

На правах рукописи



НАБИУЛИН Руслан Нурлович

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ АТМОСФЕРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ
СУЛЬФИДНЫХ ЗОЛОТОМЕДНЫХ ФЛОТОКОНЦЕНТРАТОВ**

Специальность 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Иркутск – 2022

Работа выполнена
в научно-исследовательском институте благородных и редких металлов и
алмазов (АО «Иргиредмет»)

Научный руководитель: **Баликов Станислав Васильевич**
доктор технических наук,
главный научный сотрудник АО «Иргиредмет»

Официальные оппоненты: **Шумилова Лидия Владимировна**
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Забайкальский государственный
университет»,
профессор кафедры водного хозяйства,
экологической и промышленной безопасности
(г. Чита)

Лобанов Владимир Геннадьевич
кандидат технических наук, доцент,
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина»
доцент кафедры металлургии цветных металлов
(г. Екатеринбург)

Ведущая организация: ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский горный университет»
(г. Санкт-Петербург)

Защита состоится 22 декабря 2022 года в 12-00 на заседании
диссертационного совета 24.2.307.01 в ФГБОУ ВО «Иркутский национальный
исследовательский технический университет» по адресу: 664074, г. Иркутск, ул.
Лермонтова, 83, корпус «К», конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО
«Иркутский национальный исследовательский технический университет» по
адресу <https://www.istu.edu>.

Автореферат разослан 17 октября 2022 года.

Отзывы на автореферат (в 2-х экземплярах, заверенные печатью
организации) просьба высылать по адресу: 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова,
83, ИРНТУ; ученому секретарю диссертационного совета 24.2.307.01 Вулых
Н.В.

E-mail: vulix2011@yandex.ru

Тел./факс: (3952)40-51-17

Ученый секретарь диссертационного
совета, к.т.н., доцент



Н.В. Вулых

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Запасы легко цианируемого золота с каждым годом сокращаются и все больше золотодобывающих предприятий проводят изыскания технологий переработки руд разного вида упорности.

Основными золотоносными сульфидными минералами являются: пирит, арсенопирит и минералы меди.

Переработка сульфидных золотомедных руд и концентратов по классической цианистой технологии приводит к высоким расходам реагентов и низкому извлечению золота. Для повышения эффективности процесса извлечения драгоценных металлов необходимо разрушить сульфидные минералы и извлечь медь из продукта переработки перед цианидным выщелачиванием, что позволит снизить расходы основных реагентов.

Использование атмосферного окисления является перспективным способом переработки упорного золотомедного флотоконцентрата при температуре 90-95 °С в кислой или щелочной среде после предварительного сверхтонкого измельчения в связи с меньшими капитальными и эксплуатационными затратами в сравнении с обжигом, бактериальным и автоклавным окислением.

Процессы, основанные на сверхтонком помоле и атмосферном окислении, хорошо изучены для сульфидных золотосодержащих концентратов. Однако применительно к полиметаллическому минеральному сырью разработанные технологические схемы позволяют эффективно извлекать драгоценные металлы, а извлечение сопутствующих цветных металлов находится на неудовлетворительном уровне.

В связи с этим научный и практический интерес представляет разработка технологической схемы низкотемпературного атмосферного окисления для переработки сульфидного полиметаллического сырья с достижением максимальных показателей по извлечению цветных и драгоценных металлов.

Цель работы

Разработка эффективной технологии извлечения драгоценных и цветных металлов из упорного полиметаллического сырья с использованием низкотемпературного серноокислотного атмосферного окисления.

Задачи работы:

- анализ существующих способов переработки золотомедных флотоконцентратов и обоснование направлений исследований;
- изучение основных физико-химических закономерностей процесса низкотемпературного атмосферного окисления (НТО) сульфидов (пирита и теннантита) в серноокислых средах;
- определение оптимальных параметров серноокислотного атмосферного окисления упорного золотомедного флотоконцентрата;
- изыскание способов повышения извлечения меди при низкотемпературном атмосферном окислении и золота при последующем цианировании окисленного продукта;

- разработка технологической схемы переработки упорного золотомедного флотоконцентрата с использованием низкотемпературного атмосферного окисления.

Методы исследования

При выполнении работы использованы методы атомно-абсорбционного, атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES), титриметрического анализа растворов. Состав твердых фаз изучен пробирно-гравиметрическим и микрорентгеноспектральными методами анализа.

Для термодинамических расчётов использованы термодинамические базы данных, опубликованные в справочной литературе и в сети Интернет – ИВТАНТЕРМО, FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics), JANAF, HSC Chemistry 9.9.0.

Обоснованность и достоверность результатов исследований подтверждается использованием аттестованных физических (инструментальных) и физико-химических методов анализа, применением современных средств измерений, математической обработкой результатов исследований и промышленными испытаниями.

Научная новизна

Установлено, что при низкотемпературном атмосферном окислении в сернокислотной среде золотомедных концентратов с использованием в качестве окислителя кислорода на поверхности сульфидов образуется пленка в виде переосажденных вторичных сульфидов меди, снижающая скорость окисления сульфидов.

Определена кажущаяся энергия активации – реакции окисления теннантита при использовании кислорода протекают во внешнедиффузионной области ($E_a = 26,4$ кДж/моль), а при барботаже воздухом – в переходной области ($E_a = 36,0$ кДж/моль).

Установлено, что в процессе сернокислотного окисления сульфидных золотомедных концентратов при дефиците кислорода в начальный период процесса в первую очередь происходит окисление сульфидов меди, без переосаждения вторичных сульфидов.

Практическая значимость

Разработана методика для изучения основных закономерностей низкотемпературного атмосферного окисления золотомедного флотоконцентрата, позволяющая удалить породобразующие минералы плавиковой кислотой с последующим атмосферным окислением с барботажем кислородом и воздухом при различной температуре с добавлением серной кислоты.

Установлены оптимальные параметры атмосферного окисления: Ж:Т составляет 4:1, продолжительность 18 ч (8 ч воздухом, 2 ч кислородом и 8 ч воздухом), температура процесса 90-95 °С, концентрация серной кислоты 50 г/дм³. При этом извлечение меди составило 80 %, золота при последующем цианировании 90-95 % (на основании проведенных исследований получен патент Российской Федерации № 2749309).

Разработана технология низкотемпературного атмосферного окисления для переработки сульфидного золотомедного концентрата, упорного к

цианистому процессу. Технология испытана в промышленном масштабе на действующем производстве (акт промышленных испытаний от 27.12.2017 г.) и использована в технологическом регламенте проектирования промышленного предприятия по переработке упорной золотомедной руды одного из месторождений Урала.

Использование разработанной трехстадиальной технологии окисления позволит увеличить прибыль на 175 млн. руб. в сравнении с аналогичной технологией, где в качестве окислителя применяется кислород.

Положения, выносимые на защиту

1. Механизм окисления пирита и теннантита при использовании в качестве окислителя кислорода и воздуха, включающий образование вторичного сульфида меди, способствующего пассивации поверхности сульфидов.

2. Параметры (температура 90-95 °С, концентрация серной кислоты 50 г/дм³, соотношение жидкого к твердому – 4:1, продолжительность 18 ч) и продолжительность стадий (8 ч воздухом, 2 ч кислородом и 8 ч воздухом) проведения процесса низкотемпературного атмосферного окисления, минимизирующие образование вторичного сульфида меди.

3. Результаты лабораторных и промышленных испытаний гидрометаллургической технологии, включающей процесс трехстадиального низкотемпературного окисления золотомедного флотоконцентрата.

4. Технологическая схема переработки упорных золотомедных флотоконцентратов, включающая тонкий помол, трехстадиальное атмосферное окисление флотоконцентрата и извлечение цветных и драгоценных металлов, с сопоставлением экономических показателей аналогичной технологии, в которой в качестве окислителя используется кислород.

Личный вклад автора заключается в выполнении экспериментов по низкотемпературному атмосферному окислению упорных золотомедных флотоконцентратов и извлечению драгоценных и цветных металлов из окисленных продуктов, выполнении теоретических расчетов термодинамических и кинетических закономерностей процесса низкотемпературного атмосферного окисления, анализе и обобщении полученных результатов, написание статей по теме диссертационной работы, участии в промышленных испытаниях, разработке технологической схемы процесса.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на восьмом Конгрессе и выставке «Цветные металлы и минералы 2016» (г. Красноярск, 13–16 сентября 2016 г.); на Международном конгрессе по переработке минерального сырья «International Mineral Processing Congress» IMPC-2018 (г. Москва, 21 сентября 2018 г.); на международном совещании «Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке» «Плаксинские чтения-2019» (г. Иркутск, 9–14 сентября 2019 г.).

Публикации

По материалам исследований опубликовано 9 работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, 1 статья в рецензируемом научном издании, входящем в международную базу данных Scopus; получен 1 патент Российской Федерации на изобретение,

имеются публикации в материалах международных, Всероссийских научно-практических конференций, Конгрессе.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 141 странице машинописного текста, содержит 45 рисунков и 37 таблиц. Диссертация состоит из 4 глав и содержит: введение, обзор литературы по теме диссертации, теоретическую и экспериментальную части, заключение, список использованной литературы, включающий 105 наименований и 3 приложения.

Краткое содержание работы

Во введении рассмотрена актуальность темы диссертационной работы, сформулированы основная цель и направления исследования. Изложены научные положения, выносимые на защиту. Раскрыты научная и практическая значимость работы.

В первой главе представлен аналитический обзор научно-технических публикаций по теме диссертационной работы, проведен анализ современного состояния золотодобывающей промышленности, дана краткая характеристика упорного золотодобывающего сырья и оценка существующих способов его переработки.

Сформированы научные и практические задачи диссертационной работы.

Во второй главе изучен вещественный состав золотомедного флотоконцентрата. Согласно проведенным исследованиям, содержание породообразующих минералов составляет 71 %; 29 % составляют сульфидные минералы. Распределение сульфидных минералов во флотоконцентрате, %: 21,0 пирит, 5,4 теннантит, 1,7 халькопирит и 1,2 сфалерит.

В таблице 1 представлен химический состав золотомедного флотоконцентрата.

Таблица 1 – Химический состав золотомедного флотоконцентрата

Компонент	Массовая доля, %	Компонент	Массовая доля, %
SiO ₂	45,8	S _{сульф}	13,8
Al ₂ O ₃	13,4	Zn	0,8
Na ₂ O ₃	1,5	As	1,1
K ₂ O	1,0	Sb	0,3
MgO	0,4	Cu	3,4
CaO	0,4	C _{общ}	0,2
Fe _{общ.}	14,5	C _{орг}	-
Fe _{сульф.}	9,8	Au г/т	22,8
S _{общ}	14,0	Ag г/т	31,2

Фазовым анализом установлена упорность золотомедного флотоконцентрата к цианистому процессу. Прямым цианированием извлекается 36 % золота при расходе цианида от 30 до 50 кг/т.

В таблице 2 показаны реакции окисления сульфидов, протекающие при низкотемпературном атмосферном окислении (температура 90 °С).

Таблица 2 – Реакции окисления сульфидов при температуре 90 °С

№	Реакция	ΔG , кДж/моль	lgKp
1	$2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	-2161,86	308,00
2	$2\text{FeS}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{S}^0$	-416,50	59,91
3	$\text{FeS}_2 + 7\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O} = 15\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$	-7,87	1,12
4	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13} + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O} + 30,5\text{O}_2 = 12\text{CuSO}_4 + 7\text{FeAsO}_4 + 7\text{H}_2\text{SO}_4$	-1089,07	154,53
5	$\text{CuFeS}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 + 3\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	-1096,58	157,74
6	$2\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13} + 59,5\text{O}_2 + 13\text{H}_2\text{O} = 24\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{S}$	-12670,22	1798,66
7	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13} + 18,5\text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 12\text{CuSO}_4 + 4\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 8\text{S}$	-3113,23	441,95
8	$\text{CuFeS}_2 + 1,25\text{O}_2 + 2,5\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 0,5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{S} + 2,5\text{H}_2\text{O}$	-470,30	66,76

Исследования по атмосферному окислению проводили по специально разработанной методике с барботажем кислородом и воздухом при температуре 85-95 °С, концентрация серной кислоты составляла 50 г/дм³, Ж:Т = 20:1. Продолжительность опыта составляла 24 ч, отбор проб осуществлялся каждые 2 ч. Для исследований использовался флотоконцентрат, из которого были удалены породообразующие минералы.

Показано, что при использовании кислорода в твердую фазу продукта окисления переосаждается вторичный сульфид меди (рисунок 1). С увеличением продолжительности окисления вторичный сульфид меди медленно, но окисляется до сульфата. При окислении воздухом в твердых продуктах содержание вторичного сульфида меди менее 0,03 % (рисунок 2).

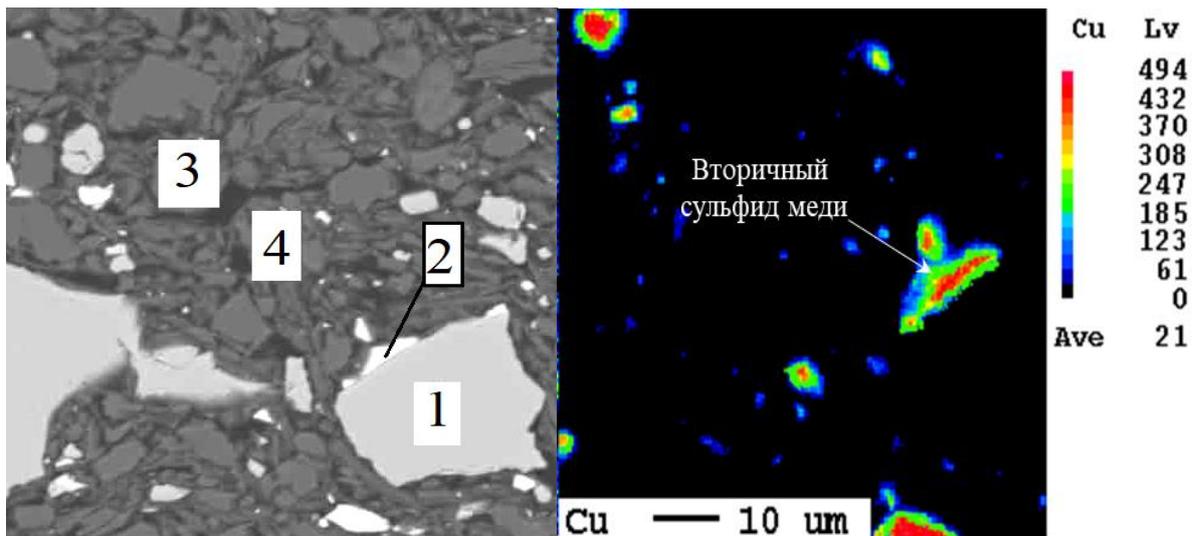


Рисунок 1 – Зерна пирита и теннантита, покрытые пленкой вторичного сульфида меди при окислении кислородом: 1 (светло-серый) – пирит; 2 (белый) – цинксодержащий теннантит; 3 (основная тонкозернистая темно-серая масса) – кварц; 4 – пирофиллит, гидрослюда

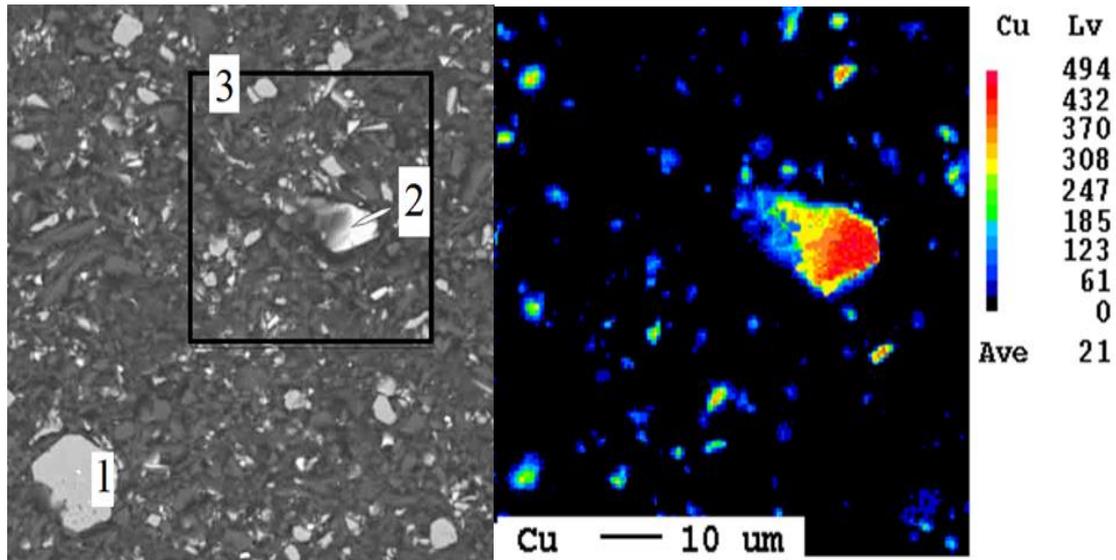


Рисунок 2 – Зерна пирита и теннантита при окислении воздухом:
 1 (светло-серый) – пирит; 2 (белый) – цинксодержащий теннантит,
 3 (основная темно-серая масса) – кварц, пирофиллит, гидрослюда

Установлено, что в процессе сернокислотного окисления сульфидных золотомедных концентратов при дефиците кислорода в начальный период процесса в первую очередь происходит окисление сульфидов меди, без переосаждения вторичных сульфидов.

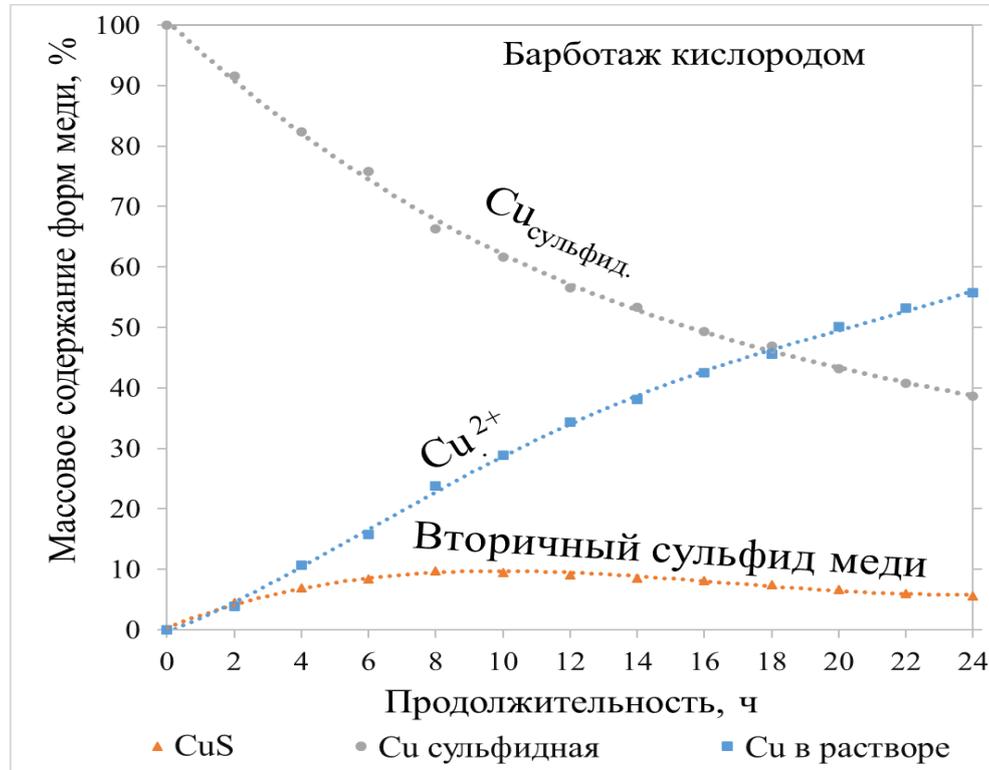


Рисунок 3 – Зависимость форм меди, образующихся при окислении, от продолжительности окисления кислородом

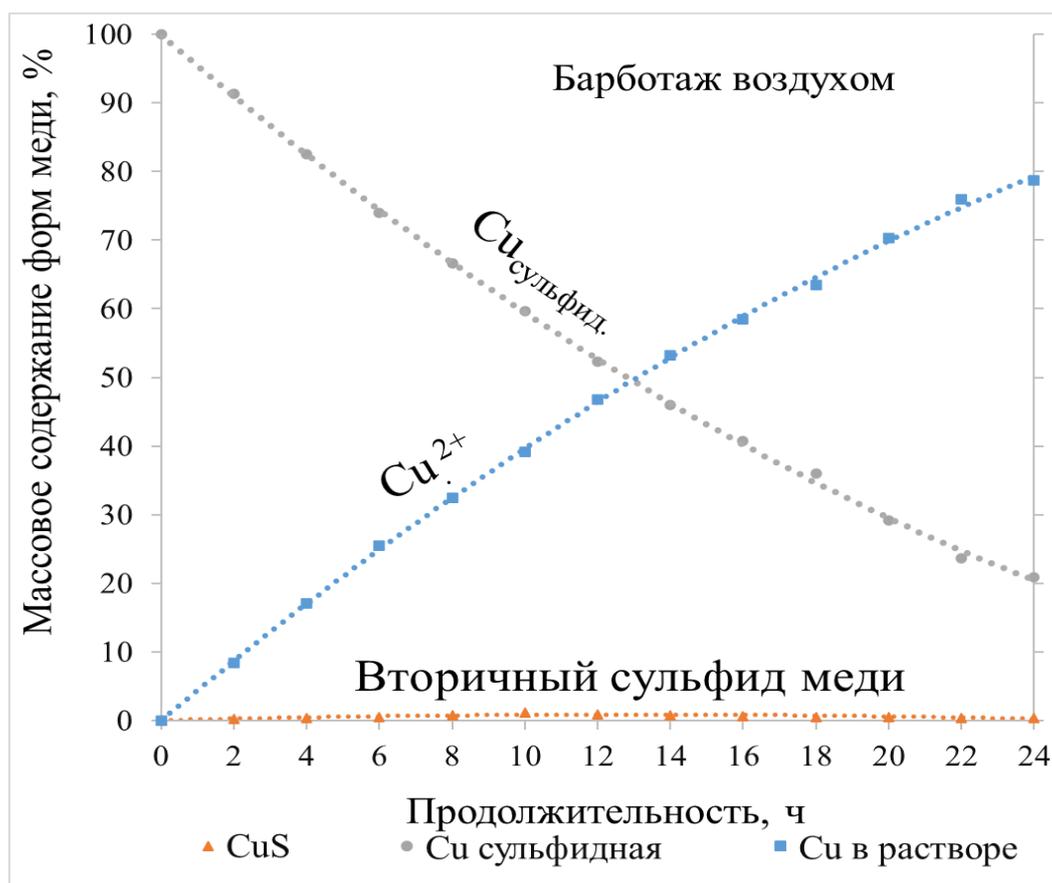


Рисунок 4 – Зависимость форм меди, образующихся при окислении, от продолжительности окисления воздухом

Показано, что в процессе окисления сульфидов с использованием в качестве окислителя воздуха сульфиды меди окисляются активнее, чем при использовании кислорода (рисунки 3, 4). Причем при использовании кислорода в твердой фазе продукта окисления переосаждается вторичный сульфид меди. Однако с увеличением продолжительности окисления вторичный сульфид меди медленно, но окисляется до сульфата. При окислении воздухом в твердых продуктах содержание вторичного сульфида меди менее 0,03 %. Наличие переосажденного сульфида меди объясняет факт более низкой динамики выщелачивания меди из золотомедного флотоконцентрата ввиду образования пленки, препятствующей окислению теннантита и халькопирита.

На рисунке 5 представлена схема совместного окисления пирита и теннантита при низкотемпературном атмосферном окислении золотомедного флотоконцентрата.

Первым этапом процесса является подвод реагентов и окислителя к минералу. Вторым этапом являются реакции окисления сульфидов с переводом в жидкую фазу ионов Fe^{2+} ; Cu^{2+} ; AsO_4^{3-} . В процессе окисления на поверхности теннантита и пирита образуется слой элементарной серы. При катодной поляризации пирита образуется сероводород, который на третьем этапе начинает взаимодействовать с растворенными ионами Cu^{2+} и образовывать вторичный сульфид меди, выпадающий на поверхности теннантита, образуя пленку, которая приводит к снижению динамики выщелачивания сульфидов.

Приведены расчеты энергии активации по методу кинетической функции при окислении теннантита кислородом и воздухом. Реакции окисления теннантита при барботаже кислородом протекают во внешнедиффузионной области ($E_a=26,4$ кДж/моль). При барботаже воздухом реакции окисления сульфидов протекают в переходной области ($E_a=36,0$ кДж/моль).

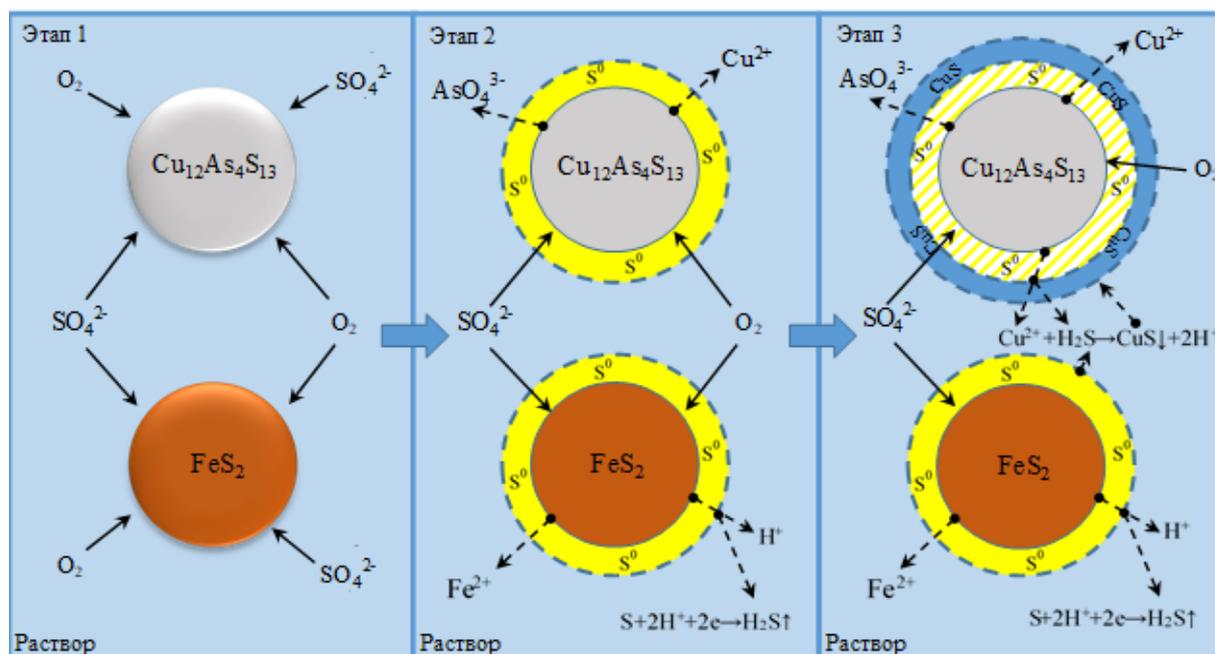


Рисунок 5 – Схема окисления пирита и теннантита

В третьей главе приведены результаты разработки технологической схемы переработки золотомедного флотоконцентрата, представлена методика проведения исследований, оценены основные технологические параметры, влияющие на процесс атмосферного окисления.

Изучено влияние крупности флотоконцентрата на процесс атмосферного окисления сульфидов. Установлено, что для увеличения извлечения золота и меди из золотомедного флотоконцентрата его необходимо измельчить до 20 мкм. Данная операция перед атмосферным окислением сульфидов увеличивает извлечение золота при последующем цианировании с 36 до 92 % при использовании кислорода, до 87 % при использовании воздуха. При этом расход цианида при последующем цианировании снижается с 30 до 15,5 кг/т при использовании кислорода и до 9,4 кг/т при использовании воздуха. Измельчение флотоконцентрата до 10 мкм не приводит к значительному увеличению извлечения золота и меди, но увеличивает стоимость переработки флотоконцентрата. На рисунке 6 представлена зависимость извлечения меди и золота от температуры низкотемпературного атмосферного окисления.

Поддержание оптимальной температуры атмосферного окисления сульфидов (90-95 °С) позволяет достигать высоких показателей по извлечению золота и меди со снижением расхода цианида. Данный температурный диапазон является верхним пределом процесса низкотемпературного атмосферного окисления, так как повышение температуры приведет к закипанию растворов.

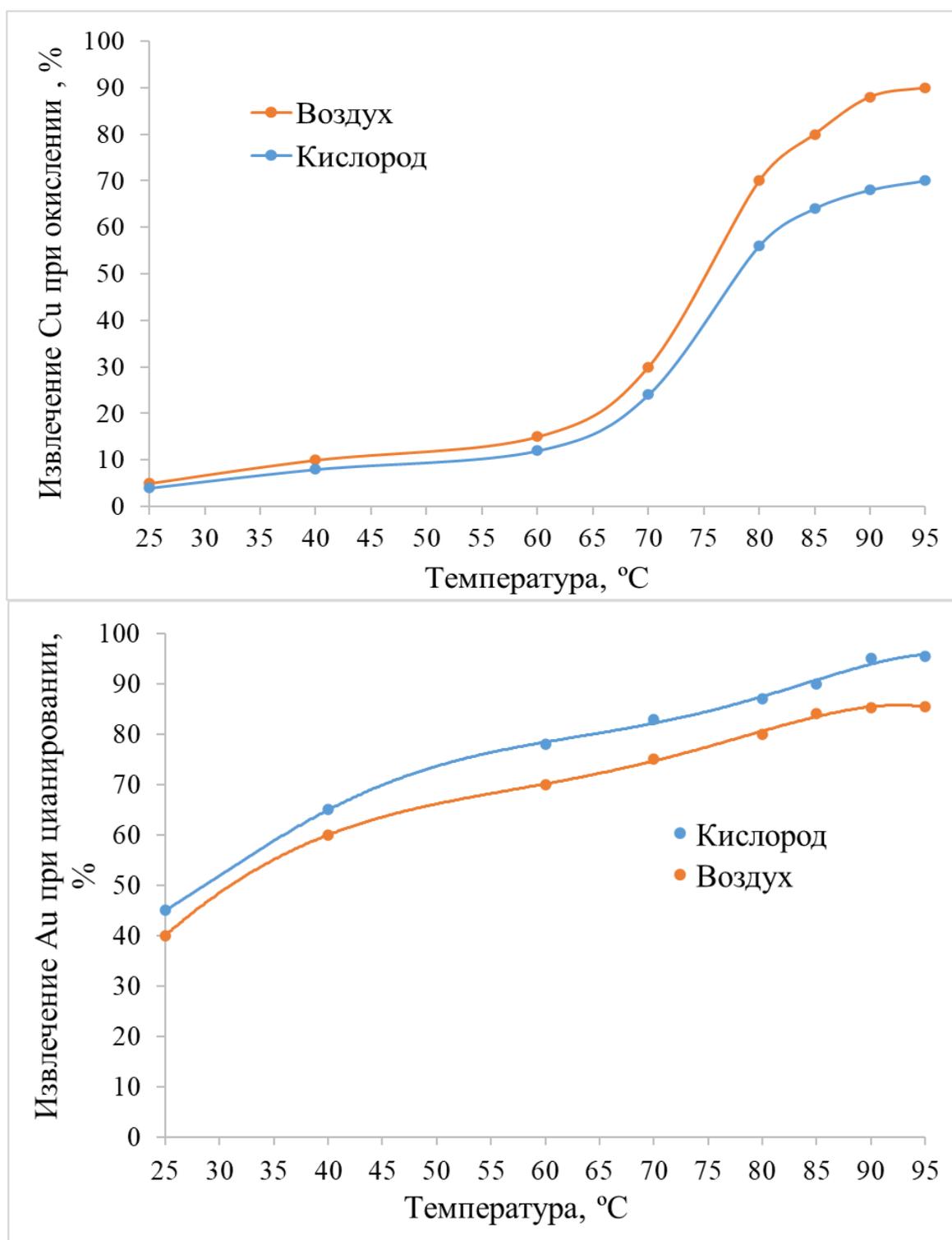


Рисунок 6 – Зависимость извлечения меди в раствор низкотемпературного окисления и золота при цианировании кека от температуры окисления

Продолжительность низкотемпературного атмосферного окисления значительно влияет на показатель извлечения меди в сернокислотный раствор. Так, при продолжительности окисления 24 ч извлечение меди в раствор составляет 61 % при барботаже кислородом, 89 % – при барботаже воздухом. Низкое извлечение меди при барботаже кислородом связано с образованием

сероводорода в процессе окисления. Сероводород при взаимодействии с сульфатом меди образует сульфид меди, который образует на поверхности медных минералов пассивирующую пленку. Переосажденная медь в окисленном концентрате увеличивает расход цианида при последующем цианировании. Для комплексного извлечения всех ценных компонентов атмосферное окисление сульфидов следует проводить в несколько этапов с подачей кислорода и воздуха.

На рисунке 7 представлены результаты низкотемпературного атмосферного окисления сульфидов по извлечению меди в сернокислотные растворы и золота при последующем цианировании окисленных продуктов при различной продолжительности стадий атмосферного окисления с использованием технического кислорода и воздуха.

Атмосферное окисление золотомедного флотоконцентрата, измельченного до 20 мкм в режиме 8 ч окисления воздухом, 2 ч окисления кислородом и 8 ч окисления воздухом, позволяет извлечь в сернокислотный раствор 89 % меди и 94 % золота при последующем цианировании с расходом цианида 9 кг/т.

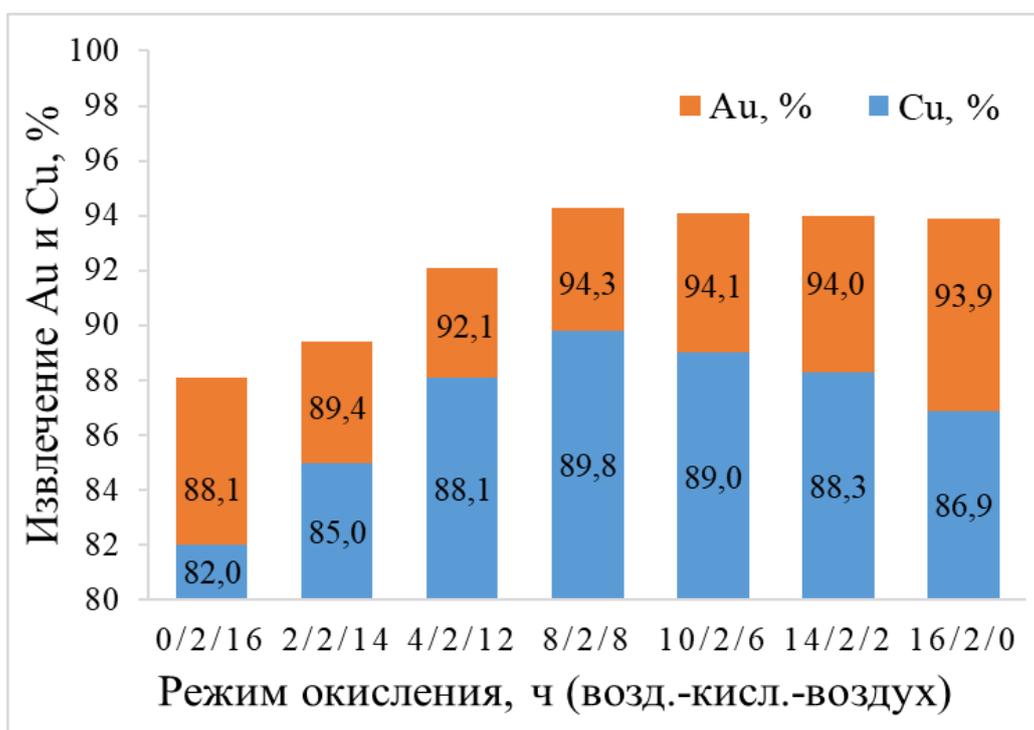


Рисунок 7 – Извлечение меди в раствор низкотемпературного атмосферного окисления сульфидов и золота при цианировании кеков при различной продолжительности стадий окисления (воздух/кислород/воздух)

На основании выполненных исследований разработана технологическая схема переработки золотомедного флотоконцентрата с использованием трехстадийного низкотемпературного атмосферного окисления (рисунок 8).

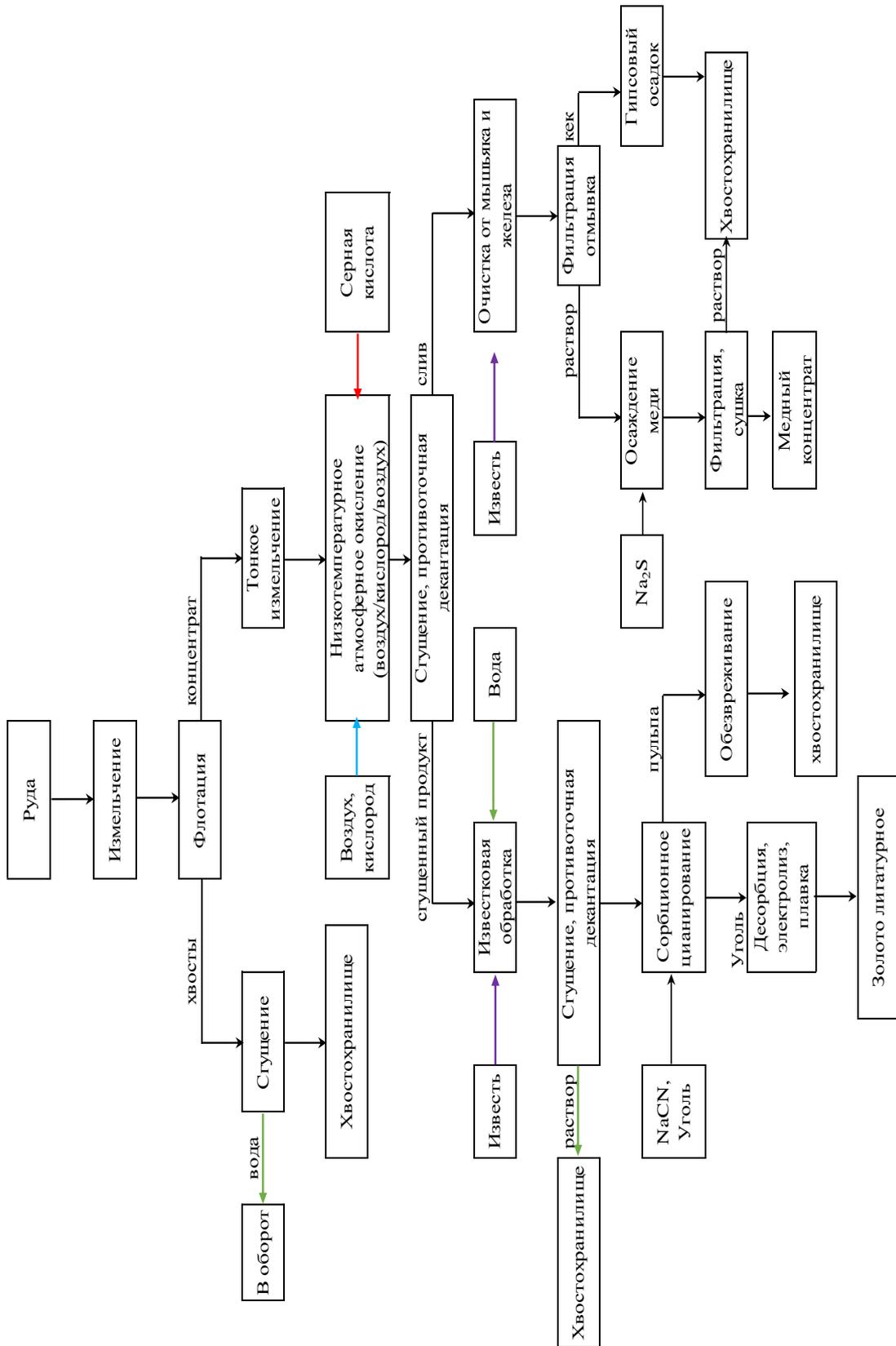


Рисунок 8 – Принципиальная схема переработки золотомедной руды, включающая низкотемпературное атмосферное окисление

Получаемый в процессе флотационного обогащения золотомедный флотоконцентрат подвергается доизмельчению в бисерной мельнице до крупности 80 % класса минус 20 мкм. Измельченный продукт поступает на стадию низкотемпературного атмосферного окисления, где подкисляется серной кислотой до концентрации 50 г/дм³. Атмосферное окисление ведут при температуре 90 °С с подачей воздуха-кислорода-воздуха. Продукт атмосферного окисления направляется на противоточную отмывку в сгустителях с добавлением оборотной воды (степень отмывки составляет 98,7 %). Отмытый от кислоты золотосодержащий продукт окисления подвергается известковой обработке с добавлением известкового молока (расход извести составляет 80 кг/т) при температуре 90 °С. После известковой обработки пульпа направляется на сгущение с противоточной отмывкой (степень отмывки составляет 98,7 %).

Сгущенный продукт направляется на предварительное и сорбционное цианирование. В качестве сорбента используется активированный уголь. Насыщенный сорбент перерабатывается методом высокотемпературной десорбции с получением катодного осадка. Осадок плавят с получением золота лигатурного.

В четвертой главе представлены результаты промышленных испытаний по переработке золотомедного флотоконцентрата. Проведено сопоставление технологии низкотемпературного атмосферного окисления с использованием в качестве окислителя кислорода и трехстадиального (воздух-кислород-воздух).

Расход кислорода на атмосферное окисление по первому варианту составил 1491 м³/ч, по второму варианту 199 м³/ч кислорода и 7409 м³/ч воздуха.

Расход электроэнергии на генерацию кислорода по первому варианту составил 100 кВт·ч на 1 т концентрата, по второму варианту: воздух-кислород-воздух – 48,5 кВт·ч на 1 т концентрата. Производительность золотоизвлекательной фабрики по флотоконцентрату составила 15 т/ч.

Сопоставление технологии низкотемпературного окисления с применением в качестве окислителя кислорода и воздуха-кислорода-воздуха показало, что прибыль от реализации товарной продукции при использовании трехстадиального окисления выше на 175 823 тыс. руб., чем аналогичная технология, в которой в качестве окислителя будет использоваться только кислород. Увеличение прибыли происходит за счет увеличения извлечения золота и снижения эксплуатационных затрат в результате использования менее энергоемкого оборудования для генерации кислородно-воздушной смеси и снижения расхода цианида при цианировании окисленного концентрата.

Приведено экономическое сравнение технологии автоклавного и низкотемпературного атмосферного окисления.

По результатам сравнительного анализа технико-экономических показателей сделан вывод о преимуществе варианта низкотемпературного атмосферного окисления перед вариантом автоклавного окисления. Расчетная чистая прибыль при автоклавном окислении составила 3 728 033 тыс. руб., а при низкотемпературном атмосферном окислении – 3 844 176 тыс. руб.

Заключение содержит краткие результаты проведенных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа является законченной научной квалификационной работой, в которой разработана технология переработки золотомедного флотоконцентрата методом трехстадиального низкотемпературного атмосферного окисления с получением высококачественного медного концентрата и сплава золота лигатурного.

Предлагаемая технология позволит сократить расход кислорода благодаря использованию воздуха в процессе окисления, что приведет к сокращению расхода электроэнергии и увеличит извлечение меди и золота в процессе.

1. Разработан способ переработки золотомедного флотоконцентрата, включающий в себя предварительное сверхтонкое измельчение, трехстадиальное низкотемпературное атмосферное окисление при температуре 90 °С в сернокислотной среде с использованием в качестве окислителей кислорода и воздуха.

2. Изучен вещественный состав золотомедного флотоконцентрата: содержание породообразующих минералов составляет 71 %, 29 % составляют сульфидные минералы. Распределение сульфидных минералов флотоконцентрата: 21 % пирит, 5,4 % теннантит, 1,7 % халькопирит и 1,2 % сфалерит.

3. Фазовым анализом установлена упорность золотомедного флотоконцентрата к цианистому процессу. Прямым цианированием извлекается 36 % золота, при расходе цианида от 30 до 50 кг/т. Наибольшее количество упорного золота в теннантите – 3,5 г/т. В халькопирите – 0,4 г/т и пирите – 0,2 г/т.

4. Разработан процесс сернокислотного окисления сульфидных золотомедных концентратов, заключающийся в том, что при дефиците кислорода в начальный период процесса в первую очередь происходит окисление сульфидов меди без переосаждения вторичных сульфидов.

5. В результате проведенных исследований показано, что в процессе окисления сульфидов с использованием в качестве окислителя воздуха, сульфиды меди окисляются активнее, чем при использовании кислорода. Причем при использовании кислорода в твердой фазе продукта окисления переосаждается вторичный сульфид меди. Однако с увеличением продолжительности окисления вторичный сульфид меди медленно, но окисляется до сульфата. При окислении воздухом в твердых продуктах содержание вторичного сульфида меди менее 0,03 %. Наличие переосажденного сульфида меди объясняет факт более низкой кинетики выщелачивания меди из золотомедного флотоконцентрата, ввиду образования пленки, препятствующей окислению теннантита и халькопирита.

6. Разработан процесс совместного окисления пирита и теннантита при низкотемпературном атмосферном окислении золотомедного флотоконцентрата. Первым этапом процесса является подвод реагентов и окислителя к минералу. Вторым этапом являются реакции окисления сульфидов с переводом в жидкую фазу ионов Fe^{2+} ; Cu^{2+} ; AsO_4^{3-} . В процессе окисления на поверхности теннантита и пирита образуется слой элементной серы. При

катодной поляризации пирита образуется сероводород, который на третьем этапе начинает взаимодействовать с растворенными ионами Cu^{2+} и образовывать вторичный сульфид меди, выпадающий на поверхности теннантита, образовывая пленку, которая приводит к снижению динамики выщелачивания сульфидов.

7. Определена кажущаяся энергия активации по классическому методу расчета. Установлено, что реакции окисления теннантита при барботаже кислородом протекают во внешнедиффузионной области ($E_a=26,4$ кДж/моль), что подтверждается экспериментальными данными – наличие пленки вторичного сульфида меди на поверхности теннантита. При барботаже воздухом реакции окисления сульфидов протекают в переходной области ($E_a=36,0$ кДж/моль).

8. Изучено влияние крупности флотоконцентрата на процесс атмосферного окисления сульфидов. Установлено, что для увеличения извлечения золота и меди из золотомедного флотоконцентрата его необходимо измельчить до крупности частиц 20 мкм. Данная операция перед атмосферным окислением сульфидов увеличивает извлечение золота при последующем цианировании на 56 % при использовании кислорода, на 51 % – при использовании воздуха. При этом расход цианида снижается с 30 до 15,5 кг/т при использовании кислорода, до 9,4 кг/т – при использовании воздуха при цианировании измельченного и окисленного флотоконцентрата. Измельчение флотоконцентрата до 10 мкм не приводит к значительному повышению извлечения золота и меди, но увеличивает стоимость переработки концентрата.

9. Определена оптимальная продолжительность, реагентный и температурный режим низкотемпературного атмосферного окисления. Атмосферное окисление золотомедного флотоконцентрата, измельченного до 20 мкм в режиме 8 ч окисления воздухом, 2 ч окисления кислородом и 8 ч окисления воздухом, позволяет извлечь в сернокислотный раствор 89 % меди и 94 % золота при последующем цианировании с расходом цианида натрия 9 кг/т.

10. Оптимальный расход извести для известковой обработки окисленного флотоконцентрата составляет 80 кг/т, с растворением 96 % элементарной серы.

11. Исследованиями по извлечению меди из растворов низкотемпературного атмосферного окисления установлено, что без очистки растворов медные осадки содержат 20-30 % меди, 0,2-0,4 % мышьяка. Для получения более качественного медного осадка перед осаждением меди необходимо проводить очистку растворов от мышьяка и трехвалентного железа. В данном случае образуются медные осадки с содержанием меди 50 %, мышьяка менее 0,1 %, что соответствует ГОСТ Р 52998-2008 «Концентрат медный. Технические условия» марке КМ0. В опытах без очистки растворов медные осадки содержат 20-30 % меди и 0,2-0,4 % мышьяка.

12. На основании выполненных исследований разработана технологическая схема переработки золотомедного флотоконцентрата с использованием трехстадиального низкотемпературного атмосферного окисления, которая заложена в технологический регламент для проектирования золотоизвлекательной фабрики.

13. Проведены промышленные испытания переработки флотоконцентратов, полученных при обогащении руд одного из месторождений Урала, на действующей золотоизвлекательной фабрике по угольно-сорбционной технологии с предварительным низкотемпературным атмосферным окислением.

14. Извлечение меди в раствор при низкотемпературном атмосферном окислении кислородом составило 74 %, воздухом-кислородом-воздухом – 78 %.

В процессе цианирования окисленного концентрата кислородом извлечение золота составило 86,8 % с расходом цианида 10,1 кг/т, при трехстадиальном окислении (воздухом-кислородом-воздухом) извлечение золота составило 89,0 % с расходом цианида 8,2 кг/т.

Расход кислорода на атмосферное окисление по первому варианту составил 1491 м³/ч, по второму варианту 199 м³/ч кислорода и 7409 м³/ч воздуха.

Расход электроэнергии на генерацию кислорода по первому варианту составил 100 кВт·ч на 1 т концентрата, по второму варианту: воздух-кислород-воздух – 48,5 кВт·ч на 1 т концентрата.

15. Разработанная технология трехстадиального атмосферного окисления в сравнении с реализованной на действующем производстве технологией атмосферного окисления с барботажем кислорода обладает преимуществом за счет увеличения извлечения золота и меди, снижения эксплуатационных затрат и расхода цианида.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Полученные теоретические и экспериментальные результаты позволяют сформулировать перспективы дальнейшей разработки темы диссертации:

- выявление необходимой концентрации кислорода для проведения процесса в одну стадию с достижением максимальных показателей по извлечению золота и меди;
- изучение возможности извлечения драгоценных металлов на этапе окисления с использованием альтернативных цианиду растворителей;
- оценка возможности использования разработанной технологии на различных сульфидных минералах, содержащих цветные металлы;
- внедрение разработанной технологии на действующих предприятиях.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи из Перечня изданий, рекомендованных ВАК РФ

1. **Набиулин, Р.Н.** Атмосферное окисление золотомедного флотоконцентрата / **Р.Н. Набиулин**, А.В. Богородский, С.В. Баликов, Емельянов Ю.Е. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. Т. 10. № 1. – Красноярск. – 2017. – С. 139-147.

2. **Набиулин, Р.Н.** Исследования по переработке измельченного золотомедного флотоконцентрата методом сернокислотного атмосферного окисления / **Р.Н. Набиулин**, А.В. Богородский, С.В. Баликов // Вестник Иркутского государственного технического университета. Т. 24. № 4. – Иркутск. – 2020. – С. 887-895.

Патент

3. Пат № 2749309, Российская Федерация, С22В 11/04, С22В 15/0071, С22В 3/08. Способ извлечения золота и меди из сульфидного золотомедного флотоконцентрата / **Р.Н. Набиулин**, А.В. Богородский, С.В. Баликов; заявитель и патентообладатель АО «Иргиредмет». Заявл. 05.09.2019; опубл. 08.06.2021. Бюл. № 16.

Другие публикации

4. **Набиулин, Р.Н.** Способы вскрытия упорных золотосодержащих руд и концентратов / **Р.Н. Набиулин**, Т.С. Минеева // Переработка природного сырья: сб. науч. тр. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2014. – С. 38-42.

5. **Набиулин, Р.Н.** Зарубежный опыт переработки сульфидных золотосодержащих концентратов на основе ультратонкого помола и окислительного выщелачивания / **Р.Н. Набиулин**, Т.С. Минеева // Переработка природного и техногенного сырья: сб. науч. тр. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2016. – С. 115-119.

6. Козлов, А.А. Современные способы вскрытия золота из упорного сульфидного сырья / А.А. Козлов, **Р.Н. Набиулин**, Т.С. Минеева // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: матер. VI Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием (Иркутск, 21–22 апр., 2016 г.). – Иркутск. – 2016. – С. 29-31.

7. **Набиулин, Р.Н.** Термодинамический расчет реакций атмосферного окисления золотомедного флотоконцентрата / **Р.Н. Набиулин**, А.В. Богородский, Т.С. Минеева, С.В. Баликов // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: матер. VII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием (Иркутск, 19–20 апр., 2017 г.). – Иркутск. – 2017. – С. 69-71.

8. **Набиулин, Р.Н.** Исследования и разработка технологии переработки золотомедного флотоконцентрата методом низкотемпературного атмосферного окисления / **Р.Н. Набиулин**, А.В. Богородский, С.В. Баликов // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения - 2019): матер. междунар. совещания (Иркутск, 9-14 сент., 2019 г.). – Иркутск. – 2019. – С. 300-303.

9. **Nabiulin, R.N.** Atmospheric oxidation of a gold-copper flotation concentrate / **R.N. Nabiulin**, A.V. Bogorodsky, S.V. Balikov, Y.E. Emelyanov // IMPC 2018 – 29th International Mineral Processing Congress. Moscow. 2019. P. 2515-2521.

Подписано в печать 30.09.2022. Формат 60 х 90 / 16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 1,25.
Тираж 100 экз. Зак. 84 к.

Отпечатано в типографии Издательства
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный
исследовательский технический университет»
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83