

АККАЗИНА НАЗЫМ ТОКТАРХАНОВНА

**Разработка физико-химических основ технологии
переработки упорных золотосодержащих
руд коры выветривания**

05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Автореферат
диссертации на соискание
ученой степени кандидата технических наук

Работа выполнена в Республиканском государственном предприятии «Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева»

Научные руководители:

доктор технических наук, профессор
Байысбеков Шыныбай

кандидат технических наук
Жунусова Гулшат Жарасбаевна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Айткулов Досмурат Кызылбиевич

кандидат технических наук
Койжанова Айгуль Кайргельдыевна

Ведущая организация: РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан (г. Алматы).

Защита диссертации состоится «23» декабря 2010 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 14.17.02 при Казахском национальном техническом университете им. К.И. Сатпаева по адресу: 050013, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22а, Институт машиностроения, корпус ИМС, ауд. 304, факс: 8 (727) 292-60-25, 292-53-17 тел. 8 (7272) 257-70-68, www.kazntu.kz, e-mail: aknazim@mail.ru

Автореферат разослан "___" ноября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 14.17.02,
доктор технических наук

Сазамбаева Б.Т.

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена усовершенствованию технологии процесса окислительного выщелачивания упорных золотосодержащих руд коры выветривания, способствующих повышению технологических показателей по извлечению золота.

Проведена термодинамическая оценка реакций, протекающих в процессе окислительного выщелачивания золота и золотосодержащих минералов пирита, галенита, сфалерита в серной кислоте в присутствии диоксида марганца методами Темкина-Шварцмана, предназначенного для расчета значений энергий Гиббса протекающих реакций, и построения диаграмм Пурбэ.

На основании комплекса исследований разработана и апробирована в лабораторных условиях технология двустадийного окислительного выщелачивания упорных золотосодержащих руд коры выветривания в серной кислоте в присутствии диоксида марганца.

Актуальность проблемы. Руды из средних и нижних горизонтов территории Жаргас содержат тонкодисперсное золото, ассоциированное с минералами-спутниками – пиритом, галенитом, сфалеритом, извлечение из которых золота затруднительно широко распространенным цианидным способом, который, к тому же, характеризуется как экологически опасный метод. В связи с этим разработка эффективной и экологически чистой бесцианидной технологии переработки руд с тонкодисперсным золотом, ассоциированным с сульфидами металлов, является актуальной научно-технологической задачей.

Цель работы. Физико-химическое обоснование нового бесцианидного способа химического вскрытия и растворения компонентов упорных золотосодержащих руд коры выветривания территории Жаргас.

Научная новизна работы:

1. Методом Темкина – Шварцмана рассчитаны значения энергии Гиббса реакций растворения золота при температурах 25–150 °С и золотосодержащих минералов (пирита, сфалерита и галенита) при температурах 25–100 °С в серной кислоте в присутствии пиролюзита. Впервые установлено:

- благоприятное протекание этих реакций;
- последовательность (слева направо) окисления и растворения золотосодержащих минералов: пирит, галенит и сфалерит;
- образование комплексных соединений: $H[AuSO_4]$ и $H[Au(SO_4)_2]$, способствующих понижению электродных потенциалов растворения золота.

2. Построены диаграммы Пурбэ систем $Au - H_2SO_4 - MnO_2$, $FeS_2 - H_2SO_4 - MnO_2$, $ZnS - H_2SO_4 - MnO_2$ при температурах 25, 60, 80 и 100 °С. Впервые показано, что с увеличением температуры процесса происходит сдвиг области устойчивости растворимых форм Au , FeS_2 , ZnS в область кислых сред, что связано с воздействием пиролюзита, и резкое снижение потенциала их растворения в щелочной среде из-за образования дополнительного окислителя – перманганат-аниона.

3. Построена Диаграмма Пурбэ системы $PbS - H_2SO_4 - MnO_2$ в интервале $pH=0-14$ и температур 25–100 °С. Впервые показано отсутствие устойчивых форм

соединений свинца, что свидетельствует о преимущественном переходе сульфида свинца в нерастворимый сульфат свинца.

4. Изучена кинетика процессов безавтоклавного выщелачивания руды и автоклавного выщелачивания кеков в раствор. Установлено, что процессы протекают в диффузионной области, лимитируются толщиной элементарной серы в кислой среде и образующихся продуктов, например, гидроксида марганца в щелочной среде.

Положения, выносимые на защиту:

– результаты термодинамической оценки процесса окислительного выщелачивания упорных золотосодержащих руд коры выветривания методом Темкина – Шварцмана;

– результаты расчета величин стандартных ОВ-потенциалов методом Пурбэ;

– результаты исследований и кинетика процесса безавтоклавного окислительного выщелачивания упорных золотосодержащих руд коры выветривания;

– результаты исследований и кинетика процесса автоклавного окислительно-го выщелачивания золотосодержащей руды коры выветривания.

Апробация практических результатов. Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на: Труды Второй международной научно-практической конференции «Горное дело и металлургия в Казахстане. Состояние и перспективы» (Алматы, 2006); Труды Международной научно-практической конференции «Научно-технические и духовные ценности в наследии мыслителей востока и А. Машани, включенного в календарь памятных дат ЮНЕСКО 2006–2007 гг.» (Алматы, 2007); Сборник материалов VII-конгресс обогатителей стран СНГ МИСиС (Москва, 2009); Сборник материалов Международного форума, посвященного 75-летию юбилею КазНТУ имени К.И. Сатпаева (Алматы, 2009).

Практическая ценность работы.

Разработана бесцианидная технология прямой гидрометаллургической переработки упорных золотосодержащих руд коры выветривания территории Жартас средних и нижних горизонтов двустадийным выщелачиванием в серной кислоте в присутствии пиролюзита.

Установлены оптимальные условия проведения процесса безавтоклавного выщелачивания руды, обеспечивающие максимальное извлечение из руды в раствор Au (65,65 %), Zn (45,97 %), Cu (56,97 %), Pb (2,77 %), Fe (67,51 %): продолжительность процесса – 8 часов, температура процесса – 80 °С, концентрация H₂SO₄ – 30-50 %, расход MnO₂ – 50 % от массы руды, соотношение Ж:Т=8:1.

Установлены оптимальные условия проведения процесса автоклавного выщелачивания кеков, обеспечивающие максимальное извлечение из кеков в раствор Au (90,01 %), Zn (66,70 %), Cu (86,8 %), Pb (2,98 %), Fe (90,11 %): продолжительность процесса – 1 час, температура процесса – 130 °С, концентрация H₂SO₄ – 50 %, расход MnO₂ – 50 % от массы руды, соотношение Ж:Т=8:1.

Установлено, что при оптимальных условиях разработанной технологии двустадийного выщелачивания руды достигается высокая степень сквозного извлечения золота в растворы (94,86 %).

Получены термодинамические данные по величинам энергии Гиббса и ОВ-потенциалов растворения и областей устойчивости соединений в системах Au – H₂SO₄ – MnO₂, FeS₂ – H₂SO₄ – MnO₂, PbS – H₂SO₄ – MnO₂, ZnS – H₂SO₄ – MnO₂, которые могут служить справочным материалом.

Научно-технические и технологические разработки защищены следующим охранным документом автора – предпатентом РК № 18861 «Способ извлечения благородных металлов из концентратов» (авторы – Байысбеков Ш., Авдюков В.И., Акказина Н.Т.), опубликованным 15.10.2007 в бюл. № 10.

Публикации. Диссертационная работа прошла апробацию на 3-х Международных и российских конференциях и конгрессах. Основное содержание диссертационной работы отражено в 16 публикациях, в том числе в 15 статьях, из которых 9 статей опубликовано в 6 журналах, рекомендованных Комитетом по аттестации в сфере образования и науки МОН РК, 2 статьи и 2 доклада – за рубежом и получен 1 предварительный патент РК.

Личный вклад автора. Работа является результатом исследований диссертанта в КазНТУ имени К.И.Сатпаева. Постановка проблемы, формирование задач и поиск путей их решения, научные выводы осуществлены автором под руководством научных руководителей, экспериментальные исследования, обработка полученных результатов и их обобщение осуществлены автором лично.

Автором разработана новая технология прямой переработки упорных золотосодержащих руд коры выветривания.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 разделов и выводов, заключения с общим объемом 131 страниц. А также содержит 51 рисунков, 43 таблиц, 107 наименований использованной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении оценено современное состояние решаемой научно-технологической проблемы. Обоснованы актуальность исследований и цель работы, сформулированы основные задачи и пути их решения. Показана практическая ценность работы.

1 Анализ современного состояния и пути совершенствования технологий переработки упорных золотосодержащих руд

Анализ научно-технической литературы, охватывающей основные направления переработки труднообогатимых золотосодержащих руд, позволил сделать вывод о необходимости применения технологии окислительного выщелачивания упорных золотосодержащих руд коры выветривания, но при этом отсутствуют данные по взаимодействию различных сульфидов, термодинамические и кинетические параметры процесса окислительного выщелачивания в серной кислоте в присутствии диоксида марганца.

На основе анализа литературных данных сформулированы основные цели и задачи исследования, которые заключались в изучении процесса окислительного выщелачивания упорных золотосодержащих руд коры выветривания, определении зависимости показателей окислительного выщелачивания золота от темпера-

туры, продолжительности процесса, концентрации серной кислоты и расхода диоксида марганца.

2 Определение фазового и химического состава упорных золотосодержащих руд коры выветривания территории Жаргас

В качестве объекта исследования выбрана проба руды средних и нижних горизонтов коры выветривания территории Жаргас (Алматинская область).

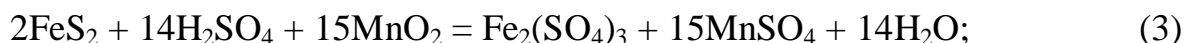
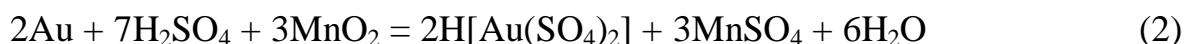
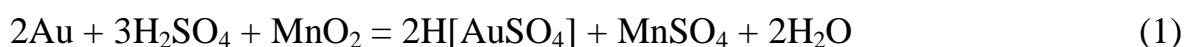
Для определения химического и фазового состава исследуемых руд были выбраны сертифицированные методики определения Fe титриметрическим методом, Au, Cu, Zn, Pb, Mn атомно-абсорбционным методом, методы сканирующей электронной микроскопии, полуколичественного рентгенофазового (рентгеноспектрального) анализа.

Установлено наличие металлического золота, серебра, свинца, цинка, марганца, мышьяка и других компонентов, в небольших количествах – серы, магния, натрия, титана, в больших - железа, кремния и алюминия. Основную фазу исследуемой руды составляют кварц, мусковит, гематит и в небольшом количестве пирит и волластонит. Упорность руды связана с ассоциациями тонкодисперсного золота с сульфидными минералами.

3 Термодинамическая оценка процесса окислительного выщелачивания упорных золотосодержащих руд коры выветривания

Методом Темкина-Шварцмана выполнен расчет изменения энергии Гиббса реакций взаимодействия золота при температурах 25–150 °С золотосодержащих минералов руды при температурах 25–100 °С, охватывающих условия окислительного выщелачивания. С использованием программы HSC-05 компании «Outokumpu Research Oy» построены изотермические и изобарические диаграммы Пурбэ систем (Au, ZnS, FeS₂, PbS) – H₂SO₄ – MnO₂ (рисунки 1–16).

Из результатов рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов и термодинамического анализа реакций взаимодействия золота и золотосодержащих минералов руды (пирит, галенит и сфалерит) следует, что при окислительном выщелачивании исследуемых руд возможно протекание ряда химических реакций, приводящих к образованию сульфатов цинка, железа, свинца и марганца:



Из термодинамического анализа диаграмм Пурбэ, характеризующих область устойчивости соединений Au, Zn, Fe, Pb в серной кислоте в присутствии диоксида марганца установлено следующее. При температуре 25 °С в интервале pH=2,75–14 наблюдается снижение потенциала MnO₂ от +1,5 до +0,92 В при pH=2,75 и от +0,63 до +0,22 при pH=14, вызванное переходом Mn⁴⁺ до Mn²⁺ с образованием ус-

тойчивого соединения $\text{MnO} \cdot 2(\text{OH})$ с 2-й валентностью Mn. Дальнейшее понижение потенциала MnO_2 от +0,28 В до -0,56 В при $\text{pH}=7,7$ связано с образованием $\text{Mn}(\text{OH})_2$, который устойчив в щелочной среде до $\text{pH}=14$ с соответствующим понижением электродного потенциала $\text{Mn}(\text{OH})_2$ от -0,37 до -0,85 В. В кислой среде в интервале $\text{pH}=0-7,7$ устойчива фаза MnSO_4 , при $\text{pH}=0$ происходит понижение потенциала от +1,23 до -0,23 В, при $\text{pH}=7,7$ – от +0,28 до -0,23 В. Далее при $\text{pH}=0$ протекают катодные реакции с образованием MnS от -0,23 до -1,8 В и Mn от -1,8 до -2,0 В, а при $\text{pH}=14$ образование MnS от -0,85 до -1,4 и Mn от -1,4 до -2,0 В. При увеличении температуры до 60, 80 и 100 °С области устойчивости вышеуказанных соединений марганца, обнаруженных при 25 °С, сдвигаются в область кислых сред и достигает $\Delta\text{pH}=1,5-2$ при 100 °С. Электродные потенциалы растворения соединений также понижаются. Заметные изменения наблюдаются в щелочной среде. В области существования MnO_2 при 60 °С появляется фаза дополнительного окислителя – перманганат-аниона: $[\text{MnO}_4]^{2-}$, которая постепенно расширяясь становится устойчивой в интервале $\text{pH}=12,47-14$ при 100 °С. Область устойчивости фазы MnS также постепенно уменьшается при 60 °С от $\text{pH}=0-13,2$, при 80 °С до $\text{pH}=0-12,3$ а при 100 °С до $\text{pH}=0-12,24$. Область устойчивости $\text{Mn}(\text{OH})_2$ увеличивается и его электродный потенциал резко снижается от -0,67 до -1,8 В при 100 °С.

Диаграммы Пурбэ системы $\text{Au} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MnO}_2$ построены для температур 25, 60, 80 и 100 °С (рисунки 1–4, соответственно).

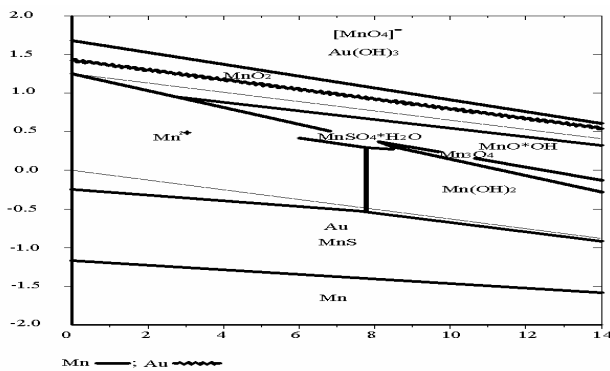


Рисунок 1 – Диаграмма Пурбэ системы $\text{Au} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MnO}_2$ при 25 °С

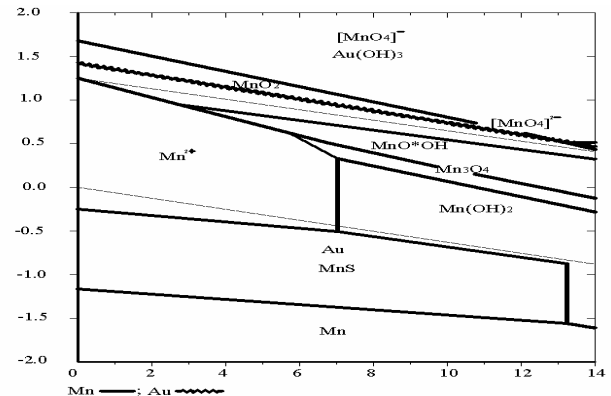


Рисунок 2 – Диаграмма Пурбэ системы $\text{Au} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MnO}_2$ при 60 °С

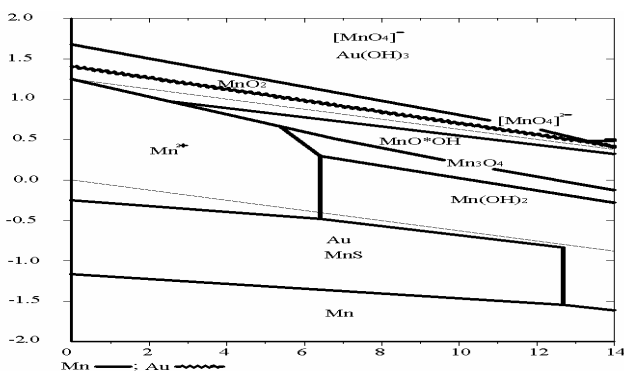


Рисунок 3 – Диаграмма Пурбэ системы $\text{Au} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MnO}_2$ при 80 °С

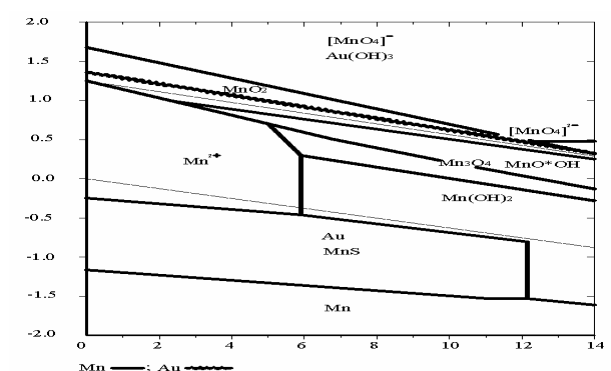


Рисунок 4 – Диаграмма Пурбэ системы $\text{Au} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MnO}_2$ при 100 °С

Из рисунков 1–4 следует, что с увеличением температуры от 25 до 100⁰С наблюдается тенденция снижения потенциалов для золота как в кислой среде, так и в щелочной среде в диапазоне рН=0–14. Область устойчивости Au(OH)₃ при рН=0 в кислой среде незначительно меняется, т.к. потенциал уменьшается до +1,34 В, а в щелочной среде при рН=14 уменьшается до +0,35 В, что связано с воздействием окислителя MnO₂ в кислой среде, а в щелочной среде с образованием и с увеличением области устойчивости дополнительного окислителя – перманганат-аниона: [MnO₄]²⁻.

На рисунках 5–8 приведены диаграммы Пурбэ системы «FeS₂ – H₂SO₄ – MnO₂» при температурах 25, 60, 80 и 100⁰С соответственно, из которых видно, что с возрастанием температуры от 25 до 100⁰С область устойчивости Fe₂O₃ расширяется, при этом его электродный потенциал растворения снижается. Область устойчивости Fe²⁺ уменьшается в области кислых сред, при 80⁰С рН равен 3,3, а при 100⁰С рН = 3,1, а область устойчивости [HFe₂O] уменьшается.

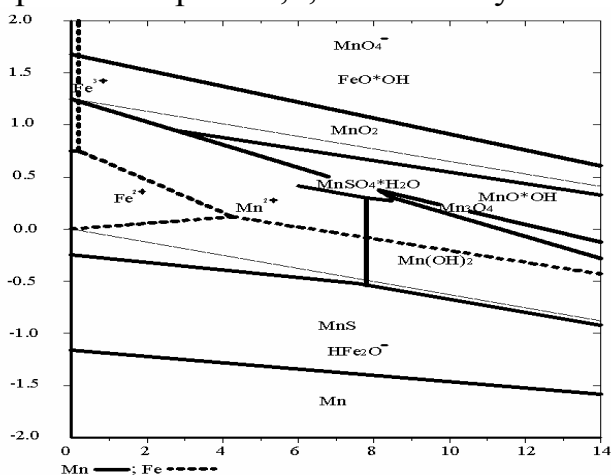


Рисунок 5 – Диаграмма Пурбэ системы «FeS₂ – H₂SO₄ – MnO₂» при 25⁰С

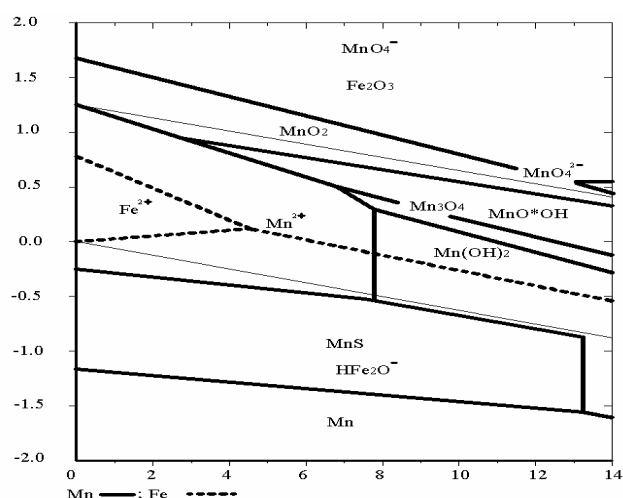


Рисунок 6 – Диаграмма Пурбэ системы «FeS₂ – H₂SO₄ – MnO₂» при 60⁰С

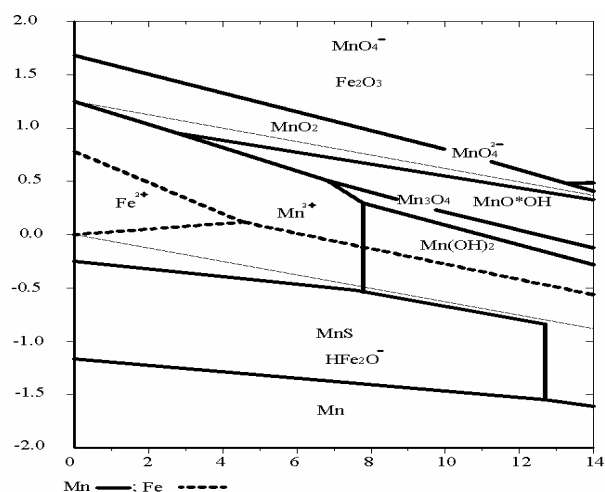


Рисунок 7 – Диаграмма Пурбэ системы «FeS₂ – H₂SO₄ – MnO₂» при 80⁰С

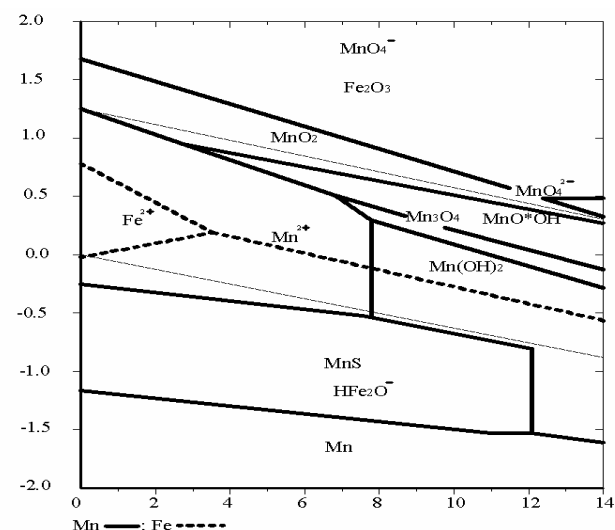


Рисунок 8 – Диаграмма Пурбэ системы «FeS₂ – H₂SO₄ – MnO₂» при 100⁰С

На рисунках 9–12 приведены диаграммы Пурбэ системы «PbS – H₂SO₄ – MnO₂» при температурах 25, 60, 80 и 100 °С соответственно. Видно, что в исследуемой области pH=0–14 при возрастании температуры от 25 до 100 °С и с изменением электродных потенциалов от –2,0 до +2,0 В устойчивых форм соединений свинца не обнаружено.

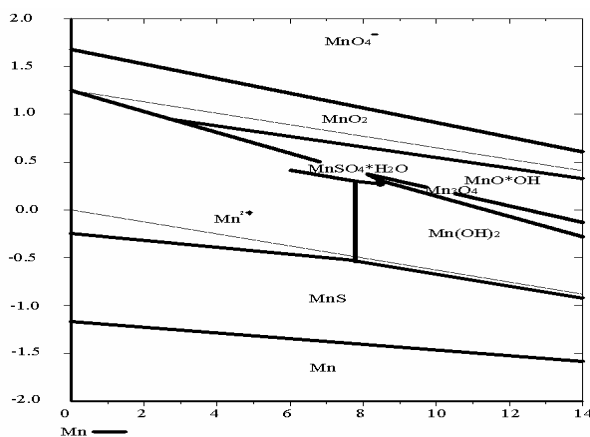


Рисунок 9 – Диаграмма Пурбэ системы «PbS– H₂SO₄ – MnO₂» при 25 °С

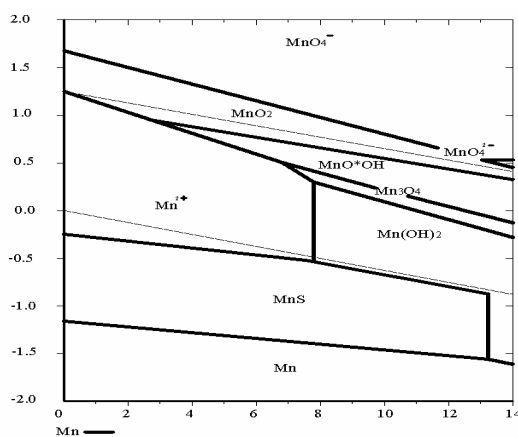


Рисунок 10 – Диаграмма Пурбэ системы «PbS–H₂SO₄–MnO₂» при 60 °С

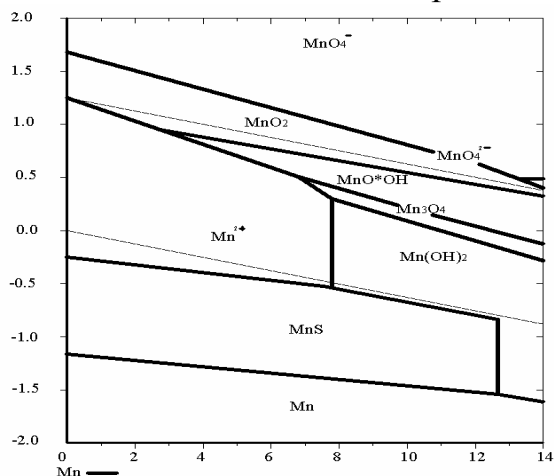


Рисунок 11– Диаграмма Пурбэ системы «PbS– H₂SO₄ – MnO₂» при 80 °С

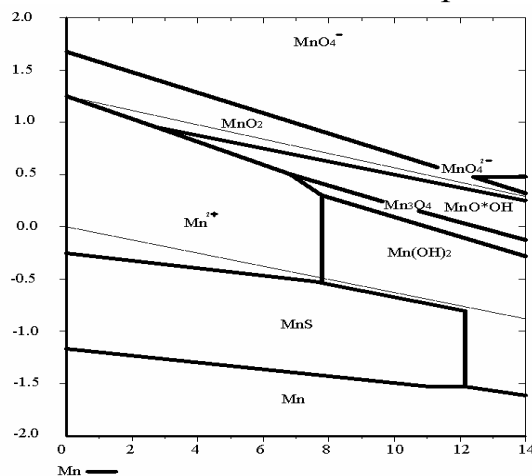


Рисунок 12 – Диаграмма Пурбэ системы «PbS–H₂SO₄–MnO₂» при 100 °С

На рисунках 13–16 показаны области существования и реакции образования конечных соединений и фаз в системе «ZnS – H₂SO₄ – MnO₂» при температурах 25, 60, 80 и 100 °С. Видно, что с изменением температуры происходит сдвиг области устойчивости ионной формы Zn²⁺ в область кислых сред, например, при 60 °С до pH=4,75, 80 °С до pH=4,4, 100 °С до pH=4,12. В щелочной среде (pH=14) в области устойчивости ZnO отмечаем постепенное снижение нижней границы электродного потенциала растворения до –0,95 В при 100 °С. При 60 °С в щелочной среде появляется дополнительный окислитель ZnO²⁻, область которого постепенно увеличивается и при увеличении температуры до 100 °С в диапазоне pH=13,29–14 его электродный потенциал растворения снижается от +2,0 до –0,95 В и от +2,0 до –1,08 В, соответственно. Постепенно уменьшается область устойчивости ZnS.

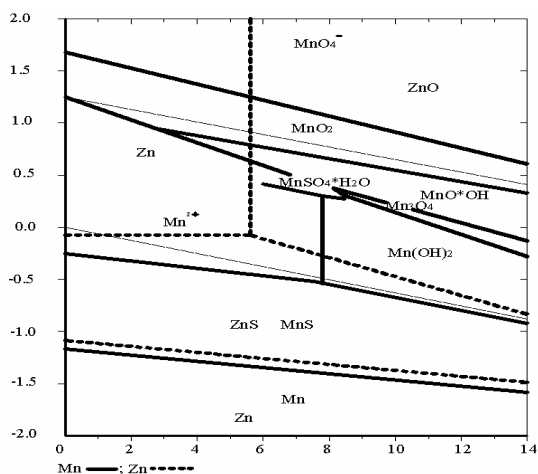


Рисунок 13 – Диаграмма Пурбэ системы «ZnS –H₂SO₄ – MnO₂» при 25 °С

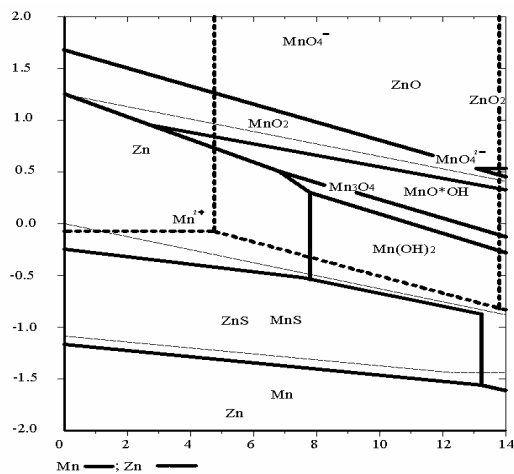


Рисунок 14 – Диаграмма Пурбэ системы «ZnS–H₂SO₄– MnO₂» при 60 °С

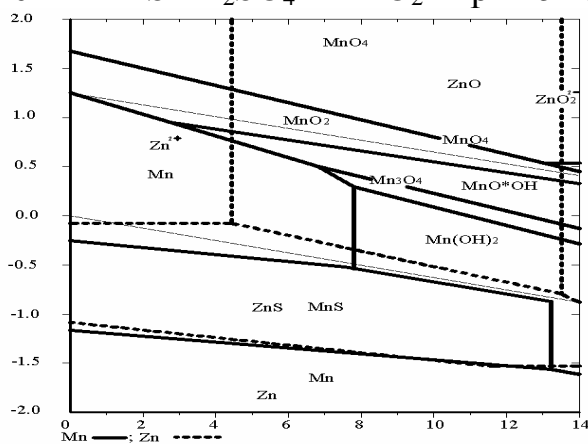


Рисунок 15 – Диаграмма Пурбэ системы «ZnS– H₂SO₄ – MnO₂» при 80 °С

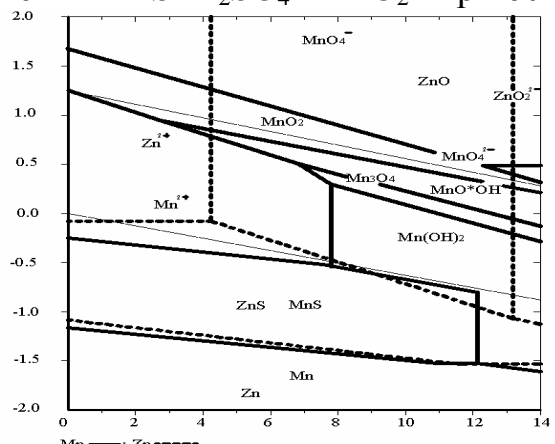


Рисунок 16 – Диаграмма Пурбэ системы «ZnS–H₂SO₄– MnO₂» при 100 °С

Таким образом, сдвиг областей устойчивости сульфатов и оксидов железа, свинца и цинка в область кислых сред, изменение электродных потенциалов растворения этих соединений можно объяснить присутствием окислителя MnO₂, появлением дополнительного окислителя перманганат-аниона: [MnO₄]²⁻ и увеличением температуры процесса.

4 Технологические исследования по окислительному выщелачиванию упорных золотосодержащих руд коры выветривания в серной кислоте в присутствии диоксида марганца

В данном разделе приведены результаты экспериментальных исследований двустадийного процесса окислительного выщелачивания упорных золотосодержащих руд коры выветривания территории Жартас в серной кислоте и в присутствии пиролюзита – диоксида марганца.

Химический состав упорных золотосодержащих руд коры выветривания территории Жартас был следующим: Au–3,5 г/т; Zn–0,76 %; Cu–0,069 %; Pb–0,098 %; Fe–3,45 %; Mn–0,122 %.

Руда дробленая, измельченная до крупности – 0,074 мм (– 95 %) подвергалась безавтоклавному выщелачиванию. В экспериментах безавтоклавного окис-

лительного выщелачивания руды концентрация H_2SO_4 составляла 10, 20, 30, 40, 50 и 70 %, расход MnO_2 – 25, 50, 75 и 100 г, навеска пробы руды – 100 г, продолжительность экспериментов – 2, 4, 6, 8, 10, 12 часов, Ж:Т = 4:1, 6:1, 8:1, 10:1. В результате установлены оптимальные режимы: продолжительность процесса – 8 часов, температура процесса – $80\text{ }^{\circ}C$, концентрация H_2SO_4 – 50 %, расход MnO_2 – 50 % от массы руды, Ж:Т = 8:1. Извлечение из руды в раствор составило для Au – 65,65 %; Zn – 45,97 %; Cu – 56,97 %; Pb – 2,77 %; Fe – 67,51 %. При использовании H_2SO_4 с концентрацией 30–50 % степень извлечения компонентов из руды в раствор увеличивается, а выше этого предела происходит резкое снижение степени извлечения компонентов из руды в раствор, что связано с образованием элементарной серы, пассивирующей поверхность золота и минералов-носителей золота.

После безавтоклавного окислительного выщелачивания руды получен кек с содержанием: Au–1,13 г/т; Zn–0,396 %; Cu–0,028 %; Pb–0,093 %; Fe–1,03 %; Mn–22,84 %.

Полученный кек подвергался автоклавному выщелачиванию, в экспериментах продолжительность составляла – 1, 2, 3, 4, 5 часов при постоянных значениях: $t=130\text{ }^{\circ}C$, H_2SO_4 – 50 %, MnO_2 – 25 г, Ж:Т=8:1, навески кека – 50 г. Зависимость степени извлечения Au, Zn, Cu, Pb, Fe, Mn из исследуемого материала (при постоянной навеске) в раствор и кек от продолжительности процесса приведена на рисунке 17.

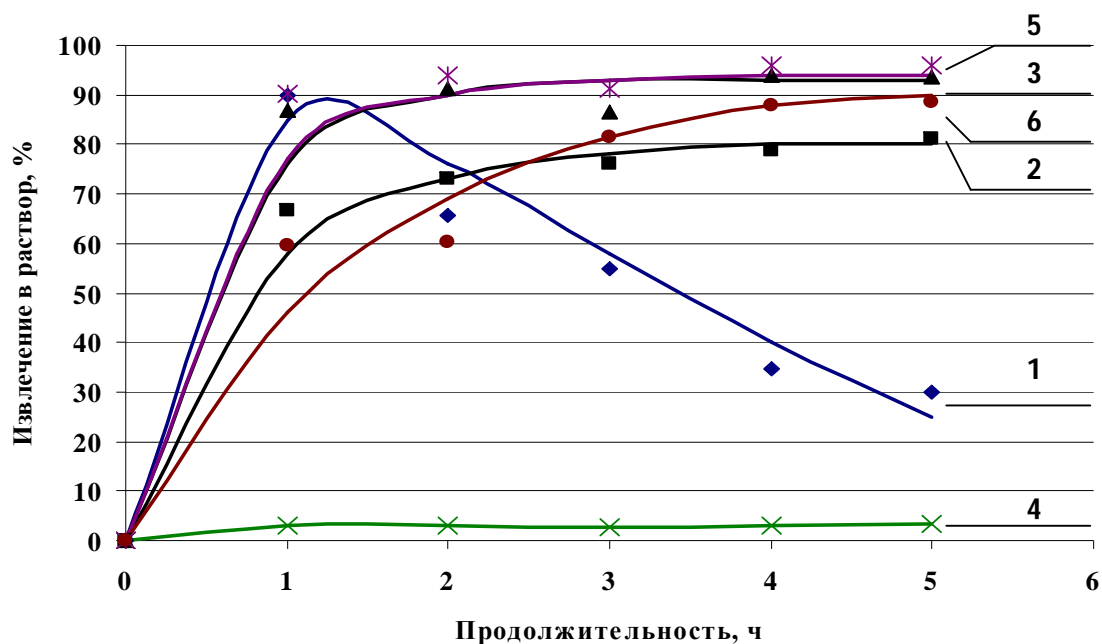


Рисунок 17 – Зависимость степени извлечения 1–Au, 2–Zn, 3–Cu, 4–Pb, 5–Fe, 6–Mn в раствор из кеков 1 стадии безавтоклавного выщелачивания руды

Из рисунка 17 видно, что извлечение золота в раствор резко увеличивается до 90,01 % при увеличении продолжительности процесса до 1 часа, затем резко понижается в промежутке от 1 до 5-ти часов. Последнее связано с образованием продуктов реакций на поверхности золотин. Степень извлечения цинка с увели-

чением продолжительности процесса до 2 часов резко поднимается до 72,9 %. Также аналогично поведение меди, железа и марганца (до 2 часов извлечения поднимаются до 91,21 % Cu, до 93,79 % Fe, до 59,49 % Mn). Степень извлечения свинца при температуре процесса 130 °С на всем промежутке времени низкая и доходит до 3,46 % при продолжительности процесса – 5 часов.

Изучена кинетика процессов безавтоклавного выщелачивания руды и автоклавного выщелачивания кеков в раствор. Установлено, что процессы протекают в диффузионной области, лимитируются толщиной элементарной серы в кислой среде и образующихся продуктов, например, гидроксида марганца в щелочной среде.

В процессе двустадийного окислительного выщелачивания исследуемых руд в серной кислоте в присутствии окислителя MnO_2 извлечение в растворы выщелачивания золота достигает 94,86 %, а извлечение сопутствующих металлов равно: Zn – 79,75 %; Cu – 92,57 %; Pb – 5,59 %; Fe – 94,49 %; Mn – 56,42 %.

Принципиальная технологическая схема переработки упорных золотосодержащих руд коры выветривания приведена на рисунке 18.

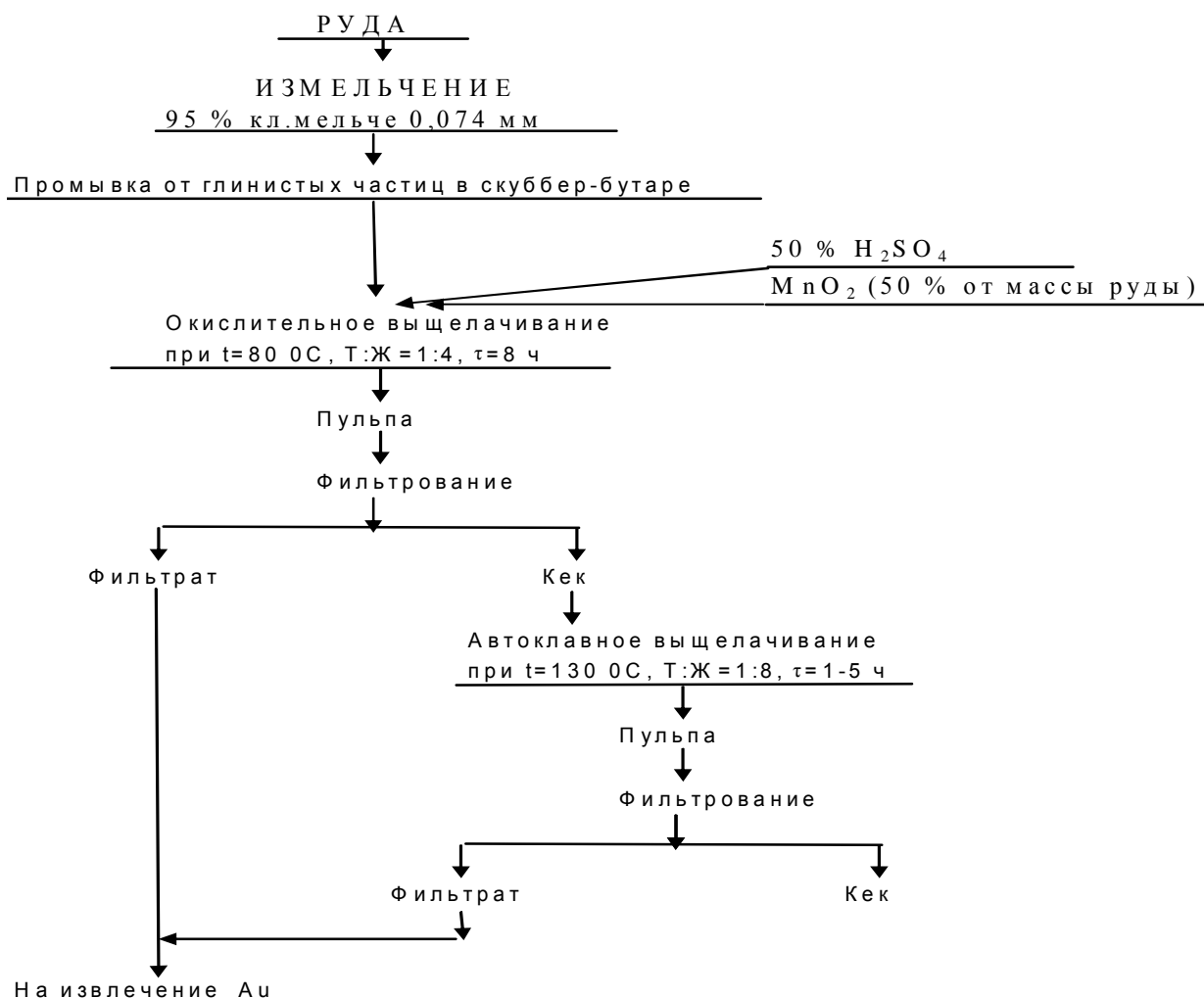


Рисунок 18 – Принципиальная технологическая схема переработки упорных золотосодержащих руд коры выветривания

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

1. Возрастающий спрос на золото и увеличение его цены на мировом рынке предопределяют увеличивающиеся темпы развития производства золота, связанные с вовлечением в переработку дополнительных источников – некондиционного и упорного золотосодержащего сырья. Объектом исследований в работе являются руды средних и нижних горизонтов коры выветривания территории Жартас (Алматинская область), упорность которых связана с ассоциациями тонкодисперсного золота с сульфидными минералами.

2. Способы рудоподготовки и обогащения упорных золотосодержащих руд обладают высокой капиталоемкостью. Применение способов прямой металлургической переработки упорных золотосодержащих руд существенно снижают затраты на производство золота. Цианидные методы прямого выщелачивания руд обладают следующими недостатками: 1) использование вредных опасных для жизни людей и окружающей среды – цианидов металлов; 2) низкие показатели (20–60 %) по извлечению тонкодисперсного золота из упорных руд "прямым" цианированием. Перспективны бесцианидные технологии переработки упорных золотосодержащих руд.

3. По результатам качественного рентгенографического и полуколичественного рентгенофазового анализа, количественного химического, полуколичественного спектрального и микроскопического анализов установлено наличие металлического золота, серебра, свинца, цинка, марганца, мышьяка и других компонентов, в небольших количествах – серы, магния, натрия, титана, в больших - железа, кремния и алюминия. Наличие магния, натрия, титана, железа, кремния и алюминия является свидетельством присутствия в рудах нерудных компонентов, что косвенно обнаружено при полуколичественном спектральном и рентгенофазовом анализах. Основную фазу исследуемой руды составляют кварц, мусковит, гематит и в небольшом количестве пирит и волластонит.

4. Методом Темкина – Шварцмана проведены термодинамические расчеты энергии Гиббса реакций растворения золота при температурах 25–150 °С и золотосодержащих минералов (пирита, сфалерита и галенита) при температурах 25–100 °С в серной кислоте в присутствии пиролюзита. Впервые показано, что: 1) значения энергии Гиббса этих реакций отрицательные и константы равновесия реакций высокие, что свидетельствует о высокой вероятности протекания процесса растворения пирита, сфалерита и галенита серной кислотой в присутствии пиролюзита; 2) минералы окисляются и растворяются в следующей последовательности (слева направо): пирит, галенит и сфалерит. Впервые показана возможность благоприятного протекания этой реакции с образованием комплексных соединений: $H[AuSO_4]$ и $H[Au(SO_4)_2]$, которые способствуют понижению электродных потенциалов растворения золота.

5. Впервые построены диаграммы Пурбэ следующих систем. В системе $Au - H_2SO_4 - MnO_2$: 1) при окислении MnO_2 наблюдается образование фаз $MnO \cdot (OH)$, Mn_3O_4 , $Mn(OH)_2$, $MnSO_4$, MnS и Mn при температурах 25, 60, 80 и 100 °С; 2) с

увеличением температуры процесса в интервале 25-100 °С потенциал растворения золота снижается с образованием соединения $\text{Au}(\text{OH})_3$ до +1,35 В в кислой среде и до 0,4 В в щелочной среде; 3) в щелочной среде при 100 °С в области устойчивости MnO_2 происходит образование дополнительного окислителя – пермангант-аниона $[\text{MnO}_4]^{2-}$, который способствует резкому снижению потенциала растворения золота.

В системе $\text{FeS}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MnO}_2$: 1) при температурах 25, 60, 80 и 100 °С область устойчивости Fe_2O_3 расширяется и при 100 °С электродный потенциал растворения Fe_2O_3 снижается до –0,65 В, что связано с ведением окислителя диоксида марганца; 2) с увеличением температуры в интервале 25-100 °С уменьшается область устойчивости Fe^{2+} и $[\text{HFe}_2\text{O}]^-$, сдвигаясь в область кислых сред.

В системе $\text{PbS} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MnO}_2$ при температурах 25, 60, 80 и 100 °С при изменении электродных потенциалов от –2,0 до + 2,0 В устойчивых форм соединений свинца не обнаружено.

В системе $\text{ZnS} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MnO}_2$: 1) с увеличением температуры в пределах 25, 60, 80 и 100 °С происходит сдвиг области устойчивости ионной формы Zn^{2+} в область кислых сред; 2) при 60 °С в щелочной среде под воздействием диоксида марганца появляется дополнительный окислитель ZnO^{2-} , область которого постепенно увеличивается; 3) в щелочной среде область устойчивости ZnS уменьшается.

6. При безавтоклавном выщелачивании руды в серной кислоте в присутствии диоксида марганца:

– Изучено влияние параметров процесса (продолжительности и температуры процесса, концентрации H_2SO_4 , расхода MnO_2 , соотношения Ж:Т) на степень извлечения золота, цинка, меди, свинца, железа и марганца из руды в раствор. Установлены оптимальные условия проведения процесса безавтоклавного выщелачивания руды, обеспечивающие максимальное извлечение из руды в раствор Au (65,65 %), Zn (45,97 %), Cu (56,97 %), Pb (2,77 %), Fe (67,51 %): продолжительность процесса – 8 часов, температура процесса – 80 °С, концентрация H_2SO_4 – 30-50 %, расход MnO_2 – 50 % от массы руды, соотношение Ж:Т=8:1. Установлено, что для всех компонентов, кроме железа, характерно снижение степени извлечения компонентов из руды в раствор при расходе MnO_2 более 50 %. Это связано с тем, что увеличивается вероятность перехода MnO_2 в $\text{Mn}(\text{OH})_2$, который выпадает в осадок, что приводит к нейтрализации окислителя.

– Изучена кинетика процесса безавтоклавного выщелачивания золота, цинка, меди, свинца, железа и марганца из руды в раствор. Установлено, что процесс протекает в диффузионной области, лимитируется толщиной образующихся продуктов, в особенности элементарной серы.

7. При автоклавном выщелачивании кеков от безавтоклавного выщелачивания руды в серной кислоте в присутствии диоксида марганца:

– Изучено влияние продолжительности процесса на степень извлечения золота, цинка, меди, свинца, железа и марганца из кеков в раствор. Установлены оптимальные условия проведения процесса автоклавного выщелачивания кеков, обеспечивающие максимальное извлечение из кеков в раствор Au (90,01 %), Zn

(66,70 %), Cu (86,8 %), Pb (2,98 %), Fe (90,11 %): продолжительность процесса – 1 час, температура процесса – 130 °С, концентрация H₂SO₄ – 50 %, расход MnO₂ – 50 % от массы руды, соотношение Ж:Т=8:1.

– Изучена кинетика процесса автоклавного выщелачивания золота, цинка, меди, свинца, железа и марганца из кеков в раствор. Установлено, что процесс протекает в диффузионной области, лимитируется толщиной образующихся продуктов

8. Для ускорения процесса извлечения золота, цинка, меди, свинца, железа и марганца из руды и кеков в раствор необходимо использовать приемы, устраняющие лимитирование процесса, например, перемешивание растворов с целью отвода от поверхности руды образующихся продуктов и ее обновления, регулирование рН среды и температуры процесса, соотношения Ж:Т и т.д.

9. Разработана технология двустадийного окислительного выщелачивания упорной золотосодержащей руды коры выветривания серной кислотой в присутствии окислителя MnO₂, обеспечивающая высокое извлечение в растворы выщелачивания золота - 94,86 % и сопутствующих металлов: Zn – 79,75 %; Cu – 92,57 %; Pb – 5,59 %; Fe – 94,49 %; Mn – 56,42 %.

Оценка полноты решения поставленных задач. В результате проведенных исследований разработана физико-химические основы и технология переработки упорных золотосодержащих руд коры выветривания окислительным выщелачиванием в серной кислоте в присутствии диоксида марганца при температурах 25-130 °С, позволяющая расширить сырьевую базу производства золота за счет вовлечения в переработку некондиционного упорного сырья. Задачи, поставленные при обосновании направления и этапов исследований выполнены полностью.

Разработка рекомендаций и исходных данных по конкретному использованию результатов. Предложенные в работе технологические разработки могут быть использованы недропользователем золотосодержащих руд коры выветривания территории Жартаc и на других золотодобывающих предприятиях, перерабатывающих подобные руды.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения

Результаты предлагаемой технологии окислительного выщелачивания золота из упорных золотосодержащих руд коры выветривания представляют практический интерес для золотодобывающих предприятий ввиду экологичности процесса и эффективности показателей по извлечению золота из упорных руд.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области.

Проведенные теоретические и технологические исследования в области поставленных задач выполнены на современном уровне и полученные результаты обеспечили разработку технологии окислительного выщелачивания золота и золотосодержащих минералов из упорных золотосодержащих руд коры выветривания. Техническая новизна защищена предпатентом Республики Казахстан.

Список опубликованных работ по теме диссертации:

- 1 Байысбеков Ш., Авдюков В.И, Акказина Н.Т., Галиев Б.Е. К вопросу гидросульфатизации сульфидов // Вестник КазНТУ – Алматы, 2005. – №3. – С.77–82.
- 2 Авдюков В.И, Авдюков В.В, Амирхан. А.А., Акказина Н.Т. Получение товарной продукции из ферромарганца и марганцевых конкреций // Вестник КазНТУ – Алматы, 2006. № 2. – С.93–99.
- 3 Байысбеков Ш., Авдюков В.И., Авдюков В.В., Акказина Н.Т. Переработка золотосодержащих сульфидных концентратов // Труды Второй международной научно-практической конференции «Горное дело и металлургия в Казахстане. Состояние и перспективы». – Алматы, 2006. – С.333–335.
- 4 Байысбеков Ш., Дюсембаева К.Ш., Акказина Н.Т. Тонкодисперсное золото в рудах золото–сульфидного месторождения // Вестник КазНТУ. – Алматы, 2007. – №2. – С. 106–109.
- 5 Акказина Н.Т. К вопросу извлечения золота из пиритных концентратов // Сборник материалов VI-конгресс обогатителей стран СНГ МИСиС. Москва, 2007, I-том. С.91–93.
- 6 Байысбеков Ш.Б., Жунусова Г.Ж., Акказина Н.Т. Термодинамический анализ реакций окисления пирита // Вестник СГУ имени Шакарима. – Семипалатинск, 2007. – №1. – С. 143–150.
- 7 Байысбеков Ш., Дюсембаева К.Ш., Жунусова Г.Ж., Акказина Н.Т. Особенности образования тонкодисперсного и «невидимого» золота в рудах месторождения Абыз // Горный журнал Казахстана. – Алматы, 2007. – №3. – С.37–38.
- 8 Байысбеков Ш., Жунусова Г.Ж., Акказина Н.Т. О поведении халькопирита в условиях его окисления // Труды Международной научно-практической конференции «Научно-технические и духовные ценности в наследии мыслителей востока и А. Машани, включенного в календарь памятных дат ЮНЕСКО 2006–2007 гг.». – Алматы, 2007. – Т. II. – С. 354–356.
- 9 Байысбеков Ш., Жунусова Г.Ж., Акказина Н.Т. Термодинамический анализ поведения галенита в условиях его окисления // Труды Международной научно-практической конференции «Научно-технические и духовные ценности в наследии мыслителей востока и А. Машани, включенного в календарь памятных дат ЮНЕСКО 2006–2007 гг.». – Алматы, 2007. – Т. II. – С. 356–358.
- 10 Байысбеков Ш., Жунусова Г.Ж., Акказина Н.Т. О возможности протекания реакции окисления сфалерита // Труды Международной научно-практической конференции «Научно-технические и духовные ценности в наследии мыслителей востока и А. Машани, включенного в календарь памятных дат ЮНЕСКО 2006–2007 гг.». – Алматы, 2007. – Т. II. – С.358–359.
- 11 Жунусова Г.Ж., Ермолаев В.Н., Акказина Н.Т., Байысбеков Ш. Рентгеноспектральное исследование глинистых золотосодержащих руд коры выветривания // Сборник материалов Международного форума, посвященного 75-летию юбилею КазНТУ имени К.И. Сатпаева. – Алматы, 2009. – 3 с.

12 Жунусова Г.Ж., Байысбеков Ш., Акказина Н.Т., Кальянова О.А., Еденбаев С.С. Диаграмма Пурбэ системы Au – H₂SO₄ – MnO₂ // Вестник КазНТУ. – Алматы, 2010. – № 12.

13 Жунусова Г.Ж., Акказина Н.Т., Байысбеков Ш. Изучение поведения пирита при окислительном выщелачивании упорных золотосодержащих руд в растворе серной кислоты в присутствии пиролюзита // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. – 2010. – № 12.

14 Жунусова Г.Ж., Акказина Н.Т., Байысбеков Ш. Термодинамика процесса растворения пирита в серной кислоте в присутствии пиролюзита // Известия Национальной Академии Кыргызской республики. – 2010. – № 4.

15 Жунусова Г.Ж., Акказина Н.Т., Байысбеков Ш., Еденбаев С.С., Кальянова О.А. Термодинамическая оценка реакции растворения металлического золота в серной кислоте в присутствии диоксида марганца // Комплексное использование минерального сырья. – Алматы, 2010. – № 12.

16 Предпатент 18861 РК. Способ извлечения благородных металлов из концентратов / Байысбеков Ш., Авдюков В.И., Акказина Н.Т.; опубл. 15.10.2007, бюл. № 10.

ТҮЙІНДЕМЕ

Акказина Назым Тоқтарханқызы

Мору қыртысындағы өте қиын алынатын алтын құрамды кендерді өндеудің физико-химиялық технологиясының негізін жасау

Қазіргі уақытта әлемдік нарықта алтының құнының өсуі және сұраныстың көбейімі байқалады. Сондықтан да Қазақстан Республикасында алтын кенді өнеркәсіпті дамытуды арттыру негізгі өзекті мәселе болып отыр.

Диссертациялық жұмыс мору қыртысындағы өте қиын алынатын алтын құрамды кендерді тотықтыра шаймалаудың технологиялық үрдісін жетілдіруге, байытудың технологиялық көрсеткіштерін көтеруге бағытталады.

Диссертациялық зерттеудің **объектісі** – Алматы облысындағы Балқаш жағалауында орналасқан, Шу-Іле кенді белдеуіндегі Жартас аймағының қиын алынатын алтын құрамды кендері.

Жұмыстың мақсаты. Физико-химиялық негіздеу арқылы Жартас аймағындағы мору қыртысының өте қиын алынатын алтын құрамды кендердің құрамындағы компоненттерді химиялық еріту мен ашудың жаңа цианидсіз әдістемесі.

Зерттеудің әдістемелік базасы

Жұмыста термодинамиканы және кинетиканы есептеудің модельді программасы, сондай-ақ “Outokumpu Oу” компаниясының сертификатталған программасы қолданылды. Алынған нәтижелердің дұрыстығы комплексті физико-химиялық және физикалық әдістер арқылы нақтыланды, сондай-ақ зертханалық және ірілендірілген зертханалық жағдайларындағы технологиялық зерттеулердің нәтижелерінің жүзеге асырылуы мен алынған ҚР № 18861, 15.10.2007, № 10. бюл. предпатенті дәлел бола алады.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы:

1. – Темкин-Шварцманнның әдісімен теңдік константасы, Гиббс энергиясы арқылы 25–150⁰С алтынның еруі мен 25–100⁰С алтын құрамды минералдардың (пирит, сфалерит және галенит) күкірт қышқылы ерітіндісінде – MnO₂ қатысуының теңдігі ретінде мәні есептелінген. **Тұңғыш рет ұсынылды:**

– осы реакциялардың жайлы ағуы;

– алтын құрамды минералдардың тотығуы мен еру реакцияларының төменгідей ретпен ағымда болатыны анықталған (солдан оңға қарай): пирит, галенит және сфалерит;

– комплексті қосылыстардың пайда болуы: H[AuSO₄] и H[Au(SO₄)₂], алтынның еруінің электродтық потенциалын төмендетуге негіз бола алды.

2. 25, 60, 80 и 100⁰С температура кезінде Au – H₂SO₄ – MnO₂, FeS₂ – H₂SO₄ – MnO₂, PbS – H₂SO₄ – MnO₂, ZnS – H₂SO₄ – MnO₂ жүйелерінің Пурбэ диаграммасы тұрғызылды. Температураның өсуіне байланысты тұрақтылық аймағындағы ерітілетін Au, FeS₂, ZnS формаларының қышқылдық ортаға қарай ығысатыны,

оған марганец екі тотығының қатысуы және сілтілі ортада қосымша тотықтырғыштың пайда болуы тұңғыш рет көрсетілді.

3. рН=0–14 және 25–100 °С температура аралығында $PbS - H_2SO_4 - MnO_2$ жүйесінің Диаграмма Пурбэ тұрғызылды. Онда қорғасынның тұрақты формасының болмауы алғашқы рет көрсетілген, сондай-ақ күкіртті қорғасынның ерімейтін қорғасын сульфатына айналуының ұтымдылығы дәлелденген.

4. Кенді автоклавсыз және кекті автоклавты шаймалау үрдістері кезіндегі ерітіндіге өтуінің кинетикасы анықталған. Сондай-ақ үрдістердің диффузиондық аймақта ағымда болатыны, қышқылды ортада элементарлы күкірттің қалыңдығы шектелетіні және өнімдердің пайда болатындығы анықталынған, мысал ретінде қышқылдық ортадағы марганец гидроксиді келтірілген.

Қорғауға шығарылатын қағидалар:

– Темкин-Шварцманның әдісімен мору қыртысындағы алтын құрамды кендерді тотықтыра шаймалау үрдісінің термодинамикалық бағалануының нәтижелері;

– Пурбэ әдісі арқылы тотықтыра шаймалау потенциалының стандартты есептік көрсеткіштерінің нәтижелері;

– автоклавсыз жағдайда мору қыртысындағы алтын құрамды кендерді тотықтыра шаймалау үрдісінің кинетикасы мен зерттеулерінің нәтижелері;

– автоклавты жағдайда мору қыртысындағы алтын құрамды кендерді тотықтыра шаймалау үрдісінің кинетикасы мен зерттеулерінің нәтижелері.

Жұмыстың тәжірибелік құндылығы:

Жартас аймағының орта және төменгі қабаттарындағы мору қыртысының алтын құрамды кендерін тікелей гидрометаллургиялық өңделуінің күкірт қышқылы ерітіндісінде – MnO_2 қатысуы арқылы екісатылы шаймалаудың цианидсіз технологиясы жасалынды.

Оптималді жағдайда кенді екісатылы шаймалау технологиясы кезінде ерітіндіге алтынның үлесті өтуінің бөліп алу дәрежесі (94,86 %) жоғары болатындығы ұсынылған.

Алынған Гибсс энергиясының термодинамикалық өлшем бірліктері, тотықтыра шаймалау потенциалының еруі және $Au - H_2SO_4 - MnO_2$, $FeS_2 - H_2SO_4 - MnO_2$, $PbS - H_2SO_4 - MnO_2$, $ZnS - H_2SO_4 - MnO_2$ жүйесіндегі тұрақты аймақтағы қосылыстар, анықтамалық мәліметтер ретінде қолданылады.

Ғылыми-техникалық және технологиялық өңдеулер келесі авторлық докумендермен – предпатент ҚР № 18861 «Концентраттардан асыл металдарды шығарып алу тәсілі» (авторлары – Байысбеков Ш., Авдюков В.И., Акказина Н.Т.), шығарылған мерзімі 15.10.2007, № 10 бюл. қорғалған.

SUMMARY

Akkazina Nazym Toktarkhanovna

Physics – chemical basis technology of exploitation of gold – contained ore crust of weathering in supporting process

Nowadays growth of demand and increase of gold cost is observed in the market. That's why the production of gold is one of the actual task of KZ.

The thesis is devoted to the improvement of oxidation process of alkaline supporting gold contained ore of crust of weathering, which is conducive to increase technological index of enrichment.

Object of the research thesis is supporting gold contained ore in the territory of Zhartas Shu – Ili ore zone, located on the coast of Balkhash in the Almaty oblast.

The aim of work.

The Physics-chemical substantiation of new non-cyanid method of chemical revelation and corrosion of components persistent gold contained ores of crust weathering of territory Zhartas.

Methodologically base of research

Model program of thermodynamics and kinetic calculations, certificated program of company "Oatokumpu Ou" was used in work.

Authenticity of received results confirming by application complex of physics – chemical and physical methods of analysis, and also by reproducibility technologies researches in laboratories and in less detailed – laboratories conditions and was given pre-patent of Republic Kazakhstan № 18861, 15.10.2007. bulletin №10.

Newness of scientific work.

1. The importance of Gibbs energy reaction of gold dissolution at 25-150 °C degrees and gold mineral contents (pyrites, sphalerites and galena) at 25-100 °C degrees in sulphuric acid in pyrolusite's attendance has been calculated by Temkin-Shvartsman's method. Initially it has been determined:

- the favourable reactions proceeding;
- the sequence of oxidization (from the left to the right) and dissolution of gold mineral contents: pyrites, sphalerites and galena;
- the formation of complex compounds $H[AuSO_4]$ и $H[Au(SO_4)_2]$, reducing electrode potential of gold dissolution.

2. Pourbaix system's diagrams $Au - H_2SO_4 - MnO_2$, $FeS_2 - H_2SO_4 - MnO_2$, $ZnS - H_2SO_4 - MnO_2$ have been built at 25, 60, 80 and 100 °C degrees an origin of steadiness dissoluble forms splits Au, FeS_2, ZnS into sphere of acid medium has been shown with increasing of temperature process under pyrolusite action and sharp reduction of their potential dissolution in alkaline medium because of additional oxidizer formation.

3. Pourbaix diagram of $PbS - H_2SO_4 - MnO_2$ system within pH=0-14 interval and 25-100 °C temperature is drawn. The absence of stable form of plumbum compounds is shown for the first time that justifies to advantageous plumbum sulfide transfer into insolvent plumbum sulfate.

4. Kinetics processes of dry-cured ore leaching and autoclave-cured keks leaching into solution is examined. It is defined that processes are in diffusion area and are limited by the thickness of elemental sulphur in sour environment and obtained product, e.g. hydroxide magnum in alkalis.

Practical value of the work

The non-cyanide technology of direct hydrometallurgical recycling of persistent gold-bearing ores of crust aeration on Zhartas territory medium and low horizons has been worked out by a two- staged leaching in sulphuric acid with pyrolusites.

It is defined that high extend of prevailed gold extraction into solutions is achieved in the developed technology of two-staged ores leaching under the optimal conditions.

Thermodynamic data G energy values and Oxidized- Deoxidized potentials of soluting and areas of compounds stability in $\text{Au} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MnO}_2$, $\text{FeS}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MnO}_2$, $\text{PbS} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MnO}_2$, $\text{ZnS} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MnO}_2$, systems, which can serve as reference materials is obtained.

Scientific–technical and technological explorations are protected by the following author’s secure document – pre-patent of RK №18861 – “The way of extracting rare metals from concentrates” (authors- Baiysbekov Sh., Avdukov V.I., Akkazina N.T.) published in 15.10.2007 in the newsletter №10.

АККАЗИНА НАЗЫМ ТОКТАРХАНОВНА

**Разработка физико-химических основ технологии
переработки упорных золотосодержащих
руд коры выветривания**

05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Автореферат
диссертации на соискание
ученой степени кандидата технических наук

Подписано в печать 22. 11. 2010 г.

Объем 1,4 усл. печ. лист.

Формат 60x84/¹⁶

Гарнитура Times New Roman

Печать "Ризо"

Тираж 120 экз.

Заказ № 134

050000, г. Алматы
ул. Масанчи 20/22
ТОО "Полиграфия-сервис и К⁰"