. М: Недра, 1970. 129 с.

ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА

В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Т.В. Осипович

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Катастрофическое окисление (КО) было установлено для твердых тройных сплавов. Причем оно наблюдалось при окислении в присутствии V_2O_5 , WO_3 , Bi_2O_3 , PbO с образованием на поверхности пористой, губчатой или слабо сцепляющейся с подложкой оксидной пленки. Важную роль при КО играет наличие в продуктах реакции хотя бы незначительного количества жидкой фазы. В ряде случаев КО связывали с появлением трещин в образующейся окалине.

Нами впервые обнаружено КО жидких бинарных сплавов Ag–Sn в некотором интервале концентраций серебра (60–70 ат. %). Это явление было связано нами со свойствами серебра и, в частности, с очень высокой растворимостью в нем кислорода. В этом случае окисление расплавов Ag–Sn может происходить как кислородом атмосферы, так и с растворенным кислородом. С этой точки зрения КО должно наблюдаться и для других жидких бинарных сплавов Ag–M ($M=Bi, Pb, Ge, Cu, Si$). Тем не менее, в этих системах КО нами не было установлено. Сравнение образующихся окалин на этих расплавах показывает, что при 1273 К они находятся как в твердом состоянии (SnO_2 , GeO_2 , SiO_2 , CuO и Cu_2O), а так и в жидком (Bi_2O_3 , PbO). Только в SnO_2 содержится большое количество Ag, в то время как в других окалинах оно содержится в следовом количестве.

При отжиге в кислородсодержащей атмосфере менее благородный металл (Sn) окисляется диффундирующим кислородом, образуя в толще сплава более или менее дисперсные оксидные включения. Для возникновения внутреннего окисления необходим поток кислорода j_O через матрицу сплава. Он возникает в том случае, если кислород в матрице связывается в устойчивые химические соединения (в системе Ag – Sn это SnO_2). Этим обусловлен термодинамический критерий внутреннего окисления:

$$\left| \frac{1}{n} \Delta G_{B_m O_n}^0 \right| \gg \left| \Delta G_{Ag_2 O}^0 \right|, \quad (1)$$

где ΔG^0 – энергии Гиббса реакций окисления неблагородного компонента В и серебра, $B_m O_n$ – стехиометрическая формула оксида.

С использованием электронного микроскопа JEOL JSM 7001F и энергодисперсионного спектрометра INCA Energy PentaFETx3 установлено, что серебро покрывает частицы SnO_2 и находится в дисперсионном состоянии. КО расплавов Ag–Sn обусловлено свойствами данной системы. Она характеризуется наличием двух электронных соединений $Ag_5 Sn$ и $Ag_3 Sn$ (концентрация валентных электронов на атом в этих соединениях равна $3/2$ и $7/4$). На концентрационную область их существования приходится и область КО. Отметим, что имеется много указаний на то, что расплавы наследуют структуру исходного твердого тела. В этом случае концентрационная область кластеризации жидкости с соблюдением ближнего порядка будет соответствовать тому или иному электронному соединению. Поэтому склонность к появлению КО соответствует только области ликвидуса электронного соединения и отсутствует для сплавов, состав которых не входит в предел концентрационной области кристаллизации подобных соединений. Сказанное позволяет считать, что КО может наблюдаться для расплавов, характеризующихся наличием в твердом состоянии электронных соединений Ag–In, Ag–Zn и др.

Для проверки данного предположения методом высокотемпературной гравиметрии изучено окисление расплавов Ag–In и Ag–Zn в широком концентрационном интервале.

Установлено, что окисление расплавов Ag – In описывается полным параболическим уравнением

$$a\delta + \frac{1}{2}b\delta^2 + c = \tau, \quad (2)$$

где δ – толщина образующейся окалины; τ – время; a, b, c – некоторые постоянные. При малых значениях τ второй член уравнения (2) по сравнению с первым мал и им можно пренебречь. В этом случае соотношение (2) отражает линейную зависимость. При больших толщинах слоя окалины, наоборот, первый член становится пренебрежимо малым, и уравнение описывает обычный параболический закон. Низкие значения скоростей

окисления жидкого индия и сплавов с его высоким содержанием позволяют полагать, что образующаяся окалина подобна по свойствам таковой на жидком алюминии.

Данные по окислению расплавов In–Ag приведены ниже:

C_{Ag} , ат. %	Закон окисления	Время изменения закона окисления, τ , с	Коэффициенты корреляции
0	Линейный с изломом	1920	0,9964 0,9861
20	Параболический	1800	0,9884
40	Параболический	2400	0,9992
60	Линейно-параболический	240	0,9868 0,9950
70	Линейно-параболический	360	0,9945 0,9981
80	Линейно-параболический	480	0,9999 0,9939

Влияние состава расплавов In–Ag на их окисление показано на рисунке 1. Видно, что увеличение содержания в сплаве до 70 ат. % Ag приводит к увеличению скорости их окисления.

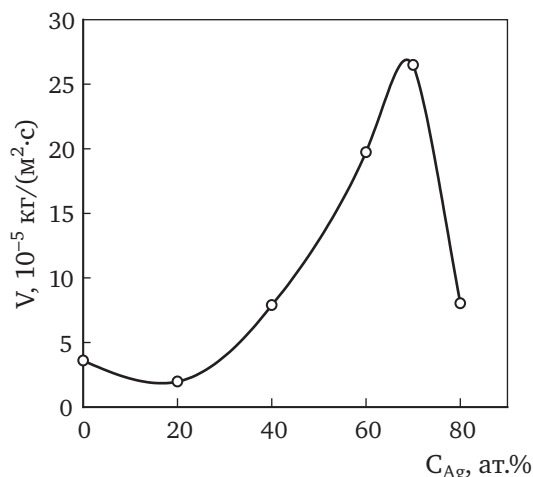


Рис. 1. Влияние состава расплава In–Ag на скорость окисления ($\tau = 240$ с)

Заметим, что в этой области составов в твердом состоянии образуется β -фаза (электронное соединение Ag_3In , для которого отношение концентрации валентных электронов на атом равно $3/2$). Таким образом, как и в случае системы Ag–Sn, в области электронного соединения происходит увеличение скорости окисления. КО в этом случае не наблюдается, что может быть связано со свойствами образующейся окалины (согласно рентгенофазовому анализу окалины, образующиеся на расплавах Ag–In, содержащих 70 и 80 ат. % Ag, состоят только из In_2O_3).

Изучение окисления расплавов Ag–Zn проводили при $T = 1173$ K на воздухе (температура экспериментов обусловлена высоким давлением паров Zn). Установлено, что для сплавов, содержащих 20, 40, 60 и 80 ат. % Zn реализуются два последовательных линейных закона роста образующейся окалины. В таком случае процесс окисления определяется поверхностной реакцией или диффузией через газовую фазу. Если на всех сплавах Ag–Zn образуется тонкая, достаточно однородная пленка, то на сплаве с Ag + 90 ат. % Zn она состоит из двух слоев, разделенных между собой небольшим пространством. Нижний слой состоит из ZnO, а верхний – ZnO и ϵ - фазы.

На рисунке 2 Показано влияние состава расплавов Ag–Zn на скорость их окисления. Видно, что на кривой $V = f(C_{Zn})$ в области 60 ат. % Zn имеется максимум скорости окисления.

В этой области составов на диаграмме состояния А–Zn имеется γ -фаза (Ag_5Zn_8), т. е. электронное соединение с концентрацией валентных электронов на атом 21/13. Можно предположить, что при окислении Ag_5Zn_8 протекают следующие реакции:



Выделившийся по реакции (4) кислород снова вступает в реакцию окисления.

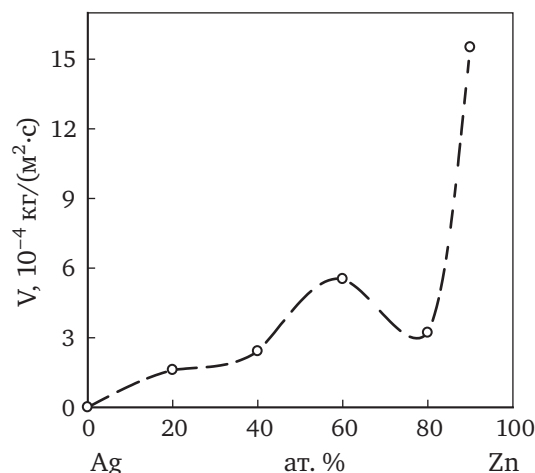


Рис. 2. Влияние состава расплава Ag–Zn на скорость окисления ($\tau = 120 \text{ с}$)

Тем не менее, несмотря на то, что при таком составе расплава наблюдается увеличение скорости окисления, катастрофического окисления не наблюдается. Не исключено, что это связано со свойствами образующейся окалины. Можно предположить, что и в случае Ag–Zn, это связано со свойствами образующейся окалины (ZnO). Основными дефектами в ZnO являются быстро диффундирующие междоузельные ионы $\text{Zn}_i^\bullet$, вследствие чего первичный перенос будет осуществлен металлическим цинком, растворяющимся в ZnO в виде $\text{Zn}_i^\bullet$ и e^- , диффузией к поверхности раздела оксид–газ. В этом случае окалина будет расти именно на этой границе.

СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ КОНЦЕНТРАТОВ ТЕХНОГЕННЫХ РОССЫПЕЙ ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ

*В.П. Молчанов¹, М.А. Медков², Е.И. Медведев¹, Д.Г. Эпов²,
Г.Ф. Крысенко², А.А. Юдаков²*

¹Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН,
г. Владивосток, Россия

²Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия

Техногенные месторождения золота в отвалах, шламохранилищах и другого рода накопителях возникли как продукт деятельности человека в условиях, когда часть мелкого и тонкого золота в результате переработки золотосодержащих горных пород при соответствующем уровне техники и технологии не была извлечена и ушла в потери. Определенную роль в формировании техногенных золотосодержащих россыпей играли размеры, форма золотин и наличие в первичной россыпи породных компонентов, осложняющих процессы извлечения золота в конечный продукт. Это минеральное сырье представляет серьезную угрозу для окружающей среды, поэтому его переработка решает не только экономические, но и экологические и социальные проблемы регионов, где расположены техногенные месторождения.

Прогнозные ресурсы техногенного россыпного золота в Российской Федерации достигают 10000 т, что составляет серьезную конкуренцию ресурсам рудного золота. При этом большинство техногенных россыпей являются комплексными, т.к. содержат минералы редких металлов и платиноиды. Повышение уровня добычи золота из россыпных месторождений, включая глубокозалегающие и техногенные, возможно на основе внедрения современных научно обоснованных технологий их переработки [1].

Технологические схемы переработки золотосодержащего сырья отличаются большим разнообразием. Выбор той или иной схемы зависит от многих факторов, из которых главными являются характер золота в руде, прежде всего, его крупность, вещественный состав руды и характер минералов, с которыми золото ассоциировано.

Для извлечения техногенного россыпного золота применение гравитационных методов, а также известных методов выщелачивания затруднено из-за связи тонкого золота с глинистыми минералами и породными компонентами. При цианировании такое золото не растворяется, в процессах гравитационного и флотационного обогащения извлекается вместе с минералами-носителями.

Отходы промышленной эксплуатации, содержащие тонкодисперсное техногенное россыпное золото, относятся к категории упорных. Поэтому переработка техногенных россыпей и хвостохранилищ требует дополнения технологии обогащения «рудными схемами». Однако до настоящего времени проблема извлечения золота мелких и дисперсных фракций окончательного решения не имеет и необходимо научное обоснование и создание технологий для извлечения золота указанных классов.

Учитывая многолетние успешные исследования в области фторидных технологий, для переработки золотосодержащих техногенных отходов предложен вариант бифторидной технологии на основе гидродифторида аммония, которому присущи высокая эффективность и наибольшая среди других реагентов, включая фтор, хлор, концентрированные кислоты и щелочи, безопасность и для которого существуют простые схемы регенерации.

Использование приемов фторидной переработки является новым подходом к решению проблемы извлечения золота, поскольку элементный фтор и другие фторирующие агенты, например BF_3 , KBrF_4 , являются настолько активными реагентами, что не могут обеспечить селективность извлечения металла и разрушают золото, образуя анионные фторокомплексы. Однако при использовании гидродифторида аммония можно найти подходящий вариант концентрирования золота из золотосодержащей руды [2].

Гидродифторид (бифторид) аммония – кристаллический продукт, растворимый в воде, плавится при 123 °С, кипит при 240 °С. Бифторидные процессы сухие, реакции,

которые лежат в их основе, твердофазные или гетерофазные («твёрдое-газ»), твёрдых, жидких и газообразных отходов нет. Теоретический оборот реагента 100 %.

Схема переработки техногенного материала гидрофторидом аммония основана на физико-химических свойствах фторометаллатов аммония [4], которые образуются при вскрытии руды, а затем разделяются за счёт различной летучести или растворимости и переводятся водяным паром в оксиды. Золото и другие благородные металлы с гидрофторидом аммония не взаимодействуют.

Исследование возможности извлечения золота мелких и дисперсных фракций из золотосодержащих техногенных продуктов было проведено на образцах отходов переработки алюмосиликатной и титаномagnetитовой руды.

Опыты проводили в никелевом контейнере, который помещали в реактор с электрообогревом; фтораммониевые соли титана и кремния собирали в никелевом сублиматоре, а фтористый аммоний в последовательно расположенном фторопластовом. В испарителе оставались нелетучие фториды и непрофторированные компоненты исследуемой руды, в том числе золото и другие благородные металлы [3].

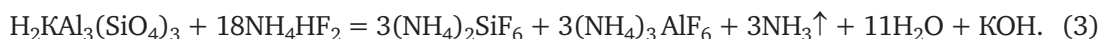
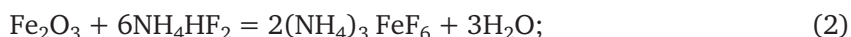
1. Вскрытие алюмосиликатной руды

Тонкодисперсное техногенное россыпное золото во многих случаях ассоциировано с глинистыми минералами и силикатами, при измельчении руды вскрывается лишь незначительно, основная его масса остается в минералах-носителях.

Алюмосиликаты природного происхождения, не содержащие кристаллизационной воды и OH-групп, как правило, тугоплавки, термически устойчивы и не растворимы в воде, их всегда можно разложить фтористоводородной кислотой, а взаимодействие с гидрофторидом аммония зависит от их структуры. Однако как показало исследование по фторированию слоистых, ленточных, цепочечных и островных силикатов, гидрослюды, имеющие сложный химический состав, реагируют с NH_4HF_2 уже при шихтовании.

В состав слюд входит кремний, алюминий и щелочные металлы, поскольку частичное замещение атомов кремния на атомы алюминия вследствие различной валентности кремния и алюминия создаёт избыточный отрицательный заряд, компенсируемый внедрением в кристаллическую решётку алюмосиликатов катионов Mg^{2+} или Ca^{2+} , а иногда Ba^{2+} и Li^{+} . Причём алюмосиликаты сохраняют структуру исходного силиката, что очень важно для реакционной способности конкретного вида алюмосиликатного сырья.

По данным рентгенофазового анализа исследуемая алюмосиликатная руда представлена кварцем, мусковитом $\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$ и гематитом. Процесс фторирования гидрофторидом аммония основных компонентов можно представить следующими уравнениями:



Гексафтороалюминат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, образующийся при фторировании силикатной составляющей, растворяется в воде, при нагревании разлагается поэтапно до NH_4AlF_4 и AlF_3 и является полуфабрикатом в производстве фторида алюминия.

Для проведения процесса фторирования алюмосиликатную руду смешивали с NH_4HF_2 в массовом соотношении 1 : 2,3 и нагревали первоначально при температуре 200 °С в течение 3 ч, а затем выдерживали при температуре 400 °С для отгонки кремния в виде гексафторосиликата аммония, который широко используется в производстве аморфного диоксида кремния высокой чистоты. В результате такой обработки золото концентрировалось в нелетучем остатке.

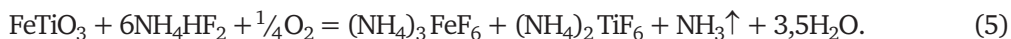
«Сухое» вскрытие золотосодержащих материалов обеспечивает незначительное повышение концентрации извлекаемого металла. Большее его концентрирование может быть достигнуто комбинацией сухого вскрытия и гидрометаллургической переработки продукта. Такой прием дает возможность перевести фториды железа и алюминия в растворимые фторометаллаты аммония и удалить их отмыванием. В этом случае все золото после растворения пробы концентрируется в нерастворимом осадке.

Полученный при нагревании при температуре 400 °С нелетучий остаток по данным рентгенофазового анализа содержал плохо растворимые соединения железа и алюминия AlF_3 , FeF_3 и NH_4AlF_4 . Для перевода их в растворимую форму проводили повторное

фторирование и растворение профторированного продукта. В полученном нерастворимом осадке присутствовали непрофторированные компоненты исследуемого продукта, в том числе золото и другие благородные элементы. По данным рентгенорадиометрического анализа общее содержание золота и платиноидов в конечном остатке по сравнению с исходным материалом повысилось в 25–30 раз.

2. Вскрытие титаномагнетитовой руды

Исследуемые пробы отходов переработки титаномагнетитовой руды содержали в основном Fe_2O_3 (70–80 %) и TiO_2 (6–8 %). Процесс фторирования гидроdifторидом аммония основных компонентов руды (магнетита и ильменита) можно представить следующими уравнениями:



Аналогично можно представить уравнения, описывающие фторирование других минеральных составляющих исследуемой руды. Например, фторирование силикатов, присутствующих в большинстве изученных проб, протекает с образованием фтораммониевой соли кремния согласно уравнению 1.

Разделение фтораммониевых солей титана, кремния и железа осуществляли при ступенчатом нагревании профторированного концентрата до 600 °С. При нагревании фтораммониевые соли претерпевают термическое разложение с выделением аммиака и фтористого водорода, которые переходят в газовую фазу и, попадая в холодный конденсатор (комнатная температура), соединяются в NH_4F . Фтораммониевые соли кремния и титана при нагревании переходят в газовую фазу при 300–350 и 500–600 °С и при охлаждении сублимируют при температуре 200 и 300 °С соответственно. Высокие температуры испарения фторидов железа и сопутствующих ильмениту элементов создают условия для глубокого разделения летучих фторидов (титан и кремний) и нелетучих (железо и примеси), которые образуют шлам.

Для проведения процесса фторирования исследуемую титаномагнетитовую руду смешивали с NH_4HF_2 в массовом соотношении 1:2,3. Полученную смесь нагревали до 200 °С. Полученная смесь выдерживали при этой температуре в течение 3 ч. После охлаждения профторированный продукт извлекали из контейнера, растирали, снова переносили в никелевый контейнер, нагревали в два этапа до 350 и 600 °С и выдерживали при этих температурах в течение 1 ч. для проведения процессов разложения нелетучих фтораммониевых солей и возгонки фтораммониевых солей кремния и титана. В никелевом конденсаторе собирали гексафторосиликат или гексафторотитанат аммония при 200 или 300 °С соответственно, а во фторопластовом NH_4HF_2 . Гексафторотитанат аммония широко используется для производства пигментной двуокиси титана и металлического титана.

После отжига при 600 °С в испарителе остаются фториды, давление паров которых очень мало при этих условиях. Это фториды железа, кальция, магния и др. и непрофторированные компоненты исследуемого продукта, в том числе золото и другие благородные элементы. Эти фазы не растворимы в воде, поэтому следующий этап переработки заключался в переводе этих компонентов в растворимую форму и таким образом в создании условий для уменьшения массы остатка, что соответствовало бы повышению концентрирования золота в оставшемся продукте. Для этого нелетучий остаток повторно фторировали гидроdifторидом аммония. Профторированный продукт растворяли в дистиллированной воде и фильтровали. Анализ на содержание золота рентгенорадиометрическим методом показал, что при проведении такой обработки металла концентрируется в нерастворимом осадке.

Для отделения магнетита из нерастворимого осадка наиболее удобен метод магнитной сепарации, при проведении которой золото остается в немагнитной фракции.

Таким образом, гидроdifторидная переработка золотосодержащих техногенных отходов по представленной ниже технологической схеме позволяет сконцентрировать золото в 100 и более раз (рис. 1).

Выводы

1. Для утилизации золотосодержащих техногенных отходов предложен вариант бифторидной технологии. Присутствующие в первичном материале составные компоненты, осложняющие процесс извлечения золота в конечный продукт при гравитационном и флотационном обогащении, фторируются гидрофторидом аммония с образованием фторометаллатов аммония, отделенные за счет различной летучести или растворимости в виде широко используемых в производстве продуктов.

2. Обогащение золотосодержащих концентратов гидрофторидом аммония по предложенной технологической схеме дает возможность эффективно концентрировать тонкодисперсное золото. Эти разработки открывают пути для создания ресурсосберегающей технологической схемы утилизации техногенного сырья.

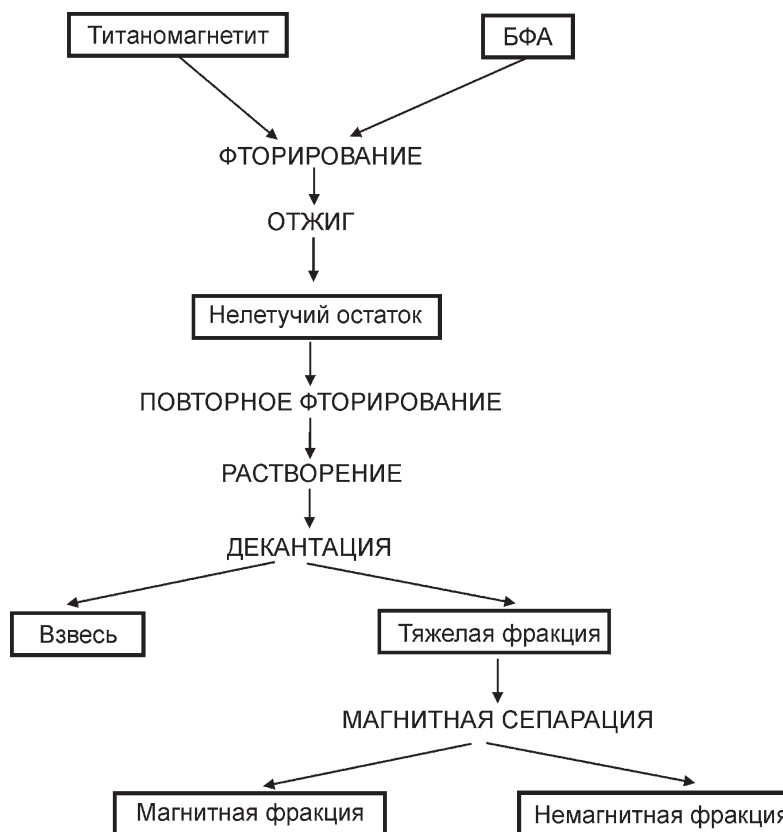


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема извлечения тонкодисперсного золота из техногенных продуктов

ЛИТЕРАТУРА

1. Литвинцев В. С. Состояние и развитие технологий и горного оборудования для освоения россыпных месторождений благородных металлов // Горный информационно-аналитический бюллетень. Изд-во: Горная книга. 2009. С. 359–366.
2. Мельниченко Е. И. Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука. 2002. 268 с.
3. Патент РФ № 2120487. Способ переработки золотосодержащего сырья // Мельниченко Е. И., Моисеенко В. Г., Сергиенко В. И., Эпов Д. Г., Римкевич В. С., Крысенко Г. Ф. 1996.
4. Раков Э. Г. Фториды аммония: Итоги науки и техники. Неорганическая химия. 15. М.: ВИНТИ, 1988. 154 с.