Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи

Медведев Родион Олегович

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО ПИРИТОВОГО СЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ СЕЛЕКТИВНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ

2.8.9. Обогащение полезных ископаемых

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, доцент
Сачков Виктор Иванович

Томск – 2023

# ОГЛАВЛЕНИЕ

# ВВЕДЕНИЕ

## Актуальность темы исследования

Ежегодное увеличение объема бедного, упорного золотосодержащего сырья и ужесточение требований к степени извлечения золота увеличивает интерес к возможным вариантам селективных растворителей.

В настоящее время основным методом извлечения золота является цианистый процесс [1–3]. Известно [2, 4–9], что метод цианирования, кроме экологической опасности, имеет целый ряд других недостатков: высокое значение pH процесса, большая длительность, высокий расход реагента.

Техногенные месторождения, такие как хвосты флотации медно-цинковых колчеданных руд, являются перспективными и доступными источниками благородных металлов, сопоставимыми по содержанию и запасам золота, серебра с рудными месторождениями. В то же время они представляют собой экологически опасные объекты [10–12]. К настоящему времени количество неутилизированных отходов в Российской Федерации оценивается приблизительно в 82 млрд т [13]. Хвосты относятся к технологически «упорному» для цианирования виду ресурсов из-за высокого содержания «невидимого» золота.

Таким образом, разработка растворителей на основе серосодержащих солей, а также различных их смесей с другими реагентами-активаторами для извлечения золота из сульфидного упорного сырья актуальна в настоящее время. В гетерогенной системе Au–$FeS_2$–водный раствор, серосодержащей ионы-лиганды (ПЗСЛ), существует множество обратимых реакций, в которых потребляются либо образуются ионы $(S_2O_3)^{2-}$, $(SO_3)^{2-}$, $(HS)^-$ и др. Некоторые из них вносят значительный вклад в синтез серосодержащих лигандов in situ. При наличии нескольких лигандов в растворе форма нахождения и степень перехода золота в раствор будут зависеть от множества факторов: концентрации комплексообразующих компонентов, pH раствора, ионной силы, длительности процесса, температуры и др. Данные о влиянии этих параметров на равновесие золота в подобных системах позволят оптимизировать процесс извлечения золота

из упорного сульфидного сырья. По этой причине изучение химического равновесия золота в гетерогенной системе (ПЗСЛ), представляет фундаментальный научный интерес и практическую значимость.

**Степень разработанности темы исследования**

Проблема изучения упорных золотосодержащих руд и разработка методов извлечения из них золота исследовалась многими авторами. Например, в СССР и далее в Российской Федерации наиболее известны работы Плаксина И.Н., Абрамова А.А., Лодейщикова В.В., Чантурии В.А. и др. [1, 14–16]. Анализ научно-технической и патентной литературы свидетельствует об интенсивных исследованиях, направленных на изучение реакционной способности и процессов комплексообразования золота с галогенид-ионами, аминами, сульфит-ионами, тиосульфат-ионами и некоторыми аминокислотами. Кроме того, существует небольшое количество работ по изучению устойчивости других комплексов золота. Вместе с тем стоит отметить, что недостаточно исследованным остается вопрос равновесия образования комплексов золота, но существует много информации о спектрах, свойствах, а также об отдельных процессах с участием комплексных соединений золота. Имеются данные о закономерностях поведения золота и серебра в сульфит-тиосульфатных растворах, при этом не изучена форма нахождения золота в растворе [17]. Имеются немногочисленные работы о смешанных сульфидных комплексах золота, например Харламова В.Ю. [18].

**Цель** работы: разработка физико-химических основ процесса извлечения «невидимого» золота сульфит-сульфатными выщелачивающими растворами из техногенного пиритного сырья.

**Задачи:**

– изучить химизм процесс растворения пиритного «невидимого» золота раствором, содержащим ионы $(SO_3)^{2-}$, $(SO_4)^{2-}$ ;

– разработать модель равновесного состава ионов в жидкой фазе, в гетерогенной системе ПЗСЛ описывающую зависимость его состава от концентраций, соотношения компонентов и pH раствора с целью оптимизации процесса извлечения Au из техногенного пиритового сырья;

– выявить факторы доминирующего влияния, определяющие повышение перехода Au в раствор и разработать рекомендации и технико-экономическое обоснование по применению выщелачивающего раствора, содержащего ионы $(SO_3)^{2-}$, $(SO_4)^2$, при переработки сульфидного упорного сырья.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

– установлено, что кинетика процесса извлечения золота из пиритового сырья описывается в координатах уравнения Ротиняна – Дроздова и протекает в диффузионной области, а торможение реакции происходит за счет образования продуктов на поверхности зерна;

– разработана термодинамическая модель равновесного состава раствора в многокомпонентной гетерогенной системе ПЗСЛ, которая показала, что тип и соотношение комплексных соединений золота в растворе определяется его кислотностью и концентрацией $(SO_3)^{2-}$;

– определены факторы доминирующего влияния (концентрация солей в растворе, pH, время контакта), обеспечивающие извлечение Au и Ag до 60 % в условиях кучного выщелачивания растворами серосодержащих лигандов при переработке техногенного пиритового сырья;

**Теоретическая и практическая значимость работы**

Результаты исследований дополняют данные о реакционной способности золота, инкапсулированного в пиритном сырье в присутствии серосодержащих лигандов. Установлена связь между параметрами проведения процесса и степенью извлечения золота. Разработаны и апробированы технологические условия процесса кучного выщелачивания золота и серебра серосодержащими лигандами из упорного пиритного сырья, обеспечивающие выделение металлов в раствор на уровне до 60 %. Переработка пиритового сырья может внести вклад в решение проблемы высокой степенью освоенности российской сырьевой базы золота, а также расширить сырьевую базу золота поэтому разработанная технология актуальна для горно-обогатительных комбинатов и металлургических заводов.

**Методология и методы исследования**

Методологическая основа экспериментов, проводимых в рамках диссертационной работы, заключалась в системном подходе к анализу современных исследований, установлении закономерностей при переработке сульфидного упорного сырья. Гипотезой является то, что в гетерогенной системе ПЗСЛ, существует множество обратимых реакций, в которых при частичном разрушении пиритной матрицы потребляются и образуются лиганды, способные растворять золото.

Всесторонний и комплексный анализ физико-химических свойств сырья и продуктов проводился с использованием современных методов. Исследования фазового состава и структурных параметров образцов выполняли в Томском региональном центре коллективного пользования ТГУ, г. Томск, на сканирующем электронном микроскопе с системой энергодисперсионного микроанализа. Содержание элементов в сырье и их концентрации в растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре ELAN модель DRC-e и методом вольтамперометрии.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Процесс извлечения золота из техногенного пиритового сырья растворами сульфата и сульфита натрия протекает в диффузионной области ($E_a \leq 28$ кДж/моль), а его кинетика описывается в координатах уравнения Ротиняна – Дроздова ($\frac{1}{\tau} \cdot \ln\frac{1}{1-\alpha} - 1{,}4 \cdot \frac{\alpha}{\tau} = 1{,}7$).

2. Тип и соотношение комплексных ионов золота в равновесном растворе многокомпонентной гетерогенной системе ПЗСЛ зависит от его кислотности и концентрацией $(SO_3)^{2-}$, при этом суммарная равновесная концентрация золота составляет $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

3. Максимальное извлечение Au – 64 % и Ag – 60 % в условиях кучного выщелачивания из техногенного пиритового сырья достигается при использовании раствора ($[Na_2SO_3]$ = 40 г/л; $[Na_2SO_4]$ = 15 г/л; pH 7,5) и времени контакта (60±7) мин.

**Степень достоверности результатов**

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается использованием фундаментальных представлений химической науки, теоретическими расчетами и современными физико-химическими и физико-механическими методами исследований. Совокупность полученных экспериментальных данных не противоречит общепризнанным фактам и работам других авторов.

**Апробация результатов**

Материалы диссертационной работы доложены на следующих конференциях: XV, XVIII Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2019, 2021), XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени профессора Л.П. Кулева (Томск, 2019), ВНКСФ-25 Всероссийской научной конференции студентов физиков (Севастополь, 2019), III Международной конференции «Материалы, технологии и техника для освоения Арктики и Сибири» (Томск, 2019), Международном симпозиуме «Фундаментальные вопросы геологии, добычи, разделения редких, редкоземельных, благородных металлов и создания современных материалов на их основе» (Кокшетау, 2021).

**Связь работы с научными программами и темами**

Результаты получены в том числе при выполнении следующих научных проектов:

– проект № 20-33-90146\20 «Многокомпонентные солевые растворы для селективного растворения золота из техногенного пиритового сырья», выполненного при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (2020–2022 гг., руководитель – В. И. Сачков, в числе соисполнителей – Р. О. Медведев);

– проект № FSWM-2020-0028 «Разработка технологий получения, исследование свойств и способов и областей применения легких сплавов на основе алюминия и магния с повышенными физико-механическими свойствами,

материалов на основе алюминия и магния с повышенными функциональными свойствами: электро-, теплопроводности, сверхнизкого коэффициента трения», выполняемый при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (2020–2024 гг., руководитель – И. А. Жуков, в числе соисполнителей – Р. О. Медведев);

– проект № 2.4.1.22 ЛМУ «Физико-химические принципы создания композиционных и наноразмерных фото- и биоактивных материалов на основе редких и редкоземельных элементов» при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (2022–2023 гг., руководитель – В. И. Сачков, в числе соисполнителей – Р. О. Медведев).

**Личный вклад автора**

Автор принимал непосредственное участие в планировании и проведении экспериментальной работы, формулировании научных положений, выносимых на защиту. Им самостоятельно проведен весь комплекс исследований по выщелачиванию, полученные результаты обработаны и проанализированы, оформлены и опубликованы в виде тезисов, российских и зарубежных статей, представлены на всероссийских и международных конференциях и конкурсах. Совместно с научным руководителем В. И. Сачковым проведена постановка задач и обсуждение результатов исследований, связанных с переработкой сульфидного золотосодержащего сырья. Соавторы, принимавшие участие в отдельных направлениях исследований, указаны в списке основных публикаций по теме диссертации.

**Публикации**

По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 3 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (из них 2 статьи в зарубежном научном журнале, входящем в Web of Science), 2 статьи в сборниках материалов конференций, представленных в изданиях, входящих в Scopus, 1 статья в прочем научном журнале, 5 публикаций в сборниках

материалов международных и всероссийской научных, научно-практической, научно-технической конференций.

**Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, основной части, состоящей из 5 разделов, заключения, списка использованных источников и литературы, 3 приложений. Материалы диссертации изложены на 113 страницах и содержат 25 рисунков, 20 таблиц и 136 источников литературы.

# 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Состояние сырьевой базы золота

В соответствии со «Стратегией развития минерально-сырьевой базы РФ до 2035 г.» [19], золото относится к категории полезных ископаемых, запасы которых не могут быть полностью обеспечены за счет разрабатываемых месторождений, хотя достигнутые уровни добычи достаточно обеспечены. Эксперты оценивают сроки исчерпания разрабатываемых запасов месторождений золота следующим образом: собственно золоторудные месторождения – 16 лет; комплексные – 26 лет; россыпные – менее 6 лет. На январь 2021 г. количество золота категории А+В+С1 составило 8 789,7 т, а категория С2 – 5 953,9 т. Доля распределенных ресурсов в общем объеме составляет 87,3 % [13].

В целом, Россия занимает одно из лидирующих мест по добыче золота в мире, что делает ее важным игроком на мировом рынке драгоценных металлов. Страна имеет значительные запасы золота, которые характеризуются высоким уровнем освоения, и коренные золоторудные месторождения играют главенствующую роль в этой базе, а также руды комплексных месторождений и россыпные месторождения, которые также вносят свой вклад в добычу золота. Однако техногенные месторождения не играют существенную роль в добыче золота, так как они имеют ограниченные запасы и не являются основным источником золота для России.

В 2019 году в России было добыто 422,2 тонны золота, что на 10,7 % больше, чем в предыдущем году. Более 70 % золота добывается на коренных месторождениях, а остальная часть – на комплексных месторождениях. Россыпные месторождения все еще имеют высокую долю в добыче, хотя и уменьшаются в количестве. Основные районы добычи золота находятся на Дальнем Востоке и Сибири. В 2019 году добыча золота на техногенных образованиях составила всего 0,6 т [13].

Россия является одним из крупнейших производителей золота в мире и имеет значительные запасы этого драгоценного металла. Более того, страна обладает перспективами для увеличения добычи золота из недр, включая труднообогатимые руды Дальнего Востока и Сибири. В настоящее время в России реализуются проекты по переработке упорных золотосодержащих руд. Создание центров по переработке таких руд позволит увеличить производство золота в России и освоить месторождения с трудноизвлекаемым золотом в золотодобывающих регионах страны. Высокий спрос на драгоценные металлы на мировом рынке делает критически важным поиск нетрадиционных источников минерального сырья для горнодобывающей промышленности России. В этом контексте, переработка упорных золотосодержащих руд может стать одним из решений для увеличения добычи золота в России [19].

Российская сырьевая база золота характеризуется высокой степенью освоения. На 01 января 2021 года распределенный фонд содержит 88,4 % запасов золота страны. При этом разрабатываемые месторождения составляют 62,8 % от всех запасов. В неразрабатываемом фонде остается только 11,6 % запасов, заключенных в мелких коренных месторождениях с запасами менее 10 т и рудами более низкого качества. Среднее содержание золота в таких объектах не превышает 2,5 г/т. На рисунке 1.1 показана диаграмма структуры запасов золота.


Рисунок 1.1 – Структура запасов золота по степени промышленного освоения

В России, по официальным данным [19], насчитывается 29 техногенных месторождений с балансовыми запасами золота 48,9 т. При этом не учитываются техногенные отходы, которые содержат труднообогатимое золото в сульфидных материалах.

К настоящему времени количество неутилизированных отходов в Российской Федерации оценивается приблизительно в не менее 100 млрд. т с ежегодным их приростом более 2 млрд. т, золото, заключенное в данном сырье, оценивается в 5 тыс. т [20]. Для вовлечения подобного техногенного сырья в промышленность необходимо разрабатывать новые экологичные и экономические рентабельные методы извлечения ценных компонентов. Что позволит не только вовлечь в производство новые виды сырья, но также и снизить экологическую нагрузку.

## 1.2 Технологическая упорность сырья

Гидрометаллургия золота в настоящее время основана на применении цианистого процесса, это объясняется тем, что метод обладает существенными технологическими и экономическими преимуществами [2, 21, 22]. В то же время снижение содержания золота в рудах, увеличение объема упорных руд и накапливание отвалов, содержащих значительное количество неизвлеченного золота [22], стимулирует как модификацию существующих технологий, так и внедрение новых процессов переработки. Цианистый процесс обеспечивает высокое извлечение Au при наличии в руде основной массы свободного, с открытыми сростками золота. При этом цианистый способ не обеспечивает высокого извлечения золота из упорных руд [2, 23].

Технологическая упорность сырья к цианистым растворам обусловлена веществами, которые поглощают цианид и присутствующим в сырье углеродом. Растворение металлов, таких как медь, цинк и железо, снижает эффективность процесса за счет потребления дополнительного цианида, требует в дальнейшем добавочной обработки растворов для удаления этих примесей, разработки

селективных сорбентов для извлечения золота [24–26]. Известно [27], что такие разновидности пирита, как марказит $FeS_2$ и пирротин $FeS_x$, выступают в роли активных поглотителей цианида за счет образования роданид-ионов. В результате взаимодействия с щелочными цианидами образуются ферроцианидные комплексы щелочных металлов $Me[Fe(CN)_6]$, где Me – щелочный металл. Также в результате реакции образуется элементарная сера и целый ряд серосодержащих анионов: $(SO_4)^{2-}$, $(SO_3)^{2-}$, $(S_2O_3)^{2-}$, $S^{2-}$ и др. Сульфидная $S^{2-}$, тиосульфатная $(S_2O_3)^{2-}$ и элементарная сера в этих условиях образуют соответствующие роданиды MeCNS. Появление последних в растворе может являться и результатом непосредственного взаимодействия $FeS_2$ с NaCN [28].

Активные сульфиды также поглощают кислород из растворов с образованием кислородосодержащих анионов: $(SO_4)^{2-}$, $(SO_3)^{2-}$, $(S_2O_3)^{2-}$ и др. [29]. В результате это приводит к заметному повышению расхода цианида и к замедлению процесса перехода золота в раствор.

Поэтому, можно с уверенностью сказать, что существует множество сложных руд, из которых золото не может быть эффективно извлечено с помощью технологии цианирования из-за различных физическо-химических особенностей сырья [29, 30]:

– пиритная руда;

– медная руда;

– руды основных металлов, такие как сульфиды, инкапсулирующие золото;

– марганцевая руда;

– теллуридная руда;

– углеродсодержащая руда.

Из-за многочисленных особенностей сырья в рудных месторождениях и условиях их залегания цианирование может не эффективно извлекать золото, либо совсем не работать в данных условиях [30, 31]. Рассматриваемые в работе хвосты флотации медно-цинковых колчеданных руд, которые состоят из тонкоизмельченного материала сложного химического состава с низкими концентрациями драгоценных металлов, таких как золото и серебро (до 2 г/т и до

20 г/т, соответственно). В данном случае металлы обычно находятся в ассоциации с сульфидами, которые являются упорными для процесса цианирования.

Основной причиной технологической упорности сульфидного золоторудного сырья при использовании цианидной технологии является тонкая вкрапленность золота в рудообразующий минерал [5]. Вернадским В.И. [32] и Бюргом Г. [33] был введен термин «невидимое золото», который использовался для обозначения золота, входящего в состав истинного твердого раствора и коллоидного. Дисперсность золота в зерне минерала и непроницаемость поверхности для растворителей к частице золота – основные причины упорности сульфидного сырья. Этим условиям удовлетворяют золотосодержащие сульфиды, ведущее место среди которых и по распространенности, и по практической значимости принадлежит пириту $FeS_2$ и арсенопириту FeAsS [5]. Тонкодисперсное «невидимое» золото, рассеянное в пирите и арсенопирите, достаточно хорошо изучено [34–39].

В сульфидных золотосодержащих рудах золото в среднем содержится на уровне от 1 до 2 г/т, что на 3 порядка выше его кларка. В пирите золото встречается во всех типах образований, его концентрация может достигать более чем 100 г/т [40]. При этом наибольшее содержание золота отмечается в сульфидах, включающих мышьяк. По данным месбауерской спектроскопии, в большинстве золото-сульфидных месторождений вкрапленных руд золото находится в арсенопирите в виде химически связанного в его структуре или в металлическом состоянии с размером частиц 2 нм [41]. В таблице 1.1 [39] представлено содержание золота в пиритах на различных месторождениях.

При этом прямая зависимость между содержанием мышьяка и золота не прослеживается. Однако установлено, что вхождение золота в пирит возможно при содержании мышьяка выше 0,2–0,4 масс. %. Исследователями [43, 44] установлено, что чаще всего «невидимое» золото химически связано в арсенопирите, но также встречаются месторождения с самородным золотом.

Таблица 1.1 – Содержание золота в пирите

| Месторождение | | Количество проанализированных зерен | Содержание золота, г/т | |
|---|---|---|---|---|
| | | | минимум | максимум |
| Олимпиас (Греция) | Высокомышьяковистый пирит | 26 | 4,10 | 110,0 |
| | Низкомышьяковистый пирит | 6 | 1,00 | 12,0 |
| Элимтри (Канада) | | 82 | 0,90 | 107,8 |
| Конгресс (Канада) | | 79 | <0,25 | 21,0 |
| Эстрадес (Канада) | | 59 | <0,25 | 12,0 |
| Троут лэйк (Канада) | | 46 | <0,25 | 6,8 |
| Мобрун (Канада) | | 104 | <0,25 | 5,6 |
| Голден Понд (Канада) | | 10 | <0,25 | 4,1 |
| Лара (Канада) | | 88 | <0,25 | 3,4 |
| HW (Канада) | | 92 | <0,25 | 2,8 |
| Сухой лог (Россия) [42] | | 59 | 17* | |
| Олимиада (Россия) [34] | | 10 | <0,25 | 275,3 |
| Нежданинское (Россия) [34] | | 8 | <0,25 | 12,97 |
| Галкинское (Россия) [36] | | 9 | 0,44 | 7.25 |
| Примечание: *среднее валовое содержание | | | | |

Помимо поверхностных отложений самородного золота, связанных с сульфидами, существуют также включения металлического золота, которые находятся в твердом растворе в кристаллической решетке $FeS_2$ или FeAsS [45]. В связи с этим арсенопирит (FeAsS) считается основным носителем «невидимого» золота [46] (таблица 1.2).

Считается, что «невидимое» золото в сульфидах железа является структурно связанным компонентом и представляет собой субмикроскопические вкрапления размером до 100 нм или мельчайшие частицы размером не более нескольких нанометров. Золото в наноразмерном диапазоне значительно отличается в физических и химических свойствах. Кроме того, в таких включениях размеры частиц золота могут быть настолько малы, что они не могут быть растворены обычными методами цианирования или обнаружены с помощью оптического микроскопа. Часть золота, изоморфно входящая в состав $FeS_2$ и FeAsS, замещает железо [49]. В настоящее время подтверждено, что упорность золота в сульфидах обусловлена не только присутствием тонких дисперсных частиц металлического

золота, а также твердого раствора, коллоидов и поверхностного золота в сульфиде [23].

Таблица 1.2 – Содержание золота в арсенопирите

| Месторождение | | Количество проанализированных зерен | Содержание золота, г/т | |
|---|---|---|---|---|
| | | | минимум | максимум |
| Олимиас (Греция) | | 32 | 2,3 | 370 |
| Элимтри (Канада) | | 44 | 0,4 | 912 |
| Конгресс (Канада) | Мелкозернистый | 25 | 25 | 13000 |
| | Крупнозернистый | 16 | 1,7 | 100 |
| Эстрадес (Канада) | | 10 | <0,25 | 170 |
| Троут лэйк (Канада) | | 44 | 2,0 | 112 |
| Голден Понд (Канада) | Мелкозернистый | 12 | 10,6 | 402 |
| | Крупнозернистый | 37 | 1,3 | 158 |
| Лара (Канада) | | 10 | 1,9 | 22 |
| Шеба (Канада) | | 34 | 81 | 1900 |
| Наталкинское (Россия) [47] | | 33 | 1,9 | 146 |
| Олимпиада (Россия) [34] | | 10 | 0,40 | 84,3 |
| Майское (Россия) [48] | | 10 | 0 | 1100 |
| Ведуга (Россия) [34] | | 15 | 76,21 | 1141,6 |
| Нежданинское (Россия) [34] | | 12 | 1,17 | 361,1 |
| Сентачан (Россия) [34] | | 12 | 26,7 | 424,2 |

В [50] показано, что на поверхности кристаллов золотосодержащего пирита существует неавтономная фаза переменного состава. Эти фазы находятся в поверхностном слое толщиной менее 0,5 мкм. Структура неавтономной фазы представляет собой слой переменного состава $Fe^{2+}[S, S_2, S_n]^{2-}$. Из окисленных форм серы в ее состав входят сульфит- и тиосульфат-ионы. При этом для сульфат- и полисульфид-ионов термодинамически более выгодно нахождение в тиосульфатной ионной ассоциации. Поглощение сульфид-дисульфид-сульфатными фазами золота может происходить за счет стабилизации кластерных образований с $Fe^{3+}$ и $(SO_4)^{2-}$. Из [49] следует, что Au входит в состав неавтономной фазы в химически связанной форме (скорее всего, Au(I)) и распределен равномерно по глубине поверхностного слоя кристалла толщиной порядка 500 нм. Такая форма нахождения золота не может быть извлечена цианированием без предварительного разрушения и окисления сульфидов.

Следовательно, рассматриваемые в данной работе хвосты, можно считать упорным золотосодержащим сырьем. Упорность сырья для классического цианистого процесса обусловлена как дисперсностью золота, так и непроницаемостью поверхности для растворителей к частице золота. Для решения проблемы извлечения золота в раствор из упорного сырья применяются два подхода [50]. Первый подход предполагает сохранение цианистого процесса с добавлением дополнительных операций, которые снизят отрицательное влияние химической и физической депрессии Au в процессе. Второй подход подразумевает отказаться от щелочных цианистых растворителей и использовать альтернативные варианты.

В настоящее время существует множество растворителей, альтернативных цианидным солям, используемых в гидрометаллургии золота. Например, гидросульфиды $(HS)^-$, тиосульфаты натрия и аммония $(S_2O_3)^{2-}$, тиоцианаты $(CNS)^-$, тиокарбамид, галоиды (хлор, бром, йод), соли гуминовых кислот, оксинитрилы (например, ацетонциангидрин $(CH_3)_2COH_2CN$), некоторые органические соединения (амины, аминокислоты) и др. [1, 2, 6, 16, 30, 31]. Далее мы рассмотри основные нециадниные растворители.

## 1.3 Нецианидные растворители золота

Как видно, основной проблемой переработки упорных золотосодержащих руд является тонкая вкрапленность золота в пирите и арсенопирите. Золотосодержащие упорные руды и концентраты подвергают предварительному вскрытию для раскрытия золота из минералов, но даже очень тонкое измельчение не дает возможности переработать сульфидное сырье путем прямого цианирования. Процесс растворения золота под действием кислорода воздуха и цианид-ионов происходит с образованием дицианидного комплекса Au(I):

$$4Au^0 + 8CN^- + O_2 + 2H_2O = 4Au(CN)^{2-} + 4OH^-. \quad (1.1)$$

Также для предварительного вскрытия используют окислительный обжиг, бактериальное и автоклавное окисление, что связано с дополнительными расходами на добычу.

Золото является мягким металлом, относящимся к группе "Б". Это обуславливает его сродство к сере. Поэтому одним из перспективных направлений развития гидрометаллургического процесса извлечения золота является использование выщелачивающих растворов на основе серосодержащих солей, таких как $(S_2O_3)^{2-}$, $(SO_3)^{2-}$, аминокислоты, тиокарбамид, а также их смесей с активаторами, такими как, Cu, $Fe^{3+}$, $NH_4OH$ и др [50-55].

### 1.3.1 Комплексообразование золота с тиокарбамидом

Тиокарбамид ($CS(NH_2)_2$) является классическим представителем серосодержащих комплексообразующих агентов. Основные требования для растворения Au водными растворами тиокарбамида: использование окислителя, который способен перевести золото в ионное состояние, не окисляя тиокарбамид, и поддержание pH = 2–4 для предотвращения разложения тиокарбамидного комплекса золота [2, 5]. На практике растворение золота обычно проводится при концентрации тиомочевины 0,13 М (10 г/л), концентрации $Fe^{3+}$ 0,09 М (5 г/л), значения pH = 1–3 и при потенциалах от 0,4 до 0,45 В (против стандартного водородного электрода (СВЭ)). При оптимальных условиях степень извлечения золота составляет выше 80 %. Константа устойчивости тиокарбамидного комплекса золота $[Au(NH_2CSNH_2)_2]^+$ – $4{,}4 \cdot 10^{-22}$.

Наиболее активными окислителями являются сульфат железа (III) и формамидиндисульфид ($C_2S_2N_4H_6$) – продукт окисления тиокарбамида. Реакции комплексообразования золота с тиокарбамидом:

$$Au + Fe^{3+} + 2CS(NH_2)_2 = Au[CS(NH_2)_2]_2^+ + Fe^{2+}, \quad (1.2)$$

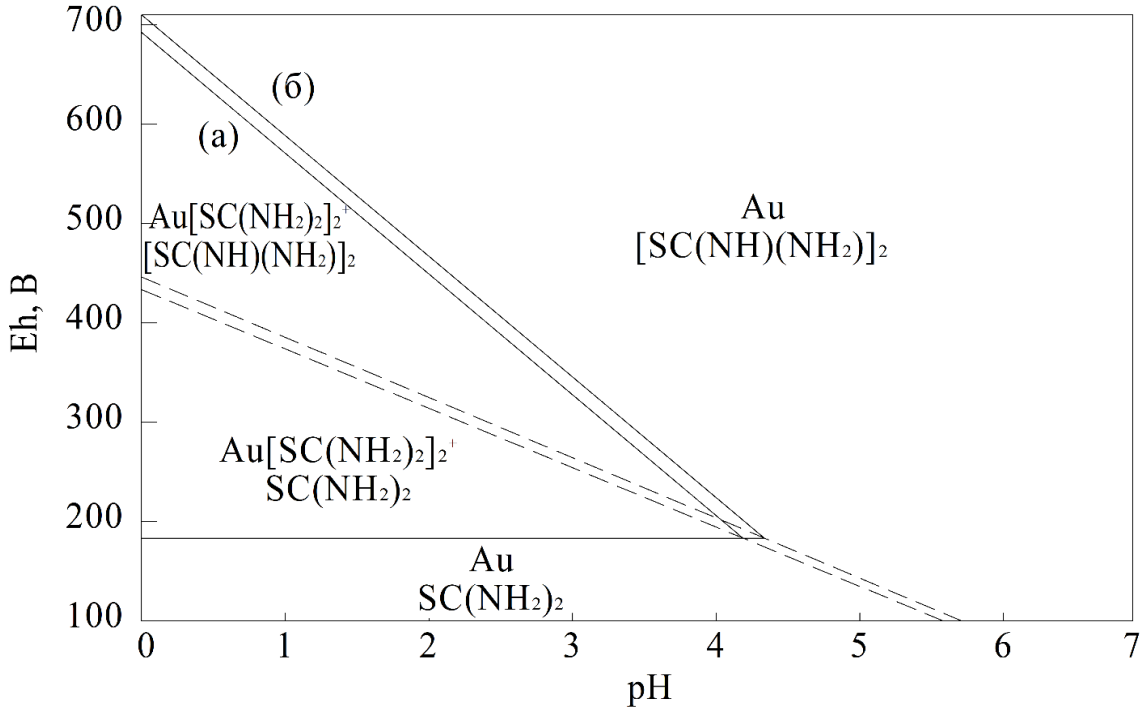
$$\Delta G^0 = (-37{,}5)\ \text{кДж/моль};\ K_p = 3{,}9 \cdot 10^6;$$

$$Au + C_2S_2N_4H_6 + 2H^+ + 2CS(NH_2)_2 = Au[CS(NH_2)_2]_2^+ + Fe^{2+}, \quad (1.3)$$

$$\Delta G^0 = (-7,7) \text{ кДж/моль}; K_p = 22,5.$$

Термодинамически реакция растворения золота в присутствии окислителей возможна. Значение энергии активации в диффузионной области составляет 34,2 кДж/моль. Сообщалось [56–60], что скорость растворения в 10 раз выше, чем у цианида, причем серебро и золото реагируют по-разному, что говорит о разных механизмах растворения. Золото в контакте с $FeS_2$ или $CuFeS_2$ демонстрирует повышенную скорость растворения в тиокарбамидных растворах [57]. Отрицательным фактором является повышенный расход тиомочевины на образования прочных комплексов с некоторыми цветными металлами, такими как медь и в меньшей степени свинец и цинк [56].

Реакция растворения Au в тиокарбамидных растворах очень чувствительна к pH и окислительно-восстановительному потенциалу. Диаграмма Пурбе в системе Au-$SC(NH_2)_2$-$H_2O$ представлена на рисунке 1.2.




[Au] – $7,5 \cdot 10^{-7}$ М; [$SC(NH_2)_2$]: *а* – $4,9 \cdot 10^{-3}$ М; *б* – $8,8 \cdot 10^{-3}$ М

Рисунок 1.2 – Диаграмма Пурбе в системе Au-$SC(NH_2)_2$-$H_2O$

Как видно из диаграммы золото образует комплексы с тиомочевиной при pH < 4. При этом тиомочевина по своей природе нестабильна и быстро разлагается

на вещества, которые не образуют комплексы с золотом. Было обнаружено [56], что для ограничения разложения тиомочевины и оптимизации извлечения золота необходимо поддерживать потенциал между 0,42 и 0,45 В (против стандартного водородного электрода). Следовательно, pH должен быть не больше 3. Высокие потенциалы во время растворения вызывают разложение тиомочевины, которое происходит через дисульфид формамидина ($NH_2(NH)CSSC(NH)NH_2$), разлагающийся в итоге на тиомочевину ($CS(NH_2)_2$), цианамид ($NH_2CN$) и элементарную серу ($S^0$). При кислотном гидролизе также образуется мочевина ($NH_2CONH_2$) и сероводород ($H_2S$):

$$2NH_2CSNH_2 + 2Fe^{3+} = NH_2(NH)CSSC(NH)NH_2 + 2H^+ + 2Fe^{2+}; \quad (1.4)$$

$$NH_2(NH)CSSC(NH)NH_2 = NH_2CSNH_2 + NH_2CN + S^0; \quad (1.5)$$

$$NH_2CSNH_2 + H_2O = NH_2CONH_2 + H_2S. \quad (1.6)$$

Элементарная сера и сероводород являются нежелательными соединениями при растворении золота. Они вызывают снижение скорости растворения из-за пассивации поверхности, а сероводород также может вызвать повторное осаждение золота [59]. Увеличение температуры приводит как к интенсификации процесса растворения золота, так и к разложению тиокарбамида с выделением элементарной серы [60, 61].

Для оптимального растворения окислитель должен быть добавлен в таком количестве, чтобы окислить 50 % тиомочевины до дисульфида формамидина. Для борьбы с потерей тиомочевины некоторые специалисты использовали добавление диоксида серы или значительного количества сульфита и комплексов железа(III) [62, 63]. Известно [64–66] об испытаниях с использованием тиомочевины при растворении биоокисленной сульфидной руды золота, к которой было добавлено 4,5 г/л $Na_2SO_3$. Расход тиомочевины значительно снизился с 12 до 3 кг/т, а время растворения сократилось с 6 до 1 ч при pH = 2.

Учитывая, что тиомочевина является потенциальным канцерогеном, трудно представить, что в ближайшем будущем она сможет заменить цианид. Были проведены обширные исследования во всех аспектах растворения, при этом, несмотря на потенциальные нишевые применения, представляется, что

чувствительность условий перевода золота в раствор не сделает его очевидным выбором по сравнению с другими альтернативами. Извлечение золота из раствора тиомочевины также требует дальнейшей разработки.

### 1.3.2 Комплексообразование золота с аминокислотами

Известно, что глицин и другие аминокислоты способны растворять золото и серебро в щелочных средах при нагреве, а медь является катализатором в процессе растворения [67, 68]. Глицин ($NH_2$-$CH_2$-COOH) – это стабильная аминокислота, которая имеет различные водные ионные формы, т.е. катионный ион ($NH_3$-$CH_2$-COOH)$^+$ в кислых растворах, нейтральный цвиттерион $^+$($NH_3$-$CH_2$-COO)$^-$ и анионный ион ($NH_2$-$CH_2$-COO)$^-$ в щелочных растворах, которые характеризуются двумя значениями pKa – 2,34 и 9,6. Анионный глицинатный ион обладает гораздо большей стабильностью (как глицинат-анион), чем цианид или тиосульфат-анионы. Он демонстрирует низкую, но измеримую pH-зависимую адсорбцию на глинах (в частности, на монтмориллоните) [67]. Глицин образует умеренно прочные комплексы с большинством халькофильных цветных и драгоценных металлов при соответствующих pH, температуре и окислительно-восстановительных условиях.

В процессе растворения Cu, Ag, Au, Ni, Co, Zn и Pb могут применяться аминокислоты (обычно глицин) в щелочных условиях с использованием кислорода, воздуха или пероксида водорода в качестве окислителя. Могут присутствовать каталитические или синергетические количества других ионов, но обычно в гораздо меньших концентрациях, чем аминокислота [69].

Ораби и Экстин [70] также показали, что скорость процесса растворения золота щелочным глицином сама по себе, даже при повышенной температуре, составляет менее трети от скорости цианида при комнатной температуре.

В исследованиях на чистом золоте скорость растворения при pH = 11, температуре 60 °C с использованием 1 % раствора пероксида водорода в качестве окислителя и 0,5 М раствора глицина составила 0,322 мкмоль/(м$^2$·с) (0,228 г/(м$^2$·ч)).

Растворение золота из сплава золота с серебром 50 масс. % происходило в 5,96 раза быстрее, чем чистого золота при тех же условиях. Растворение серебра происходило в 7,96 раза быстрее, чем чистого золота при тех же условиях. В этих испытаниях не использовались катализаторы, такие как цианид, ионы меди или нитрат свинца. Экстин и Ораби [70] показали, что в присутствии ионов $Cu^{2+}$ (0,25 г/л) выщелачивание золота происходило со средней скоростью, превышающей в 9 раз скорость выщелачивания в отсутствие меди (при 30 °C, pH = 11, 0,1 % $H_2O_2$ и 0,1 М глицина).

При растворении Au только глицином (без добавления катализаторов) скорость реакции низкая. Температура и pH оказывают значительное влияние на растворение Cu, Ag и Au, при этом умеренно повышенные температуры (до 60 °C) и pH около 11 способствовали оптимальной скорости растворения.

### 1.3.3 Комплексообразование золота в глицин-цианидных водных растворах

Во многих случаях существенной проблемой при цианистом выщелачивании является большое количество цианида, необходимое для выщелачивания полиметаллических руд, и значительное количество образующегося свободного цианида, расщепляемого слабой кислотой, который необходимо утилизировать [29]. В университете Кертина [71] разработана технология синергетического растворения Au растворами, содержащими глицин и цианид, при которой небольшие количества цианида (намного ниже количества, необходимого для стабилизации цианидных комплексов металлов в растворе) могут быть использованы для значительного ускорения процесса растворения глицином. В присутствии небольшого количества $CN^-$ (в отсутствие свободного цианида) скорость растворения золота увеличилась в 6 раз относительно выщелачивания по цианидной технологии и в 18 раз относительно выщелачивания тиомочевиной [71].

Ораби с соавт. [71] провели исследования по выщелачиванию с использованием растворов $NH_2$-$CH_2$-COOH и небольшим количеством $CN^-$ для

выщелачивания различных золотомедных руд и золото-серебряно-медных концентратов при комнатной температуре и без дополнительного добавления кислорода. Во всех случаях было показано, что содержание меди в цианиде стремится к нулю, в то время как вся медь присутствует в виде $NH_2$-$CH_2$-COOCu, что подтверждается спектральным анализом UV-vis. Во всех случаях растворение происходило быстро, при этом скорость извлечения Au (а также Cu и Ag) в раствор была намного выше, чем в системах, использующих только цианид, даже при высоких его дозировках.

Ораби и др. [71] также провели серию экспериментов по растворению золота при комнатной температуре и отношении Т:Ж = 1:2. Процесс проводился в 2,5-литровых емкостях при начальном pH = 11. В случае растворения золота только цианидом при концентрации 300 ppm степень извлечения составила всего 5 % через 48 ч. Когда концентрация цианида была повышена до 1000 ppm (достаточно для комплексообразования всех растворимых в цианиде металлов), растворилось 42 % золота. Однако, когда процесс проводился при концентрации цианида 300 ppm и концентрации тиомочевины 5 г/л, растворимость золота составила 60 % через 48 ч (и 71 % через 76 ч). Ни свободный цианид, ни металл-цианидные комплексы, диссоциирующие как слабые кислоты, не были обнаружены в конце процесса. Аналогичные результаты были получены этими авторами [71] для золото-серебро-медного гравитационного концентрата и низкосортных золотомедных руд. В зависимости от типа руды было достигнуто сокращение расхода цианида от 75 до 95 %.

Работа Ораби с соавт. [72] продемонстрировала потенциал использования такой синергетической системы глицина в присутствии незначительного или нулевого свободного цианида к концу выщелачивания, эффективно устраняя требования по обезвреживанию цианида.

### 1.3.4 Комплексообразования золота с тиосульфатом натрия

Известно, что серебро и золото растворяются в окислительных растворах, содержащих тиосульфат-ионы $(S_2O_3^{2})^{-}$ [50, 72–77]. Тиосульфатный метод извлечения золота является многообещающей альтернативой цианированию. Этот метод был впервые использован в промышленности для извлечения серебра из руд очень высокого качества [78].

Растворение Au тиосульфатом менее чувствительно, чем цианирование, к загрязнению нежелательными катионами [79]. Присутствие аммиака препятствует растворению нежелательных ионов, таких как силикаты и карбонаты [80, 81].

Также утверждалось, что аммиачное тиосульфатное растворение обогащает золотосодержащие сульфидные руды за счет коррозии CuFeS, $Fe_nS_{n+1}$, AsFeS и, в меньшей степени, $FeS_2$ [82, 83]. Важно отметить, что $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ незначительно адсорбируется на углероде, а это снижает потери при адсорбции на углероде, содержащемся в руде [84].

Несмотря на то что тиосульфатные лиганды менее стабильны, чем цианидные в аналогичных условиях и увеличивают время растворения и расход реагентов, природная нестабильность тиосульфата может стать преимуществом при учете экологических соображений. Сам лиганд имеет очень низкое токсичное воздействие, его обычные соли не считаются опасными, в тоже время, многие его растворимые комплексы металлов разлагаются на безвредные материалы типа сульфатов, нерастворимых сульфидов и оксидов, которые представляют меньшую угрозу для окружающей среды по сравнению с цианидами [85].

Золото с тиосульфат-ионом образует прочный комплекс, который не разлагается при подкислении с выделением серы, а из растворов может быть получена свободная кислота $H_3Au(S_2O_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O$ [17]. Известно, что $(SO_3)^{2-}$ и $(S_2O_3)^{2-}$ в составе комплекса имеют более низкую окисляемость и высокую термическую устойчивость [17].

Реакция растворения золота в тиосульфатных растворах аналогична таковой в цианистом растворе:

$$2Au + 4S_2O_3^{2-} + H_2O + 0{,}5O_2 = 2[Au(S_2O_3)_2]^{3-} + 2OH^-. \quad (1.7)$$

Энергия Гиббса реакции: $\Delta G^0$ = (–58,35) кДж. Отсюда константа равновесия реакции

$$\lg(K_р) = 58353{,}73 / (2{,}3 \cdot 298 \cdot 8{,}31) = 10{,}23,$$

$$K_р = 1{,}7 \cdot 10^{10}.$$

Для реакции

$$2Au + 4S_2O_3^{2-} - 2e = 2[Au(S_2O_3)_2]^{3-} \quad (1.8)$$

величина энергии Гиббса принимает значение

$$\Delta G^0 = -58353{,}7 - (-77459 - 8256{,}7) = (+27{,}36)\ кДж.$$

Величина нормального потенциала золота в тиосульфатной среде:

$$\varepsilon^0 = \Delta G^0 / nF = 27362 / (2 \cdot 96485) = (+0{,}142)\ В.$$

Константа нестойкости золототиосульфатного комплекса составляет $K_н = 10^{-26}$. Следовательно, можно утверждать, что тиосульфатный комплекс очень устойчив.

Данные, приведены для стандартных условий (активность всех компонентов равна единице), так как для реальных условий термодинамическая вероятность процесса растворения золота в тиосульфатных растворах даже больше, чем для стандартных. Можно увеличить термодинамическую вероятность процесса, создав более высокую концентрацию тиосульфата и кислорода.

Добавление аммиака в растворы позволяет интенсифицировать растворение золота за счет образования легкорастворимых аммиачных комплексов, тем самым снизив потребление $(S_2O_3)^{2-}$. Это позволяет включить в переработку значительную часть труднорастворимого Au [12]. Применение аммиака является обязательным для экономически рентабельного использования тиосульфатного растворения золота и в то же время это один из недостатков тиосульфатной технологии. Аммиак – летучий и вредный реагент, который может легко испаряться из открытых емкостей и загрязнять окружающую среду, что требует локализации жидкостей.

При повышении температуры интенсифицируется процесс разложения $Na_2S_2O_3$. В то же время при нормальной температуре в щелочной тиосульфатной

среде поверхность Au пассирована кислородно-гидратными пленками. Степень пассивации зависит от щелочности среды, оптимальная величина pH составляет 9,2–9,4. С углублением процессов пассивации потенциал металлов больше сдвигается в положительную сторону. Процесс растворения золота в тиосульфате натрия при комнатной температуре контролируется скоростью разложения кислородно-гидратных покрытий, т.е. находится в кинетической области. Величина энергии активации процесса составляет 53,6 кДж/моль.

В нормальных условиях (при температуре 298 K) растворы тиосульфата устойчивы и разложение происходит только через 24 часа. Факторы, влияющие на разложение: повышенная температура и наличие катализаторов-металлов.

Разложение $(S_2O_3)^{2-}$ может быть вызвано или катализировано присутствием $Fe^{3+}$, который ускоряет разложение тиосульфата за счет внутримолекулярного переноса электронов. Разложение комплекса $[Fe(S_2O_3)]^+$ происходит за счет восстановления металла, сопутствующего окисления и димеризации лиганда с образованием тетратионат-иона $(S_4O_6)^{2-}$ [86, 87] по уравнению

$$2[Fe(S_2O_3)]^+ = 2Fe^{2+} + S_4O_6\,. \qquad (1.9)$$

Стоит отметить, что анионы тритионат $(S_3O_6)^{2-}$ и тетратионат $(S_4O_6)^{2-}$, не обладают какой-либо растворительной активностью [77]. Постепенная и неизбежная потеря тиосульфата из растворов требует относительно быстрого растворения и дальнейших операций по переработке. Известны патенты [88, 89] которые предлагают технологию извлечения золота тиосульфатными растворами.

Существует множество обратимых процессов, в которых ионы $(S_2O_3)^{2-}$ или расходуются, или образуются. Некоторые из этих процессов вносят значительный вклад в баланс золота, путем рециркуляции разных продуктов распада и восстановления ионов тиосульфита. Эти равновесия кратко представлены в следующих уравнениях: [71, 90, 91]:

$$SO_3^{2-} + 2OH^- + S_4O_6^{2-} \leftrightarrow 2S_2O_3^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O, \quad (1.10)$$

$$3SO_3^{2-} + 2S^{2-} + 3H_2O \leftrightarrow 2S_2O_3^{2-} + OH^- + S, \quad (1.11)$$

$$SO_3^{2-} + S_5O_6^{2-} \leftrightarrow S_2O_3^{2-} + S_4O_6^{2}, \quad (1.12)$$

$$SO_3^{2-} + S_4O_6^{2-} \leftrightarrow S_2O_3^{2-} + S_5O_6^{2-}, \quad (1.13)$$

$$2S_5O_6^{2-} + 6OH^- \leftrightarrow 5S_2O_3^{2-} + 3H_2O, \quad (1.14)$$

$$2S_4O_6^{2-} + 6OH^- \leftrightarrow 5S_2O_3^{2-} + 2S_3O_6^{2-} + 3H_2O, \quad (1.15)$$

$$S_3O_6^{2-} + 6OH^- \leftrightarrow S_2O_3^{2-} + 4SO_3^{2-} + 3H_2O, \quad (1.16)$$

$$S_4O_6^{2-} + H_2S \leftrightarrow 2S_2O_3^{2-} + S^0 + H^+, \quad (1.17)$$

$$2S_2O_4^{2-} \leftrightarrow S_2O_3^{2-} + S_2O_5^{2-}, \quad (1.18)$$

$$S^{2-} + 4SO_4^{2-} + H^+ + 8e^- \leftrightarrow 2S_2O_3^{2-} + 6OH^- + H_2O, \quad (1.19)$$

$$S^{2-} + 2SO_2 + 2HSO_3^- \leftrightarrow 3S_2O_3^{2-} + 3H_2O, \quad (1.20)$$

$$S^{2-} + 3SO_2 + SO_3^{2-} \leftrightarrow 3S_2O_3^{2-} + S_3O_6^{2-}, \quad (1.21)$$

$$HS^- + 4HSO_3^- \leftrightarrow 3S_2O_3^{2-} + 3H_2O, \quad (1.22)$$

$$S_6O_6^{2-} + 3SO_3^{2-} \leftrightarrow 3S_2O_3^{2-} + S_3O_6^{2-}, \quad (1.23)$$

$$S^0 + SO_3^{2-} \leftrightarrow S_2O_3^{2-}, \quad (1.24)$$

$$S_{(x)}^{2-} + SO_3^{2-} \leftrightarrow S_2O_3^{2-} + S_{(x-1)}^{2-}, \quad (1.25)$$

$$S_3O_6^{2-} + S^{2-} \leftrightarrow 2S_2O_3^{2-}. \quad (1.26)$$

Керли [92] дополнил систему растворителей добавлением $(SO_3)^{2-}$, преследуя две цели: регенерацию некоторого количества разложившегося $(S_2O_3)^{2-}$ (уравнения (1.10)–(1.13)) и растворение труднорастворимого $MnO_2$. Добавление $(SO_3)^{2-}$ в раствор также изучалось другими исследователями по аналогичным причинам [78, 84, 93–95]. Считается, что при высоком содержании Cu(II) такая добавка мало результивна из-за окисления $(SO_3)^{2-}$ медью с образованием $Cu^+$, $(SO_4)^{2-}$ и $(S_2O_4)^{2-}$ [69]. Добавление в систему избытка сульфата также было исследовано с целью повышения стабильности тиосульфата [78, 91, 93]. Эта окислительно-восстановительная реакция, описывающая восстановление $(SO_4)^{2-}$ до $(S_2O_3)^{2-}$, может оказаться невыполнимой (уравнение (1.19)).

Тиосульфат в конечном счете преобразуется либо непосредственно, либо через промежуточные продукты в $S_2^{2-}$, $(SO_3)^{2-}$ и $(SO_4)^{2-}$. Диаграмма Пурбе для серы представлена на рисунке 1.3 [96].

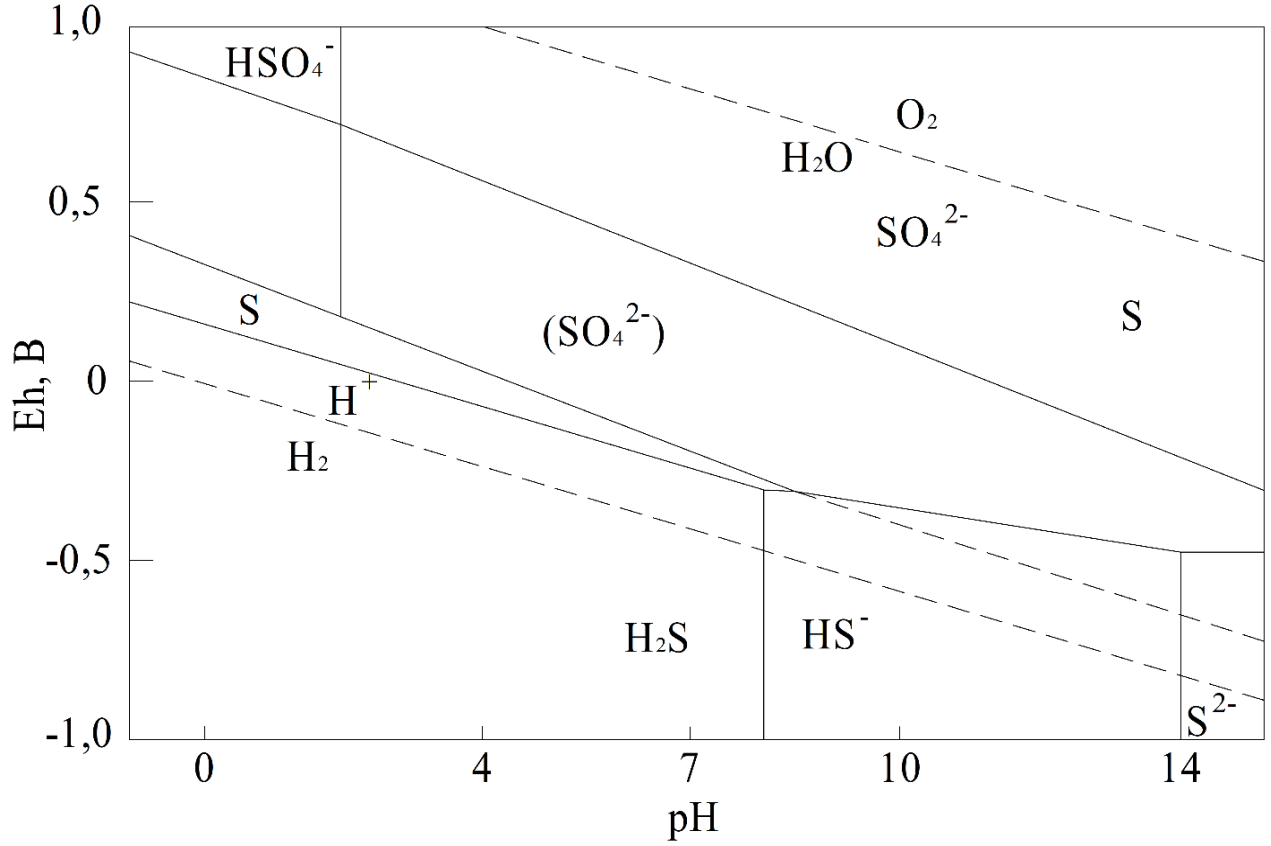



Рисунок 1.3 – Диаграмма Eh – pH в системе S-H-O

Помимо $S_2^{2-}$, $(SO_3)^{2-}$ и $(SO_4)^{2-}$, продукты распада тиосульфата, как известно, не образуют особенно стабильных комплексов с большинством ионов металлов, представляющих интерес [74].

Диаграмма метастабильных фаз серы в координатах Eh-pH представлена на рисунке 1.4 [96]. Как видно из диаграммы сам по себе тиосульфат-ион стабилен в очень ограниченном промежутке Eh-pH. Поэтому весь не связанный тиосульфат окислится со временем кислородом.

Комплексы сульфидов металлов, как правило, плохо растворимы, в то время как сульфат обладает незначительной хелатирующей способностью, а комплексы, включающие другие лиганды политионата $(S_xO_y)^{2-}$, перегружены обильными $(S_2O_3)^{2-}$. Ряд авторов сообщают о синтезе $(S_2O_3)^{2-}$ на месте из сульфоксисоединений во время тщательно контролируемого окислительного растворения [12, 97, 98].

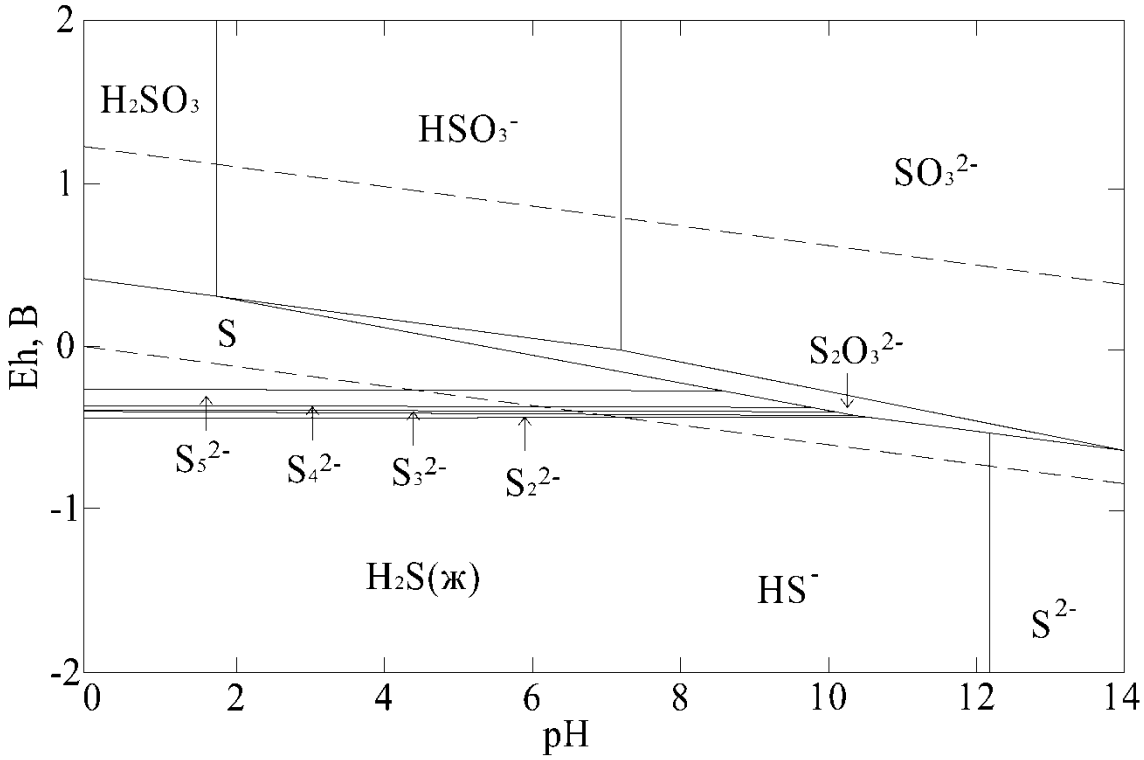



Рисунок 1.4 – Диаграмма Eh – pH метастабильных фаз

При этом очевидно, что разрушение сульфидной матрицы методом окисления элементарной серы или сульфидов является самым дешевым источником образования растворителей [12, 71, 99, 100–103]:

$$4S^0 + 6OH^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + 3H_2O, \quad (1.27)$$

$$2NH_3 + SO_2 + S^0 + H_2O \leftrightarrow (NH_4)_2S_2O_3. \quad (1.28)$$

Механизмы реакций, которые позволяют осуществить это преобразование, вероятно, связаны со взаимодействием элементарной серы с переходными полисульфидами [71, 99]:

$$2(NH_4)_2S + 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2(NH_4)_2S_2O_3, \quad (1.29)$$

$$S_8 + 8NaOH^- \rightarrow 2Na_2S_2O_3 + 2NaS_xH + H_2O, \quad (1.30)$$

$$S_3O_6^{2-} + 6OH^- \leftrightarrow S_2O_3^{2-} + 4SO_3^{2-} + 3\,H_2O. \quad (1.31)$$

Диоксид серы, полученный на стадии обжига руды, также может быть использован для получения серосодержащих растворителей [79].

Утилизация вредных сернистых веществ таким способом также имеет преимущество в минимизации воздействия на окружающую среду. Однако

рециклинг или производство тиосульфата непосредственно во время синтеза еще не было реализовано в значительных промышленных масштабах.

### 1.3.5 Комплексообразование золота с сульфитом-ионом

Сульфитные комплексы золота были впервые получены в 1840-х годах в результате реакции между водным раствором сульфита натрия и хлоридом золота (III). В 1850 г. Фреми выделил комплекс золота (III), $K_5[Au(SO_3)_4]\cdot 5H_2O$ и соответствующую натриевую соль по реакции натрия арата с бисульфитом калия.

В сульфитном растворе, золото растворяется в небольшом количестве, однако образует достаточно прочное комплексное соединение анионного типа $[Au(SO_3)_2]^{3-}$ с константой нестойкости $10^{-15,4}$ [50]. Стандартный нормальный потенциал для восстановления золота в сульфитной среде составляет 0,77 В [104] и комплекс устойчив при pH > 4. Воздух с кислородом может быть окислителем золота в процессе его растворения с использованием $(SO_3)^{2-}$.

Отмечается, что вероятность сульфитного растворения золота термодинамически одинакова вне зависимости от значения pH среды. Не смотря на это скорость растворения золота при использовании сульфитных растворов на порядок меньше по сравнению с растворением золота в цианидных растворах.

Вместе с тем существует две основные практические проблемы при растворении золота тиосульфатными комплексами. Одна из них связана с их неустойчивостью к окислительно-восстановительным реакциям, в результате которых происходит разложение комплекса $[Au(SO_3)_2]^{3-}$ с образованием металлического золота. Скорость этого процесса зависит от концентрации ионов-комплексообразующих золота, значения pH среды и содержания $Au^+$ [18].

Вторая проблема связана с уменьшением концентрации тиосульфат-ионов в результате окисления кислородом, поступающим как из исходных растворов, так и из воздуха. Снижение концентрации $(SO_3)^{2-}$ является признаком отсутствия каталитического действия $Au^+$ [18, 105]. Согласно данным [18] общая оценка уменьшения $(SO_3)^{2-}$ может быть выражена уравнением

$$\Delta C_{SO_3^{2-}} = \Delta C'_{SO_3} + 1{,}5\cdot10^{-3}\ \Delta C^{*}_{SO_3}\ \Delta t, \qquad (1.32)$$

где $\Delta C^{*}_{SO3} = C_{SO3} – C_{Au}$, так как предполагается, что связанный сульфит не окисляется;

$\Delta t$ – интервал времени от начала эксперимента;

$\Delta C'_{SO_3^{2-}}$ – изменение концентрации $(SO_3)^{2-}$ при реагировании с растворенным кислородом, $\Delta C'_{SO_3} = 2C_{O_2}$.

Еще одним способом контроля окисления сульфит-иона кислородом является ингибирование процесса окисления добавлением специальных добавок. Согласно [105] сильное ингибирующее воздействие на окисление сульфит-иона оказывают спирты. Согласно [18, 105], состав раствора с концентрацией этанола 0,05 М почти не изменяется на воздухе.

Окислительно-восстановительный потенциал системы $(SO_4)^{2–}/(SO_3)^{2–}$ ($E^0$ = (–0,90) В [104]) позволяет предположить, что комплексное соединение $[Au(SO_3)_2]^{3–}$ должно восстанавливаться практически сразу до $Au^0$ во всех средах.. Однако водные нейтральные или щелочные растворы $[Au(SO_3)_2]^{3–}$ очень устойчивы. На данный момент нет объяснения этому факту. С другой стороны, быстрое и количественное восстановление $Au^{3+}$ до $Au^0$ сульфитом в сильнокислотной среде влияет на требования к кислотности растворов для извлечения золота сульфитным раствором.

### 1.3.6 Комплексообразование золота в сульфит-тиосульфатных водных растворах

Известно [17, 105–108], что можно перевести золото в раствор, переводя серосодержащие соединения в тиосульфат натрия. Требования для перевода золота в таких условиях сводятся к содержанию кислорода менее 0,1 % и pH раствора в интервале 5,5–12. При извлечении золота растворами сульфита натрия из сырья, которое содержит элементарную серу и сульфид-ион, возможно образование тиосульфата по реакции

$$SO_3^{2-} + S^0 = S_2O_3^{2-}, \quad (1.33)$$

$$\Delta G^0_{298} = (-27)\ \text{кДж},\ K_p = 10^{4,73}.$$

Наличие сульфида и элементарной серы в исходных материалах, способность сульфита натрия растворять серу с образованием тиосульфата, возможность проведения растворения золота в кислой среде указывают на возможность создания сульфит-тиосульфатной выщелачивающей системы для извлечения золота непосредственно из сульфидного сырья в процессе растворения. [108].

В [18] рассматривается исследование процессов замещения лиганда в сульфитном комплексе золота с участием тиосульфат-иона. При изучении равновесий в реакциях

$$Au(SO_3)_2^{3-} + S_2O_3^{2-} = [Au(S_2O_3)(SO_3)]^{3-} + SO_3^{2-}, \quad (1.34)$$

$$Au(SO_3)_2^{3-} + 2S_2O_3^{2-} = [Au(S_2O_3)_2]^{3-} + 2SO_3^{2-} \quad (1.35)$$

обнаружено, что устойчивость обоих комплексов близка и для уравнения (1.35) десятичный логарифм константы равновесия $\lg K = (-1,27)$.

В кислой среде из-за протонирования $(SO_3)^{2-}$, вероятно, преобладает $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$, так как $(S_2O_3)^{2-}$ не обладает ярко выраженными основными свойствами. Тем не менее, использование сильнокислых сред недопустимо из-за их необратимой реакции.

В [17] авторами рекомендовано дополнительно вводить в тиосульфатную композицию сульфит натрия для предотвращения отложений на реакционной поверхности элементарной серы.

Термодинамика таких процессов растворения золота рассмотрена в [109], подтверждая их эффективность. Но при этом тиосульфатное растворение отличается малой скоростью растворения золота при комнатной температуре [109]. Это связано с наличием на поверхности пассивирующей пленки из адсорбированного кислорода и гидроксида золота ($Au(OH)_3$) в окисленном сырье. Выше отмечалось [2, 64], что процесс тиосульфатного растворения лимитируется скоростью растворения этих пленок по реакции

$$2\ Au(OH)_3 + 5\ S_2O_3^{2-} = 2\ [Au(S_2O_3)]^{3-} + 2\ SO_3^{2-} + 3\ H_2O, \quad (1.36)$$

свободная энергия Гиббса реакции $\Delta G^0_{298}$=(–141,9) кДж. Следовательно, это реакция позволяет перевести золото в раствор, но данная реакция отличается низкой скоростью реакции.

Увеличения скорости растворения золота при нормальной температуре добиваются введением в процесс реагентов, способствующих восстановлению или растворению пленок. Например, при наличии в системе $S^{2-}$ отмечается увеличение скорости растворения Au [17]. При этом константа равновесия реакции

$$Au(OH)_3 + 2S^{2-} + 2{,}5O_2 = [Au(S_2O_3)_2]^{3-} + OH^- + H_2O \quad (1.37)$$

достигает значения $K_р = 10^{223}$ при $\Delta G^0_{298}$= (–1272,9) кДж. Равновесии этой реакции смешено в сторону перехода золота в раствор.

Вместе с тем увеличение концентрации $S^{2-}$ более $10^{-5}$ моль/л приводит к образованию пленок малорастворимых сульфидов золота ($Au_2S$ и $Au_2S_3$) на поверхности золота. В сульфидном сырье пленки на поверхности золота представлены двумя видами: кислородно-гидратные и сульфидные. Для интенсификации процесса растворения золота в этих условиях необходим подбор реагентов для растворения двух видов пленок на металле. Если $S_2^{2-}$ выступает растворителем гидратных пленок, то $(SO_3)^{2-}$ может выступать растворителем сульфидных пленок.

## 1.4 Выводы по разделу 1

Россия является одним из крупнейших производителей золота в мире и имеет значительные запасы этого драгоценного металла. Более того, страна обладает перспективами для увеличения добычи золота из недр, включая труднообогатимые руды Дальнего Востока и Сибири. Однако сырьевая база золота характеризуется высокой степенью освоенности и в нераспределенном фонде недр золото заключено в основном в мелких коренных месторождениях (с запасами менее 10 т) с менее качественными, чем в лицензированных объектах, рудами.

При этом существует множество сложных руд, из которых золото не может быть эффективно извлечено с помощью классической технологии цианирования. Основной причиной технологической упорности сульфидного золоторудного сырья при использовании цианидной технологии является тонкая вкрапленность золота в рудообразующий минерал.

Установлено, что чаще всего «невидимое» золото химически связано в арсенопирите, но также встречаются месторождения с самородным золотом. Устойчивость ассоциаций золота с сульфидными соединениями обусловлена не только наличием тонкодиспергированных самородных частиц, но и наличием твердого раствора, коллоидов и поверхностного золота в виде твердого раствора.

Для решения проблемы извлечения золота в раствор из упорных руд применяются два подхода: модернизация цианистого процесса и использование альтернативных растворителей.

Одним из перспективных направлений развития гидрометаллургического процесса извлечения золота является использование выщелачивающих растворов на основе серосодержащих солей, таких как $(S_2O_3)^{2-}$, $(SO_3)^{2-}$ и другие, а также их смесей с активаторами, такими как, Cu, $Fe^{3+}$, $NH_4OH$ и другие.

Известно, что в гетерогенной системе ПЗСЛ существует множество обратимых реакций, в которых комплексообразователи золота образуются in suit. Что позволяет не только значительно сократить расходы на реагенты, но также раскрыть зерна золота, находящиеся внутри пиритной матрицы, что возможно позволит извлечь не только открытые частицы золота, но также тонкодисперсные частицы металлического золота, золото в виде твердого раствора, коллоидов и поверхностного в сульфиде. Изучение поведения золота в системе ПЗСЛ позволит разработать экологически безопасную и рентабельную технологию переработки подобного сырья и руды.

# 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

## 2.1 Материалы и оборудование для исследования

В качестве исходного материала были использованы хвосты коллективной и цинковой флотации II секции (хвосты ф/м № 27, 32, 31), полученные от переработки смеси медно-цинковых руд Учалинского, Узельгинского и Талганского месторождений (дата отбора пробы 07.2016, метод отбора пробы: ручной, пробоотборником по ГОСТ 14180-80). Паспорт пробы представлен в приложении А.

Для проведения испытаний были использованы сульфит натрия безводный (технический ГОСТ 5644-75), натрий сернокислый (ч.д.а. ГОСТ 4166-76), аммоний сернокислый (ч.д.а. ГОСТ 3769-78), метионин (Sumitomo Chemical Co., Япония, > 99 %), глицин (BioFroxx GmbH, > 99 %), натрий хлористый (ч.д.а. ГОСТ 4233-77), аммоний хлористый (ч.д.а. ГОСТ 3773-72), железо (III) серно-кислое 9-водное (ч.д.а. ГОСТ 9485-74), водорода перекись (медицинский ГОСТ 177-88), аммиак водный (ч.д.а. ГОСТ 3760-79), дистиллированная вода.

Для приготовления растворов были использованы стаканы, дозаторы, весы аналитические. Перемешивание и нагрев осуществлялось при помощи магнитных мешалок (IKA C-MAG HS 7, Германия). Для проведения измерений pH были использованы стеклянные комбинированные электроды ЭСК10301/7 и прибор АНИОН4111 с электрометрической погрешностью (±2) мВ.

Элементный состав исходного сырья определялся методом энергодисперсионного рентгеновского анализа на микроскопе Tescan Vega 3 SBH, а фазовый состав образцов исследовался на дифрактометре XRD-6000 с использованием излучения CuKα. Для выявления микропримесей был использован масс-спектрометр ICAP 6200 Duo с индуктивно связанной плазмой. Химический состав сырья определялся методами масс-спектрометрии по методике МВИ № 001-ХМС-2007, ФР.1.31.2007.04107 на масс-спектрометре ELAN-9000 DRC-e.

## 2.2 Методы исследования процессов образования комплексов с участием более чем одного лиганда

Набор методов для исследования процесса комплексообразования довольно широк, но только некоторые из них дают точную количественную характеристику процесса, например, константы равновесий. Другие методы имеют уточняющий или ограниченный характер. Поэтому для получения констант равновесия основными методами остаются потенциометрия и УФ-спектрофотометрия. [110].

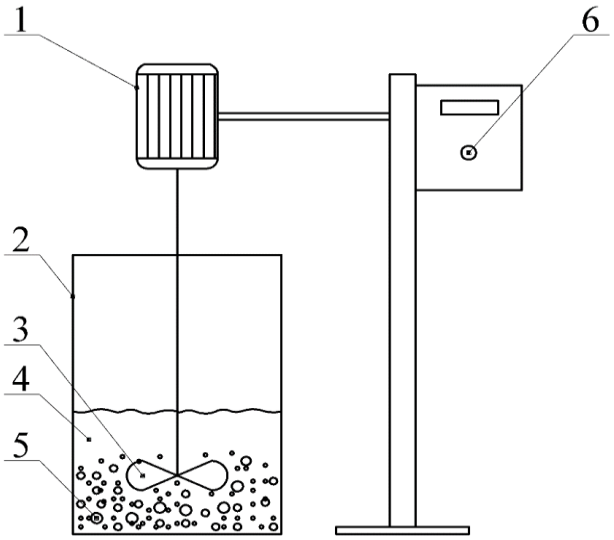
Значительная доля исследований комплексов золота I была проведена с использованием потенциометрического метода. Были предприняты попытки использовать золотой электрод не только для $AuCl_4$, но и для других систем. Однако оказалось, что электрод не всегда работает корректно, и результаты могут быть нестабильными и не согласующимися. Одной из причин, может быть, отсутствие равновесия между различными редокс-парами в растворе. В каждом конкретном случае работоспособность электрода необходимо проверять отдельно.

У комплексов золота (I) УФ-спектральные характеристики могут различаться. Большинство комплексов не имеют спектра в видимой области, но многие из них имеют сильное поглощение в ультрафиолетовой области, вызванное внутримолекулярными переходами лиганда. Это особенно характерно для комплексов с органическими лигандами. [111]. Например, комплекс тиомочевины $Autu^{2+}$ имеет сильную поглощающую полосу в ультрафиолетовом диапазоне. Поскольку лиганды также поглощают свет в той же области, полосы поглощения лиганда и комплекса перекрываются и затрудняют изучение [112]. Соответственно изучение известными физико-химическими методами формы нахождения золота в растворе в реальных системах не представляется возможным, поэтому было предложено разработать модель взаимодействий в гетерогенной системе ПЗСЛ.

## 2.3 Методика проведения экспериментов

Приведем общие сведения о приготовлении экспериментальных систем.

Для проведения процесса выщелачивания отбирали пробы исходного сырья методом квартования. Процесс кучного выщелачивания золота из хвостов коллективной и цинковой флотации имитировали в агитаторах (рисунок 2.1).




1 – мотор мешалки; 2 – стеклянный стакан 1000 мл;
3 – двухлопастная мешалка с тефлоновым покрытием; 4 – раствор;
5 – пиритовое сырье; 6 – регулятор оборотов мешалки

Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки:

Концентрация сульфита натрия, сульфата натрия и аммония в растворах изменялась от 5 до 50 г/л. Были проведены эксперименты по варьированию концентрации выщелачивающих реагентов в растворах, содержащих $Na_2SO_3$ и $Na_2SO_4$. Также выполнялись исследования по варьированию pH среды. Контроль уровня водородного показателя (pH) раствора осуществлялся путем добавления в раствор $NH_4OH$. Затем были проведены эксперименты по влиянию времени взаимодействия на процесс извлечения Au. Для уменьшения влияния кислорода на разложения сульфита-иона $(SO_3)^{2-}$ использовалась дистиллированная. Массы исследуемых образцов составляли 100 г. Время процесса выщелачивания

варьировали от 1 до 120 ч. Процесс осуществляли при комнатной температуре. Отношение твердого к жидкому в эксперименте принято Т:Ж = 1:2.

Выщелачивание в агитационном режиме осуществляли в стеклянных стаканах объемом 1000 мл при постоянном механическом перемешивании с помощью мешалки Senco S312-120 (Китай) при комнатной температуре. Разделение твердой и жидкой фракций проводилось с помощью нутч-фильтра.

## 2.4 Методы обработки экспериментальных данных

Содержание целевых компонентов в сырье определялось в твердой фазе методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой по методике МВИ № 001-ХМС-2007, ФР.1.31.2007.04107. Погрешность измерения бралась согласно методике. Степень извлечения компонентов определялась по формуле:

$$\alpha = (m_{исх} - m_{кон}) \cdot 100 / m_{исх}, \quad (2.1)$$

где α – степень извлечения, %;

$m_{исх}$ – масса целевого компонента в исходном образце, г;

$m_{кон}$ – масса целевого компонента в образце после обработки, г.

Содержание целевого компонента в жидкой фазе находилась по формуле:

$$C_{ж} = (m_{исх} - m_{кон}) / (V \cdot M), \quad (2.2)$$

где $C_{ж}$ – концентрация целевого компонента в растворе, моль/л;

V – объем раствора, л;

M – молярная масса, г/моль.

Погрешность косвенных измерений находили по формуле:

$$\Delta y = \sqrt{\sum \left(\frac{\delta f}{\delta x_i} \cdot \Delta_i\right)^2}, \quad (2.3)$$

В настоящей работе обработка экспериментальных данных выполнялась с использованием корреляционного или регрессионного анализа [113-115]. С помощью метода наименьших квадратов было найдено уравнения линейной регрессии. Линейная регрессия согласует экспериментальные данные с моделью следующего вида:

$$y_i = k_0 + k_1 x_1 + c_i \quad (2.4)$$

Качество линейной регрессии может быть измерено коэффициентом детерминации, который может быть вычислен как:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - y_x)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}. \quad (2.5)$$

Коэффициент детерминации $R^2$ используется для проверки значимости уравнения зависимости в целом. Модели с коэффициентом детерминации выше 0,8 в работе считали достаточно хорошими.

## 2.5 Термодинамическое моделирование процесса

Для определения равновесных составов в широком диапазоне исходных концентраций при постоянной температуре и давлении проводятся термодинамические расчеты. Компьютерное моделирование позволяет анализировать процессы, основываясь на модельных представлениях. Одним из основных предположений является предположение о существовании локального равновесия в системе. Это позволяет использовать математический аппарат равновесной термодинамики для проведения вычислительного эксперимента. Методы равновесной термодинамики используются для идеальной модели, при которой растворы считаются идеальными.

На первом этапе формирования термодинамической модели мы определяли совокупность допущений о физико-химической природе системы: идеальность раствора, достижение полного равновесия в системе, перечень соединений присутствующих в гетерогенной системе, возможные протекающие реакции. Затем используя литературные данные были найдены константы равновесия реакций, а также информация о термодинамических свойствах соединений, образующих равновесную систему.

На втором этапе создается математическая модель на основе физической модели. В данной работе используется алгоритм, предложенный Бринкли, который представляет собой итерационный метод Ньютона в его матричном представлении.

Основой метода Бринкли служит представление системы равновесий в виде компонентной матрицы (или в каноническом виде). Для этого надо все частицы равновесной системы записать в виде уравнений:

$$\sum \nu_{ji} B_i \leftrightarrows A_j, \tag{2.6}$$

$$K_j = \frac{[A_j]}{\prod [B_i]^{\nu_{ji}}}, \tag{2.7}$$

где$K$ – константа равновесия;

$B$ – компоненты (частицы базиса);

$A$ – все равновесные частицы системы;

$n$ – число компонентов;

$m$ – общее число частиц;

$\nu_{ji}$ – стехиометрические коэффициенты реакции.

Молекулы, концентрация которых практически постоянна, включаются в базис в виде неявной базисной частицы.

Для нахождения равновесных концентраций частиц, находящихся в системе, на основе начального состава компонентов системы и известных значений констант равновесия использовали программу RRSU [116].

# 3 ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННОГО СУЛЬФИДНОГО СЫРЬЯ

## 3.1 Характеристика техногенного сульфидного сырья

Для проведения исследований использовались хвосты коллективной и цинковой флотации II секции (хвосты ф/м № 27, 32, 31), полученные от переработки смеси медно-цинковых руд Учалинского, Узельгинского и Талганского месторождений. По паспортным данным (Приложение А) содержание золота в пробе составляет 1,01 г/т, серебра – 20,7 г/т.

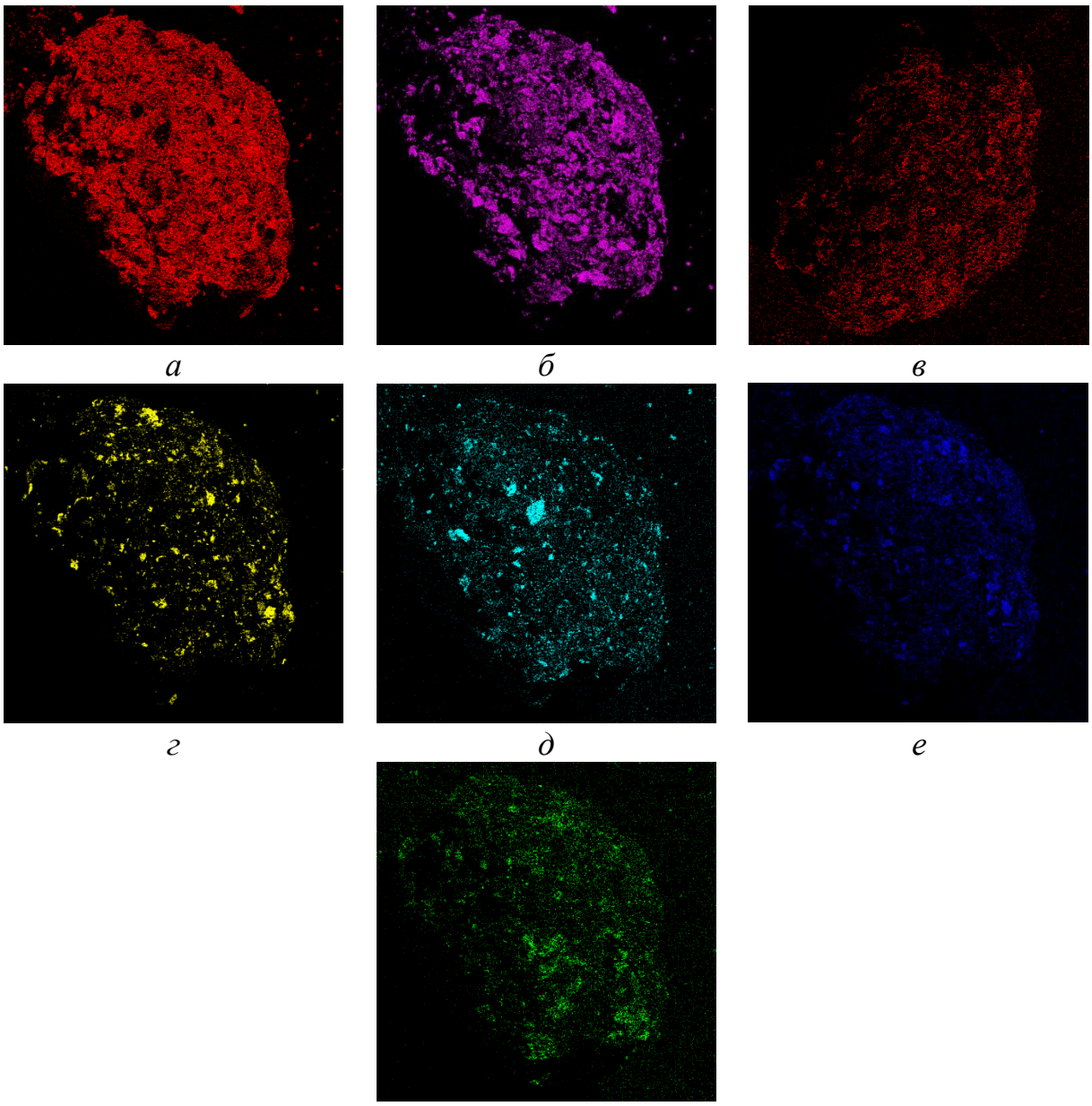
### 3.1.1 Спектроскопия исходного сырья

Выполнены исследования распределения элементов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Приближение составляло ×150. Время экспозиции 240 мин. Содержание обнаруженных элементов представлено в таблице 3.1. Распределение элементов на поверхности зерна показано на рисунке 3.1.

Таблица 3.1 – Содержание основных компонентов

| Элемент | Масс. %<br>±0,1 | Атом. %<br>±0,1 |
|---|---|---|
| Кислород (O) | 17,9 | 35,2 |
| Магний (Mg) | 1,8 | 2,3 |
| Алюминий (Al) | 2,5 | 3,0 |
| Кремний (Si) | 6,4 | 7,2 |
| Сера (S) | 26,6 | 26,1 |
| Кальций (Ca) | 3,6 | 2,9 |
| Железо (Fe) | 41,2 | 23,3 |

Как видно из таблицы сырье частично окислено, что положительно скажется на применение выщелачивающих систем на основе серосодержащих лигандов, так как из сырья в водный раствор будут переходить, часть окисленных водорастворимых соединений серы.



*а* *б* *в*

*г* *д* *е*

*ж*

*а* – железо; *б* – сера; *в* – кислород; *г* – кремний; *д* – кальций; *е* – алюминий; *ж* – магний

Рисунок 3.1 – Распределение элементов на поверхности зерна

В тоже время это усложняет процесс определение оптимальной концентрации выщелачивающих реагентов, так как степень окисления техногенного сырья будет варьироваться в зависимости от времени нахождения сырья на открытой местности и условий хранения хвостов. В связи с этим подбор оптимального соотношения компонентов должен приниматься, не только на основании химического состава, а также опираться на комплексное изучение сырья.

Основные элементы распределяются по зерну равномерно. Обособленных самородных золотых частиц не выявлено при исследовании поверхностей зерен пирита и сульфидных агрегатов. Вероятно, это связано с тонким вкраплением золота в матрицу пирита в результате необменного поглощения (фиксации) золота дефектами структуры или в виде микропримесей в теле минерала.

### 3.1.2 Химический состав сырья

Химический состав сырья определяли методами масс-спектрометрии по методике МВИ № 001-ХМС-2007, ФР.1.31.2007.04107 на масс-спектрометре ELAN-9000 DRC-e. Также нами были проведены исследования химического состава вольтамперометрическим методом, изложенным в [117, 118]. Результаты количественного элементного анализа представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Химический состав сырья

| Элемент | г/т | Элемент | г/т |
|---|---|---|---|
| Железо (Fe) | (399394±2) | Серебро (Ag) | (13,60±0,01) |
| Цинк (Zn) | (2217±1) | Никель (Ni) | (12,18±0,01) |
| Медь (Cu) | (1512±1) | Кадмий (Cd) | (10,84±0,01) |
| Мышьяк (As) | (1418±1) | Молибден (Mo) | (8,40±0,01) |
| Марганец (Mn) | (477±1) | Висмут (Bi) | (5,53±0,01) |
| Кобальт (Co) | (97±1) | Олово (Sn) | (3,17±0,01) |
| Сурьма (Sb) | (60,8±0,1) | Германий (Ge) | (1,33±0,01) |
| Ванадий (V) | (31±1) | Золото (Au) | (1,15±0,02) |
| Хром (Cr) | (16,19±0,01) | Ниобий (Nb) | (0,62±0,01) |
| Галлий (Ga) | (15,64±0,01) | Бериллий (Be) | (0,12±0,01) |

По результатам масс-спектрометрического и вольтамперометрического методов анализа содержание золота в исходной пробе составило 1,15 г/т, содержание серебра – 13,6 г/т [117–119]. Как видно из результатов масс-спектрометрического анализа, в сырье содержится большое количество халькогенидов As, Sb, что негативно скажется на расходе NaCN при проведении классического цианистого процесса. Основными мешающими элементами при

разработке технологии извлечения золота и серебра с серосодержащими лигандами будут сильные окислители (металлы в высшей степени окисления). При этом из литературных данных известно, что присутствие марганца незначительно влияет на процесс комплексообразования. Наличие меди положительно сказывается на комплексообразовании, так как медь может является окислителем золота и серебра в аммиачной среде:

$$Au + 5S_2O_3^{2-} + [Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightarrow [Au(S_2O_3)_2]^{3-} + 4NH_3 + [Cu(S_2O_3)_3]^{5-}, \quad (3.1)$$

$$Au + 5SO_3^{2-} + [Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightarrow [Au(SO_3)_2]^{3-} + 4NH_3 + [Cu(SO_3)_3]^{5-}, \quad (3.2)$$

$$Ag + 5S_2O_3^{2-} + [Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + 4NH_3 + [Cu(S_2O_3)_3]^{5-}, \quad (3.3)$$

$$Ag + 5SO_3^{2-} + [Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightarrow [Ag(SO_3)_2]^{3-} + 4NH_3 + [Cu(SO_3)_3]^{5-}. \quad (3.4)$$

### 3.1.3 Исследование фазового состава

Для определения фазового состава исходного пиритового сырья был использован дифрактометр XRD-7000 фирмы Shimadzu, работающий в режиме CuKα-излучения. Съемка осуществлялась в диапазоне 2θ углов отражения от 3 до 100 градусов с шагом в 0,05 градуса, время накопления в каждой точке составляло 3 секунды. Идентификация и расшифровка фаз проводились с использованием базы данных дифракционных файлов ICDD, версия PDF2/Release RDB2012.

На рисунке 3.2 представлена дифрактограмма, полученная при рентгенофазовом анализе исходных образцов пиритового сырья.

По результатам рентгенофазового анализа и данных о химическом составе образца в сырье определены фазы: пирит ($FeS_2$), сульфид железа (FeS), тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3$), ангидрит ($CaSO_4$), пентасульфид натрия ($Na_2S_5$), сульфат магния ($MgSO_4$), тенардит ($Na_2SO_4$).

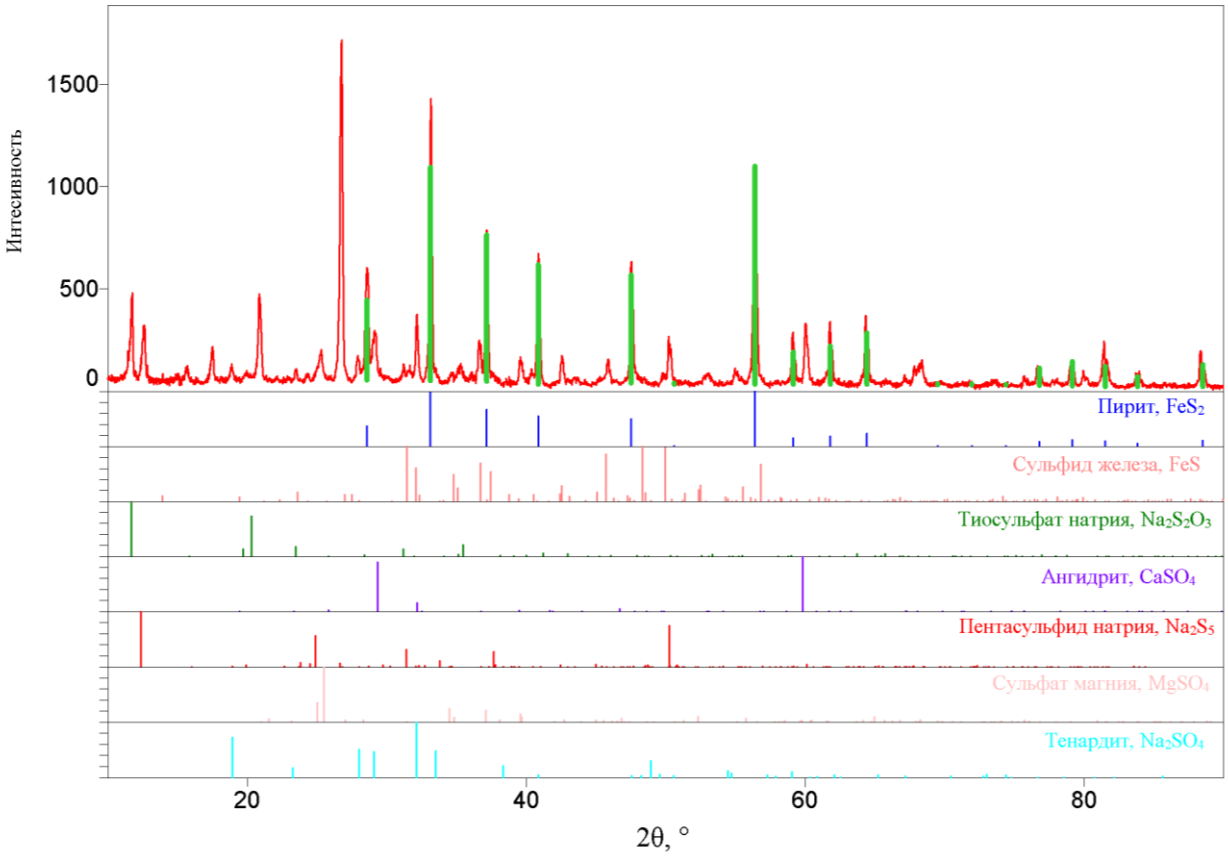



Рисунок 3.2 – Дифрактограмма исходного пиритового сырья

В итоге в сырье преобладает сульфид железа ($FeS_2$). Арсенопирит может изоморфно входить в структуру орторомбического $FeS_2$. Содержание этой фазы ниже погрешности рентгенофазового анализа (РФА), поэтому о ее наличии можно судить по присутствию мышьяка в элементном анализе. Хвосты представляют собой частично окисленное сульфидное сырье.

## 3.2 Выщелачивание золота из пиритового сырья

### 3.2.1 Исследование зависимости извлечения золота от концентрации выщелачивающих реагентов

Были проведены эксперименты по варьированию концентрации $(SO_3)^{2-}$ и $(SO_4)^{2-}$ [120–125]. Методика проведения эксперимента описана в подразделе 2.4. Условия проведения экспериментов представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Условия экспериментов по извлечению золота из сульфидного сырья растворами, содержащими $(SO_4)^{2-}$ и $(SO_3)^{2-}$

| $C_{SO_4^{2-}}$, моль/л $\pm 7 \cdot 10^{-5}$ | $C_{SO_3^{2-}}$, моль/л $\pm 7 \cdot 10^{-5}$ | pH ±0,1 | Содержание золота в продукте, г/т | Степень извлечения, % | Концентрация Au в растворе, моль/л |
|---|---|---|---|---|---|
| Варьирование начальной концентрации $(SO_4)^{2-}$ | | | | | |
| 0,04 | 0,04 | 7,0 | (0,65±0,02) | (43,5±0,2) | $(25\pm4) \cdot 10^{-7}$ |
| 0,11 | 0,04 | 7,0 | (0,59±0,02) | (48,7±0,2) | $(28\pm4) \cdot 10^{-7}$ |
| 0,18 | 0,04 | 7,0 | (0,87±0,03) | (24,4±0,3) | $(14\pm4) \cdot 10^{-7}$ |
| 0,35 | 0,04 | 7,0 | (1,14±0,03) | (0,9±0,4) | $(0\pm5) \cdot 10^{-7}$ |
| Варьирование начальной концентрации $(SO_3)^{2-}$ | | | | | |
| 0,04 | 0,04 | 9,0 | (0,72±0,02) | (37,4±0,3) | $(22\pm4) \cdot 10^{-7}$ |
| 0,04 | 0,12 | 9,0 | (0,77±0,02) | (33,0±0,3) | $(19\pm4) \cdot 10^{-7}$ |
| 0,04 | 0,20 | 9,0 | (0,74±0,02) | (35,7±0,3) | $(21\pm4) \cdot 10^{-7}$ |
| 0,04 | 0,40 | 9,0 | (0,69±0,02) | (40,0±0,3) | $(23\pm4) \cdot 10^{-7}$ |

Результаты экспериментов отражены в виде графиков зависимости содержания золота в растворе от концентрации соответствующего компонента (рисунки 3.3–3.4).

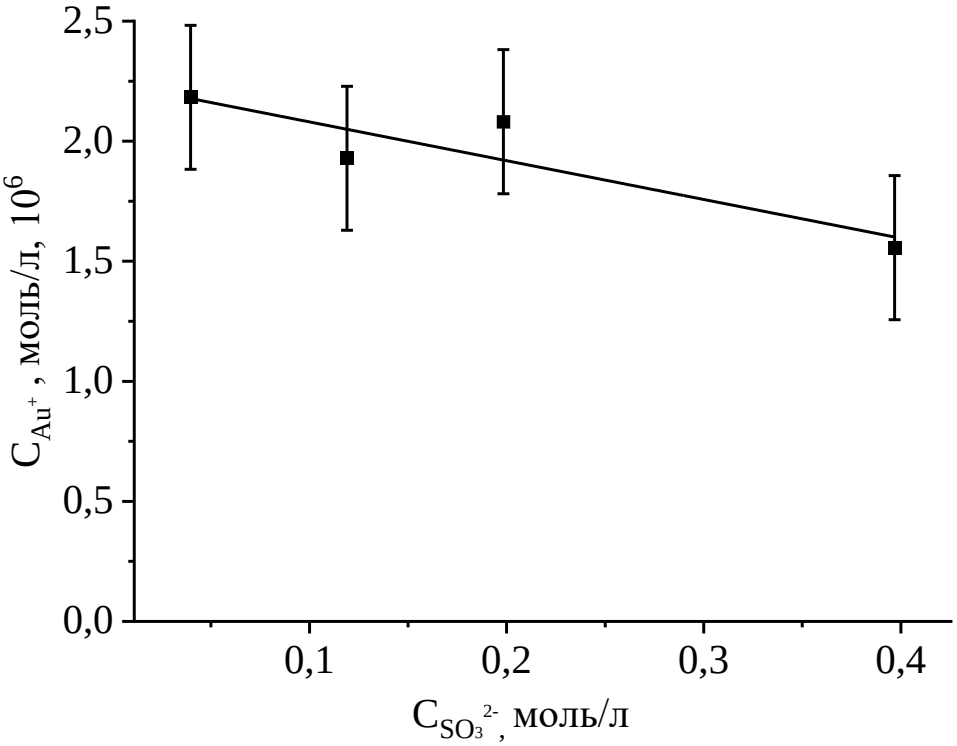



Рисунок 3.3 – Зависимость содержания Au в растворе от концентрации $(SO_3)^{2-}$

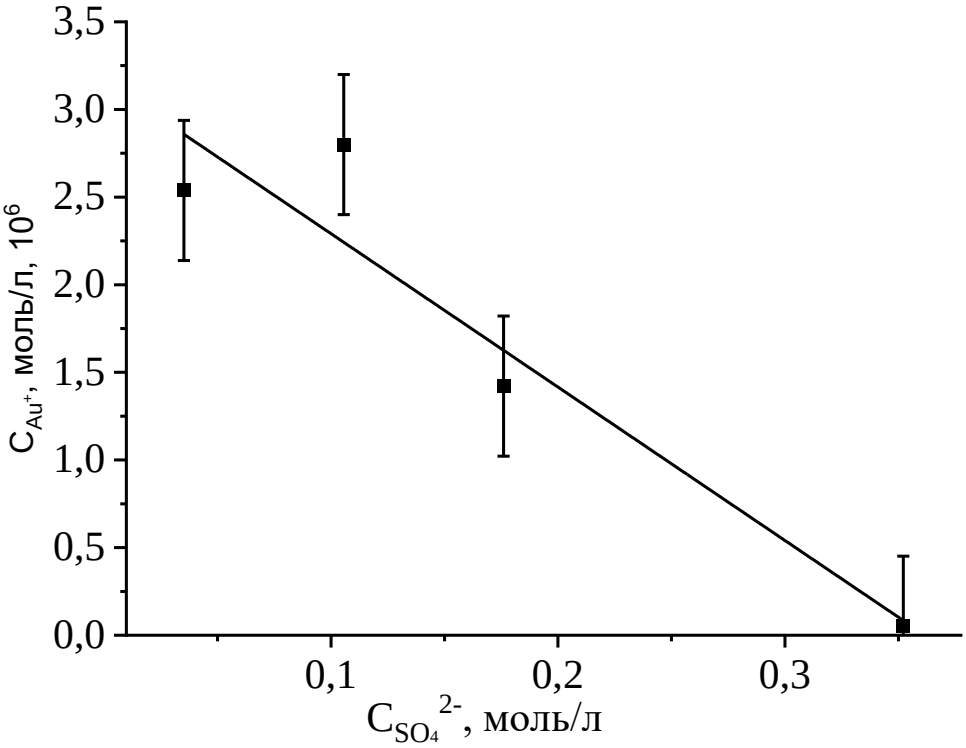



Рисунок 3.4 – Зависимость содержания Au в растворе от концентрации $(SO_4)^{2-}$

Как видно из зависимостей (см. рисунок 3.3), содержание Au в растворе с возрастанием концентрации $(SO_3)^{2-}$ изменяется в пределах погрешности. Следовательно, концентрация $(SO_3)^{2-}$ при текущих значениях незначительно влияет на процесс выщелачивания, что может говорить о достаточности реагента для связывания доступного золота в протекающих условиях. Однако увеличение концентрации приводит к незначительному уменьшению степени извлечении золота, следовательно, оно не является рентабельным.

Зависимость содержания Au на графике (см. рисунок 3.4) характеризуется максимумом в районе $C(SO_4)^{2-}$ = 0,07–0,12 моль/л. После этого значения концентрация золота в выщелачивающем растворе убывает, что, вероятно, связано с увеличением активности ионов. В растворах средний коэффициент активности электролита, диссоциирующего на *p* видов ионов, в общем виде рассчитывается закону Дебая–Хюккеля:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{1}{\upsilon}\sum_{1}^{p}\upsilon_i z_i^2 (DT)^{-3/2} \cdot \sqrt{\Gamma} \cdot 1{,}283 \cdot 10^6, \tag{3.5}$$

где $\upsilon$ – сумма стехиометрических коэффициентов ионов, возникающих при диссоциации того электролита, к которому относится $f_{\pm}$;

$\upsilon_i$ – стехиометрический коэффициент *i*-го иона, возникающего при диссоциации того электролита, к которому относится $f_{\pm}$;

$z_i$ – заряд *i*-го иона;

*D* – диэлектрическая постоянная раствора;

*T* – температура;

Г – ионная концентрация.

Ионная концентрация рассчитывается по уравнению

$$\Gamma = \sum_{1}^{m} m_j z_j^2, \tag{3.6}$$

где $m_j$ – моляльная концентрация *j*-го иона, моль/г;

$z_j$ – заряд *j*-го иона.

При концентрации ионов $m << 1$ (моль/г) ионная концентрация Г связана с ионной силой уравнением

$$I = \frac{1}{2}\sum_{1}^{m} c_j z_j^2 = \frac{1}{2}\frac{\Gamma}{p_0}, \tag{3.7}$$

где $c_j$ – молярная концентрация, моль/л;

$p_0$ – плотность растворителя, г/л.

Изменение ионной силы раствора от концентрации ионов представлено в таблице 3.4. Как видно из уравнений (3.5)–(3.7), активность любого иона в растворе зависит от природы диссоциируемого вещества, ионной силы раствора, диэлектрической постоянной раствора и температуры. В нашем случае в уравнении (3.5) сомножитель $-\frac{1}{\upsilon}\sum_{1}^{p}\upsilon_i z_i^2 (DT)^{-3/2}$ будет постоянен и, следовательно, активность будет зависеть только от ионной силы раствора: чем больше ионная

сила, тем меньше коэффициент активности и сама величина активности каждого иона в растворе. Естественно, что при увеличении ионной силы раствора активность ионов большего заряда будет понижаться больше, чем ионов меньшего заряда, так как первые взаимодействуют с ионами противоположного знака за счет электростатических сил значительно сильнее. Из этого следует, что активность ионов $(SO_4)^{2-}$ и $(SO_3)^{2-}$ будет падать в большей степени.

Таблица 3.4 – Изменение ионной силы растворы от концентрации компонентов

| $C_{SO_4{}^{2-}}$, моль/л $\pm 7\cdot10^{-5}$ | $C_{SO_3{}^{2-}}$, моль/л $\pm 7\cdot10^{-5}$ | $C_{NH_4{}^{+}}$, моль/л $\pm 10^{-12}$ | $C_{OH^-}$, моль/л $\pm 10^{-12}$ | $C_{H^+}$, моль/л $\pm 10^{-12}$ | Ионная сила раствора *I*, моль/л |
|---|---|---|---|---|---|
| Варьирование начальной концентрации $(SO_3)^{2-}$ | | | | | |
| $3{,}52\cdot10^{-2}$ | $3{,}97\cdot10^{-2}$ | $6{,}8\cdot10^{-8}$ | $1{,}0\cdot10^{-7}$ | $3{,}2\cdot10^{-7}$ | 0,15 |
| $3{,}52\cdot10^{-2}$ | $1{,}19\cdot10^{-1}$ | $2{,}2\cdot10^{-7}$ | $1{,}0\cdot10^{-7}$ | $3{,}2\cdot10^{-7}$ | 0,31 |
| $3{,}52\cdot10^{-2}$ | $1{,}98\cdot10^{-1}$ | $2{,}2\cdot10^{-7}$ | $1{,}0\cdot10^{-7}$ | $3{,}2\cdot10^{-7}$ | 0,47 |
| $3{,}52\cdot10^{-2}$ | $3{,}97\cdot10^{-1}$ | $2{,}2\cdot10^{-7}$ | $1{,}0\cdot10^{-7}$ | $3{,}2\cdot10^{-7}$ | 0,86 |
| Варьирование начальной концентрации $(SO_4)^{2-}$ | | | | | |
| $3{,}52\cdot10^{-2}$ | $3{,}97\cdot10^{-2}$ | $1{,}0\cdot10^{-5}$ | $1{,}0\cdot10^{-5}$ | $1{,}0\cdot10^{-9}$ | 0,15 |
| $1{,}06\cdot10^{-1}$ | $3{,}97\cdot10^{-2}$ | $1{,}0\cdot10^{-5}$ | $1{,}0\cdot10^{-5}$ | $1{,}0\cdot10^{-9}$ | 0,29 |
| $1{,}76\cdot10^{-1}$ | $3{,}97\cdot10^{-2}$ | $1{,}0\cdot10^{-5}$ | $1{,}0\cdot10^{-5}$ | $1{,}0\cdot10^{-9}$ | 0,43 |
| $3{,}52\cdot10^{-1}$ | $3{,}97\cdot10^{-2}$ | $1{,}0\cdot10^{-5}$ | $1{,}0\cdot10^{-5}$ | $1{,}0\cdot10^{-9}$ | 0,78 |

Результаты эксперимента согласуются с литературными данными зависимости активности ионов различных форм серы при постоянных pH. С повышением концентрации общего содержания серы в системе активность многих форм серы в растворе имеет максимум, а затем постепенное снижение [126].

С точки зрения формальной кинетики реакцию растворения золота в растворе, содержащем сульфат и сульфит натрия, можно записать в виде уравнения

$$Au_{(тв)} + (SO_4)^{2-} + (SO_3)^{2-} + OH^- \rightarrow \text{продукты}. \quad (3.8)$$

Тогда кинетическое уравнение реакции будет

$$r = k\,[SO_4{}^{2-}]^{\alpha}[SO_3{}^{2-}]^{\beta}[OH^-]^{\gamma}, \quad (3.9)$$

где $r$ – скорость химической реакции;

$k$ – константа равновесия;

$\alpha, \beta, \gamma$ – порядки реакции по реагентам.

В то же время скорость химической реакции по катиону золота $Au^+$ находится по уравнению

$$r = \frac{1}{S}\frac{d[Au^+]}{dt}, \quad (3.10)$$

где $S$ – площадь поверхности раздела фаз.

Приравняем правые части уравнений (3.9) и (3.10), получим

$$\frac{1}{S}\frac{d[Au^+]}{dt} = k[SO_4^{2-}]^{\alpha}[SO_3^{2-}]^{\beta}[OH^-]^{\gamma}. \quad (3.11)$$

Проинтегрируем уравнение (3.11) по времени и занесем площадь поверхности раздела фаз в константу $k^*$. В итоге получим уравнение, связывающие концентрацию золота в растворе с концентрациями компонентов:

$$[Au^+] = \tau k^*[SO_4{}^{2-}]^{\alpha}[SO_3{}^{2-}]^{\beta}[OH^-]^{\gamma}. \quad (3.12)$$

Переведем уравнение (3.12) в линейную форму, логарифмируя его обе части:

$$\ln[Au^+] = \ln\tau + \ln k^* + \alpha \cdot \ln[SO_4{}^{2-}] + \beta \cdot \ln[SO_3{}^{2-}] + \gamma \cdot \ln[OH^-]. \quad (3.13)$$

В случае постоянства концентрации $(SO_3)^{2-}$ и pOH уравнение (3.13) можно записать в виде

$$\ln[Au^+] = \ln\tau + \ln k^* + \alpha \cdot \ln[SO_4{}^{2-}] + \beta \cdot \ln[SO_3{}^{2-}] + \gamma \cdot \ln[OH^-]. \quad (3.14)$$

В случае постоянства концентрации $(SO_3)^{2-}$ и pOH уравнение (3.13) будет выглядеть следующим образом:

$$\ln[Au^+] = \ln\tau + \ln k_2^* + \alpha \cdot \ln[SO_4{}^{2-}]\ . \quad (3.15)$$

В уравнении (3.13) постоянные множители объединим в новую константу: $k_1^* = k^* + [SO_3{}^{2-}]^{\beta} + [OH^-]^{\gamma}$. Полученная функция зависимости $\ln[Au^+]$ от $\ln[SO_4{}^{2-}]$ линеаризуется, коэффициент детерминации $R^2 = 0{,}750$ (рисунок 3.5).

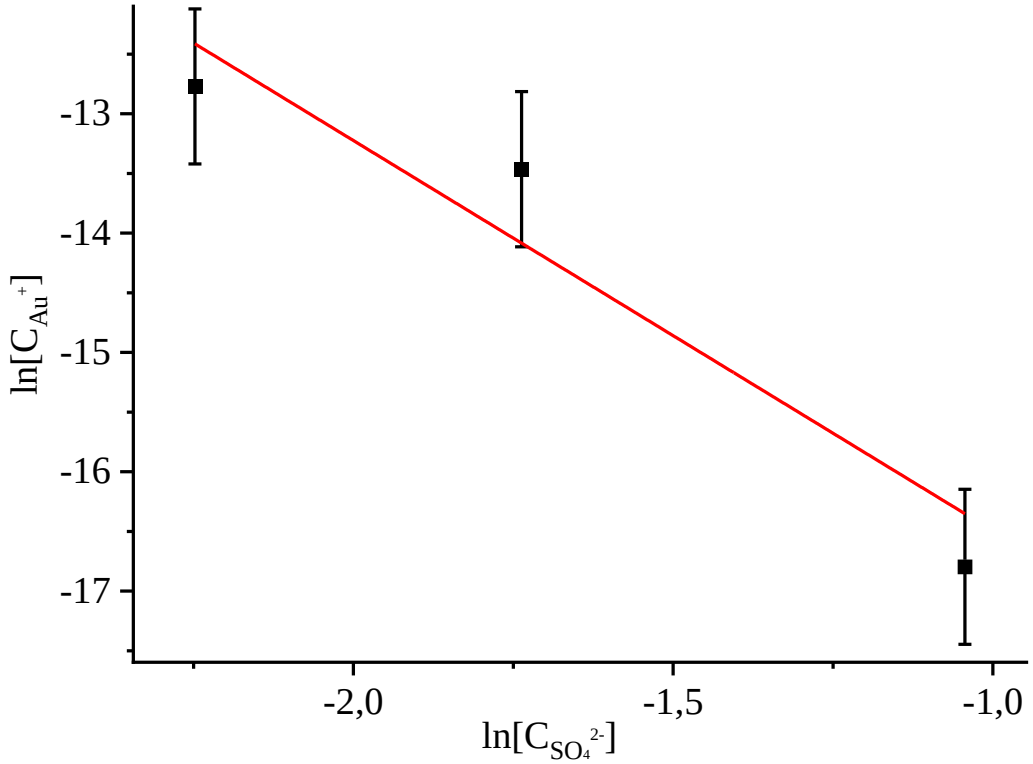



Рисунок 3.5 – Линеаризованный график зависимости $\ln[Au^+]$ от $\ln[SO_4^{2-}]$

При этом тангенс угла наклона будет равен частному порядку реакции по $(SO_3)^{2-}$, а постоянный член в уравнении равен $\ln\tau + \ln k_1^*$. Так как время в экспериментах постоянно и составляет 18000 с, можно выразить и найти кинетическую константу $k_1^*$.

Определяем по зависимости тангенс угла наклона и находим частный порядок реакции по $(SO_3)^{2-}$: $\alpha$ = (–3,2±0,8). График пересекает ось ординат в точке (–19±2). Тогда логарифм кинетической константы $\ln k_1^* = (-28 \pm 2)$ и сама кинетическая константа $k_1^* = (3 \pm 2) \cdot 10^{-13}$.

При постоянной концентрации $(SO_4)^{2-}$ и pOH уравнение (3.12) принимает вид

$$\ln[Au^+] = \ln\tau + \ln k_2^* + \beta \ln[SO_3^{2-}], \qquad (3.16)$$

где $k_2^* = k^* + [SO_4^{2-}]^{\alpha} + [OH^-]^{\gamma}$.

Из уравнения (3.14) найдем частный порядок по $(SO_3)^{2-}$ и кинетическую константу зависимости $\ln[Au^+]$ от $\ln[SO_3{}^{2-}]$ (коэффициент детерминации $R^2$ = 0,866) (рисунок 3.6).

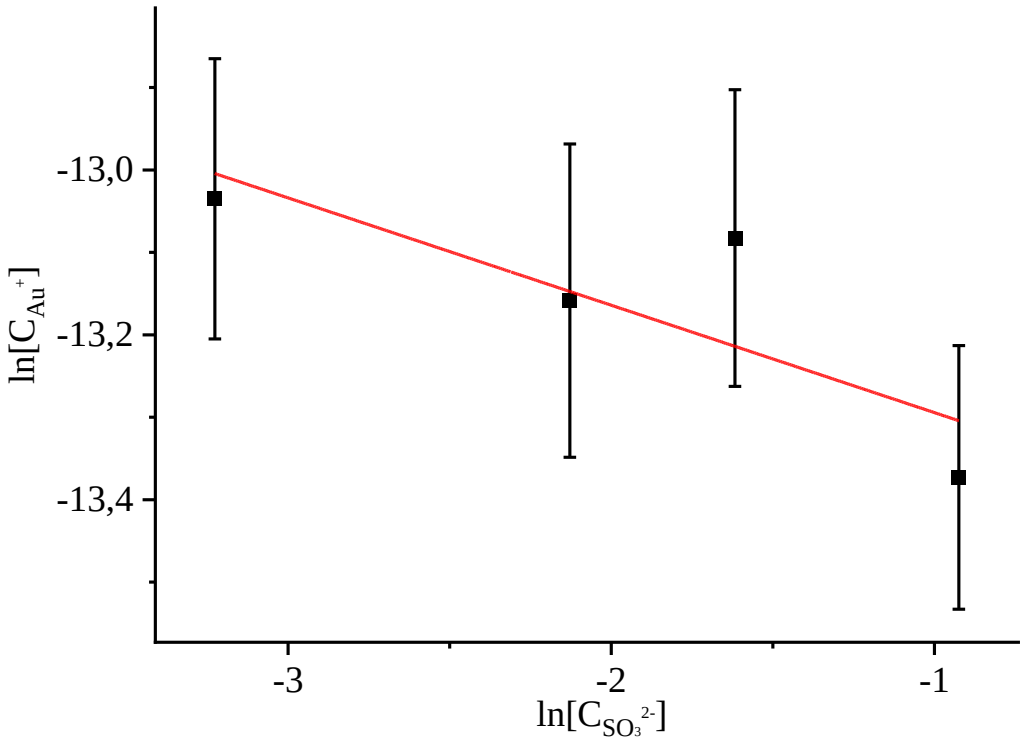



Рисунок 3.6 – Линеаризованный график зависимости $\ln[Au^+]$ от $\ln[SO_3^{2-}]$

Частный порядок реакции по $(SO_3)^{2-}$: β = (–0,13±0,06), кинетическая константа $k_2^* = (8{,}4 \pm 0{,}8) \cdot 10^{-11}$.

### 3.2.2 Исследование зависимости извлечения золота от pH

Были проведены исследования по влиянию водородного показателя на извлечение золота растворами сульфита и сульфата натрия при их концентрации 40 ммоль/л и 35 ммол/л, время проведения процесса 5 ч. Результаты представлены в таблице 3.5. Результаты эксперимента представлены в виде зависимости на рисунке 3.7.

Как видно из рисунка 3.7, концентрация золота снижается при увеличении pH. На основании литературных данных активности различных водных форм серы в области 6,5 < pH < 7,5 имеется максимум, что сдвигает равновесие в сторону перехода золота в раствор. Затем активность ионов серы падает, что негативно сказывается на извлечении золота в раствор. Это, вероятно, связано с образованием

пассивирующей пленки из элементарной серы и гидроксида золота ($Au(OH)_3$), и процесс лимитируется стадией растворения этих пленок.

Таблица 3.5 – Результаты экспериментов по выщелачиванию пиритового сырья при варьировании водородного показателя

| pH начальный ±0,1 | Концентрация Au в растворе, моль/л $\pm 0{,}6 \cdot 10^{-10}$ |
|---|---|
| 7,0 | $(28 \pm 4) \cdot 10^{-7}$ |
| 8,0 | $(18 \pm 4) \cdot 10^{-7}$ |
| 9,0 | $(22 \pm 4) \cdot 10^{-7}$ |
| 10,0 | $(13 \pm 4) \cdot 10^{-7}$ |

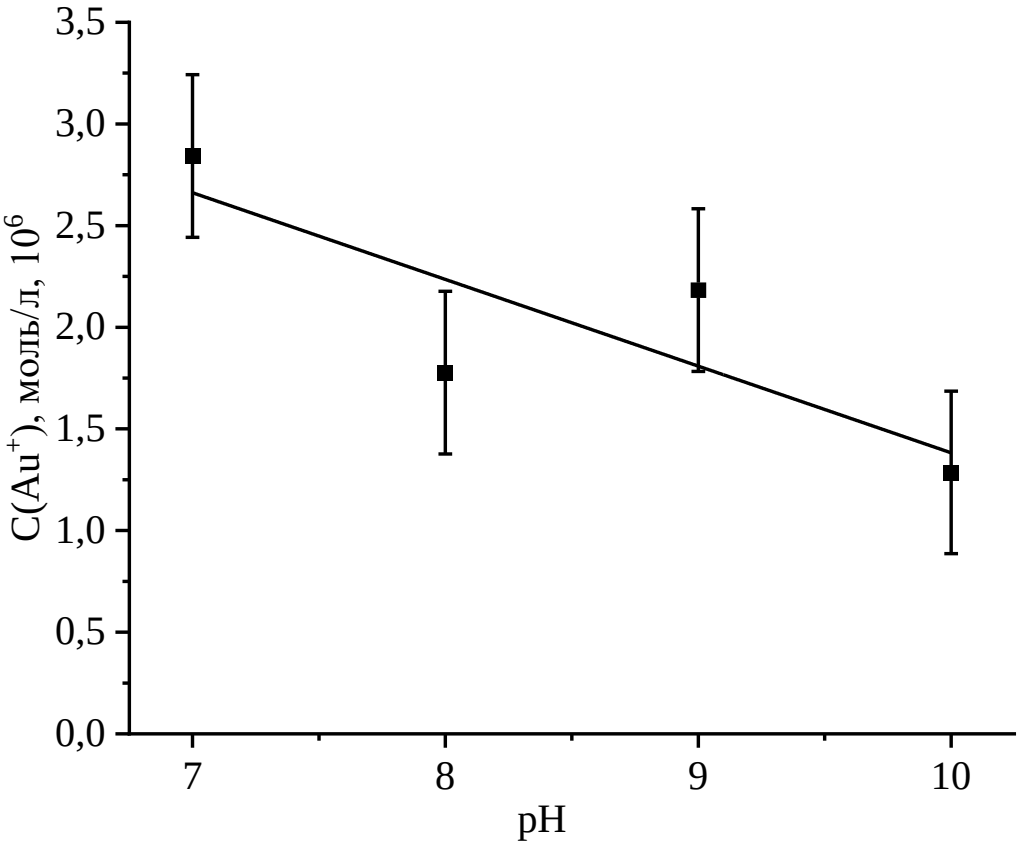



Рисунок 3.7 – Зависимость концентрации $Au^+$ в растворе от pH среды

Используя уравнение (3.12) при постоянных концентрациях $(SO_3)^{2-}$ и $(SO_4)^{2-}$, получим

$$\ln[Au^+] = \ln\tau + \ln k_3^* + \gamma \ln[OH^-]. \quad (3.17)$$

Из равенства (3.17) найдем частный порядок по $OH^-$ и кинетическую константу зависимости $\ln[Au^+]$ от $\ln[OH^-]$ (коэффициент детерминации $R^2 = 0{,}800$) (рисунок 3.8) .

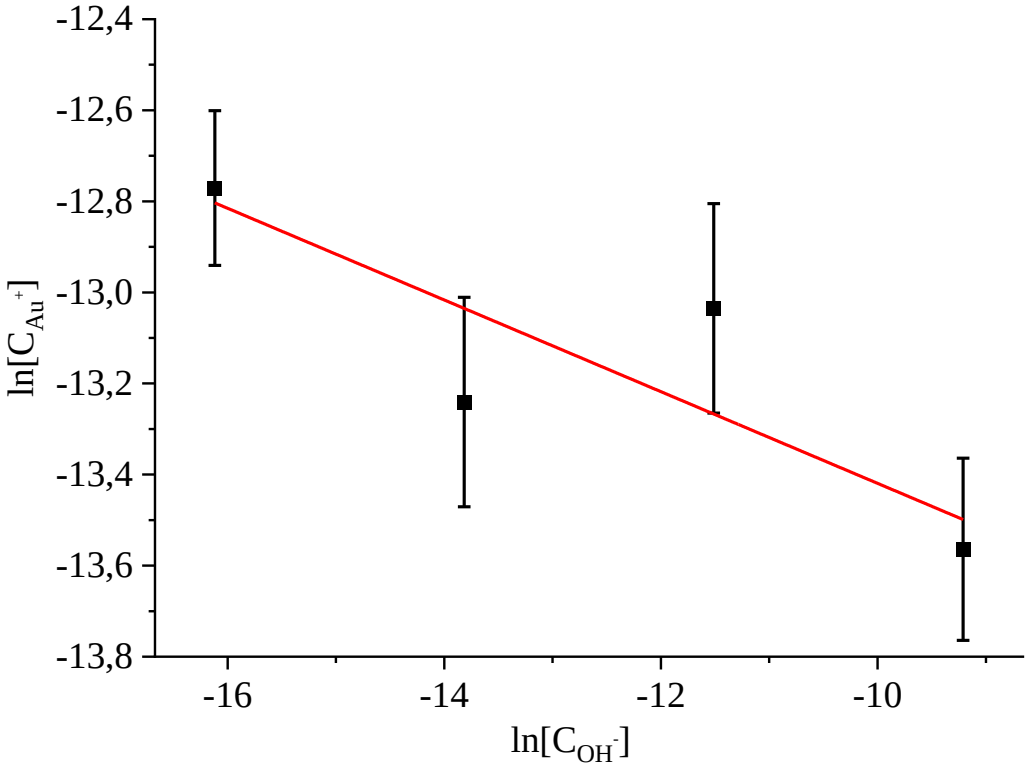



Рисунок 3.8 – Линеаризованный график зависимости $\ln[Au^+]$ от $\ln[OH^-]$

Частный порядок реакции по $OH^-$: $\gamma$ = (–0,09±0,04), кинетическая константа $k_3^* = (3{,}4 \pm 0{,}6) \cdot 10^{-11}$.

Найдем кинетическую константу $k^*$, имея три уравнения:

$$k_1^* = k^* / [SO_3{}^{2-}]^{\beta}[OH^-]^{\gamma} \quad (3.18)$$

$$k_2^* = k^* / [SO_4{}^{2-}]^{\alpha}[OH^-]^{\gamma} \quad (3.19)$$

$$k_3^* = k^* / [SO_4{}^{2-}]^{\alpha}[SO_3{}^{2-}]^{\beta} \quad (3.20)$$

Так как pH незначительно изменяется во время реакции, примем концентрацию $OH^-$ равной $10^{-8}$.

Тогда можно выразить и найти $k^*$ из уравнений (3.18)–(3.20):

$$k^* = (2{,}1 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-12} \frac{\text{моль}^{2,6}}{\text{с}}. \quad (3.21)$$

### 3.2.3 Кинетика извлечения золота

Были проведены эксперименты по изучению влияния длительности выщелачивания на извлечение золота. Концентрации $(SO_3)^{2-}$ и $(SO_4)^{2-}$ составляли 0,20 моль/л и 0,18 моль/л соответственно. Водородный показатель раствора pH = 8. Время варьировалось в диапазоне от 0,5 ч до 122 ч. Результаты экспериментов представлены на рисунке 3.9.

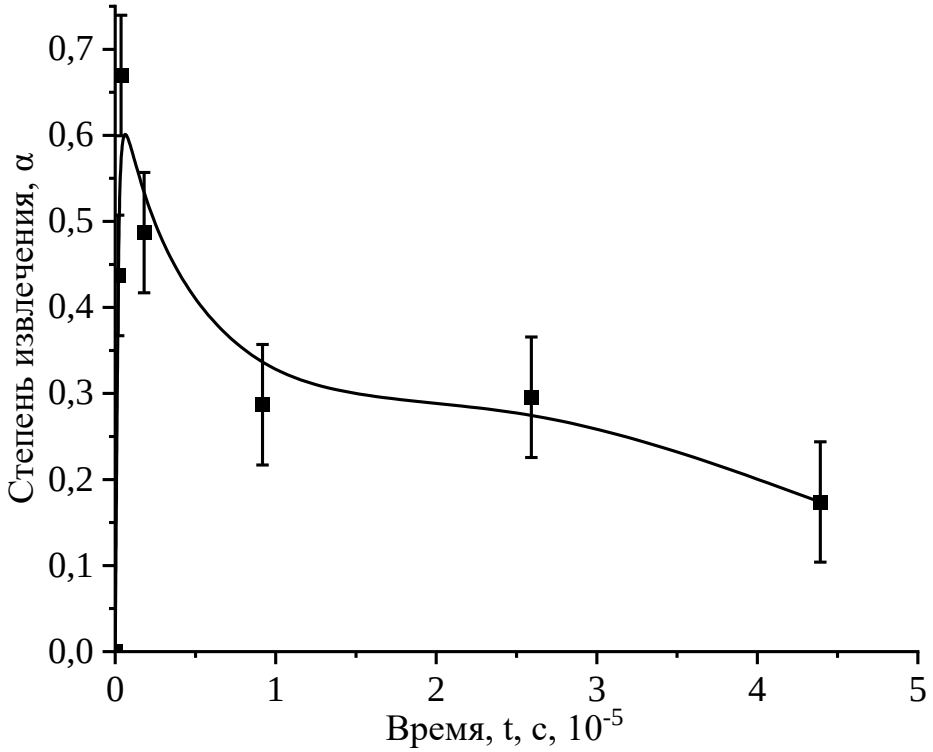



Рисунок 3.9 – График зависимости степени извлечения золота в раствор от длительности процесса

Анализ экспериментальных данных показал, что с увеличением длительности процесса количество извлеченного золота уменьшается. Пиковое значение концентрации Au в растворе достигнуто в течение первого часа обработки сырья. Далее концентрация золота в растворе снижается, что связано с разрушением комплекса и выпадением золота из раствора в металлическом виде или в виде нерастворимых соединений. В связи с этим было решено разделить кинетические зависимости на две части: первый час процесса, где происходит

растворение золота, и после, где возникает снижение концентрации золота в растворе.

Линеаризацию экспериментальных данных проводили в координатах уравнений формальной кинетики топохимических реакций («сокращающейся сферы», Яндера, Козеева–Ерофеева, Кранка–Гинстлинга–Броунштейна [127]). Результаты расчетов для первого участка представлены в таблицах 3.6, 3.7.

Таблица 3.6 – Расчеты для первого участка по уравнениям «сокращающейся сферы», Яндера, Кранка–Гинстлинга–Броунштейна

| Длительность, с | Степень извлечения, α | $1-(1-\alpha)^{1/3}$ | $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$ | $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 1800 | (0,44±0,07) | (0,17±0,05) | (0,03±0,03) | (0,03±0,03) |
| 3600 | (0,67±0,07) | (0,31±0,05) | (0,09±0,03) | (0,08±0,03) |

Таблица 3.7 – Расчеты по линеаризации для первого участка с помощью уравнения Козеева–Ерофеева

| Длительность, с | ln(t) | $\ln(-\ln(1-a))$ |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 1800 | 7,50 | (-0,6±0,2) |
| 3600 | 8,19 | (0,1±0,2) |

Оценивая величину достоверности аппроксимации для каждого из уравнений формальной кинетики топохимических реакций на первом участке реакции, можно сделать вывод, что зависимость степени превращения от времени протекания реакции наиболее точно линеаризуется в координатах уравнения «сокращающейся сферы» (коэффициент детерминации $R^2$ = 0,994) (рисунок 3.10). Кинетическая константа реакции $k_1 = (8,6\pm0,6) \cdot 10^{-5}$.

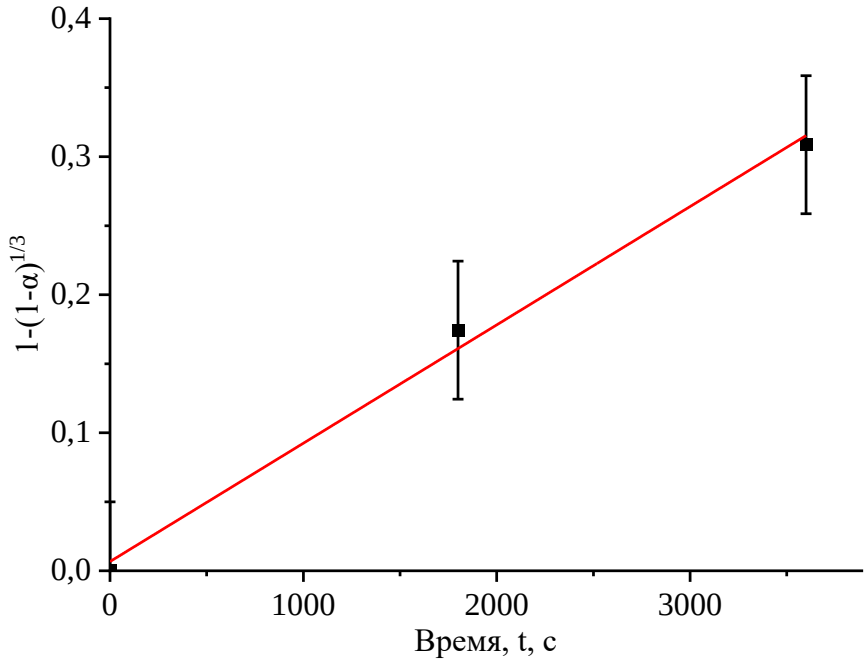



Рисунок 3.10 – Линеаризация графика для первого часа обработки в координатах «сокращающейся сферы»

Для второго участка определено, что график линеаризуется с высокой долей достоверности (коэффициент детерминации $R^2 = 0,939$) в координатах уравнения Козеева–Ерофеева (рисунок 3.11).

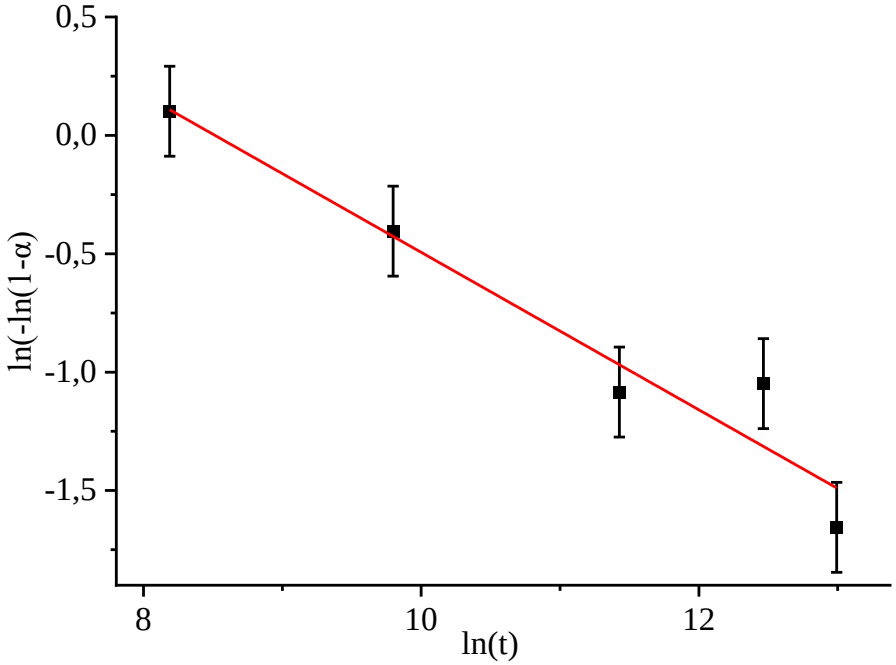



Рисунок 3.11 – Линеаризация второго участка в координатах уравнения Козеева–Ерофеева

Тангенс угла наклона показывает величину $n$, которая характеризует область реагирования. При $n \geq 1$ исследуемый процесс протекает в кинетической области, при $n < 1$ – в диффузионной области. Степень отклонения показателя $n$ от единицы Сакович Г.В. [128] определяет как меру погружения реакции в диффузионную область. Было определено: значение $n = (–0{,}33 \pm 0{,}04)$. Так как $n < 1$, процесс протекает в диффузионной области. Точка пересечения прямой с осью ординат показывает значение константы $k_t$ , которое составило (2,8±0,5).

Из-за отсутствия достаточных данных для точного расчета констант скоростей при разных температурах и ввиду быстрого разрушения выщелачивающих реагентов и коэффициентов диффузии было определено приблизительное значение энергии активации процесса выщелачивания, исходя из следующих соображений.

Найдем область значений кажущейся энергии активации. Из уравнения Аррениуса $k_T = k_0 \mathrm{e}^{\frac{E}{rt}}$ выразим кажущуюся энергию активации:

$$E_\mathrm{a} = (\ln k_0 - \ln k_T) \cdot RT. \qquad (3.22)$$

Согласно экспериментальным данным Мелвина–Хьюза [129], большая часть реакций протекает с нормальными скоростями. Этим скоростям соответствует значение $\ln k_0 = 14{,}3$. Соответственно принимаем, что $\ln k_0 \in (1; 14{,}3)$. Температура проведения процесса 295 К. Тогда по уравнению (1) энергия активации принимает значения $E_\mathrm{a} \in$ (–4,49; 28,13) кДж/моль. Согласно определению, энергия активации не может принимать значения меньше нуля, тогда $E_\mathrm{a} \in (0;\ 28{,}13)$ кДж/моль. Как видно исходя из энергии активации и коэффициента $n$ из уравнения Козеева–Ерофеева, область реагирования лежит в диффузионной области. Это согласуется с экспериментальными и литературными данными о форме нахождения золота в виде тонкодисперсных включений в матрицу пирита.

Обработка экспериментальных данных проведена по уравнению Ротиняна–Дроздова [130]:

$$\frac{1}{\tau}\ln\frac{1}{1-\alpha}-\beta\cdot\frac{\alpha}{\tau}=M, \tag{3.23}$$

где$\tau$ – время от начала опыта;

$\alpha$ – степень извлечения золота;

$\beta$ и $M$ – постоянные величины, которые учитывают характеристики реагентов и условия проведения опыта, не изменяются или незначительно изменяются в ходе реакции и находятся по уравнениям

$$\beta=\frac{K}{K+A}, \tag{3.24}$$

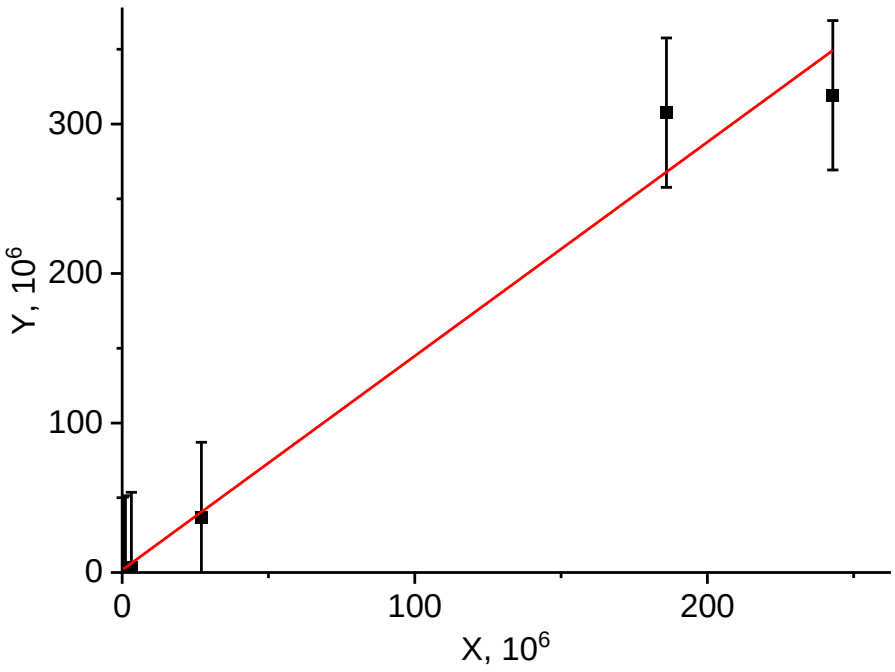
$$M=\frac{KA}{K+A}, \tag{3.25}$$

где$K$ – кинетическая константа скорости реакции псевдопервого порядка, $с^{-1}$;

$A$ – коэффициент пропорциональности.

Уравнение Ротиняна–Дроздова описывает кинетику глубокого превращения с наложением диффузионных торможений, вызванных последовательным нарастанием сопротивления диффузии выщелачивающего раствора к поверхности реагирования при протекании процесса в диффузионной области.

Предельное значение коэффициента торможения $\beta$ стремится к $1/\alpha$. Если $\beta$ близок к значению $1/\alpha$, это говорит о том, что, реакция заканчивается в поверхностном слое зерен реагирующего вещества. О применимости данного уравнения может свидетельствовать прямолинейность экспериментальных результатов в координатах $\frac{1}{\tau}\ln\frac{1}{1-\alpha}-\frac{\alpha}{\tau}$, и если уравнение приемлемо, то опытные данные укладываются на прямую линию, тангенс угла наклона которой равен коэффициенту $\beta$, а отрезок, отсекаемый на вертикальной оси, – коэффициенту $M$. Соответствующие расчеты были проведены, построены графики в указанных координатах (рисунок 3.12).




$$X = \frac{\alpha}{\tau};\ Y = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{1}{1-\alpha}$$

Рисунок 3.12 – Линеаризация в координатах уравнения Ротиняна – Дроздова

Из рисунка 3.12 видно, что экспериментальные точки находятся на одной прямой линии с высокой долей достоверности (коэффициент детерминации $R^2 = 0{,}980$). Значения постоянных величин β (который имеет смысл коэффициента диффузионного торможения реакции) и $M$ вычислены графическим методом: значение β равно тангенсу угла наклона прямой и составляет (1,4±0,1), значение $M$ равно отрезку на вертикальной оси от начала координат до пересечения с продолжением соответствующей прямой линии графика, $M = (1{,}7 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-6}$.

## 3.3 Выводы по разделу 3

Таким образом, в данном разделе были рассмотрены физико-химические свойства объекта исследования. Установлено, что исходный материал представляет собой частично окисленное сырье с содержанием золота 1,15 г/т, серебра – 13,6 г/т. Показано, что пиритовое техногенное сырье является технологически сложным и экономически невыгодным для переработки по классической цианидной технологии. Это связано с наличием в сырье большого

количества халькогенидов, а также тонкой вкрапленностью золота в структуру пирита. В то же время пирит является перспективным техногенным сырьем для получения благородных металлов, так как не требует дополнительных экономически затратных стадий по извлечению руды из недр, а также измельчения и классификации.

Была изучена кинетика процесса выщелачивания золота из пиритового сырья, кинетическое уравнение имеет вид $r = 2{,}1 \cdot 10^{-12}[SO_4^{2-}]^{-3,2}[SO_3^{2-}]^{-1,4}[OH^-]^{-0,09}$.

При рассмотрении процесса с топохимической точки зрения отмечено, что в первый час после начала процесса равновесие сдвигается в сторону извлечения золота в раствор. Далее при увеличении длительности процесса золото переходит в твердую часть. Следовательно, оптимальным считаем время контакта выщелачивающего раствора с сырьем, составляет (60±7) мин.

В первый час после выщелачивания график линеаризуется в координатах «сокращающейся сферы». Результаты расчетов для второго участка длительностью от 1 до 122 ч линеаризуются в координатах уравнения Козеева–Ерофеева.

Произведена оценка значения эффективной энергии активации процесса: $E_a \in (0\ ;\ 28{,}13)$ кДж/моль. Значение энергии активации и коэффициента $n = (-0{,}33 \pm 0{,}04)$ из уравнения Козеева–Ерофеева позволяет предположить, что область реагирования лежит в диффузионной области.

Определено, что полностью процесс описывается с высокой долей достоверности в координатах уравнения Ротиняна–Дроздова. Это указывает на торможение реакции за счет образования продуктов на поверхности зерна, которые снижают степень извлечения со временем.

# 4 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА

Прежде чем рассматривать равновесие элементов, необходимо определить форму нахождения серы, стабильной в водных растворах. Разнообразие форм нахождения серы в водных растворах представлено в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Формы нахождения серы в водной среде

| Валентность серы | Водные молекулы | Ионы | |
|---|---|---|---|
| +6 | $H_2SO_4$ | $(HSO_4)^-$ | $(SO_4)^{2-}$ |
| +4 | $H_2SO_3$ | $(HSO_3)^-$ | $(SO_3)^{2-}$ |
| +2 | – | $HS_2O$ | |
| 0 | – | – | – |
| –2/x | $H_2S_x$ | $(HS_x)^-$ | $S_x^{2-}$ |
| –2 | $H_2S$ | $(HS)^-$ | $S^{2-}$ |

Принцип составления термодинамической модели описан в подразделе 2.5. Были изучены закономерности при синтезе комплексных соединений металлов подгруппы меди [131, 132]. Начальные концентрации компонентов были выбраны исходя из химического и фазового состава сырья. Содержание кислорода в растворе (5,2 мл/л) было принято исходя из температуры проведения процесса, а также концентрации солей. В таблице 4.2 представлены константы равновесия некоторых реакций с участием серосодержащих лигандов и компонентов техногенного пиритового сырья.

Таблица 4.2 – Предполагаемые реакции в гетерогенной системы ПЗСЛ

| Реакция | Десятичный логарифм константы равновесия, lg(*k*) |
|---|---|
| $H_2S$ (водн.) = $H^+ + HS^-$ | -6,99 |
| $HS^- = H^+ + S^{2-}$ | 13,90 |
| $HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-}$ | 1,99 |
| $2H_2S$ (водн.) + $O_2 = H_2O + S_2$ | 59,44 |
| $H_2S$ (водн.) + $2O_2 = H^+ + HSO_4^-$ | 127,54 |
| $H^+ + S^{2-} + 0{,}5O_2 = 0{,}5S_2 + H_2O$ | 50,62 |
| $S^{2-} + 2O_2 = SO_4^{2-}$ | 146,43 |
| $S^{2-} + 4H_2O = SO_4^{2-} + 4H_2$ | -19,76 |
| $As_2S_3 + H_2S = 2HAsS_2$ | -10,6 |
| $As_2S_3 + S^{2-} = 2AsS_2^-$ | 2,0 |
| $Sb_2S_3 + HS^- = HSb_2S_4^-$ | -2,33 |
| $Sb_2S_3 + S^{2-} = SbS_2^-$ | 0,90 |
| $HS^- + 2O_2 = H^+ + SO_4^{2-}$ | -132,53 |

Продолжение таблицы 4.2

| Реакция | Десятичный логарифм константы равновесия, lg(*k*) |
|---|---|
| $ZnS + H_2S + HS^- = [Zn(HS)_3]^-$ | -3,0 |
| $Ag^+ + S^{2-} = AgS^-$ | 23,9 |
| $Ag + 1/4O_2 + 2S_2O_3^{2-} + H_2O = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + 2OH^-$ | 13,14 |
| $Ag + 0{,}5O_2 + 2SO_3^{2-} + 0{,}5H_2O = [Ag(SO_3)_2]^{3-} + OH^-$ | 4,68 |
| $Au + 1/4O_2 + 2S_2O_3^{2-} + H_2O = [Au(S_2O_3)_2]^{3-} + 2OH^-$ | 10,23 |
| $4Au + O_2 + 8SO_3^{2-} + 2H_2O = 4[Au(SO_3)_2]^{3-} + 4OH^-$ | 7,40 |
| $4Au + O_2 + 4SH^- = 4[AuS]^- + 2H_2O$ | 30,43 |
| $H_2SO_3 + H_2O = H^+ + HSO_3^-$ | -1,80 |
| $H^+ + SO_3^{2-} = HSO_3^-$ | 7,20 |
| $S^0 + HS^- = HS_2^-$ | 1,76 |
| $FeS_2 + H^+ = S^0 + Fe^{2+} HS^-$ | -14,20 |
| $SO_3^{2-} + S^0 = S_2O_3^{2-}$ | 4,73 |

Чтобы детально разобраться с равновесием в растворе, было проведено моделирование изменения равновесного состава в системе при изменении концентрации $(SO_3)^{2-}$ и pH среды. Для этого сформирована компонентная матрица и с помощью ЭВМ рассчитаны равновесные концентрации компонентов системы при варьировании начальной концентрации $(SO_3)^{2-}$ и pH раствора. Полученные результаты представлены на рисунках 4.1–4.4 в виде зависимостей равновесной концентрации комплексов золота при изменении концентрации $(SO_3)^{2-}$.

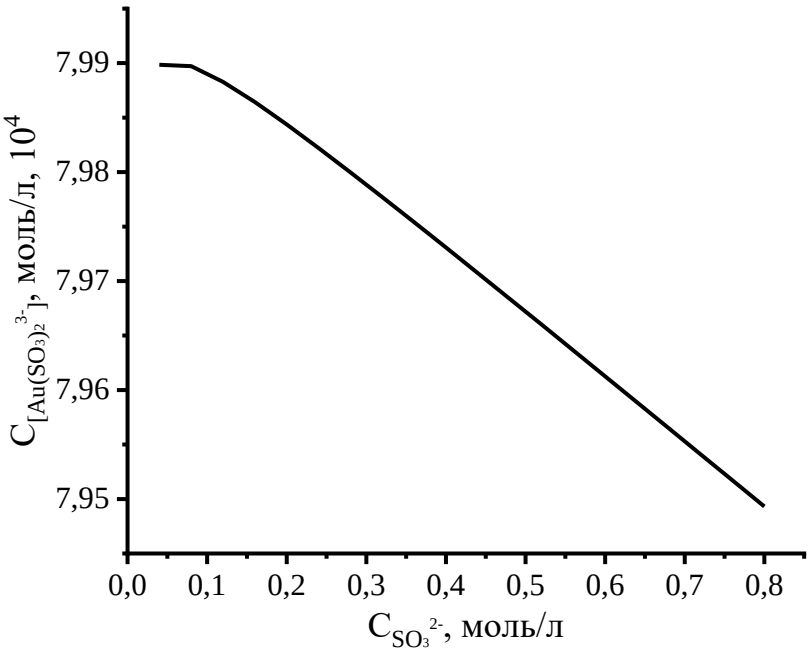



Рисунок 4.1 – Теоретическая зависимость равновесной концентрации $[Au(SO_3)_2]^{3-}$ от начальной концентрации $(SO_3)^{2-}$

Как видно из рисунка 4.1 с увеличением начальной концентрации лиганда $(SO_3)^{2-}$ содержание соответствующего комплексного соединения золота падает. Что говорит о неустойчивости комплекса и переходе золота, либо в исходное сырье, либо в более устойчивые комплексы.

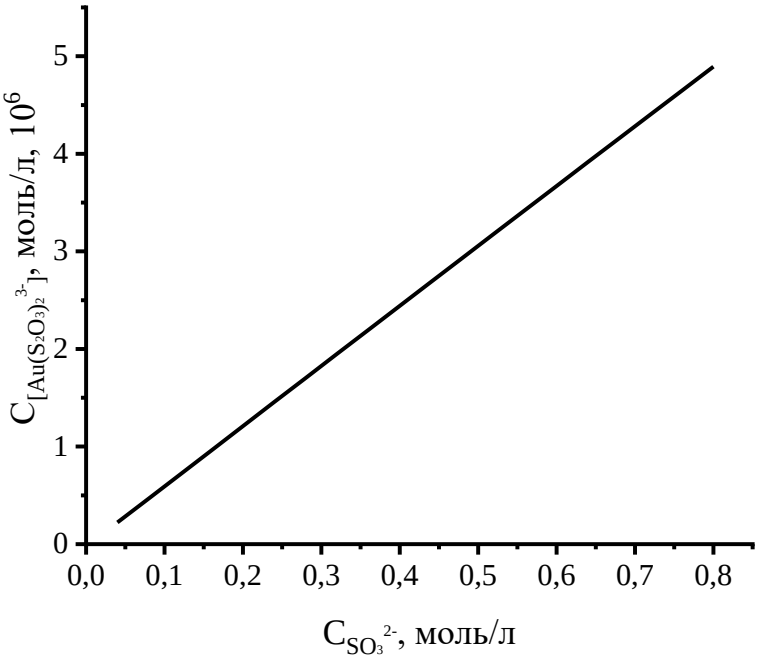



Рисунок 4.2 – Теоретическая зависимость равновесной концентрации $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ от начальной концентрации $(SO_3)^{2-}$

Содержание тиосульфатного комплекса золота увеличивается с увеличением концентрации сульфит-иона, что обусловлено большей устойчивостью данного комплекса золота. Однако его концентрация остается низкой в сравнении с сульфитным комплексном, что связано с равновесием различных форм серы в растворе.

Концентрация сульфидного комплекса золота снижается с увеличением концентрации сульфит-иона. Что связанно с равновесием серы в растворе. Переходящие в раствор сульфид-ионы с увеличением концентрации в растворе серы (IV), окисляются и переходя в тиосульфатные и сульфатные соединения.

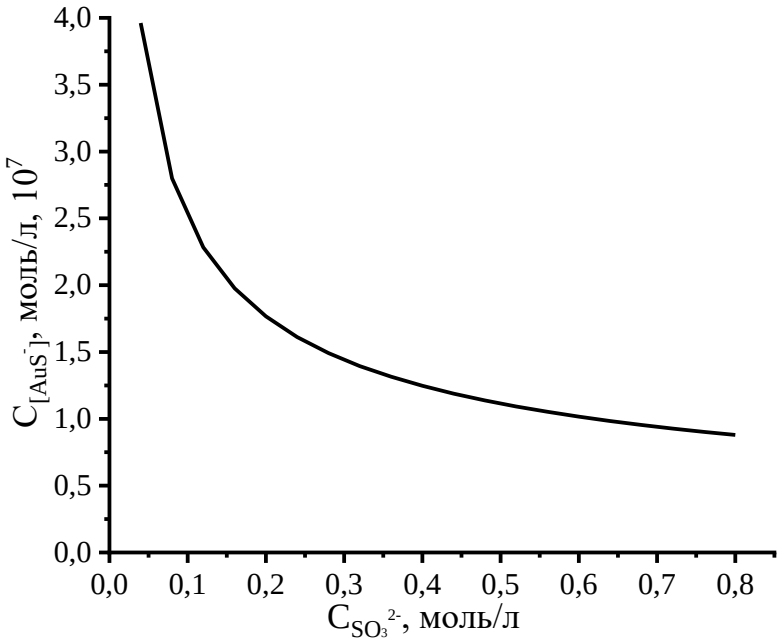



Рисунок 4.3 – Теоретическая зависимость равновесной концентрации $[AuS]^-$ от начальной концентрации $(SO_3)^{2-}$

Можно утверждать, что при увеличении концентрации $(SO_3)^{2-}$ наблюдается смещение равновесия в сторону образования тиосульфатного комплекса $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$, но золото преимущественно находится в виде $[Au(SO_3)_2]^{3-}$.

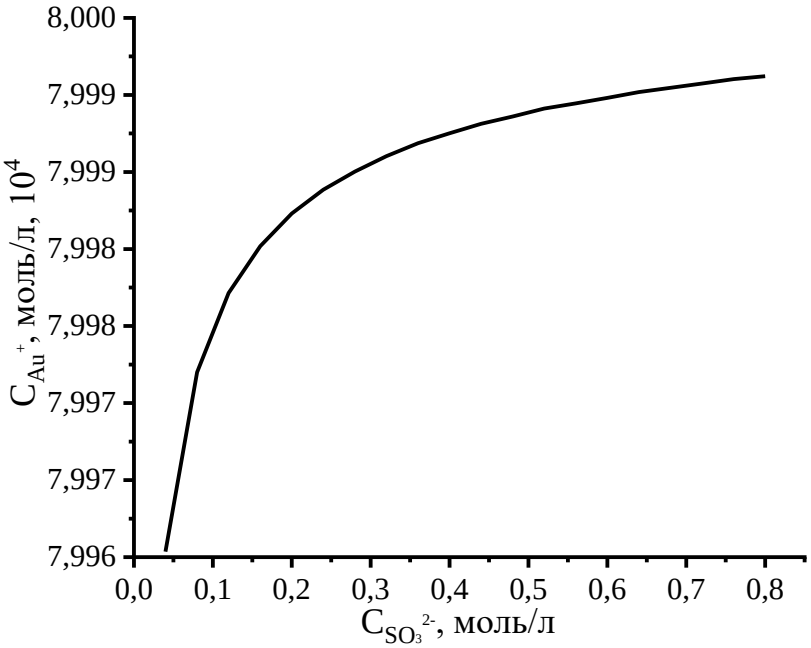



Рисунок 4.4 – Теоретическая зависимость равновесной концентрации ионов $Au^+$ в растворе от начальной концентрации $(SO_3)^{2-}$

Суммарное содержание золота в растворе незначительно увеличивается. При этом равновесное содержание золота находится на уровне $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Результаты по варьированию pH раствора представлены в виде зависимости равновесной концентрации комплексов золота от начальной концентрации $OH^-$ (рисунки 4.5–4.7).

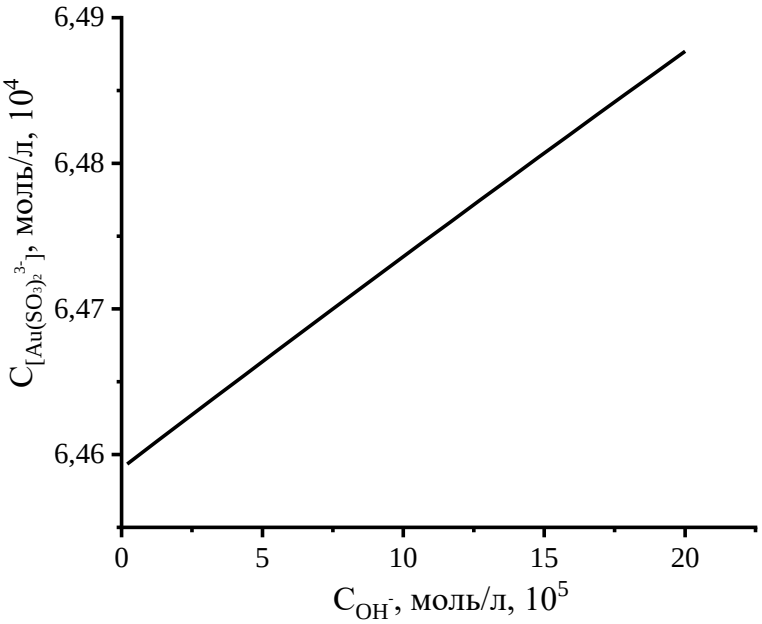



Рисунок 4.5 – Теоретическая зависимость равновесной концентрации $[Au(SO_3)_2]^{3-}$ от начальной концентрации $(OH)^-$

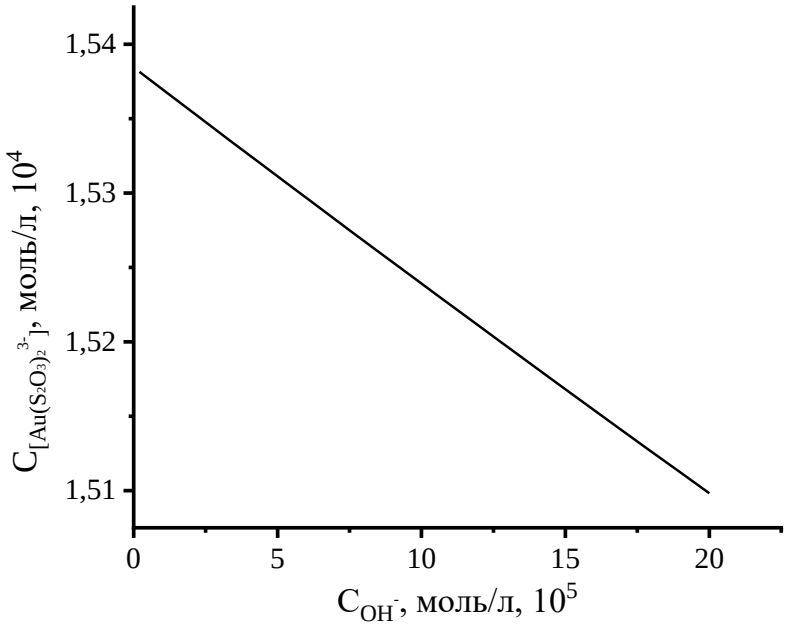



Рисунок 4.6 – Теоретическая зависимость равновесной концентрации $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ от начальной концентрации $(OH)^-$

Увеличение pH смещает равновесие в сторону образования сульфитного комплекса золота, но порядок равновесной концентраций сульфитного комплекса сопоставим с тиосульфатным комплексом.

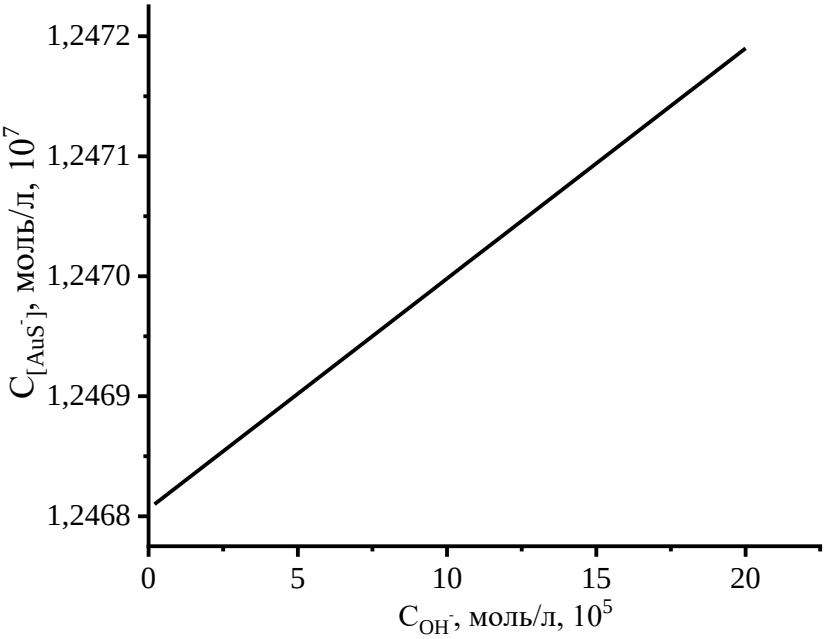



Рисунок 4.7 – Теоретическая зависимость равновесной концентрации $[AuS]^-$ от начальной концентрации $(OH)^-$

Повышение pH также не значительно увеличивает устойчивость сульфидного комплекса золота. Анализируя полученные зависимости можно сделать вывод о влиянии pH на смещение равновесия в сторону образования сульфитного комплекса $[Au(SO_3)_2]^{3-}$ и сульфидного комплекса $[AuS]^-$ золота. При этом равновесная концентрация золота в растворе, также находится на уровне $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

На степень извлечения золота в раствор влияет концентрация окислителя. В реакциях комплексообразования золота в качестве окислителя применяется растворенный в растворе кислород. Равновесная концентрация при проведении моделирования процесса уменьшается до значений $10^{-40}$–$10^{-50}$ моль/л. Это говорит о лимитировании процесса растворения золота концентрацией растворенного кислорода. При этом увеличение начальной концентрации кислорода в растворе увеличивает степень перехода серы в степень окисления 6+, что влечет к значительному снижению извлечения золота в раствор.

## 4.1 Выводы по разделу 4

На основании комплексного анализа возможных химических превращений в исследуемой системе разработана модель растворения золота и определены равновесные концентрации компонентов. Показано, что при увеличении концентрации гидроксид-иона равновесие сдвигается в сторону образования сульфитного и сульфидного комплексов золота. При этом общая концентрация золота в растворе находится на уровне $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Увеличение концентрации $(SO_3)^{2-}$ приводит к смещению равновесия в сторону образования тиосульфатного комплекса $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$, при этом золото преимущественно находится в виде $[Au(SO_3)_2]^{3-}$, а суммарное содержание золота в растворе увеличивается.

Изменение концентрации $(SO_4)^{2-}$ не имеет значительного влияния на равновесие в системе и выполняет роль устойчивого компонента, увеличивающего ионную силу раствора.

В реакциях комплексообразования золота в качестве окислителя используется растворенный кислород, при этом его концентрация в солевом растворе для исследованной системы составляет $10^{-4}$ М, а при проведении процесса уменьшается до значений $10^{-40}$–$10^{-50}$ моль/л. Это свидетельствует о лимитировании процесса растворения золота концентрацией растворенного кислорода. Однако излишнее насыщение раствора кислородом негативно скажется на устойчивости сульфитных и тиосульфатных лигандов.

# 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА ИЗ СУЛЬФИДНОГО СЫРЬЯ

## 5.1 Разработка опытно-промышленной установки

Основываясь на исследованиях физико-химических свойств сульфидного золотосодержащего сырья, была разработана схема переработки хвостов коллективной и цинковой флотации с применением выщелачивающих растворов на основе сульфита и сульфата натрия. Исследования показали принципиальную возможность и целесообразность переработки сульфидного сырья с выделением в продуктивный раствор золота и серебра по технологии кучного выщелачивания.

Была разработана аппаратурно-технологическая схема опытно-промышленного участка переработки хвостов коллективной и цинковой флотации по технологии кучного выщелачивания выщелачивающими растворами сульфита и сульфата натрия (рисунок 5.1).

Данная схема включает следующие стадии: подготовку раствора, перколяционное выщелачивание руды, фильтрацию, осаждение металлов на угле. Масса перерабатываемых хвостов 1 т. Необходимый объем раствора на переработку 1 т сырья составляет 2 м$^3$.

В реактор Р1 объемом 250 л подается вода при помощи насоса 9. В реакторе установлен датчик по верхнему и нижнему уровню 8-1. После наполнения реактора на 80 % насос отключается и закрывается задвижка 10. Далее включается шнек подачи сульфата натрия 3 из бункера загрузки и отключается оператором при изменении массы на 3,0 кг. Обороты двигателя шнека контролируются тахометром 2-1. Наблюдение за заполняемостью бункера загрузки с сульфатом натрия ведется с помощью весов 1-1. Затем включается шнек подачи сульфита натрия 7 из бункера загрузки и отключается оператором при изменении массы на 8,0 кг. Обороты двигателя этого шнека контролируются тахометром 6-1. Наблюдение за заполняемостью бункера загрузки с сульфатом натрия ведется с помощью весов 5-1.

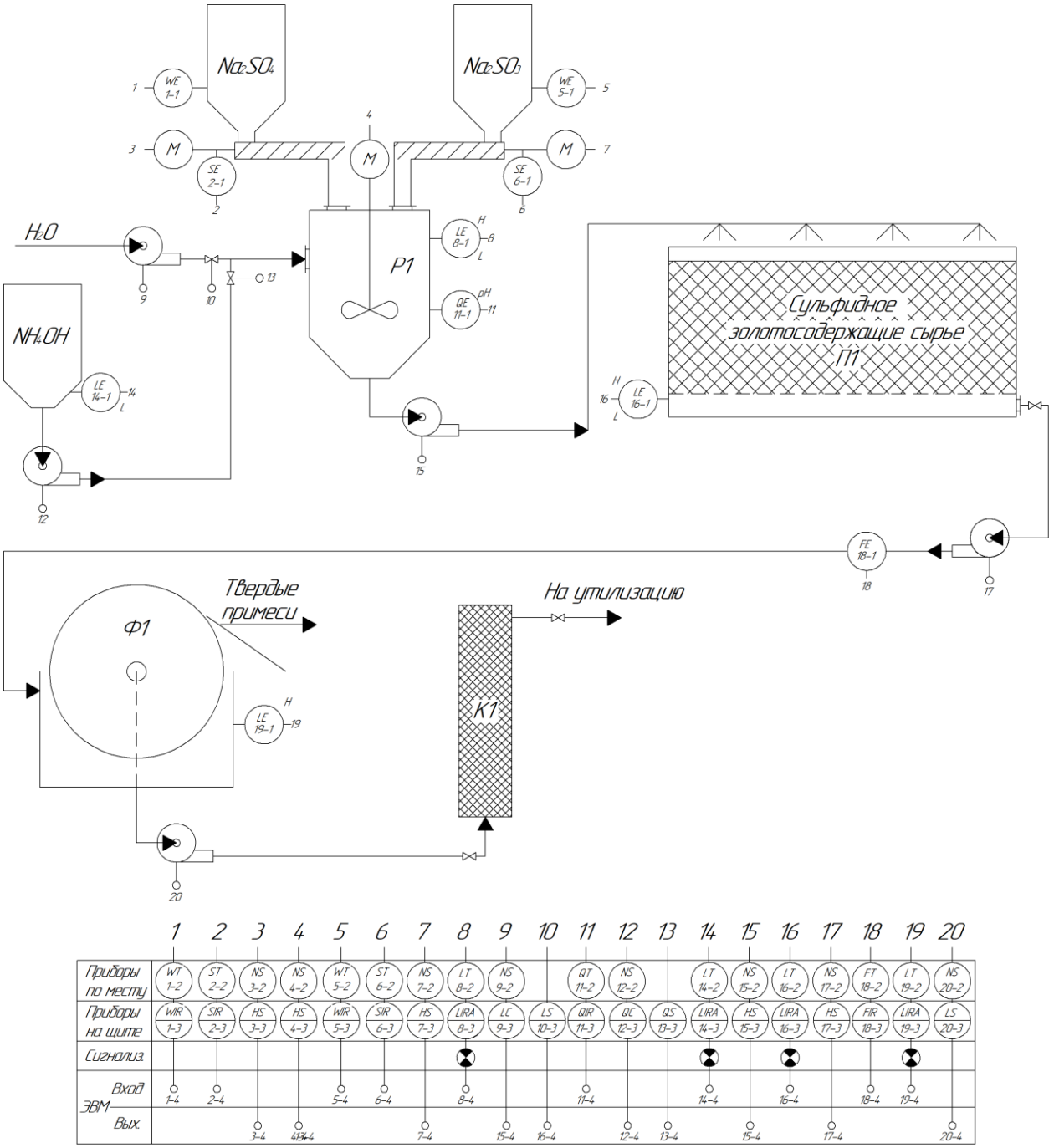



Рисунок 5.1 – Аппаратурно-технологическая схема

Затем в реактор Р1 из бака поступает гидроксид аммония с помощью насоса 12. Для наблюдения и регулирования pH установлен pH-метр 11-1. При достижении pH = 7 выключается насос 12 и закрывается задвижка 13. В баке с водным аммиаком установлен датчик по нижнему уровню 14-1 с сигнализацией

при достижении нижнего уровня. Время процесса 1 ч и протекает он при комнатной температуре. Привод мешалки 4 реактора Р1 запускается с пульта.

Полученный раствор поступает с помощью насоса 15 на распределяющие устройства перколятора П1. Перколятор представляет собой аппарат с ложным днищем. Под ложным днищем расположен датчик уровня 16-1. Процесс проводится при температуре окружающей среды. Скорость подачи раствора составляет 0,05 Ж:Т/сут и составляет 50 л/сут. Пульпа перемещается внутри перколятора самотеком. Процесс прерывается на время синтеза выщелачивающего раствора.

После накопления раствора в пространстве под ложным днищем он с помощью насоса 18 направляется на фильтр Ф1. При этом регистрируется исходящий расход раствора с помощью расходомера 18-1. Фильтрацию производят с помощью вакуумного барабанного фильтра Ф1. Вакуум создается за счет вакуумного насоса 20, который автоматически включается при запуске насоса 17. Процесс проводится при комнатной температуре. Корыто фильтра снабжено контуром регулирования уровня 18-19 для исключения перелива или работы вхолостую. Раствор после фильтрации идет в колонну К1, заполненную углем. Уголь с сорбированным на него золотом затем сжигается. Полученные при этом товарные промпродукты направляются на аффинажное производство.

Апробацию разработанной технологии проводили на пробе массой 1000,0 кг на опытном участке ООО «НТЦ «Реагенты Сибири» (г. Томск). Акт проведения испытаний и опытно-промышленный технологический регламент представлены в приложениях Б и В, соответственно.

## 5.2 Технико-экономическое обоснование технологии кучного выщелачивания упорного сульфидного сырья

Технология кучного выщелачивания золота и серебра проще в реализации, чем классическая гидрометаллургическая технология, а также характеризуется

значительно меньшей капиталоемкостью [133]. Кучное выщелачивание включает в себя стадии:

– подготовку полигона и инфраструктуры к работе;

– транспортировку сырья к площадке кучного выщелачивания;

– строительство площадок под штабели и орошающую систему;

– орошение выщелачивающими растворами;

– сорбцию и выделение продукта;

– утилизацию кучи и подготовку площадки к новой партии сырья;

– рекультивацию нарушенных земель и утилизацию отходов.

Запасы сульфидного техногенного сырья в хвостохранилищах Учалинского ГОКа оцениваются в более чем 90 млн т и ежегодно увеличиваются на 3,5 млн т. Соответственно для месторождения с запасами сырья 500 тыс. т и более обычно применяют площадки для кучного выщелачивания с твердым покрытием и 4 секциями для их повторного использования. Размер секции достигает до 150 тыс. т руды, высота штабеля – до 8–10 м. Режим работы круглогодичный. Технико-экономическое обоснование рассчитано из условия разработки 450 тыс. т. руды в год. В первый год работы осуществляется подготовка площадки и обеспечивается подвоз и укладка в штабели 450 тыс. т руды. Во второй год осуществляется выщелачивание и укладка нового штабеля.

В состав проектируемой установки входят следующие объекты и сооружения технологического назначения:

– полигон кучного выщелачивания (рудные штабели);

– цех гидрометаллургии;

– склад реагентов.

Подачу растворов на орошение штабеля в период выщелачивания осуществляют из емкости выщелачивающих растворов через центральный коллектор. Подачу сульфата и сульфита натрия для подкрепления обезметалленных растворов выполняют непосредственно в емкость обезметалленных растворов, туда же подают техническую воду в случае нехватки оборотных растворов.

Полный цикл выщелачивания состоит из нескольких стадий:

– насыщение штабеля влагой (водонасыщение);

– выщелачивание;

– дренирование растворов после выщелачивания.

Процесс кучного выщелачивания протекает в течение 200 суток, период влагонасыщения составляет 5 суток, дренирование – 10 суток. Орошение проводится с интенсивностью 2250 $м^3$/сут. Влагонасыщение и орошение рудного штабеля осуществляется по смонтированной на поверхности штабеля системе орошения.

Рабочие растворы из емкости рабочих растворов насосами подаются в систему орошения рудного штабеля; проходя через рудный штабель, происходит растворение золота. Через систему сборных коллекторов золотосодержащие растворы поступают в емкость, откуда насосами подаются в каскад сорбционных колонн для осаждения золота на активированный уголь. После колонны растворы направляются самотеком в контрольный углеуловитель и далее в буферные емкости насосного отделения для корректировки по реагентам и pH.

Уголь направляется на десорбцию. По окончании процесса обеззолоченный уголь возвращают обратно в процесс сорбции. Богатые элюаты поступают в емкость, откуда направляются на электролиз в электролизеры, где происходит осаждение благородных металлов в виде катодного осадка, который периодически разгружается на нутч-фильтр. Обеззолоченные растворы с электролизера поступают в емкость бедных элюатов и возвращаются в колонну приемки насыщенного угля. Отфильтрованный и промытый водой на нутч-фильтре золотосодержащий осадок подсушивается при помощи вакуума и затем отправляется на последующую плавку с получением готовой продукции – сплава Доре.

Капитальные затраты в процессе запуска производства разделим на 3 вида:

– подготовка площадки под кучное выщелачивание: формирование гидроизоляционного основания, отсыпку дренажного слоя, укладка коллекторов сбора продуктивных растворов;

– строительство капитальных сооружений;

– приобретение оборудования.

В настоящее время нет специальных нормативных материалов для строительства полигонов кучного выщелачивания, поэтому при сооружении гидроизоляции порядок и правила строительства основаны на требовании СНиП 2.01.28-85 [134] и СН 551-82 [135]. Основание будет состоять из сборных железобетонных плит, слоя песка 150 мм, полиэтиленовая пленка толщиной 0,5 мм и уплотненное основание. Площадь основания составит 18 000 м$^2$. В таблице 5.1 приведена оценка стоимости строительства основания многоразового использования для выщелачивания 450 тыс. т за сезон.

Таблица 5.1 – Капитальных затраты на строительство основания

| Наименование затрат | Ед.изм. | Объем | Цена единицы измерения, руб. | Стоимость, тыс. руб. |
|---|---|---|---|---|
| Стоимость железобетонных плит | шт | 1500 | 18 500 | 27 750,00 |
| Стоимость песка | т | 4050 | 250 | 1 012,50 |
| Стоимость пленки полиэтиленовой | м$^2$ | 18000 | 11 | 198,00 |
| Итого стоимость материалов | | | | 28 960,50 |
| Доставка материалов и строительство (100 %) | | | | 28 960,50 |
| Итого | | | | 57 921,00 |

На промышленном участке будет оборудован цех для гидрометаллургического передела, совмещенный со складом для реактивов. Площадь складирования рассчитывается исходя из нагрузки 1,5–2 т на 1 м$^2$ пола при укладке в штабели высотой до 2 м. Эта площадь должна составлять 70–75 % от общей площади складского помещения. Следовательно, площадь складского помещения 950 м$^2$.

С целью снижения затрат на строительство производственных зданий часть технологического оборудования предполагается разместить на открытых площадках с применением легких укрытий или навесов со соблюдением норм по эксплуатации оборудования. Угольные адсорбционные колонны, фильтры

механической очистки будут установлены снаружи цеха. Площадь цеха включает в себя площадь, занимаемая оборудованием, площадь бытовых помещений и площадь проездов и проходов в цехе. В итоге производственная площадь цеха составляет 200 м$^2$. Стоимость быстровозводимого производственного здания площадью до 1500 м$^2$ оценивается в 19 тыс. р / м$^2$. Следовательно стоимость возведения нашего цеха составить 21 850 тыс. р. Погрузку и выгрузку сырья в кучах предполагается осуществлять ковшовым погрузчиком, а транспортировку самосвалами. Стоимость одного ковшового погрузчика с допустимой массой до 5 т составляет 22 000 тыс. руб. Стоимость 3 самосвалов с грузоподьемностью 45 т составляет 75 000 тыс. руб.

Прогнозная стоимость капитальных затрат на покупку нового оборудования представлена в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Стоимость капитальных затрат на оборудование

| Наименование | Кол-во, шт. | Цена, тыс. руб. | Стоимость, тыс. руб. |
|---|---|---|---|
| Система орошения | 1 | 5000 | 20 000 |
| Насосы | 21 | 250 | 5 250 |
| Фильтр механической очистки | 10 | 500 | 5 000 |
| Угольные адсорбционные колонны | 10 | 300 | 3 000 |
| Десорберы | 2 | 950 | 1 900 |
| Электролизер | 2 | 1000 | 2 000 |
| Нутч-фильтр | 2 | 350 | 700 |
| Камерная печь сопротивления | 2 | 500 | 1 000 |
| Руднотермическая печь промышленная | 2 | 500 | 1 000 |
| Итого стоимость оборудования | | | 39 850 |
| Неучтенное оборудование (10 %) | | | 3 985 |
| Монтаж оборудования | | | 43 835 |
| Итого капитальные вложения в оборудование | | | 87 670 |

В итоге стоимость капитальных затрат составляет 264 441 тыс. руб.

Рассчитаем эксплуатационные затраты, в которые входят расходы на зарплату обслуживающего персонала, отчисления на амортизацию основного средств, затраты на потребление энергии, затраты на приобретение расходных материалов и комплектующих, накладные расходы. Расчеты проводили исходя из

трехсменного графика работы. При этом печи запускаются по мере накопления сырья для переработки.

Амортизационные отчисления представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3. – Срок полезного использования и амортизационные отчисления

| Наименование | Срок полезного использования, г | Амортизационные отчисления, тыс. руб/г |
|---|---|---|
| Площадка кучного выщелачивания | 10 | 5792 |
| Промышленные цеха | 20 | 1093 |
| Система орошения | 2 | 10 000 |
| Насосы | 2 | 2625 |
| Фильтр механической очистки | 2 | 2500 |
| Угольные адсорбционные колонны | 7 | 429 |
| Десорберы | 7 | 271 |
| Электролизер | 7 | 286 |
| Нутч-фильтр | 2 | 350 |
| Камерная печь сопротивления | 10 | 100 |
| Руднотермическая печь промышленная | 10 | 100 |
| Самосвалы | 10 | 7 500 |
| Ковшовый погрузчик | 10 | 2 200 |
| | Итого | 35 183 |

Расчет фонда оплаты труда приведен в таблице 5.4, затраты на потребление энергии представлены в таблице 5.5, затраты на приобретение расходных материалов и комплектующих – в таблице 5.6.

Таблица 5.4 – Фонд оплаты труда

| Должность | Численность, чел. | Зарплата, тыс. руб. | Итого, тыс. руб. | Отчисления, тыс. руб. |
|---|---|---|---|---|
| Начальник участка | 1 | 120 | 1440 | 554 |
| Технолог | 1 | 90 | 1080 | 416 |
| Мастер | 6 | 70 | 5040 | 1940 |
| Аппаратчик | 9 | 40 | 4320 | 1663 |
| Вспомогательный персонал | 3 | 30 | 1080 | 416 |
| Водитель спецавтомобилей | 12 | 50 | 7200 | 2772 |
| | | Сумма | 20160 | 7762 |
| | | Итого | 27922 | |

Таблица 5.5 – Затраты на электроэнергию

| Оборудование | Кол., шт. | Суммарная мощность, кВт | Расход эл/энергии, кВт·ч | Тариф, руб/(кВт·ч) | Сумма, тыс. руб. |
|---|---|---|---|---|---|
| Угольные колонны | 10 | 160 | 768000 | 4,7 | 3609,6 |
| Насос | 20 | 300 | 1440000 | | 6768 |
| Десорбер | 5 | 100 | 240000 | | 1128 |
| Электролизер | 2 | 10 | 24000 | | 112,8 |
| Камерная печь сопротивления | 3 | 150 | 360000 | | 1692 |
| Руднотермическая печь промышленная | 3 | 180 | 432000 | | 2030,4 |
| Сумма | | 900 | 3264000 | | 15340,8 |
| Неучтенное потребление (15 %) | | 135 | 489600 | | 2301,12 |
| Итого | | 1035 | 3753600 | | 17641,92 |

Таблица 5.6 – Затраты на приобретение расходных материалов и комплектующих

| Материал | Количество, т | Цена, руб./т | Стоимость, руб. |
|---|---|---|---|
| Сульфат натрия | 337,5 | 25000 | 8438 |
| Сульфит натрия | 900 | 94000 | 84600 |
| Гидроксид аммония | 10,1 | 120000 | 13095 |
| Уголь | 10 | 300000 | 3000 |
| Гидроксид натрия | 10 | 110000 | 1100 |
| Соляная кислота | 10 | 112800 | 1128 |
| Сумма | | | 111361 |
| Неучтенные материалы и комплектующие (20 %) | | | 22272 |
| Итого | | | 133633 |

Накладные расходы – 100 % от фонда оплаты труда и составляют 27 922 тыс. руб./год. Общая смета эксплуатационных затрат представлена в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Эксплуатационные затраты

| Статья затрат | Сумма, тыс. руб. |
|---|---|
| Электроэнергия | 17 642 |
| Фонд оплата труда | 27 922 |
| Накладные расходы | 27 922 |
| Материалы и комплектующие | 133 633 |
| Итого | 207 118 |

Стоимость полученной при реализации технологии товарной продукции (таблица 5.8), рассчитывается с учетом извлечения металлов в продукты, цены металла приняты по состоянию на 03.04.2023, коэффициента цены $K_{ц} = 0,5$.

Таблица 5.8 – Стоимость продукции

| Элемент | Добыто, кг/год | Цена, руб./г | Стоимость, млн руб. |
|---|---|---|---|
| Золото | 310,5 | 4886,98 | 758,7 |
| Серебро | 3672 | 58,94 | 108,2 |
| | | Итого | 866,9 |

Выручка от реализации полупродуктов в год составит 866,9 млн руб. Компания должна работать по общей системе налогообложения, так как стоимость основных фондов превышает 150 млн. руб. Согласно подпункту 9 пункта 3 статьи 149 Налогового кодекса Российской Федерации операции по реализации руды, концентратов и других промышленных продуктов, содержащих драгоценные металлы, лома и отходов драгоценных металлов для производства драгоценных металлов и аффинажа освобождаются от налогообложения налогом на добавленную стоимость.

Налог на добычу полезных ископаемых не выплачивается, так как применяется льготная ставка. Льготная ставка налога на добычу полезных ископаемых 0 процентов применяется при разработке некондиционных (остаточных запасов пониженного качества) или ранее списанных запасов полезных ископаемых. Налог на недвижимость берется только с капитального строения и будет составлять 480,7 тыс. руб.

Расчет чистой текущей стоимости проекта приведен в таблице 5.9. Ставка дисконтирования принята 15 %. В первый год работы запланировано все капитальные затраты: подготовка полигона, строительство цеха, закупка оборудования. Для строительства и пуско-наладочных работ привлекаются подрядчики. Во второй год на предприятии предполагаются только эксплуатационные затраты.

С учетом необходимости в первый год начала работ подготовить площадку и инфраструктуры проект окупится и начнет приносить прибыль на второй год введения участка в эксплуатацию. Сравнивая экономические показатели технологии, разработанной для подобного сырья [136] по хлоридной технологии, можно сказать о значительно большем сроке окупаемости (8 лет) и больших капитальных затратах (387,96 млн. руб.). Это свидетельствует о эффективности

предлагаемой технологии переработки сульфидных хвостов флотации. При этом точка безубыточности при использовании технологии оценивается на уровне 160 тыс. тонн техногенного пиритового сырья (110 кг золота и 1306 кг серебра) в год (в ценах 2023 года).

Таблица 5.9 – Текущая стоимость проекта

| Экономический показатель | Года | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Капитальные затраты, тыс. руб. | 264441 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Налоги, тыс. руб. | 480,7 | 132437,1 | 132437 | 132437 | 132437 | 132437 | 132437 | 132437 | 132437 | 132437 |
| Эксплуатационные затраты, тыс. руб. | 0 | 207118 | 207118 | 207118 | 207118 | 207118 | 207118 | 207118 | 207118 | 207118 |
| Итого отток денежных средств, тыс. руб. | 264921,7 | 339555,1 | 339555 | 339555 | 339555 | 339555 | 339555 | 339555 | 339555 | 339555 |
| Выручка, млн. руб. | 0 | 866,9 | 866,9 | 866,9 | 866,9 | 866,9 | 866,9 | 866,9 | 866,9 | 866,9 |
| Аммортизация, тыс. руб. | 0 | 35183 | 35183 | 35183 | 35183 | 35183 | 35183 | 35183 | 35183 | 35183 |
| Итого приток денежных средств, тыс. руб | 0 | 902083 | 902083 | 902083 | 902083 | 902083 | 902083 | 902083 | 902083 | 902083 |
| Итого поток денежных средств накопленным итогом, тыс. руб. | -264921,7 | 297606,2 | 860134,1 | 1422662 | 1985190 | 2547718 | 3110246 | 3672774 | 4235302 | 4797829 |
| Коэффициент дисконтирования | 0,8475 | 0,7181 | 0,6086 | 0,5158 | 0,4371 | 0,3704 | 0,3139 | 0,2660 | 0,2254 | 0,1910 |
| Дисконтированный поток денежных средств, млн. руб. | -224,51 | 213,74 | 523,50 | 733,79 | 867,74 | 943,76 | 976,38 | 977,10 | 954,87 | 916,69 |
| Дисконтированный поток денежных средств накопленным итогом, млн. руб. | -224,51 | -10,77 | 512,73 | 1246,52 | 2114,27 | 3058,02 | 4034,41 | 5011,51 | 5966,38 | 6883,07 |

## 5.3 Выводы по разделу 5

Разработана технология переработки сульфидных золотосодержащих хвостов флотации методом кучного выщелачивания сульфит-сульфатными выщелачивающими растворами.

Проведена апробация технологии на 1 тонне сырья, с извлечением в продуктивный раствор 64 % золота и 60 % серебра. Для проведения испытаний был разработан опытно-промышленный технологический регламент. Срок окупаемости технологии при переработке 450 тыс. т/г составляет 3 года. Чистая приведенная стоимость при эксплуатации промышленного участка в течение 10 лет составляет 6 883 млн. руб. Точка безубыточности при использовании технологии оценивается на уровне 160 тыс. тонн техногенного пиритового сырья (110 кг золота и 1306 кг серебра) в год (в ценах 2023 года).

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хвосты коллективной и цинковой флотации, представляющие собой пиритовое золотосодержащие сырье, являются перспективным техногенным сырьем для получения благородных металлов, так как оно не требует дополнительных экономически затратных стадий по извлечению руды из недр, а также измельчения и классификации.

Разработанный состав выщелачивающих растворов и условия извлечения Au и Ag из техногенного пиритового сырья позволяют рассматривать его перспективным для промышленного освоения, и позволит нарастить производство золота. Дальнейшие исследования могут быть направлены на разработку составов сульфит-сульфатных выщелачивающих растворов для селективного извлечения благородных металлов из других видов сульфидных золотосодержащих руд и техногенного сырья.

1. Изучен процесс выщелачивания золота из пиритового сырья растворами, содержащими $(SO_4)^{2-}$ и $(SO_3)^{2-}$, при этом установлено, что:

– кинетическое уравнение описывается в координатах уравнения Ротиняна – Дроздова ($\frac{1}{\tau} \cdot \ln\frac{1}{1-\alpha} - 1{,}4 \cdot \frac{\alpha}{\tau} = 1{,}7$), что указывает на торможение реакции за счет образования продуктов на поверхности зерна, которые снижают степень извлечения со временем;

– значения эффективной энергии активации процесса $Ea \in (0\ ;\ 28{,}13)$ кДж/моль, что указывает протекание реакции в диффузионной области.

2. Разработана термодинамическая модель равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной ПЗСЛ, при этом установлено, что:

– увеличение концентрации $(OH)^-$ сдвигает равновесие в сторону образования сульфитного $[Au(SO_3)_2]^{3-}$ и сульфидного $[AuS]^-$ комплексных соединений золота;

– увеличение концентрации $(SO_3)^{2-}$ приводит к смещению равновесия в сторону образования тиосульфатного комплекса $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$, но преимущественной формой нахождения остается $[Au(SO_3)_2]^{3-}$;

– суммарная концентрация золота в равновесном растворе в гетерогенной системе ПЗСЛ находится на уровне $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

3. На основании выявленных факторов доминирующего влияния, определяющих извлечение Au и Ag, разработаны рекомендации по переработки сульфидных золотосодержащих хвостов флотации методом кучного выщелачивания сульфит-сульфатными выщелачивающими растворами, при этом установлено, что:

– в условиях кучного выщелачивания золота и серебра из упорного пиритового сырья раствором ($[Na_2SO_3]$ = 40 г/л; $[Na_2SO_4]$ = 15 г/л; pH 7,5) достигается извлечение Au – 64 % и Ag – 60 %, соответственно;

– максимальная степень извлечения достигается при времени контакта выщелачивающего раствора с сырьем (60±7) мин.

4. Технико-экономический анализ процесса переработки техногенного пиритового сырья с целью извлечения Au и Ag показал, что точка безубыточности при использовании технологии оценивается на уровне 160 тыс. тонн техногенного пиритового сырья (110 кг золота и 1306 кг серебра) в год (в ценах 2023 года).

# СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лодейщиков В. В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд / В. В. Лодейщиков. – Иркутск: Изд-во Иргиредмет, 1999. – 452 с.

2. Минеев Г. Г. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии / Г. Г. Минеев, А. Ф. Панченко. – М.: Металлургия, 1994. – 241 с.

3. McNulty T. Cyanide substitutes // Mining Magazine. – 2001. – Vol. 184, № 5. – P. 256–261.

4. Заявка 5001881/02 Российская Федерация, МПК6 C 22 B 11/00, 3/00. Способ гидрометаллургического выделения золота из содержащего его материала / Кенна К. К. (Австралия) ; заявитель Си-Ар-Эй Сервисиз Лимитед ; заявл. 19.02.91 ; опубл. 20.10.95, приоритет 23.02.90. – 6 с.

5. Lakshmanan V. I. Innovations and Breakthroughs in the Gold and Silver Industries. Gold and Silver Extraction / V. I. Lakshmanan, R. Roy, B. Gorain. – Cham: Springer International Publishing, 2019. – P. 79–110.

6. Aylmore M. G. Thiosulfate leaching of gold – a review / M. G. Aylmore, D. M. Muir // Minerals Engineering. – 2001. – Vol. 14, № 2. – P. 135–174.

7. Anderson C. G. The industrial non-cyanide hydrometallurgical recovery of silver and gold utilizing nitrogen species catalysed pressure oxidation // Hydrometallurgy. – 2003. – Vol. 1. – P. 89–104.

8. A fundamental study of gold leaching in a thiosulfate oxygen copper system in the presence of activated carbon / O. Sitando, X. Dai, G. Senanayake [et al.] // Hydrometallurgy. – 2020. – Vol. 192, № 105232 – 8 p.

9. Gos S. Alternative lixiviants for gold leaching. A comparison / S. Gos, A. Rubo // Randol Gold & Silver Forum. – 2000. – P. 271–281.

10. Sulphite method of definition of oxidate gold in sulfides / S. Yu. Polezhaev, I. V. Fomenko, M. A. Pleshkov, L. V. Chugaev // Tsvetnye Metally. – 2015. – Vol. 2015, № 2. – P. 58–63.

11. Hannington M. D. Sulfidation equilibria as guides to gold mineralization in volcanogenic massive sulfides: evidence from sulfide mineralogy and the composition

of sphalerite / M. D. Hannington, S. D. Scott // Economic Geology. – 1989. – Vol. 84, № 7. – P. 1978–1995.

12. Application US05/714,060: Classifications C 22 B 11/04. Recovery of precious metals from metal sulphides : Genik-Sas-Berezowsky Roman M., Sefton Verner B., Lynton S. Gormely (Canada) ; Applicant Viridian Inc Canada ; declared 13.08.76 ; published 24.01.78. – 13 p.

13. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году : гос. доклад / под. ред. Е. И. Петрова, Д. Д. Тетенькина. – М., 2021. – С. 349–374.

14. Плаксин И. Н. Металлургия благородных металлов / И. Н. Плаксин. – М.: Металлургиздат, 1958. – 366 с.

15. Абрамов А. А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых : учеб. пособие / А. А. Абрамов. – М.: Изд-во Московского государственного горного университета, 2004. – Т. 1. – 470 с.

16. Комплексное освоение месторождений и глубокая переработка минерального сырья / К. Н. Трубецкой, В. А. Чантурия, Д. Р. Каплунов, М. В. Рыльникова. – М.: Наука, 2010. – 437 с.

17. Гудков, А. С. Термодинамика взаимодействия сульфит-тиосульфатных растворов с благородными металлами / А. С. Гудков, И. А. Жучков, Г. Г. Минеев // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2010. – Вып. 3. – С. 35–39.

18. Харламова В. Ю. Высокоустойчивые комплексы золота(I) с серосодержащими лигандами в водном растворе: дис. … канд. хим. наук / В. Ю. Харламова. – Новосибирск, 2018. – 101 с.

19. О стратегии развития минерально-сырьевой базы РФ до 2035 года от 22 декабря 2018 г. № 2914-р // Распоряжение Правительства РФ. – [Б. м.], 2021 – URL: http://static.government.ru/media/files/WXRSEBj6jnRWNrumRkDakLcqfAzY14VE.pdf (дата обращения: 01.08.2021).

20. Афанасенко С. И. Золотая жила техногенных отвалов // Проблемы освоения техногенного комплекса месторождений золота : материалы

межрегиональной конференции. Магадан, 15–17 июля 2010 г. – Магадан, 2010. – С. 108–111.

21. Kantemirov V. D. Evaluation of the Potential and Technology for Development of Deposits of Copper-Pyrites Ores in the Circumpolar Ural Zone / V. D. Kantemirov, R. S. Titov, A. M. Yakovlev // Metallurgist. – 2019. – Vol. 62, № 11–12. – P. 1173–1180.

22. Avraamides, J. Prospects for alternative leaching systems for gold: a review // Symposia Series: Australasian Institute of Mining and Metallurgy. – 1982. – P. 369–391.

23. Захаров Б. А. Золото: упорные руды / Б. А. Захаров, М. А. Мерекутов. – М.: Руды и Металлы, 2013. – 451 с.

24. Ion chromatographic analysis of cyanate in gold processing samples containing large concentrations of copper(I) and other metallocyanide complexes / P. Fagan, B. Paull, P. R. Haddad [et al.] // Journal of Chromatography A. – 1997. – Vol. 770, № 1–2. – P. 175–183.

25. Grigorova B. Separation and determination of stable metallo-cyanide complexes in metallurgical plant solutions and effluents by reversed-phase ion-pair chromatography / B. Grigorova, S. A. Wright, M. Josephson // Journal of Chromatography A. – 1987. – Vol. 410, № C. – P. 419–426.

26. Huang Q. Optimisation of selectivity in the separation of metallo-cyanide complexes by ion-interaction liquid chromatography / Q. Huang, B. Paull, P. R. Haddad // Journal of Chromatography A. – 1997. – Vol. 770, № 1–2. – P. 3–11.

27. Мостович В. Я. Обработка золотосодержащих руд / В. Я. Мостович. – М.: Цветметиздат, 1932. – 110 с.

28. Сидоров С. А. Поглощение кислорода некоторыми сульфидами / С. А. Сидоров, А. В. Бадеников, В. Я. Бадеников // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007. – № 6. – С. 63–65.

29. Bhappu R. B. Hydrometallurgical Processing of Precious Metal Ores / R. B. Bhappu // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 1990. – Vol. 6, № 1–4. – P. 67–80.

30. Larrabure G. A review on the negative impact of different elements during cyanidation of gold and silver from refractory ores and strategies to optimize the leaching process / G. Larrabure, J. C. F. Rodríguez-Reyes // Minerals Engineering. – 2021. – Vol. 173, № 107194. – 11 p.

31. Recovery of gold and silver from sulfide refractory ores / V. Cvetkovski, L. Jovanovic, N. Mitevska, M. Vukovic // Changing Scopes in Mineral Processing. – 1996. – P. 549–552.

32. Вернадский В. И. Опыт описательной минералогии : избр. соч. / В. И. Вернадский. – СПб.: Изд-во АН СССР, 1904. – Т. II. – 615 с.

33. Burg G. H. Natur des in den Pyriten nicht sichtbar enthaltenen Goldes / G. H. Burg // Zeitschrift praktische Geologie. – 1935. – Vol. 43. – P. 17–32.

34. A Multidisciplinany Study of Invisible Gold in Arsenopyrite from Four Mesothermal Gold Deposits in Siberia, Russian Federation / A. D. Genkin, N. S. Bortnikov, L. J. Cabri [et al.] // Economic Geology. – 1998. – Vol. 93. – P. 463–487.

35. Multistage Sedimentary and Metamorphic Origin of Pyrite and Gold in the Giant Sukhoi Log Deposit, Lena Gold Province, Russia / R. R. Large, V. V. Maslenikov, F. Robert [et al.] // Economic Geology. – 2007. – Vol. 102. – P. 1233– 1267.

36. Викентьев И. В. Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // Геология рудных месторождений. – 2015. – Т. 57, № 4. – С. 267.

37. «Невидимое» золото в синтетических и природных кристаллах арсенопирита (Воронцовское месторождение, Северный Урал) / Е. В. Ковальчук, Б. Р. Тагиров, И. В. Викентьев [и др.] // Геология рудных месторождений. – 2019. – Т. 61, № 5. – С. 62–83.

38. A Nanoscale Investigation of Carlin-Type Gold Deposits: An AtomScale Elemental and Isotopic Perspective / P. Gopon, J. O. Douglas, M. A. Auger [et al.] // Economic Geology. – 2019. – Vol. 114. – P. 1123–1133.

39. Cook N. J. Concentrations of “invisible” gold in the common sulfides /

N. J. Cook, S. L. Chryssoulis // Canad, Mineral. – 1990. – № 28. – P. 1–16.

40. Генкин А. Д. Золотоносный арсенопирит из золоторудных месторождений: внутреннее строение зерен, состав, механизм роста и состояние золота // Геология рудных месторождений. – 1998. – Т. 40, № 6. – С. 551–557.

41. Типоморфизм пирита месторождения Сухой Лог ( Восточная Сибирь) / В. Л. Таусон, В. В. Акимов, С. В. Липко [и др.] // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56, № 10. – С. 1773–1796.

42. Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. I. Синтетический пирит / В. Л. Таусон, Д. Н. Бабкин, Э. Е. Лустенберг [и др.] // Геохимия. – 2008. – № 6. – С. 615–628.

43. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал – гидротермальный раствор». I. Аккумуляция золота пиритом / В. Л. Таусон, Д. Н. Бабкин, Т. М. Пастушкова [и др.] // Геохимия. – 2011. – № 6. – С. 595–604.

44. Александрова Т. Н. Проблемы извлечения золота из упорных руд юга Дальневосточного региона России и некоторые пути их решения / Т. Н. Александрова, М. А. Гурман, С. А. Кондратьев // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2011. – № 5. – С. 124–135.

45. Solubility of Gold in Arsenian Pyrite / M. Reich, S. E. Kesler, S. Utsunomiya [et al.] // Geochimica et Cosmochimica Acta – 2005. – Vol. 69. – P. 2781–2796.

46. Формы нахождения золота в рудах и минералах Наталкинского месторождения (Северо-Восток России) / Р. Г. Кравцова, А. С. Макшаков, В. Л. Таусон [и др.] // Геодинамика и тектонофизика. – 2022. – Т. 13, № S2. – 6 с.

47. Волков А. В. О формах нахождения золота в рудах месторождений Наталкинское и Майское (Северо-Восток России) / А. В. Волков, А. Д. Генкин, В. И. Гончаров // Тихоокеанская геология. – 2006. – Т. 25, № 6. – С. 18–29.

48. Wu X. Conditions of formation of gold- bearing arsenopyrite: a comparison of synthetic crystals with samples from Le Chatelet gold deposit, Creuse, France /

X. Wu, F. Delbove, J. C. Touray // Mineralium Deposita. – 1990. – Vol. 25. – P. 8–12.

49. Marion P. Etude de l’etat chimique de Tor dans des sulfures auriferes spectroscopie Mossbauer de Au: premier resutats / P. Marion, G. R. Regnard, F. E. Wagner // Comptes rendus de l'Académie des Sciences – 1986. – Vol. 302, Ser. II. – P. 571–574.

50. Aylmore M. G. Alternative lixiviants to cyanide for leaching gold ores // Developments in Mineral Processing. – 2005. – Vol. 15. – P. 501–539.

51. Гудков А. С. Оценка автоклавного окисления сульфидных концентратов применительно к последующему сульфит-тиосульфатному выщелачиванию благородных металлов / А. С. Гудков, Г. Г. Минеев, И. А. Жучков // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2010. – Т. 3. – С. 80–84.

52. Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review) / A. C. Grosse, G. W. Dicinoski, M. J. Shaw, P. R. Haddad // Hydrometallurgy. – 2003. – Vol. 69, № 1–3. – P. 1–21.

53. A review of thiocyanate gold leaching – Chemistry, thermodynamics, kinetics and processing / A. Azizitorghabeh, J. Wang, J. A. Ramsay, A. Ghahreman // Minerals Engineering. – 2021. – Vol. 160, № 106689. – 15 p.

54. Thiosulphate leaching of gold in the Cu–$NH_3$–$S_2O_3^{2-}$–$H_2O$ system: An updated thermodynamic analysis using predominance area and species distribution diagrams / X. Liu, T. Jiang, B. Xu [et al.] // Minerals Engineering – 2020. – Vol. 151, № 106336. – 12 p.

55. A fundamental study of gold leaching in a thiosulfate-oxygen-copper system in the presence of activated carbon / O. Sitando, X. Dai, G. Senanayake [et al.] // Hydrometallurgy. – 2020. – Vol. 192, № 105232. – 8 p.

56. Lan X. 50 years of extracting gold and silver by thiourea-a literature review / X. Lan, J. Zhang, J. Zang // Precious Metals. – 1993. – P. 435–448.

57. Hisshion R. J. Recovering gold with thiourea / R. J. Hisshion, C. G. Waller // Mining Magazine. – 1984. – Vol. 151, № 3. – P. 237–243.

58. Awadalla F. T. Recovery of gold from thiourea, tiocyanate or thiosulfate solutions by reduction-precipitation with stabilized form of sodium borohydride / F. T. Awadalla, G. M. Ritcey // Randol Gold Forum. – 1990. – P. 295–306.

59. Alodan M. Effect of thiourea on copper dissolution and deposition / M. Alodan, W. Smyrl // Electrochimica Acta. – 1998. – Vol. 44, № 2–3. – P. 299–309.

60. Hiskey J. B. Thiourea as a lixiviant for gold and silver // Proceedings of the 110th AIME Meeting. – 1981. – P. 83–91.

61. Feng D. Leaching behaviour of sulphides in ammoniacal thiosulphate systems / D. Feng, J. S. J. Van Deventer // Hydrometallurgy. – 2002. – Vol. 63, № 2. – P. 189–200.

62. Gold recovery from a sulphide bearing gold ore by percolation leaching with thiourea / L. Tremblay, G. Deschênes, E. Ghali [et al.] // International Journal of Mineral Processing. – 1996. – Vol. 48, № 3–4. – P. 225–244.

63. Bruckard W. J. Gold and silver extraction from Hellyer lead-zinc flotation middlings using pressure oxidation and thiourea leaching / W. J. Bruckard, G. J. Sparrow, J. T. Woodcock // Hydrometallurgy. – 1993. – Vol. 33, № 1–2. – P. 17–41.

64. Bandehzadeh M. Investigate of Effective Factors on Extraction of Silver from Tailings of Lead Flotation Plant Using Thiourea Leaching / M. Bandehzadeh, A. Aryanimehr, B. Rezai // World Journal of Engineering and Technology. – 2016. – Vol. 4. – P. 305–312.

65. Methods of processing of the gold-containing refractory sulfide ores and the concentrates / T. Gagnidze, R. Chagelishvili, N. Khavtasi, M. Nadareishvili // Bulletin of the Georgian National Academy of Sciences. – 2017. – Vol. 11, № 1. – P. 67–72.

66. Deng T. Gold recovery enhancement from a refractory flotation concentrate by sequential bioleaching and thiourea leach / T. Deng, M. Liao // Hydrometallurgy. – 2002. – Vol. 63, № 3. – P. 249–255.

67. Oraby E. A. The leaching of gold, silver and their alloys in alkaline glycine-peroxide solutions and their adsorption on carbon / E. A. Oraby, J. J. Eksteen // Hydrometallurgy. – 2015. – Vol. 152. – P. 199–203.

68. Eksteen J. J. The leaching and adsorption of gold using low concentration amino acids and hydrogen peroxide: Effect of catalytic ions, sulphide minerals and amino acid type / J. J. Eksteen, E. A. Oraby // Minerals Engineering. – 2015. – Vol. 70. – P. 36–42.

69. Ramos M. E. Adsorption of glycine on montmorillonite in aqueous solutions / M. E. Ramos, F. J. Huertas // Applied Clay Science. – 2013. – Vol. 80–81. – P. 10–17.

70. Towards industrial implementation of glycine-based leach and adsorption technologies for gold-copper ores / J. J. Eksteen, E. A. Oraby, B.C. Tanda [et al.] // Canadian Metallurgical Quarterly. – 2018. – Vol. 57, № 4. – P. 390–398.

71. Oraby E. A. Gold and copper leaching from gold-copper ores and concentrates using a synergistic lixiviant mixture of glycine and cyanide / E. A. Oraby, J. J. Eksteen, B. C. Tanda // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 169. – P. 339–345.

72. Eksteen J. J. A conceptual process for copper extraction from chalcopyrite in alkaline glycinate solutions / J. J. Eksteen, E. A. Oraby, B. C. Tanda // Minerals Engineering. – 2017. – Vol. 108. – P. 53–66.

73. Aylmore M. G. Treatment of a refractory gold-copper sulfide concentrate by copper ammoniacal thiosulfate leaching // Minerals Engineering. – 2001. – Vol. 14, № 6. – P. 615–637.

74. Gundiler I. H. Thiosulfate leaching of gold from copper-bearing ores / I. H. Gundiler, P. D. Goering // SME Annual Meeting. – 1993. – P. 10–15.

75. Bean S. L. Thiosulfates // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. – 1997. – P. 51–68.

76. Briones R. The leaching of silver sulfide with the thiosulfate-ammonia-cupric ion system / R. Briones, G. T. Lapidus // Hydrometallurgy. – 1998. – Vol. 50, № 3. – P. 243–260.

77. Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy / C. Abbruzzese, P. Fornari, R. Massidda [et al.] // Hydrometallurgy. – 1995. – Vol. 39, № 1–3. – P. 265–276.

78. Flett D. S. Chemical study of thiosulphate leaching of silver sulphide / D. S. Flett, J. C. Wilson, R. Derry // Transactions of the Institution of Mining and

Metallurgy. Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – 1983. – Vol. 92. – P. 216–223.

79. Muir D. M. Thiosulfate as an alternative lixiviant to cyanide for gold ores / D. M. Muir, M. G. Aylmore // Developments in Mineral Processing. Elsevier. – 2005. – Vol. 15. – P. 541–560.

80. Gowland W. The metallurgy of the non-ferrous metals // 4th ed. Bannister. – 1930. – Vol. 1. – P. 378–381.

81. Aylmore M. G. Thiosulfate leaching of gold – a review / M. G. Aylmore, D. M. Muir // Minerals Engineering. – 2001. – Vol. 14, № 2. – P. 135–174.

82. Gong Q. Kinetics of gold leaching from sulfide gold concentrates with thiosulfate solution / Q. Gong, J. Hu, C. Cao // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 1993. – Vol. 3, № 4. – P. 30–36.

83. Affinity of carbon for gold complexes: dissolution of finely disseminated gold using a flow electrochemical cell / N. P. Gallagher, J. L. Hendrix, E. B. Milosavljevic, J. H. Nelson // Journal of the Electrochemical Society. – 1989. – Vol. 136, № 9. – P. 2546–2551.

84. Sorption recovery of gold from thiosulphate solutions after leaching of products of chemical preparation of hard concentrates / O. N. Kononova, A. G. Kholmogorov, Y. S. Kononov [et al.] // Hydrometallurgy. – 2001. – Vol. 59, № 1. – P. 115–123.

85. Langhans Jr. J. W. Copper-catalyzed thiosulfate leaching of low-grade gold ores / Jr. J. W. Langhans, K. P. V. Lei, T. G. Carnahan // Hydrometallurgy. – 1992. – Vol. 29, № 1–3. – P. 191–203.

86. Zipperian D. Gold and silver extraction by ammoniacal thiousulfate leaching from a rhyolite ore / D. Zipperian, S. Raghavan, J. P. Wilson // Hydrometallurgy. – 1988. – Vol. 19, № 3. – P. 361–375.

87. Williamson M. A. The rate of decomposition of the ferric-thiosulfate complex in acidic aqueous solutions / M. A. Williamson, J. D. Rimstidt // Geochim Cosmochim Acta. – 1993. – Vol. 57, № 15. – P. 3555–3561.

88. Application US06/754,827: Classifications C 22 B 11/04. Method for

recovery of precious metals from difficult ores with copper-ammonium thiosulfate / Perez Ariel E., Galaviz Hector D. (USA) ; Applicant Perez Ariel E., Galaviz Hector D.; declared 12.07.85 ; published 31.03.87, priority 12.07.1985. – 10 p.

89. Application US08/389,016: Classifications C 22 B 11/04. Gold recovery from refractory carbonaceous ores by pressure oxidation and thiosulfate leaching : № US5536297A (USA / Marchbank Andrew R., Thomas Kenneth G., Dreisinger David, Fleming Christopher (USA) ; Applicant Barrick Gold Corp ; declared 10.02.95 ; published 16.07.96, priority 10.02.1995. – 11 p.

90. Xu Y. The stability of thiosulfate in the presence of pyrite in low-temperature aqueous solutions / Y. Xu, M. A. A. Schoonen // Geochim Cosmochim Acta. – 1995. – Vol. 59, № 22. – P. 4605–4622.

91. The Effects of Common Associated Sulfide Minerals on Thiosulfate Leaching of Gold / Y. Yong-bin, Z. Xi, X. Bin [et al.] // Rare Metal Technology. Springer. – 2015. – P. 79–86.

92. Application US06/108,168: Classifications C 22 B 11/04. Recovery of precious metals from difficult ores ; № US4269622A (USA) / Kerley Bernard J., Jr. (USA) ; Applicant Kerley Enterprises Inc ; declared 28.12.79 ; published 26.05.81, priority 28.12.1979. – 12 p.

93. Groudev S.N. Two-stage microbial leaching of a refractory gold-bearing pyrite ore / S. N. Groudev, I. I. Spasova, I. M. Ivanov // Minerals Engineering. – 1996. – Vol. 9, № 7. – P. 707–713.

94. Guerra E. A study of the factors affecting copper cementation of gold from ammoniacal thiosulphate solution / E. Guerra, D. B. Dreisinger // Hydrometallurgy. – 1999. – Vol. 51, № 2. – P. 155–172.

95. Study of the thiosulphate leaching of gold from carbonaceous ore and the quantitative determination of thiosulphate in the leached solution / M. Hemmati, J. L. Hendrix, J. H. Nelson, E. B. Milosavljevic // Extraction Metallurgy’89 Symposium. – 1989. – P. 665–678.

96. Gow R. N. Utility of mass-balanced EH-pH diagrams I – Applications of Gibbs’ Phase Rule / R. N. Gow, H. Huang, C. Young // Minerals & Metallurgical

Processing. – 2016. – Vol. 33, № 2. – P. 58–67.

97. Johnson P. H. Chemical mining – A study of leaching agents / P. H. Johnson, R. B. Bhappu // Circular – New Mexico, Bureau of Mines and Mineral Resources. – 1969. – P. 1–10.

98. Hu J. Substitute sulfate for sulfite during extraction of gold by thiosulfate solution / J. Hu, Q. Gong // Randol Gold Forum. – 1991. – P. 333–336.

99. Anderson C. G. The alkaline sulphide hydrometallurgical separation, recovery and fixation of tin, arsenic, antimony, mercury and gold / C. G. Anderson, L. G. Twidwell // Proceedings of the 2008 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. – 2008. – Vol. 3. – P. 159–168.

100. Leaching and recovery of gold in thiosulfate based system – A research summary at ICM / J. Chen, T. Deng, G. Zhu, J. Zhao // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 1996. – Vol. 49, № 6. – P. 841–849.

101. Jayeshkumar P. Design for recovery of precious and base metals from e-waste using electrowinning process / P. Jayeshkumar, H. M. Amil, P. Reshma // International Journal of Advance Research in Engineering. – 2017. – Vol. 4, is. 5. – P. 579–587.

102. Jiang T. A kinetic study of gold leaching with thiosulfate / T. Jiang, J. Chen, S. Xu // Hydrometallurgy, Fundamentals, Technology and Innovations. – 1993. – P. 119–126.

103. Pat. US 5 405 430 USA. Recovery of precious metals from evaporite sediments / Groves W. D., Blackman L. ; filing date 12.04.94 ; publ. date 11.04.95. – 17 p.

104. Добош Д. Электрохимические константы / Д. Добош. – М.: Мир, 1980. – 365 с.

105. Mironov I. V. Gold(I) complexes in sulfite-thiosulfate aqueous solutions / I. V. Mironov, V. Yu. Kharlamova // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – Vol. 61, № 1. – P. 123–128.

106. Hui P. K. Uncatalyzed oxidation of aqueous sodium sulfite and its ability to simulate bacterial respiration / P. K. Hui, H. J. Palmer // Biotechnology and

Bioengineering. – 1991. – Vol. 37, № 4. – P. 392–396.

107. Гудков А. С. Механизм и кинетика сульфит-тиосульфатного растворения золота / А. С. Гудков, И. А. Жучков, Г. Г. Минеев // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2010. – Вып. 51, № 5. – С. 17–21.

108. Гудков А. С. Факторы, влияющие на растворение Au и Ag из кеков автоклавного вскрытия нецианистыми растворителями на основе серы // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2010. – Вып. 4, № 44. – С. 131–134.

109. Белявский, М. А. Поведение золота и серебра в тиосульфатных и сульфитных средах применительно к проблеме гидрометаллургической переработки пиритных огарков : автореф. дис. … канд. техн. наук / М. А. Белявский. – М., 1988. – 24 с.

110. Бек М. Исследование комплексообразования новейшими методами / М. Бек, И. Надьпал. – М.: Мир, 1989. – 413 с.

111. Пещевицкий Б. И. Эффекты процессов замещения в комплексных соединениях золота и платины : дис. ... д-ра хим. наук / Б. И. Пещевицкий. – Новосибирск, 1969. – 335 с.

112. Белеванцев В. И. Сульфидные комплексы Au(I) в водных растворах / В. И. Белеванцев, Б. И. Пещевицкий, Г. И. Шамовская // Известия СО АН СССР. Серия химических наук. – 1981. – № 1. – С. 81–87.

113. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии / В. В. Кафаров. – М.: Химия, 1985. – 489 с.

114. Ахназарова С. Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.

115. Кравцов А. В. Компьютерный анализ технологических процессов / А. В. Кравцов, А. А. Новиков, П. И. Коваль. – Новосибирск: Наука, 1998. – 212 с.

116. Васильев В. П. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах / В. П. Васильев, В. А. Бородин, Е. В. Козловский. – М.: Высшая школа, 1993. – 110 с.

117. Determination of Au(III) and Ag(I) in Carbonaceous Shales and Pyrites by Stripping Voltammetry / N. A. Kolpakova, Z. K. Sabitova, V. I. Sachkov [et al.] // Minerals. – 2019. – Vol. 9, is. 2. – Article number 78. – 13 p. – URL: https://www.mdpi.com/2075-163X/9/2/78 (access date: 10.05.2023).

118. Сабитова Ж. Определение благородных металлов в углистых сланцах методом инверсионной вольтамперометрии / Ж. Сабитова, Р. О. Медведев // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л. П. Кулева студентов и молодых ученых. Томск, 20–23 мая 2019 г. – Томск, 2019. – С. 272–273.

119. Bioleaching of au-containing ore slates and pyrite wastes / E. B. Daibova, I. V. Lushchaeva, V. I. Sachkov [et al.] // Minerals. – 2019. – Vol. 9, is. 10. – Article number 643. – 11 p. – URL: https://www.mdpi.com/2075-163X/9/10/643 (access date: 10.05.2023).

120. Sachkov V. I. Method for extraction of gold and silver from technogenic pyrite raw materials / V. I. Sachkov, R. A. Nefedov, R. O. Medvedev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 597 : XVI International Conference of Students and Young Scientists «Prospects of Fundamental Sciences Development». Tomsk, Russia, April 23–26, 2019. – Article number 012053. – 5 p. – URL: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/597/1/012053/pdf (access date: 10.05.2023).

121. Исследование закономерности поведения серебра при его извлечении сульфат-сульфитными растворами из сульфидного сырья / В. И. Сачков, Р. А. Нефедов, И. В. Ameличкин [и др.] // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2023. – № 29. – С. 73–82.

122. Исследование закономерности извлечения золота из пиритового техногенного сырья сульфат-сульфитными выщелачивающими растворами / В. И. Сачков, Р. А. Нефедов, И. В. Ameличкин, Р. О. Медведев // Цветные металлы. – 2023. – № 2. – С. 11–15.

123. Медведев Р. О. Технология переработки пиритовых руд / Р. О. Медведев, В. В. Орлов, И. В. Ameличкин // Материалы, технологии и техника для

освоения Арктики и Сибири : сборник тезисов III Международной научно-технической конференции. Томск, 25–28 сентября 2019 г. – Томск, 2019. – С. 51.

124. Медведев Р. О. Переработка упорных золотосодержащих пиритовых техногенных отходов / Р. О. Медведев, В. В. Орлов // Двадцать пятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых : материалы конференции. Симферополь, 19–26 апреля 2019 г. – Екатеринбург ; Ростов-на-Дону ; Крым, 2019. – С. 323–324.

125. Медведев Р. О. Способ выделения золота и серебра из техногенного пиритового сырья / Р. Медведев, В. В. Орлов // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник научных трудов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 23–26 апреля 2019 г. – Томск, 2019. – Т. 2. Химия. – С. 153–155.

126. Воган Д. Химия сульфидных минералов / Д. Воган, Дж. Крейг. – М.: МИР, 1981. – 588 с.

127. Дьяченко А. Н. Химическая кинетика гетерогенных процессов : учеб. пособие / А. Н. Дьяченко, В. В. Шагалов ; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2014. – 102 с.

128. Сакович Г. В. Замечания о некоторых уравнениях кинетики реакций с участием твердых веществ, применяемых в настоящее время // Ученые записки Томского университета им. Куйбышева. – 1955. – Вып. 26. – С. 103–110.

129. Черепанов В. А. Химическая кинетика / В. А. Черепанов, Т. В. Аксенова ; М-во образования и науки Рос. Федерации ; Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 132 с.

130. Ротинян А. Л. Кинетика процесса обжига, выщелачивания, промывки и цементации / А. Л. Ротинян, Б. В. Дроздов // Журнал общей химии. – 1949. – Т. 19, вып. 10. – С. 1843–1852.

131. Transition metals in the process of complexation with organic ligands containing heteroatoms in the structure / E. I. Marakina, O. S. Andrienko, V. I. Sachkov [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1989 : XVIII International Conference on Prospects of Fundamental Sciences Development. Tomsk,

Russia, April 27–30, 2021. – Article number 012027. – 6 p. – URL: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1989/1/012027/pdf (access date: 10.05.2023).

132. Медведев Р. Комплексные соединения переходных металлов с меркаптоникотиновой кислотой / Р. Медведев, И. Амеличкин // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник научных трудов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 27–30 апреля 2021 г. – Томск, 2021. – Т. 2. Химия. – С. 158–160.

133. Даллакян А. А. Экономическое обоснование эффективности кучного выщелачивания золота из бедных руд и отвальных пород : дис. … канд. экон. наук / А. А. Даллакян. – М., 2006. – 119 с.

134. СНиП 2.01.28-85. Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию / Госстрой СССР. – М.: ЦИТП Госстроя СССР. – 1985. – 16 с.

135. СН-551-82. Инструкция по проектированию и строительству противофильтрационных устройств из полиэтиленовой пленки для искусственных водоемов /Госстрой СССР. – М: Стройиздат. – 1983. – 40 с.

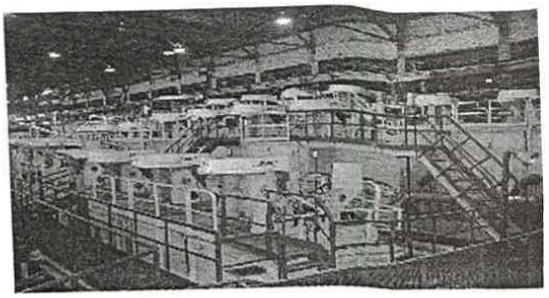
136. Леонтьева Е. В. Разработка технологии извлечения золота, серебра химической переработкой лежалых хвостов флотации медно-цинковых колчеданных руд: дис. … канд. техн. наук / Е. В. Леонтьева. – Магнитогорск., 2017. – 156 с.

# ПРИЛОЖЕНИЕ А
# ПАСПОРТ ПРОБЫ

Учалинский горно-обогатительный комбинат

ОБОГАТИТЕЛЬНАЯ ФАБРИКА

Россия, Башкортостан, г. Учалы.
Тел. 62774.(9)5633.(9)5601



ПАСПОРТ

**Хвостов коллективной и цинковой флотации II секции ОФ,
Хвостов I медной перечистки (хвосты ф/м №7),
Теннантитовой пробы руды Узельгинского месторождения от 10.08.16г**

Наименование материала:

- хвосты коллективной и цинковой флотации II секции (хвосты ф/м №№27, 32, 31 полученные от переработки смеси медно-цинковых руд Учалинского Узельгинского + Талганского месторождений;

- хвосты I медной перечистки (хвосты ф/м №7), полученные при переработке Cu-Z руды Узельгинского месторождения (рудное тело 5а). Хвосты ф/м №7 отобран при проведении опробования технологического процесса I секции 15.07.16г.;

- теннантитовая проба руды Узельгинского месторождения от 10.08.16г.

Дата отбора: 25.07.16 г.; 15.07.16г.; 10.08.16г.

Место отбора: главный корпус ОФ

Метод отбора: ручной, пробоотборником по ГОСТ 14180-80

КОПИЯ ВЕРНА
Сверено с оригиналом
Заместитель начальника
Управления делами
М.Б. Удалова

Содержание полезных компонентов

| Наименование продукта | Массовая доля компонентов | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cu, % | Zn, % | S, % | $Fe_{общ}$, % | Au, г/т | Ag, г/т | As, % |
| Суммарные хвосты ф/м №№27, 32, 31 | 0,18 | 0,34 | 26,4 | 25,9 | 1,01 | 20,7 | 0,12 |
| Хвосты I медной перечистки | 7,29 | 14,53 | | | | | |
| Теннантитовая проба руды Узельгинского месторождения | 2,27 | 0,82 | 45,9 | 41,26 | | | |

Назначение пробы: для исследований

Место назначения: СФТИ ТГУ г. Томск

Начальник исследовательской лаборатории

АО «Уч[illegible]ский ГОК» Ю.Р. Ягудина

Сверено с оригиналом
Заместитель начальника
Управления делами
М.Б. Удалова

# ПРИЛОЖЕНИЕ Б

# АКТ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-производственная компания «Реагенты Сибири»
(ООО «НТЦ «Реасиб»).
ИНН 70173677303 КПП 701701001

№ 95 от 30.09.2022

УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «НТЦ «Реасиб»
Р.В. Валдаев

**АКТ**

**опытно-промышленных испытаний**
**технологии выщелачивания золота из хвостов коллективной и цинковой флотации**

В период с 05.09.2022 по 15.09.2022 на площадях ООО «НТЦ «Реасиб» проведены опытно-промышленные испытания (ОПИ) имитации кучного выщелачивания золота из хвостов коллективной и цинковой флотации с применением выщелачивающих растворов на основе сульфита и сульфата натрия. Испытание проводились на сырье с содержанием золота 1,15 г/т, серебра 13,6 г/т по регламенту № ОПТР. 072914121.003 – 2022

Аппаратурно-технологическая схема переработки хвостов включает следующие стадии: подготовку раствора, перколяционное выщелачивание руды, фильтрацию продуктивных растворов. Параметры технологического процесса и расходы реагентов приняты на основании регламента ОПИ. Масса пробы перерабатываемых хвостов составила 1000 кг. Необходимый объем раствора на переработку 1 тонны сырья составляет 2 $м^3$. Орошение проводится с интенсивностью 500 л/сут. Длительность орошения составило 96 часов. Расходные коэффициенты по реагентам представлены в таблице 1:

Таблица 1 – Расходные коэффициенты на 1000 кг сырья

| № | Сырье | Ед. изм. | Количество |
|---|---|---|---|
| 1 | Вода | л | 2000 |
| 2 | Сульфат натрия | кг | 30 |
| 3 | Сульфит натрия | кг | 80 |
| 4 | Гидроксид аммония | кг | 19,4 |

Верно
Директор
Р.В. Валдаев

В результате ОПИ получены продуктивные растворы. Параметры раствора представлены в таблице 2:

Таблица 2 – Содержание металлов в продуктивном растворе

| № | Элемент | Концентрация, мг/л* |
|---|---|---|
| 1 | Золото | 0,37±0,04 |
| 2 | Серебро | 4,1±0,4 |
| 3 | Железо | 12±1 |
| 4 | Медь | 60±6 |
| * По данным ICP-MS анализа | | |

Таким образом в результате ОПИ установлено, что степень извлечения золота составила 64 %, серебра – 60 %, меди – 8 %. Предлагаемая технология кучного выщелачивания хвостов коллективной и цинковой флотации сульфит-сульфатным выщелачивающими растворами позволяет селективно извлекать благородные металлы и может быть масштабирована для промышленного освоения.

От «НТЦ «Реасиб»:

Директор ООО «НТЦ «Реасиб» _____ /Валдаев Р.В./

Ведущий технолог _____ /Нефедов Р.А./

От НИ ТГУ:

Зав. лаб. химических технологий ТГУ, д-р хим. наук _____ /Сачков В.И./

младший научный сотрудник лаб. химических технологий ТГУ _____ /Медведев Р.О./

Копия верна
Директор
Валдаев Р.В.

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «Научно-технический центр «Реагенты Сибири» ОГРН 1147017444140 ИНН 7017367730 ТОМСК • РОССИЯ

# ПРИЛОЖЕНИЕ В

# ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-производственная компания «Реагенты Сибири»
(ООО «НТЦ «Реасиб»).

УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «НТЦ «Реасиб»
_____ Р.В. Валдаев

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
на выщелачивание золота из хвостов коллективной и цинковой флотации
ОПТР. 072914121.003 – 2022

Срок действия регламента с 01.08.2022 г. по 01.08.2027 г.

РЕКОМЕНДОВАНО
к утверждению
Председатель технологической
(технической) комиссии
_____ В.И. Сачков

**Содержание регламента**



Копия верна
Директор
Вагдалев

## 1 Общая характеристика

1.1 Данный опытно-промышленный регламент определяет последовательность операций, условия безаварийной работы, мероприятия по охране труда и организации работ по охране окружающей среды при проведении выщелачивание золота из хвостов коллективной и цинковой флотации сульфит-сульфатными выщелачивающими средами.

1.2 Опытно-промышленный регламент разработан для выполнения работ по промышленной апробации технологии переработки хвостов коллективной и цинковой флотации.

1.4 Объём производства составляет 1000 кг по исходному сырью.

1.5 Используемое оборудование должно соответствовать распространяющейся на него эксплуатационной документации.

1.6 Продуктивные растворы в процессе проведения испытаний подвергаются операционному контролю.

## 2 Обозначения и сокращения

ОПР – опытно-промышленный регламент;

ХКЦФ – хвостов коллективной и цинковой флотации;

ВР – выщелачивающий раствор;

ПР – продуктивный раствор.

## 3 Нормативные ссылки

ГОСТ 12.1.003-2014 Система стандартов безопасности труда. Шум. Общие требования безопасности.

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.012-2004 Система стандартов безопасности труда. Вибрационная безопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.019-2017 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ 12.1.029-80 Система стандартов безопасности труда. Средства и методы защиты от шума. Классификация.

ГОСТ 12.1.038-82 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов.

ГОСТ 12.3.002-2014 Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности.

ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования.

ГОСТ 5644-75 Сульфит натрия безводный. Технические условия.

ГОСТ 21458-75 Сульфат натрия кристаллизационный.

ГОСТ 9-92 Аммиак водный технический. Технические условия.

СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение.

## 4 Основное и вспомогательное оборудование

Аппаратурно-технологическая схема переработки хвостов включает следующие стадии: подготовку раствора, перколяционное выщелачивание руды, фильтрацию. Аппаратурно-технологическая схема опытно-промышленного участка переработки хвостов коллективной и цинковой флотации по технологии кучного выщелачивания выщелачивающими растворами сульфита и сульфата натрия представлена на рисунке 1.

Директор В.В. Волгов

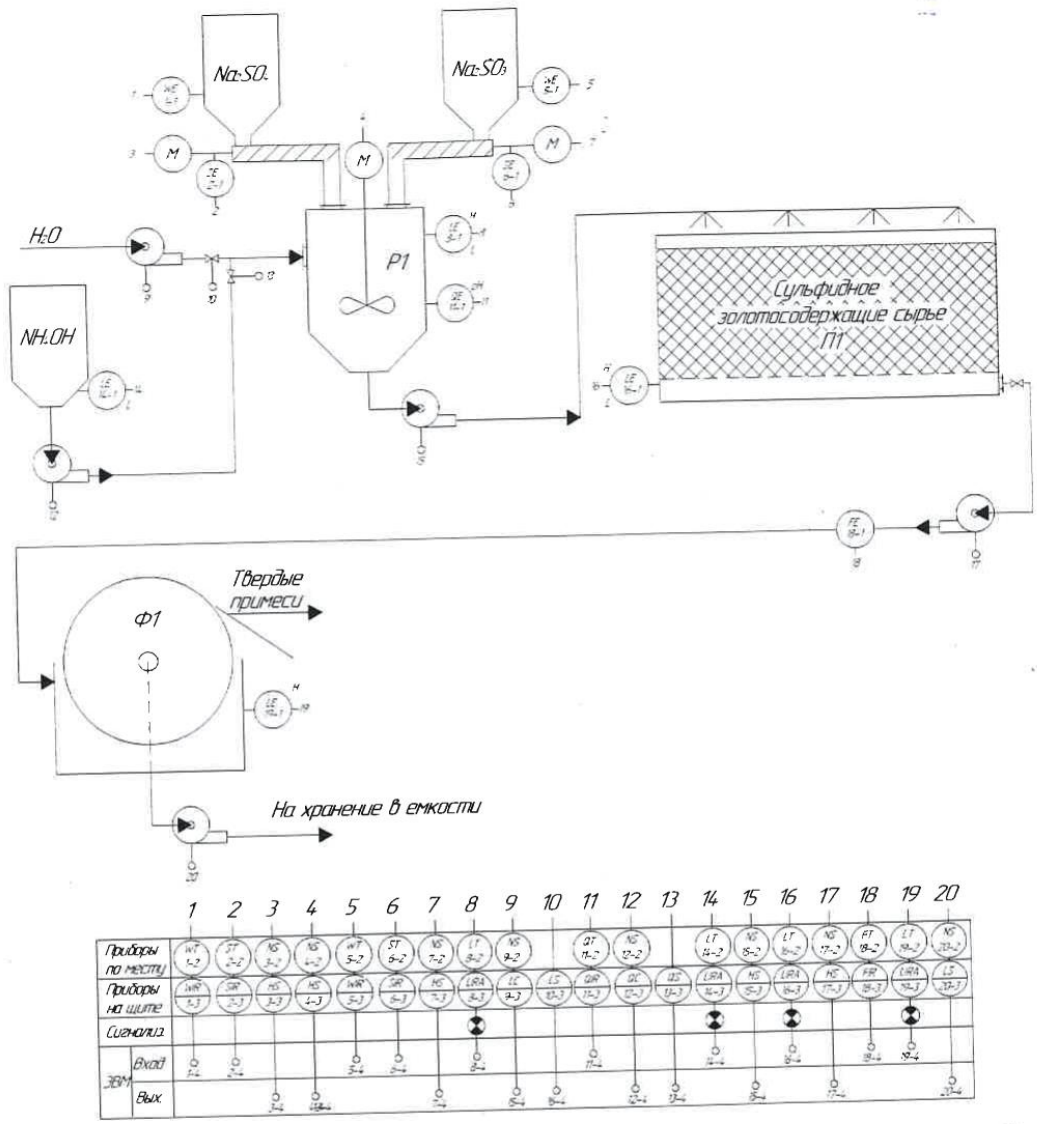



Рисунок 1 – Аппаратурно-технологическая схема опытно-промышленного участка

4.1 Основное оборудование

– реактор с мешалкой объемом 250 л;
– перколятор с ложным днищем диаметром 3 м;
– вакуумный барабанный фильтр.

4.2 Вспомогательное оборудование

- емкости для хранения реагентов полипропиленовые;
- насосы перистальтические;
- насосы мембранные;
- вакуумный насос.

**5 Порядок проведения работ**

В реактор Р1 объемом 250 л подается вода при помощи насоса 9. В реактор Р1 установлен датчик по верхнему и нижнему уровню (8-1). После наполнения реактора на 80 % насос 9 отключается и закрывается задвижка 10. Далее включается шнек подачи сульфата натрия из бункера загрузки и отключается оператором при изменении массы на 3,0 кг. Обороты двигателя шнека 3 контролируются тахометром (2-1). Наблюдение за заполняемостью бункера загрузки с сульфатом натрия ведется с помощью весов (1-1). Затем включается шнек подачи сульфита натрия из бункера загрузки и отключается оператором при изменении массы на 8,0 кг. Обороты двигателя шнека 7 контролируются тахометром (6-1). Наблюдение за заполняемостью бункера загрузки с сульфатом натрия ведется с помощью весов (5-1).

После чего в реактор Р1 из бака поступает гидроксид аммония с помощью насоса 12. Для наблюдения и регулирования pH установлен pH-метр (11-1). При достижении pH = 7 выключается насос 12 и закрывается задвижка 13. В баке с водным аммиаком установлен датчик по нижнему уровню (14-1) со сигнализацией при достижение нижнего уровня. Время процесса 1 час и протекает при комнатной температуре. Привод мешалки 4 реактора Р1 запускается с пульта.

Полученный раствор поступает с помощью насоса 15 на распределяющие устройства перколятора П1. Перколятор представляет собой аппарат с ложным днищем. Под ложным днищем расположен датчик уровня 16-1. Процесс проводится при температуре окружающей среды. Скорость подачи раствора составляет 0,05 Ж:Т/сут и составляет 50 л/сут. Пульпа перемещает-

Р. В. Волдаев

ся внутри перколятора самотеком. Процесс прерывается на время синтеза выщелачивающего раствора.

После накопления раствора в пространстве под ложным днищем, с помощью насоса 18 раствор направляется на фильтр Ф1. Также регистрируется исходящий расход раствора с помощью расходомера (18-1). Фильтрацию производят с помощью вакуумного барабанного фильтра Ф1. Вакуум создается за счет вакуумного насоса 20, который автоматически включается при включении насоса 17. Процесс проводится при комнатной температуре. Корыто фильтра снабжено контуром регулирования уровня 18-19 для исключения перелива или работы в холостую. Далее растворы направляются на анализ и хранятся в полипропиленовых емкостях.

## 6 Требования безопасности

6.1 При проведения опытно-промышленных испытаний опасность представляют:

- электрическое напряжение;
- шум и вибрация при работе оборудования;
- пары химических реактивов и растворителей.

6.2 Электробезопасность работ должна обеспечиваться выполнением требований ГОСТ 12.1.019, ГОСТ 12.1.038, ГОСТ IEC 60519-1, «Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей» и «Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок».

6.3 Уровни шума и вибрации от работы насосов и электродвигателей должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.029, ГОСТ 12.1.003 и ГОСТ 12.1.012.

6.4 Мероприятия по пожарной безопасности должны удовлетворять требованиям ГОСТ 12.1.004. Для работы в помещении должно быть выделено лицо ответственное за пожарную безопасность.

6.5 Общие требования безопасности должны удовлетворять требованиям ГОСТ 12.3.002.

Кот... Верно
Директор
Кандаков ... Кандаков

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «Научно-технический центр «Реагенты Сибири» ИНН 7017367730

6.6 Для обеспечения безопасности производственного процесса следует:

– соблюдать нормы технологического режима, правила эксплуатации оборудования. На всех рабочих местах иметь инструкции по безопасному ведению работ;

– регулярно проводить периодические инструктажи по безопасным методам ведения работ;

– технологический процесс вести на исправном оборудовании, оснащенном всеми необходимыми предохранительными устройствами, контрольно-измерительными и регулирующими приборами, сигнализацией и защитными блокировками. Эксплуатация оборудования с неисправными средствами контроля, автоматизации, систем сигнализации и блокировки запрещается;

– осуществлять постоянный контроль за состоянием оборудования, приборов, арматуры, коммуникаций. При обнаружении неплотностей следует сбросить давление в аппаратах или трубопроводах, а также устранить неплотность;

– на рабочем месте находиться в спецодежде;

– профилактические и ремонтные работы проводить на обесточенном оборудовании.

## 7 Требования к квалификации сотрудников

7.1 К выполнению работ допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие соответствующий курс обучения и инструктаж по технике безопасности.

## 8 Требования к условиям проведения работ

При выполнении работ соблюдают следующие условия:

– температура воздуха от плюс 5 °С до плюс 30 °С;

## 9 Расходные коэффициенты

Масса пробы перерабатываемых хвостов 1000 кг. Необходимый объем раствора на переработку 1 тонны сырья составляет 2 $м^3$. Орошение проводится с интенсивностью 500 л/сут. Расходные коэффициенты по реагентам представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Расходные коэффициенты на 1000 кг сырья

| Сырье | Ед. изм. | Количество |
|---|---|---|
| Вода | л | 2000 |
| Сульфат натрия | кг | 30 |
| Сульфит натрия | кг | 80 |
| Гидроксид аммония | кг | 19,4 |

## 10 Контроль качества продукта

Контроль продуктивных растворов производится методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.


В. Валдов

# ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

на выщелачивание золота из хвостов коллективной и цинковой флотации
ОПТР. 072914121.003 – 2022

Руководитель

Директор ООО
«НТЦ «Реасиб» _____ 20.07.2022 Р.В. Валдаев
подпись, дата

Разработчики регламента:

От ООО «НТЦ «Реасиб»:

Ведущий технолог,
канд. хим. наук _____ 20.07.2022 Р.А. Нефедов
подпись, дата

От НИ ТГУ:

Мл. науч. сотр. _____ 20.07.2022 Р.О. Медведев
подпись, дата


Р.В. Валдаев