

Восточно-Казахстанский технический университет
имени Д. Серикбаева

УДК 669.778 (043)

На правах рукописи

ТЫМБАЕВА АЙГЕРИМ АЛИБЕКОВНА

**Разработка технологии переработки мышьяксодержащих материалов
свинцового и медного производств с выводом мышьяка в виде
малоопасного отхода**

6D070900 - Metallurgia

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
к.т.н., профессор,
руководитель ЦОР «Veritas»
Куленова Н.А.
НАО «ВКТУ им. Д.Серикбаева»,
Казахстан;

д.т.н., старший научный
сотрудник, заведующий кафедрой
Мамяченков С.В.
УрФУ им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина,
Россия.

Республика Казахстан
Усть-Каменогорск, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ОПРЕДЕЛЕНИЯ	5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	6
ВВЕДЕНИЕ	7
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР И ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	13
1.1 Анализ современных пирометаллургических способов переработки мышьяксодержащих материалов.....	16
1.2 Анализ современных гидрометаллургических способов переработки мышьяксодержащих материалов.....	20
1.3 Выбор направления исследований	24
Выводы по разделу 1 и постановка задач исследований	25
2 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕДНЫХ СЪЕМОВ СВИНЦОВОГО ПРОИЗВОДСТВА	27
2.1 Методы исследования	27
2.2 Объект исследования	32
Выводы по разделу 2.....	41
3 ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПОСОБА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНЫХ СЪЕМОВ СВИНЦОВОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	42
3.1 Методы исследований.....	43
3.1.1 Методика планирования эксперимента.....	43
3.1.2 Методика лабораторных исследований способа серощелочного выщелачивания медных съемов свинцового производства	45
3.1.3 Методика лабораторных исследований способа осаждения мышьяка	46
3.1.4 Методика лабораторных исследований способа регенерации серощелочного реагента	47
3.2 Исследование технологических параметров процесса выщелачивания	48
3.2.1 Термодинамический анализ процесса выщелачивания.....	48
3.2.2 Кинетическое моделирование процесса выщелачивания	57
3.2.3 Исследование влияния параметров процесса серощелочного выщелачивания медных съемов на степень извлечения мышьяка.....	63
3.3 Исследование технологических параметров процесса осаждения	72
3.3.1 Термодинамический анализ процесса осаждения мышьяка	72
3.3.2 Исследование влияния параметров процесса на степень осаждения мышьяка в сульфидный кек.....	74
3.4 Исследование возможности регенерации серощелочного реагента из раствора, получаемого в процессе осаждения мышьяка.....	81
Выводы по разделу 3.....	86
4 УКРУПНЕННО-ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ СПОСОБА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНЫХ СЪЕМОВ СВИНЦОВОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	88

4.1 Серощелочное выщелачивание, осаждение мышьяка и регенерация серощелочного реагента	88
4.2 Использование регенерированного реагента в оборотных циклах	95
4.3 Технологическая схема способа гидрометаллургической переработки медных съёмов	99
Выводы по разделу 4.....	105
5 ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ТЕХНОЛОГИИ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ МЕДНЫХ СЪЕМОВ СВИНЦОВОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ПРИМЕРЕ УКМК ТОО «КАЗЦИНК»	106
5.1 Сравнение показателей по эффективности вывода мышьяка по действующей и предлагаемой схемам	106
5.2 Расчет суммы единовременных затрат	108
5.3 Расчет условно-годовой экономии и срока окупаемости единовременных затрат.....	110
Выводы по разделу 5.....	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	116
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	122
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	123

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты: Правила присуждения ученых степеней, утвержденных приказом МОН РК от 31 марта 2011 года № 127.

ГОСТ 7.32-2001 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСО РК 5.04.034-2011 – Государственный общеобязательный стандарт образования Республики Казахстан. Послевузовское образование. Докторантура. Основные положения.

ГОСТ 7.12-93 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 127.1-93 – Сера техническая. Технические условия.

ГОСТ 4204-77 – Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 4328-77 – Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 9179-2018 – Известь строительная. Технические условия.

ГОСТ 21877.7-76 – Баббиты оловянные и свинцовые. Метод определения мышьяка.

ГОСТ 12561.1-78 – Сплавы палладиево-серебряно-медные. Метод определения меди и серебра.

ГОСТ 22772.7-96 (ИСО 320-81) – Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Методы определения серы.

ГОСТ 24978-91 (ИСО 4740-85) – Сплавы медно-цинковые. Методы определения цинка.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

вакуум-фильтр – агрегат непрерывного действия под давлением для разделения пульпы на жидкий (фильтрат) и твердый (кек) продукты;

выщелачивание – гидрометаллургическая операция, основанная на переводе в раствор одного или нескольких компонентов из твердого вещества;

известково-серный реагент – раствор, получаемый реакцией взаимодействия гидроксида кальция с серой. Раствор состоит из полисульфидных, тиосульфатных соединений серы с кальцием;

математическая модель – описание с помощью математических формул соотношений между количественными характеристиками объекта моделирования;

медные съемы – (другое наименование – сухие медистые шликеры) продукт процесса грубого обезмеживания черногого свинца шахтной плавки;

осаждение – гидрометаллургическая операция, основанная на выделении одного или нескольких компонентов раствора в твердый осадок;

предельно-допустимая концентрация – санитарно-гигиенический норматив, утвержденный в законодательном порядке. Концентрация химических элементов и их соединений, которая при повседневном влиянии в течение длительного времени на организм человека не вызывает патологических изменений или заболеваний;

промпродукты – промежуточный продукт металлургического производства, не являющийся товарным продуктом или отходом и подлежащий дальнейшей переработке в технологической схеме;

регенерация – в контексте данной работы: технологическая операция по восстановлению серощелочного реагента из продукта процесса осаждения мышьяка;

серощелочной реагент – раствор, получаемый реакцией взаимодействия гидроксида натрия с серой. Раствор состоит из сульфидных, полисульфидных, тиосульфатных соединений серы с натрием.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АО «ИМиО»	– Акционерное общество «Институт металлургии и обогащения»
ВКТУ	– НАО «Восточно-Казахстанский технический университет имени Д. Серикбаева»
ВТВ	– высокотемпературное выщелачивание
г	– грамм (единица массы)
дм ³	– дециметр кубический (единица объема)
М	– моль (единица измерения концентрации)
мин	– минута (единица времени)
мм	– миллиметр (единица длины)
МОН РК	– Министерство образования и науки Республики Казахстан
Па	– единица измерения давления
ПДК	– предельно-допустимая концентрация
с	– секунда (единица времени)
СЦР	– серощелочной реагент
СЦК	– Свинцово-цинковый комбинат
т	– тонна (единица массы)
ТГА	– термогравиметрический анализ
ТОО	– Товарищество с ограниченной ответственностью
ИСР	– известково-серный реагент
УК МК	– Усть-Каменогорский металлургический комплекс
ч	– час (единица времени)
D	– оптическая плотность
m	– масса
pH	– водородный показатель
T	– абсолютная температура, К
t	– температура, °С
δ	– деформационное колебание
v	– валентное колебание
τ	– продолжительность

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы (задачи). На сегодняшний день в мировой практике наблюдается истощение сырьевой базы руд цветных металлов с низким содержанием примесей, в частности мышьяка. В связи с чем, на металлургические предприятия поступает все больше материалов сложного состава, одним из основных вредных примесей в которых является мышьяк.

Известно множество способов удаления мышьяка из сырья и промпродуктов производств свинца и меди, однако активная работа над усовершенствованием схем получения цветных металлов, приводит к изменению движения примесных компонентов и необходимости разработки новых схем по утилизации мышьяка.

В данной работе произведен анализ технологии переработки полиметаллического сырья на примере УКМК ТОО «Казцинк». По существовавшей на предприятии до 2012 года схеме вывод мышьяка со свинцового завода в составе арсенит-арсенатных кеков составлял 43,65%.

Однако, модернизация технологической схемы производства свинца и запуск медного завода на УКМК ТОО «Казцинк» в 2011-2012 гг. привели к изменению распределения мышьяка и сокращению количества мышьяка, выводимого из технологической схемы с арсенатным кеком до 7,25%.

На фоне этого произошло увеличение распределения мышьяка в медные съемы свинцового производства. Если ранее по классической схеме «агломерирующий обжиг – шахтная плавка - рафинация» в медные съемы переходило 27,65% мышьяка от общей загрузки на свинцовый завод, то по новой схеме - 83,72%.

При повышенном содержании мышьяка в свинцовом сырье увеличивается циркуляционная нагрузка примеси между свинцовым и медным заводами за счет переработки медных съемов, что приводит к риску получения некачественной товарной продукции, износу футеровки пирометаллургических агрегатов при взаимодействии с агрессивным арсенидом меди, загрязнению окружающей среды летучими соединениями мышьяка.

На сегодняшний день, на УКМК ТОО «Казцинк» медные съемы направляются на стадию электроплавки, где разделяются на свинец- и медьсодержащие фазы. Мышьяк при этом распределяется между продуктами плавки.

В отечественной и мировой практике существует ряд технологий по переработке медных съемов свинцового производства. Так, в начале второй половины XX века широко изучали пирометаллургические способы утилизации мышьяка из медных съемов свинцового производства плавкой в смеси с натрий-содержащими флюсами [1, с. 238; 2-4].

Способ сульфат-натриевой плавки медных съемов, обеспечивающий достаточно полное извлечение свинца в черновой свинец, меди в шлакоштейновый и шпейзовый расплав внедрялся на Лениногорском свинцовом

заводе. По данной технологии в шлако-штейновом расплаве концентрируется около 65% мышьяка, а в шпейзе около 20% [5, с.71].

На некоторых предприятиях с повышенным содержанием серы в медных съемах, например, на заводе «Электроцинк» для связывания серы наряду с сульфатом натрия добавляют и кальцинированную соду.

При плавке материалов, содержащих мышьяк, в отражательной печи с кальцинированной содой мышьяк распределяется в шлак, при этом около 90% свинца переходит в черновой свинец, а медь распределяется по продуктам процесса [6]. Известно, что подобная технология внедрялась на заводах в США (Эль-Пасо) и Италии (Сан-Гавино)

Вышеприведенные способы обеспечивают лишь разделение медных съемов на медь- и свинец-содержащие продукты, однако не позволяют селективно утилизировать мышьяк в отвальный продукт. В связи с чем, для определения способа переработки медных съемов, который бы обеспечивал селективность вывода мышьяка из медных съемов свинцового производства в отвальный продукт низкого класса опасности произведен литературный обзор технологий по переработке мышьяксодержащих материалов.

Способы переработки мышьяксодержащих материалов условно можно разделить на пирометаллургические и гидрометаллургические. При этом, пирометаллургические способы несмотря на ряд преимуществ таких как, достижение высокой степени извлечения мышьяка в отвальный продукт за одну стадию, получение нерастворимого, компактного осадка кристаллической структуры в целом характеризуются большим пылевыносом отрицательно влияющим на качество атмосферного фоздуха и высокими затратами на работу при повышенных температурах [7, с. 69; 8, с. 2; 9, с. 12; 10, с. 10].

Относительно менее дорогой и более экологически благоприятной является гидрометаллургическая переработка мышьяксодержащих материалов. Процесс гидрометаллургического извлечения мышьяка в отвальный продукт в зависимости от задач, преследуемых в работе, ведут как в нейтральных, так и в щелочных и кислых средах.

Одним из наиболее распространенных способов гидрометаллургической переработки мышьяксодержащих материалов является выщелачивание в растворе серной кислоты [11, с. 489; 12, с. 15; 13, с. 96; 14, с. 615]. В зависимости от формы нахождения мышьяка в перерабатываемом сырье процесс ведут как при атмосферном, так и при повышенных давлениях. Недостатком технологии является переход цинка, меди, кадмия и частично железа наряду с мышьяком в раствор.

Известны способы переработки мышьяксодержащих материалов в щелочных средах [15, с. 60; 16, с. 198]. К недостатку щелочных растворителей следует отнести отсутствие селективности к мышьяку относительно тяжелых цветных металлов. Необходимость введения стадий очистки мышьяксодержащего раствора приводит к усложнению технологии и дополнительным затратам.

При этом, добавление к щелочному раствору элементарной серы позволяет получить серощелочной реагент, обладающий селективностью к мышьяку относительно цветных металлов [17, с. 55; 18 с. 21; 19, с. 255; 20, с. 2]. Способ ранее применялся преимущественно к извлечению мышьяка из пылей пирометаллургических агрегатов. В ходе литературного обзора способов, направленных на выделение мышьяка из медных съёмов свинцового производства серощелочным выщелачиванием не найдено.

Таким образом, несмотря на наличие существенной базы разработок, посвященных изучению проблемы переработки мышьяксодержащих материалов, способов, посвященных проблеме (задаче) селективного вывода мышьяка из медных съёмов свинцового производства, относительно свинца, меди, цинка, золота и серебра, в отвальный продукт на сегодняшний день не предложено.

Основание и исходные данные для разработки темы. Основанием для разработки темы стали результаты исследования вопроса циркуляции мышьяка на примере металлургического комплекса включающего медный и свинцовый заводы. Результаты показали, что вывод мышьяка из медных съёмов позволит более чем вдвое сократить количество этой примеси, поступающей на медное производство с промпродуктами свинцового передела.

В диссертационной работе использованы результаты исследований переработки медных съёмов, полученных при выполнении научно-исследовательской работой, проводимой по теме «Переработка шликеров свинцового производства с разделением на мышьяковый и медно-свинцовый продукты» в ИЦ УМКК ТОО «Казцинк».

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы. Отсутствие технологии селективного (относительно свинца, цинка, меди, золота и серебра) вывода мышьяка из медных съёмов свинцового производства, на фоне увеличения распределения примеси в медные съёмы при модернизации схемы получения свинца, обуславливает необходимость проведения данной научно-исследовательской работы.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них. В ходе проведения научно-исследовательской работы произведен аналитический обзор литературы и патентных исследований. Результаты обзора показали, что несмотря на широкую изученность вопроса переработки мышьяксодержащих материалов способов, обеспечивающих селективность вывода мышьяка относительно меди, свинца, цинка, золота и серебра в медных съёмах свинцового производства на сегодняшний день не предложено.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о востребованности результатов, полученных в ходе научно-исследовательской работы по разработке способа гидromеталлургической переработки медных съёмов свинцового производства, обеспечивающей селективность вывода мышьяка в отвальный продукт низкого класса опасности.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации. При выполнении исследовательской работы использовались соответствующие нормативно-методические материалы и гостированные приборы.

Достоверность результатов исследования обеспечивалась систематической поверкой приборов и оборудования.

Научно-исследовательские работы выполнялись в условиях Испытательной лаборатории инженерного профиля «ІРГЕТАС» некоммерческого акционерного общества «Восточно-Казахстанский Технический Университет им. Д. Серикбаева», аккредитованном в системе аккредитации Республики Казахстан на соответствие требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» № KZ.T.07.1710 от 10 марта 2016 года.

Актуальность темы. Мышьяк является сопутствующим элементом в медных, свинцовых, цинковых, золото- и серебросодержащих рудах, и его производство напрямую зависит от спроса на эти металлы. Потребность промышленности на этот металл по-прежнему остается низкой, в среднем спрос есть только на 2-2,5% добытого металла [1, с. 292; 21, с. 75].

Однако, в связи с неуклонным снижением запасов руд цветных металлов с низким содержанием примесных элементов, в частности мышьяка, металлургическая промышленность получает все больше концентратов, в которых содержание мышьяка превышает штрафное значение [21, с. 75]. В сложившихся условиях эффективность организации процесса утилизации мышьяка в отвальный продукт определяет степень циркуляционной нагрузки примеси на заводах и качество получаемой товарной продукции.

В связи с усовершенствованием технологической схемы на металлургическом предприятии УКМК ТОО «Казцинк», специализирующимся на производстве свинца, цинка, меди, золота и серебра, произошло увеличение распределения мышьяка в продукт процесса грубого обезмеживания свинца - медные съемы свинцового производства. В связи с чем, ввиду отсутствия способов для селективного выделения мышьяка из медных съемов, разработка технологии переработки медных съемов, нацеленной на селективное выделение мышьяка и осаждение его в виде компактного отхода низкого класса опасности, становится актуальным направлением для исследования.

Новизна темы заключается в разработке технологии переработки медных съемов свинцового производства с обеспечением селективности выделения мышьяка, относительно свинца, меди, цинка, золота и серебра, в компактный отход низкого класса опасности.

Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами. Результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, тесно связаны с научно-исследовательской работой, проводимой по теме «Переработка шликеров свинцового производства с разделением на мышьяковый и медно-свинцовый продукты» в ИЦ УКМК ТОО «Казцинк».

Целью диссертационной работы является разработка технологии переработки медных съёмов свинцового производства с применением серощелочного реагента, обеспечивающего селективность вывода мышьяка.

Объект исследования – медные съёмы свинцового производства УКМК ТОО «Казцинк».

Предмет исследования – физико-химический состав медных съёмов свинцового производства; физико-химические исследования термодинамики и кинетики серощелочного выщелачивания медных съёмов; процесс серощелочного выщелачивания; термодинамический анализ осаждения мышьяка; процесс осаждения мышьяка серной кислотой; процесс регенерации серощелочного реагента.

Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом.

В первом разделе произведен аналитический обзор современных способов переработки мышьяксодержащих материалов, и выбор направления исследований. По результатам, полученным в первом разделе установлена проблема увеличения циркуляции мышьяка на свинцово-медном производстве УКМК ТОО «Казцинк», связанная с усовершенствованием технологической схемы по производству свинца и запуском медного завода. Данную проблему (задачу) предлагается решить за счет переработки медных съёмов свинцового производства по следующей схеме: выщелачивание медных съёмов в серощелочном растворе, осаждение мышьяка раствором серной кислоты и регенерацию серощелочного реагента для повторного использования на стадии выщелачивания.

Анализ физико-химических свойств медных съёмов произведен во втором разделе. Полученные данные использованы в третьем разделе при исследовании термодинамических и кинетических закономерностей процесса серощелочного выщелачивания медных съёмов свинцового производства, необходимых для установления основных факторов, влияющих на процесс, при выборе и обосновании параметров выщелачивания медных съёмов, осаждения мышьяка, и изучении возможности регенерации серощелочного реагента для последующего проведения укрупненно-лабораторных исследований.

На основе проведенных укрупненно-лабораторных исследований разработана технологическая схема гидрометаллургической переработки медных съёмов свинцового производства (четвертый раздел), которая является одним из основных результатов исследовательской работы в целом. Произведены предварительные расчеты необходимого количества оборудования и представлена аппаратурная схема. С использованием которых, далее в пятом разделе рассчитаны экономические показатели технологии по переработке медных съёмов свинцового производства на примере УКМК ТОО «Казцинк».

Методологическая база. К основным методам исследований и анализов, применяемых при выполнении диссертационной работы, относятся:

- комплекс современных физико-химических методов анализа сырья и продуктов его гидрометаллургической переработки: атомно-абсорбционный

анализ (спектрометр PinAAcle, фирмы PerkinElmer), оптический эмиссионный анализ (спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 710 ES), термогравиметрический анализ (анализатор фирмы Mettler Toledo), рентгенофазовый анализ (рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO производства компании PANalytical), структурный анализ (растровый электронный микроскоп JSM-6390LV производства компании «JEOL Ltd.»), ИК-спектроскопический анализ (ИК спектрометр FT-801 фирмы Simex);

- вероятностно-детерминированный метод планирования эксперимента;

- пакеты специально разработанных компьютерных программ для расчета термодинамических характеристик реакций (HSC Chemistry 5.1);

- программный пакет для статистического анализа данных, управления данными, добычи данных и их визуализации (Statistica 7.0).

Положения, выносимые на защиту:

- результаты физико-химических исследований термодинамики гидрOMETаллургических процессов, протекающих при серощелочном выщелачивании медных съёмов, осаждении мышьяка;

- результаты лабораторных исследований процессов выщелачивания, осаждения мышьяка и регенерации серощелочного реагента;

- технология гидрOMETаллургической переработки медных съёмов свинцового производства с использованием серощелочного реагента, обеспечивающая селективность вывода мышьяка относительно пяти ценных металлов: свинца, цинка, меди, золота и серебра.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР И ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Поскольку основная масса мышьяка извлекается из недр в виде примеси руд цветных и благородных металлов, то наиболее важным этапом для металлургических производств, выпускающих цветные металлы, является удаление мышьяка из технологического процесса и перевод его в малорастворимые, допускающие хранение формы [1, с. 240].

Изучение технологий переработки полиметаллического сырья на примере металлургического комплекса, включающего медное и свинцовое производства, позволило выявить проблему циркуляции мышьяка в виде медных съёмов свинцового производства между двумя заводами [22].

Существовавшие на предприятии до 2012 года технологические схемы медного и свинцового производств предполагали вывод мышьяка из пылей первичных пирометаллургических агрегатов, щелочных плавов в арсенит-арсенатные кеки в соответствии с рисунком 1.1.

При агломерирующем обжиге свинецсодержащих материалов (700-1200⁰С) большая часть мышьяка переходит в агломерат, окисляясь до пятивалентного состояния, а также образуя комплексные нелетучие соединения с металлами (арсенаты). В процессе плавки в шахтной печи мышьяк восстанавливается до элементного состояния, при этом частично растворяясь в черновом свинце, и частично образуя интерметаллидные соединения с медью.

Мышьяк в составе чернового свинца в результате грубого обезмеживания переходит в медные съёмы (27% от загрузки на свинцовый завод) в виде интерметаллидного соединения Cu_3As [23, с. 43] и возвращается на восстановительную плавку. При этом, часть мышьяка растворенного в черновом свинце при первом щелочном рафинировании свинца переходит в щелочные плавы из которых выводится гидрometаллургическим способом в форме арсенатного кека.

Штейн, содержащий около 50% мышьяка от загрузки на свинцовый завод, направляется на конвертирование, при котором мышьяк в большей части распределяется в пылегазовую смесь и выводится из технологического цикла сульфатизационным обжигом пылей с последующим выщелачиванием и осаждением в арсенитный кек.

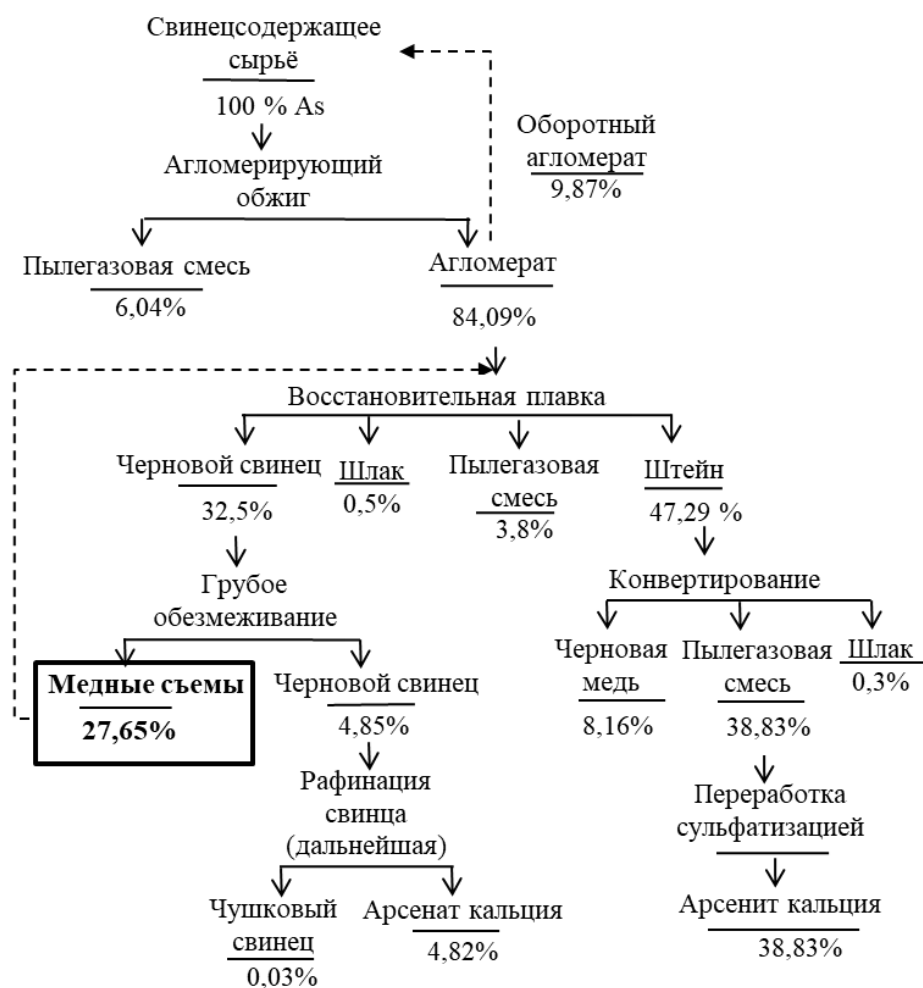


Рисунок 1.1 – Схема циркуляции мышьяка до 2012 г.
 В схеме приведены средние значения выхода мышьяка за 2009 - 2010 г.г.

В связи с запуском производства меди и изменением технологии производства свинца на УК МК ТОО «Казцинк» (2011-2012 гг.) произошло изменение распределения сопутствующих примесей в сравнении с ранее действующей технологией получения свинца «агломерация - шахтная плавка – рафинация».

При высоком окислительном потенциале, устанавливаемом в печи с верхней погружной фурмой мышьяк окисляется до высших окислов и практически полностью переходит в богатый свинцовый шлак. Далее шлак перерабатывается в шахтной печи без добавления сульфидизатора, необходимого для образования штейновой фазы в которую ранее распределялась значительная часть мышьяка. Так, при грубом обезмеживании чернового свинца шахтной плавки, в который переходит около 91% мышьяка, образуются медные сѐмы, содержащие до 84% мышьяка от загрузки на свинцовый завод, что в соответствии с рисунками 1.1 и 1.2 в три раза выше распределения мышьяка в медные сѐмы по классической технологии (27,65%).

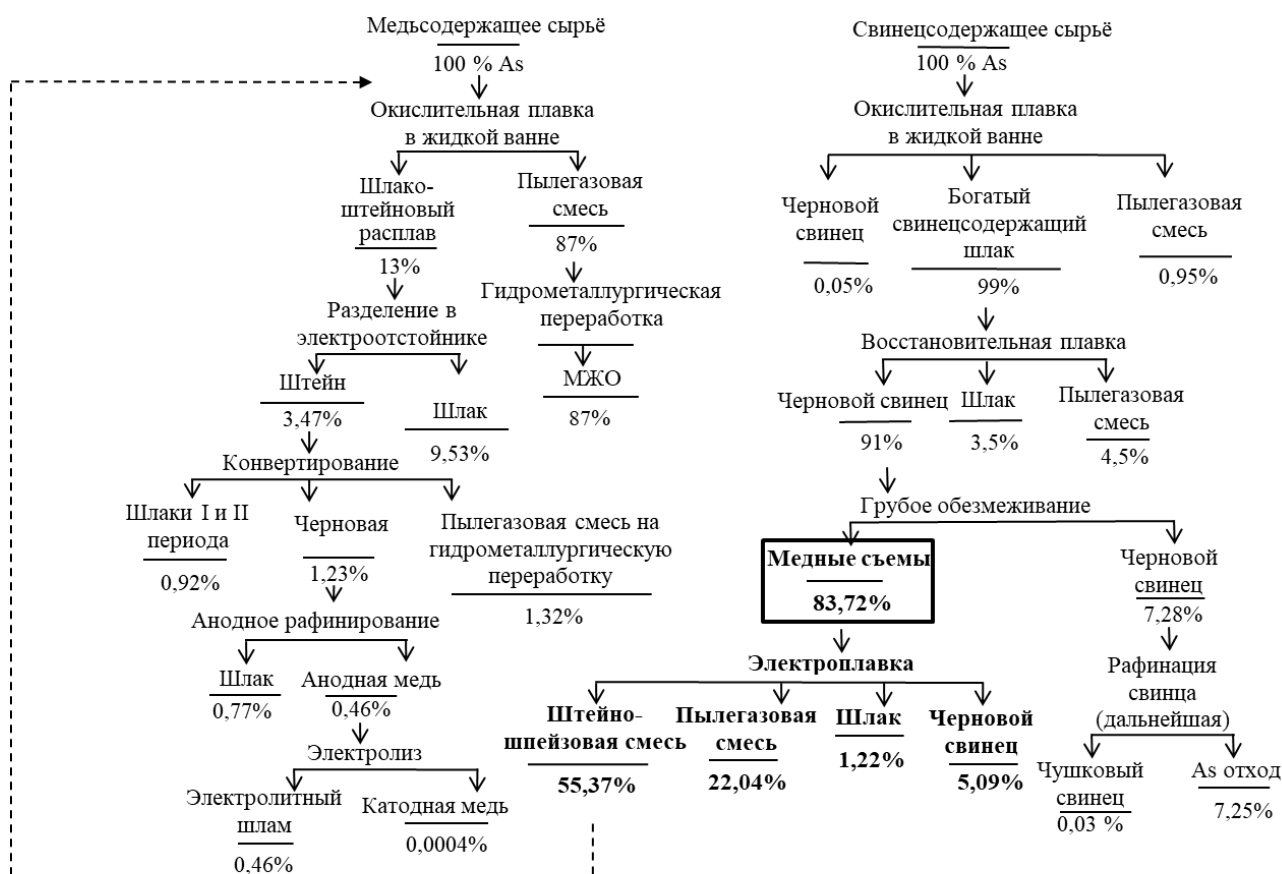


Рисунок 1.2 - Схема циркуляции мышьяка с 2012 гг.
 В схеме приведены средние значения выхода мышьяка за 2017 - 2018 г.г.

Вывод мышьяка осуществляется при рафинировании черного свинца с арсенатом кальция, а при переработке пылей медного производства в виде арсената железа.

Мышьяк по химическим свойствам тяготеет к меди, и при ее повышенном содержании в свинцовом сырье развивается циркуляционная нагрузка мышьяка между свинцовым и медным заводами за счет переработки свинцово-медных оборотов, что приводит к риску получения некачественной товарной продукции.

Для снижения циркуляции мышьяка необходима организация переработки свинцово-медных оборотов, в частности медных съемов свинцового производства. Вывод мышьяка из медных съемов позволит более чем вдвое сократить количество этой примеси, поступающей на медное производство с промпродуктами свинцового передела. Так как согласно рисунку 1.2, появится возможность исключения 55,37% мышьяка, поступающего на медное производство со штейно-шпейзовой смесью.

В начале 1950-х годов активно изучали возможность пирометаллургического выделения мышьяка из медных съемов свинцового производства путем плавки в смеси с кальцинированной содой [1, с. 238; 5, с.71]. Определено, что при отражательной плавке мышьяк содержащих материалов в смеси с кальцинированной содой около 90% свинца распределяется в черновой свинец, мышьяк переходит в шлак, а медь распределяется по продуктам

процесса. Известно, что подобная технология внедрялась на заводах в США (Эль-Пасо) и Италии (Сан-Гавино).

На Лениногорском свинцовом заводе внедрялась сульфат-натриевая технология переработки медных съёмов. Способ позволял практически полностью выделить свинец в черновой свинец, а медь в шлако-штейновый и шпейзовый расплав, при этом около 65% мышьяка также концентрируется в шлако-штейновом расплаве, и 20 % в шпейзе [1, с. 238].

При повышенном содержании серы в медных съёмах, например, как на заводе «Электроцинк» в шихту наряду с сульфатом натрия вводят и кальцинированную соду для связывания избытка серы.

Гидрометаллургические способы переработки медных съёмов распространения не получили. Известен способ переработки медных съёмов выщелачиванием в серной кислоте (100-250 г/дм³) при температуре 40-80⁰С. Полученный раствор, содержащий 50 г/дм³ меди подвергают электролизу [5, с. 73].

Также известен способ флотационного разделения медных съёмов на свинцовый и медный концентраты, внедренный для частичной переработки медных съёмов на заводе Bunker Hill (Бункер Хилл), США.

Вышеуказанные известные способы переработки медных съёмов обеспечивают лишь разделение на медь- и свинец-содержащие продукты, однако не позволяют селективно вывести мышьяк в отвальный продукт [5, с. 17].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что несмотря на наличие существенной базы разработок, посвященных изучению проблемы переработки мышьяксодержащих материалов, способов селективного вывода мышьяка из медных съёмов свинцового производства в отвальный продукт на сегодняшний день не предложено.

В связи с чем, разработка технологии переработки медных съёмов свинцового производства, нацеленная на селективное выделение мышьяка и осаждение его в виде компактного отхода низкого класса опасности является актуальным направлением для исследования.

С целью разработки технологии гидрометаллургической переработки медных съёмов свинцового производства нацеленной на селективность (относительно свинца, меди, цинка, золота и серебра) извлечения мышьяка в отвальный продукт рассмотрены различные способы вывода мышьяка из технологических схем полиметаллических производств.

1.1 Анализ современных пирометаллургических способов переработки мышьяксодержащих материалов

При пирометаллургической переработке высокомышьяковых материалов зачастую используют такие металлургические приемы как обжиг и плавка, при которых мышьяк переводят либо в пылегазовую фазу в виде оксидов или элементного мышьяка, либо в расплав для получения нерастворимых отходов низкого класса опасности.

Процесс плавки мышьяксодержащих материалов в основном осуществляется в электропечах при добавлении различных флюсующих для связывания мышьяка.

В ИМиО Академии Наук Казахстана (действующее наименование организации АО «ИМиО») разработано несколько способов электроплавки мышьяковых материалов в смеси с сульфатом натрия, сульфатом натрия и содой [1, с. 238]. Так, например, при сульфат-натриевой плавке свинцовых пылей процесс проходит в электропечи в присутствии сульфата натрия и восстановителя при температуре 1000-1500⁰С. Продуктами плавки являются черновой свинец, кадмиевые возгоны и штейно-шлаковый расплав, где концентрируются цинк, натрий, мышьяк, селен, теллур и другие рассеянные элементы. Далее, штейно-шлаковую смесь подвергали водному выщелачиванию и извлекали мышьяк изоморфным соосаждением арсената и фосфата натрия [24], после чего осадок растворяли и осаждали мышьяк в виде сульфидного кека, содержащего 41% мышьяка. Степень извлечения мышьяка 88-90% [7, с. 68].

Одним из распространенных способов обезвреживания мышьяка является плавка с добавлением источника железа, при котором образуются труднорастворимые арсениды железа.

Так, согласно патентному источнику [8, с. 3] мышьяксодержащий материал плавят в роторной или электропечи при 900-1200⁰С с добавлением продукта сухой магнитной сепарации, содержащего 60% железа и 10% углерода в различных весовых пропорциях Fe/As в диапазоне от 0,37 до 1,49, соответствующих соединениям FeAs₂, FeAs, Fe₂As. Весовое соотношение Fe/As не менее 0,37 – это соотношение, при котором вымываемость мышьяка из отвального продукта не превышает ПДК=0,05 мг/ дм³.

В работе [9, с. 12] представлена технология переработки медного штейна комплексного состава с большим количеством примесей посредством переработки при 1200⁰С с добавлением чугуна. Сущность способа заключается в следующем: медный штейн (в основном Cu₂S и FeS, а также примеси) из первичного плавильного агрегата перед стадией конвертирования плавится (например, в электропечи) при температуре 1200⁰С при добавлении чушкового чугуна для удаления примесных элементов, таких как мышьяк и сурьма. В процессе плавки образуются три несмешиваемые фазы: штейновая, сплав богатый по меди, сплав богатый по мышьяку.

К недостатку способов, включающих плавку в электропечи стоит отнести высокие затраты, связанные с расходами на электроэнергию и необходимость улавливания и дополнительного обезвреживания мышьяка переходящего в пылегазовую фазу.

На практике широко распространен обжиг высокомышьякового первичного и вторичного сырья, который обеспечивает высокую степень извлечения мышьяка в пылегазовую смесь.

Учеными выявлено, что содержание меди, железа и серы в сырье процесса обжига имеет значительное влияние на извлечение мышьяка в пылегазовую фазу. Посредством регулирования содержания указанных компонентов в шихте

удалось увеличить извлечение мышьяка с 82,01% до 94,37%. Способ внедрен на нескольких заводах в Китае, таких как медный завод Хенгбанг, Фаньюань [10, с. 1].

Для относительно богатых мышьяком материалов ($>5\%$ As), не содержащих других компонентов, применяют обжиг при $550-700^{\circ}\text{C}$ в многоподовых, муфельных или других печах, при этом основная часть мышьяка (80-90%) может быть отогнана с получением возгонов, содержащих до 90-98% As_2O_3 . К обжигаемым пылям иногда добавляют до 10% угольной мелочи и сульфидизатор (пирит) в целях предотвращения образования высших оксидов мышьяка и ускорения отгонки [25; 16, с. 202].

В работе [26] изучен обжиг золотосодержащих концентратов с высоким содержанием мышьяка и сурьмы в присутствии кальцинированной соды. Перерабатывали сложные сульфидные концентраты, т.е. стибнит и арсенопирит, обжигом в присутствии кальцинированной соды, в результате чего мышьяк и сера переходили в арсенат и сульфат натрия. Результаты показали, что твердый остаток от процесса обжига содержит практически всю серу, мышьяк и сурьму. Мышьяк выводился выщелачиванием нагретым каустическим раствором. Возможно дальнейшее осаждение мышьяка смесью гидроксида кальция и хлорида кальция, или солей трехвалентного железа.

В литературном источнике [27] изучен процесс обжига в присутствии кальцинированной соды на двух пробах энаргитовых концентратов. Исследовали два варианта: полное и частичное окисление. Извлечение мышьяка при полном окислительном обжиге составило около 70,02%, а при частичном окислении - 88,17%. Это говорит о том, что при неполном окислительном обжиге мышьяк из энаргитовых концентратов удаляется лучше. Контролируемый процесс неполного окисления в присутствии кальцинированной соды позволяет устранить необходимость очистки газов и переработки пылей.

Известен отечественный способ переработки сульфидных мышьяксодержащих материалов обжигом при $650-700^{\circ}\text{C}$ в присутствии источника сульфидной серы, например, пирита. Возгоны, содержащие сульфидные мышьяковые соединения, затем плавят с получением компактного нетоксичного продукта [28].

К недостатку данного способа следует отнести высокие затраты на переработку мышьяксодержащего материала в двух плавильных агрегатах.

Известны результаты работы по вельцеванию пылей медеплавильного завода при температуре $1100-1150^{\circ}\text{C}$ и расходе кокса 30-40 % от массы шихты в течение 4-5 часов. Получены богатые цинком и свинцом возгоны, загрязненные мышьяком, извлечение которого во вторичную пыль составило 90%. Окислительный обжиг при 350°C позволяет за 2 часа удалить из вторичной пыли 80-85 % мышьяка [16, с. 211].

С целью повышения эффективности извлечения мышьяка процесс обжига также производят в инертной атмосфере при помощи вакуума, а также с использованием инертных газов, таких как аргон или азот.

Изучена зависимость степени извлечения мышьяка из сурьмянисто-мышьяковых пылей от температуры, продолжительности, содержания серы и расхода азота. Определено, что добавление серы в процесс обжига пылей позволяет повысить эффективность отгонки мышьяка за счет разрушения фазы $((Sb,As)_2O_3)$ и образования сульфида сурьмы и оксида трехвалентного мышьяка. Результаты показали, что при оптимальных условиях температуре $350^\circ C$, продолжительности обжига 90 мин, содержании серы 22% и расходе азота $0,7 \text{ дм}^3/\text{мин}$ в пыли переходит 95,36% мышьяка и 9,07% сурьмы [29].

Авторами [30] разработан способ обжига сурьмянисто-мышьяковых пылей с использованием сульфида меди. Способ позволяет извлечь до 97,8% мышьяка в пылегазовую фазу, а сурьму перевести в огарок. Процесс протекает при $400^\circ C$ и добавлении 130% избытка сульфида меди.

В литературном источнике [31] изучен процесс обжига мышьяксодержащих материалов в присутствии извести. При обжиге мышьяк и серу можно уловить в газах, где As_2O_3 и SO_2 вступают в реакцию с CaO . Быстрое окисление As_2S_3 при контакте с CaO позволяет связывать мышьяк, благодаря образованию арсенита кальция. Реакция протекает без кислорода. Оценка свободной энергии для реакции показала, что соединение $Ca_3(AsO_4)_2$ более стабильно с термодинамической точки зрения, чем $CaSO_4$. Поэтому, CaO будет преимущественно вступать в реакцию с As_2O_3 , а не с SO_2 . Известны также результаты испытания по обжигу золотосодержащих упорных руд в присутствии известкового молока, в огарок переходит более 99,9% мышьяка и 98% серы.

Известен способ переработки руд благородных металлов, содержащих мышьяк обжигом при $600-800^\circ C$ в присутствии реагента, являющегося источником кислорода. В качестве реагента используют сульфаты железа и марганца [32].

Методы удаления мышьяка обжигом в инертной атмосфере позволяют повысить эффективность извлечения мышьяка, снизить пылевынос и соответственно удешевить санитарную очистку выбрасываемых газов. Однако, вакуумтермическая обработка и продувка инертным газом предполагают высокие эксплуатационные затраты.

Таким образом, пирометаллургические способы переработки мышьяксодержащих материалов в целом характеризуются высокой степенью извлечения мышьяка и малым количеством операций. Однако к существенным недостаткам пирометаллургических способов следует отнести высокий пылевынос отрицательно влияющий на экологию и требующий установки дорогостоящей пылеулавливающей аппаратуры, высокие расходы на источники энергии для поддержания повышенных температур, наряду с расходами на приобретение флюсуемых материалов для связывания мышьяка [21, с. 78].

1.2 Анализ современных гидрометаллургических способов переработки мышьяксодержащих материалов

В литературе известно множество способов гидрометаллургической переработки мышьяксодержащих материалов. При этом процесс ведут как в нейтральной, так и в щелочной и кислой средах.

При выщелачивании мышьяксодержащих материалов щелочным реагентом, в большинстве случаев в раствор переходит не только мышьяк, но также и тяжелые цветные металлы. Последующее осаждение мышьяка из раствора осложняется необходимостью внедрения дополнительных стадий очистки раствора. В случае с выщелачиванием в растворе гидроксида натрия, данную проблему можно решить добавлением элементарной серы в раствор и получением серощелочного раствора, который обладает селективностью к мышьяку и сурьме [16, с. 191].

При кислотном выщелачивании в раствор наряду с мышьяком переходят цинк, медь, кадмий и частично железо. При обработке пылей растворами азотной и соляной кислот в раствор переходит и свинец. При применении в качестве растворителя серной кислоты свинец остается в осадке в виде сульфида [33].

Выщелачивание в воде. Выщелачивание в воде является целесообразным только для материалов, содержащих мышьяк преимущественно в оксидной форме. Не подходит для выщелачивания сульфидов, так как сульфиды мышьяка, арсенаты и арсениты тяжелых цветных металлов растворяются плохо (извлекается не более 60-65% мышьяка). Двухстадийное выщелачивание горячей водой (95⁰С) пылей оловянного производства позволило перевести 93% мышьяка в раствор. Аналогичный способ испытан для переработки пылей свинцового и никелевого производств [34; 16, с. 191].

Выщелачивание в растворе серной кислоты. В источнике [11, с. 483; 16, с. 193] приводится метод выщелачивания отходов, содержащих As_2S_3 серной кислотой в присутствии трехвалентного иона железа. В раствор за 30 минут выщелачивания переходит 80% мышьяка. Раствор, содержащий $HAsO_2$, обрабатывают диоксидом серы и охлаждают до 50⁰С, при этом осаждается трехвалентный оксид мышьяка с чистотой более 99%.

Согласно данным из литературного источника [12, с. 10] для переработки пылей медного производства содержащих медь, свинец и мышьяк используется серноокислотное выщелачивание в условиях автоклава. При температуре 100⁰С и давлении 0,35 МПа выщелачивают медь, затем из осадка выщелачивают свинец, висмут и серебро растворами хлоридов натрия и кальция, а из вторичного осадка затем выщелачивают мышьяк гидроксидом натрия и далее направляют на осаждение [16, с. 197].

В источнике [13, с. 95] описывается процесс Caschman (Кэшман), который разрабатывался для руды с высоким содержанием мышьяка, добываемой на руднике Арех (Апекс), расположенном на Каскадных горах на востоке г. Сиэтл. Сущность процесса заключается в следующем: смесь тонкоизмельченной мышьяксодержащей руды, концентрата или пульпы из пылей пирометаллургических процессов аэрируется рециркулируемым раствором

хлористого кальция, серной кислоты и источника железа под давлением 280-350 кПа при 120⁰С в титановом реакторе. Хлорид кальция используется для растворения основных металлов в виде хлористых комплексов. В зависимости от состава выщелачиваемого материала реакция занимает от 15 мин до 2-х часов. Мышьяк осаждается в форме арсената кальция или арсената железа. Капитальные затраты на переработку 100 тонн в день пыли плавнения, содержащей 6 % As и менее 1% сульфидов, автоклавным выщелачиванием – 1,6 миллионов долларов.

Одна из хорошо известных технологий разработана Чилийской компанией Escometales (Экометалес) [14, с. 605]. Мышьяк переводится в раствор из пылей плавильных агрегатов путем сернокислотного выщелачивания. После полного окисления до пятивалентного состояния, мышьяк осаждается в виде кристаллического скородита ($\text{FeAsO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), который считается стабильным соединением мышьяка. Сообщается, что эффективность удаления мышьяка и сурьмы составляет между 98 и 99%, и только 2% содержащейся меди теряется [14, с. 605].

Преимуществом сернокислотного выщелачивания является возможность получения реагента на территориях предприятий по производству цветных металлов. Кислоту зачастую получают из высокосернистых газов первичных плавильных агрегатов. Однако существенным недостатком процесса является отсутствие селективности к мышьяку, так как наряду с мышьяком в раствор переходят и другие цветные металлы. То есть необходимо включать дополнительные стадии по очистке раствора и только затем осаждают мышьяк в отвальный продукт.

Выщелачивание гидроксидом натрия. Согласно литературному источнику [15, с. 62] в прошлом на СЦК внедряли метод электровыщелачивания пылей, по которому перерабатывалось около 30% конвертерных пылей. Сущность способа состоит в совмещении операции выщелачивания пылей в растворе гидроксида натрия с электролитическим выделением свинца на катоде. Продолжительность электровыщелачивания определяется временем, необходимым для осаждения всего свинца (100% выход по току). Продуктами электровыщелачивания являются свинцовый кек и щелочной раствор, свинцовый кек поступает на извлечение свинца, цинка и кадмия. Щелочной раствор, содержащий мышьяк, подкрепляют щелочью до 120 г/дм³, охлаждают до температуры 18-20⁰С и после отделения кристаллов арсената натрия направляют на выщелачивание новой порции пыли. Арсенат натрия выщелачивают в воде при температуре 60-70⁰С, из получаемых растворов известковым молоком осаждают арсенат кальция, раствор отправляют на выщелачивание, а арсенат кальция – на захоронение. Оптимальные условия процесса: $C_{\text{NaOH}}=90-100$ г/дм³, Ж:Т= (3-4):1, 50-75⁰С [15, с. 62].

Многочисленные исследования по переработке мышьяксодержащих металлургических пылей с применением щелочных реагентов доказывают возможность перевода до 92% мышьяка в раствор в виде арсенитов и арсенатов щелочных металлов, при этом в щелочной раствор частично извлекаются до 98%

свинца и 96% цинка в виде плюмбитов (Na_2PbO_2) и цинкатов натрия (Na_2ZnO_2); в кеках остаются кадмий, индий, таллий, железо, медь и др.

К недостатку способа щелочного выщелачивания стоит отнести необходимость предварительного осаждения свинца и цинка из растворов, и высокие эксплуатационные затраты при электровыщелачивании.

Выщелачивание соляной кислотой. Согласно литературному источнику [35] для переработки конвертерных пылей свинцового производства предложено их выщелачивание раствором соляной кислоты с переводом мышьяка в H_3AsO_4 и затем в AsCl_3 , который затем подвергают отгонке. На второй стадии хлорид мышьяка окисляют пероксидом водорода и осаждают в виде арсената меди. Извлекается 99% As [16, с. 195].

Для извлечения мышьяка из конвертерных пылей в исходный материал вводят соли железа, выщелачивание ведут раствором, содержащим 280-300 г/дм³ NaCl и 0,5-1 г/дм³ HCl при температуре 85-100⁰С, рН=0,8-1,2 и барботировании воздухом, для осаждения арсенатов железа проводят нейтрализацию до рН = 2,2-2,8 [16, с. 197].

При обработке пылей растворами азотной и соляной кислот вместе с мышьяком в раствор переходит и свинец. В работе использован раствор, содержащий 10 г/дм³ соляной кислоты и 100 г/дм³ хлористого натрия. Извлекали в раствор до 93% As и 90 % Pb [16, с. 197].

Использование хлоридных гидрометаллургических схем для переработки высокомышьяковых материалов позволяет достичь высокой степени извлечения мышьяка в раствор. Это явление открывает перспективы для их применения. Однако, недостатком данных способов является возможность выделения газообразного хлора на той или иной стадии. Хлор является агрессивным и высокотоксичным веществом, особенно при повышенной влажности и температуре, и его использование в процессе предполагает использование специального герметичного оборудования и нейтрализации отходов.

Выщелачивание азотной кислотой. Известна схема переработки оксида (III) мышьяка [36] смесью 2,5 М азотной кислоты, содержащей нитрат трехвалентного железа. При 160 ⁰С мышьяк окисляется до пятивалентного состояния и осаждается в виде арсената железа (скородита). Пятивалентный мышьяк реагирует с ионом трехвалентного железа и образует скородит.

Преимуществом способа является возможность одностадийного извлечения мышьяка в раствор и осаждения в форме арсената железа. Недостатком технологии являются высокие капитальные и эксплуатационные затраты, связанные с использованием сосуда под давлением.

Выщелачивание серощелочным раствором. Согласно литературному источнику [16, с. 191] при выщелачивании возгонов крепкими горячими растворами едкого натра (100-250 г/дм³) в раствор наряду с мышьяком переходят также свинец и цинк. Для связывания этих металлов в нерастворимые сульфиды предложено добавлять к щелочному раствору до 10-20 г/дм³ сернистого натрия. При концентрации едкого натра 100 г/дм³, сульфида натрия 12,5 г/дм³,

температуре 80⁰С, Т:Ж = 10 за 1 час в раствор перешло 88% мышьяка, 1,8% олова и 4,6% свинца [16, с. 191; 49, с. 55].

При выщелачивании конвертерных пылей свинцового производства растворами сернистого натрия (80-100 г/дм³, 90-95⁰С, Ж:Т=6:1, t=1ч), извлечение мышьяка в раствор составляет 88-93%, а в случае трехстадийного выщелачивания – 99%. Тяжелые металлы остаются в кеке. При концентрации сульфида натрия более 90 г/дм³ заметно ухудшается фильтруемость пульпы [17, с. 55; 49, с. 55].

При выщелачивании конвертерных пылей медного производства растворами сернистого натрия (130 г/дм³, 80 ⁰С, Ж:Т=6:1, t=3 ч), извлечение мышьяка в раствор составляет 99,9%, олова – 4,7%, сурьмы 6,6%. Висмут, цинк, свинец и медь количественно концентрируются в твердой фазе. Концентрация мышьяка в растворе зависит от содержания мышьяка в исходных пылях и составляет 0,3-6,9 г/дм³ [18, с. 20; 16, с. 191].

В Институте металлургии и обогащения Национальной Академии наук Казахстана разработан сульфидно-щелочной способ извлечения мышьяка из конвертерных пылей свинцового и медного производств.

Выщелачивание производят 9%-ным раствором Na₂S противоточно в три стадии при температуре 90 ⁰С, переменных Ж:Т и продолжительности (на первой, второй и третьей стадиях 3:1 и 2 ч, 4:1 и 1 ч, 5:1 и 1 ч соответственно). Извлечение мышьяка в раствор составляет 97-99%. Из раствора после выщелачивания до 93% мышьяка осаждают известью при расходе 350% от стехиометрически необходимого для осаждения арсената кальция (температура 95⁰С, продолжительность 1,5 ч). Для получения кристаллов Na₃AsO₄ раствор после выщелачивания упаривали до концентрации натрия около 150 г/дм³ и охлаждали до температуры не выше 12 ⁰С; в арсенат натрия извлекали 92,5% As. В свинцовом кеке после выщелачивания содержалось, %: 49,4 Pb, 10,8 Zn, 0,27 As, 2,8 Na [16, с. 201].

В работе [19, с. 257] разработан способ переработки шпейзы свинцового завода серощелочным выщелачиванием. Шпейзу, содержащую 12,2% As, 43,5% Cu, 14,8% Pb выщелачивают при 105⁰С, 25% содержания твердого, NaOH/S=1/4 в течение 6 часов. При данных условиях, около 99% мышьяка и 99% сурьмы переходит в раствор. Также, частично выщелачивается золото 9% [49, с. 55].

Гидрометаллургические способы переработки мышьяксодержащих материалов в целом являются более экологически благоприятными и обеспечивают достаточно высокую степень извлечения мышьяка. Наиболее распространенным и недорогим является способ выщелачивания в серной кислоте. Однако данный способ более применим при низких содержаниях меди и цинка в перерабатываемом сырье, так как реагент не обладает селективностью к мышьяку относительно данных металлов.

Перспективным способом удаления мышьяка при производстве цветных металлов является выщелачивание в серощелочном растворе. Серощелочной реагент обладает селективностью к мышьяку, что позволяет выделить медь, свинец и другие товарные металлы в отдельный промпродукт для дальнейшей

переработки. Однако по данным [20, с. 5] к недостатку технологии следует отнести частичное выщелачивание золота.

1.3 Выбор направления исследований

При переработке мышьяксодержащего сырья оптимальным может быть процесс, который обеспечивает максимальный перевод мышьяка в отдельный продукт в форме, наиболее удобной для захоронения или утилизации [1, с. 240].

Несмотря на некоторые преимущества, например, возможность перевода мышьяка в отвальный продукт всего за одну стадию, пирометаллургические способы переработки мышьяксодержащих материалов в целом характеризуются высоким пылевыносом отрицательно влияющим на экологию региона и требующим установки дорогостоящей пылеулавливающей аппаратуры, и высокими затратами, связанными с работой при повышенных температурах [21, с. 78].

Относительно недорогим и более экологически благоприятным способом в данном случае является гидрометаллургическая переработка.

Обзор литературы показал, что высокой селективностью к мышьяку обладает серощелочной реагент. При серощелочном выщелачивании мышьяксодержащих материалов в твердой фазе количественно концентрируются медь, свинец и цинк. Однако серебро, и золото имеют свойство частично растворяться в серощелочном растворе с образованием комплексных тиосульфатных, сульфидных и гидросульфидных ионов ($\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$; AuS^- ; $\text{Au}(\text{HS})_2^-$, $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$) [20, с. 5; 37, с. 251; 38; 39]. В связи с чем в дальнейшей работе необходимо уделить особое внимание недопущению потерь золота и серебра в серощелочной раствор.

Согласно источнику [19, с. 257] мышьяк при серощелочном выщелачивании переходит в раствор в форме тиоарсенитов (Na_3AsS_3) и тиоарсенатов натрия (Na_3AsS_4). Известны методы осаждения мышьяка из серощелочных растворов с использованием сульфата меди, смеси фосфорной кислоты и оксида кальция, только оксида кальция, источников трехвалентного железа, серной кислоты [16, с. 161; 40] обеспечивающие более 99% извлечения мышьяка в кек. Наиболее недорогими способами являются осаждение оксидом кальция и серной кислотой. Однако, согласно источнику [16, с. 192] компактность сульфида мышьяка в 4 раза выше, чем арсената кальция, а затраты на хранение — в 15 раз меньше.

Таким образом, в условиях переработки мышьяксодержащих промпродуктов на металлургических производствах с сопутствующим производством серной кислоты наиболее экономически выгодным способом является осаждение мышьяка в сульфидный кек серной кислотой [49, с. 56].

К недостатку процесса осаждения мышьяка из серощелочного раствора в сульфидный кек серной кислотой можно отнести образование раствора сульфата натрия, накопление которого в условиях металлургических предприятий, работающих в замкнутой системе водооборота нежелательно [49, с. 56].

Известно множество способов очистки растворов от сульфата натрия, наиболее распространенными являются следующие: высаливание, осаждение в виде труднорастворимых соединений, ионный обмен, кристаллизация при выпаривании и охлаждении [41-48; 49, с. 56]. Однако, к недостатку перечисленных способов применительно к разрабатываемой технологии стоит отнести отсутствие возможности регенерации серощелочного реагента. В связи с чем, в данной работе предложен способ переработки раствора сульфата натрия на серощелочной реагент путем его взаимодействия с раствором полисульфидов кальция [49, с. 56]. Способ позволит использовать оборотный серощелочной реагент для повторного выщелачивания медных съёмов и снизит расходы на приобретение дорогостоящего реагента – гидроксида натрия.

Выводы по разделу 1 и постановка задач исследований

Аналитический обзор показал, что вопрос переработки мышьяксодержащих материалов на сегодняшний день является достаточно изученным направлением, которому посвящено множество научной литературы. Однако, современная металлургическая промышленность не стоит на месте. Разрабатываются и внедряются новые технологии.

Одними из таких усовершенствований на металлургическом заводе ТОО «Казцинк» стали модернизация технологической схемы по производству свинца и запуск медного завода. Эти новшества привели к изменению движения примесных компонентов, в частности мышьяка, в технологической схеме производства цветных металлов. Так, если ранее по классической схеме «агломерирующий обжиг – восстановительная плавка – рафинация свинца» в медные съёмы переходило 27,65% мышьяка от общей загрузки на свинцовый завод, то по новой схеме - 83,72%.

Рост содержания мышьяка в сырьевых материалах приводит к развитию циркуляционной нагрузки вредной примеси между свинцовым и медным производствами за счет переработки медных съёмов, что приводит к риску получения некачественной товарной продукции.

Таким образом, разработка способа переработки медных съёмов свинцового производства, нацеленная на селективность вывода мышьяка относительно ценных компонентов, становится актуальным направлением в данной области.

В результате аналитического обзора способов переработки мышьяксодержащих материалов определена следующая технологическая концепция переработки медных съёмов свинцового производства:

Продукт процесса грубого обезмеживания свинца – медные съёмы после стадий дробления и измельчения направляются на серощелочное выщелачивание для селективного выделения мышьяка в раствор.

Полученный мышьяксодержащий серощелочной раствор направляется на стадию осаждения серной кислотой. Компактный сульфидный мышьяксодержащий кек, имеющий янтарный индекс токсичности [50], направляется на захоронение в специально оборудованные могильники.

Раствор сульфата натрия, полученный при осаждении мышьяка направляется на стадию преобразования в серощелочной раствор с использованием известково-серного реагента. Регенерированный серощелочной раствор используется для повторного выщелачивания медных съёмов свинцового производства. Гипсовый кек направляется на плавильные агрегаты в качестве флюсующего материала.

На основании аналитического обзора определено, что при разработке технологии гидрометаллургической переработки медных съёмов по вышеуказанной концепции возникает ряд задач для исследования, а именно:

- Исследовать термодинамические закономерности процесса серощелочного выщелачивания медных съёмов свинцового производства с тем, чтобы обеспечить селективность извлечения мышьяка относительно ценных металлов (меди, свинца, цинка, золота и серебра), учитывая при этом свойство золота и серебра образовывать комплексные ионы и переходить в серощелочной раствор;

- Провести лабораторные испытания на основании которых требуется выбрать и обосновать параметры выщелачивания медных съёмов и осаждения мышьяка;

- Экспериментальным путем подтвердить возможность регенерации серощелочного реагента из раствора, получаемого в процессе осаждения мышьяка;

- Разработать технологическую схему гидрометаллургической переработки медных съёмов свинцового производства.

2 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕДНЫХ СЪЕМОВ СВИНЦОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

2.1 Методы исследования

Исследование медных съёмов свинцового производства проводили с применением следующего комплекса аналитических методов: химический анализ, физико-химические методы анализа (атомно-абсорбционный, оптико-эмиссионный анализы), рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, ИК-спектроскопический анализ, структурный анализ.

Химические методы анализа. При определении содержания мышьяка применяли титриметрический метод анализа. Метод основан на восстановлении мышьяка до элементного состояния в растворе соляной кислоты гипофосфитом натрия с последующим окислением бихроматом калия и титрованием избытка окислителя солью Мора (ГОСТ 21877.7-76).

Содержание основных цветных металлов также определяли химическими методами анализа. Методика определения свинца основывается на осаждении свинца сульфатом бария и последующем титровании Трилоном Б в присутствии буферного раствора и ксиленолового индикатора до перехода окраски в желтый цвет (ГОСТ 15934.2-80).

Методика определения меди основывается на осаждении меди тиосульфатом натрия, с последующим прокаливанием в муфельной печи, растворении осадка азотной кислотой и титровании Трилоном Б в присутствии раствора аммиака и индикатора Мурексиды (ГОСТ 12561.1-78).

Методика определения цинка включает стадию предварительного осаждения железа раствором аммиака. Затем цинк оттитровывают Трилоном Б в присутствии буферного раствора, раствора тиосульфата натрия и фторида аммония для маскирования мешающих компонентов и индикатора ксиленолового (ГОСТ 24978-91).

Сульфатную и общую серу определяли гравиметрическими методами анализа, основанными на осаждении хлоридом бария. В случае определения общей серы всю серу предварительно окисляли до сульфатного состояния (ГОСТ 22772.7-96 (ИСО 320-81)).

Физико-химические методы анализа. При низких содержаниях металлов в анализируемых пробах применяли современные физико-химические методы анализа. При этом, использовали следующее аналитическое оборудование: спектрометр PinAAcle, фирмы PerkinElmer (атомно-абсорбционный анализ), приведенный на рисунке 2.1, спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 710 ES (оптический эмиссионный анализ), приведенный на рисунке 2.2.



Рисунок 2.1 – Атомно-абсорбционный спектрометр PinAAcle, фирмы PerkinElmer

Рабочий диапазон волн спектрометра PinAAcle, фирмы PerkinElmer (190-900) нм. В качестве диспергирующего элемента использован монохроматор с дифракционной решеткой. Управление измерения и обработки выходной информации в приборе осуществляется через персональный компьютер с помощью специального программного обеспечения Syngistix. Измерение осуществляли следующим образом: предварительно опустив капилляр в стаканчик с соответствующим калибровочным раствором нажимали на кнопку «Standard». После построения градуировочного графика приступали к измерению анализируемых растворов, для этого нажимали на кнопки «Reagent Blank» и «Sample». Перед измерением анализируемых растворов и в процессе их измерения периодически проверяли калибровочные стандарты на воспроизводимость, в случае неудовлетворительной воспроизводимости градуировочных растворов нажимали «Recalibr standard».



Рисунок 2.2 – Оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 710 ES

Спектрометр с индуктивно-связанной плазмой предназначен для определения концентрации элементов путем измерения интенсивности излучения ионов металлов введением растворов анализируемых проб и градуировочных растворов в индуктивно-связанную плазму. Рабочий диапазон длин волн спектрометра (175 – 785) нм. В качестве диспергирующего элемента применяется дифракционный полихроматор Эшелле. Для выполнения измерения предварительно опустив капилляр в стаканчик с дистиллированной водой включили плазму через кнопку «Плазма вкл.». Прогрели плазму на менее 15 мин., нажали «Старт анализ». Перенесли капилляр в стаканчик с калибровочным раствором, нажали «Ok». Последовательно измерили градуировочные растворы с концентрациями, соответствующими заложенным в методе. После построения градуировочного графика, опустили капилляр в калибровочный раствор. Провели обнуление для последующего измерения анализируемых растворов с помощью кнопки «Present solution reagent blank». Приступили к измерению анализируемых растворов, нажимая «Ok» на предложение «Present solution Sample». Перед измерением анализируемых растворов и в процессе их измерения периодически проверяли калибровочные стандарты на воспроизводимость.

Термогравиметрический анализ пробы образца медных съёмов производился с использованием анализатора фирмы Mettler Toledo, приведенного на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Термогравиметрический анализатор фирмы «Mettler Toledo»

Термогравиметрический анализ использовался для получения данных о количественном изменении массы и теплового потока образца от температуры и времени в процессе нагревания для исследования физических, физико-химических процессов, происходящих в системе. Прибор состоит из высокоточных весов с достоверностью взвешивания - 0,005% и точностью взвешивания - 0,0025%, и термопары. Нагрев производился в атмосфере воздуха

до значений температуры 1200⁰С. Обработка результатов ТГА производилась с помощью программного обеспечения STAR^с.

Рентгенофазовый анализ измельченных проб медных съёмов свинцового производства производился с использованием рентгеновского дифрактометра X'Pert PRO производства компании «PANalitical» (Нидерланды), приведенного на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO производства компании «PANalitical» (Нидерланды)

Дифрактометр использовали для качественного и полуколичественного фазового анализа пробы медных съёмов. Расшифровка данных дифрактограмм производилась с использованием картотеки ICDD: база данных PDF2 и дифрактограмм чистых веществ.

Исследование структуры исходного материала и продуктов его гидрометаллургической переработки производили с использованием ИК Фурье-спектрометра FT-801 фирмы Simex (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – ИК спектрометр FT-801 фирмы Simex

Спектрометр предназначен для обнаружения спектров поглощения твердых, жидких и газообразных веществ в инфракрасной области с целью их последующей идентификации, а также для качественного и количественного анализа смесей, содержащих несколько компонентов. Область обнаружения лежит в диапазоне $470\text{-}5700\text{ см}^{-1}$.

Качественный и количественный элементный микроанализ образцов исходного материала и продуктов их гидрометаллургической переработки производили с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6390LV производства компании «JEOL Ltd.» (Япония) с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy Penta FET X3 компании «OXFORD Instruments Analytical Limited» (Великобритания). Микроскоп представлен на рисунке 2.6.



Рисунок 2.6 – Растровый электронный микроскоп JSM-6390LV

2.2 Объект исследования

Объектом исследования являлись медные сѐмы свинцового производства, образующиеся в процессе грубого обезмеживания черногого свинца шахтной плавки (рисунок 2.7). Химический состав, измельченной пробы медных сѐмов до разделения по фракциям приведен в таблице 2.1.



Рисунок 2.7 – Внешний вид медных сѐмов свинцового производства (без измельчения)

Таблица 2.1 – Химический состав медных сѐмов свинцового производства

Наименование	Содержание, %						Содержание, г/т	
	Pb	Cu	Zn	As	Sb	S	Au, г/т	Ag, г/т
Измельченная проба медных сѐмов	60,79	20,78	1,45	3,98	1,9	4,18	22,9	2912,06

Медные сѐмы, или как их иначе называют сухие медные шликеры, являются продуктом процесса грубого обезмеживания свинца. Процесс грубого обезмеживания свинца основан на снижении растворимости меди в свинце при снижении температуры процесса с 700-900⁰С до 550-600⁰С [23, с. 42]. При этом, образующиеся кристаллы меди, ее соединений и твердых растворов, имеющие более высокую температуру плавления всплывают на поверхность. При снятии медных сѐмов шумовкой с котла захватывается также около 5-20% металлического свинца. Результаты рентгеноструктурного анализа медных сѐмов в работе [5, с. 28] показывают наличие следующих фаз: Pb, Cu, PbS, Cu₂S, Sb₂S₃, SnS, Cu₃As, Cu₂Sb, ε-Cu₃Sn, Cu₆As, Pb₃O₄, As₂S₃.

Литературные данные коррелируют с результатами рентгенофазового анализа медных сѐмов свинцового производства, полученными с использованием рентгеновского дифрактометра X'Pert PRO (производства

компании PANalytical), которые представлены на рисунке 2.8 и в таблице 2.2. При этом, отсутствие оловянных фаз в исследуемой пробе медных съемов связано с отсутствием олова в составе перерабатываемой шихты в первичной плавильной печи.

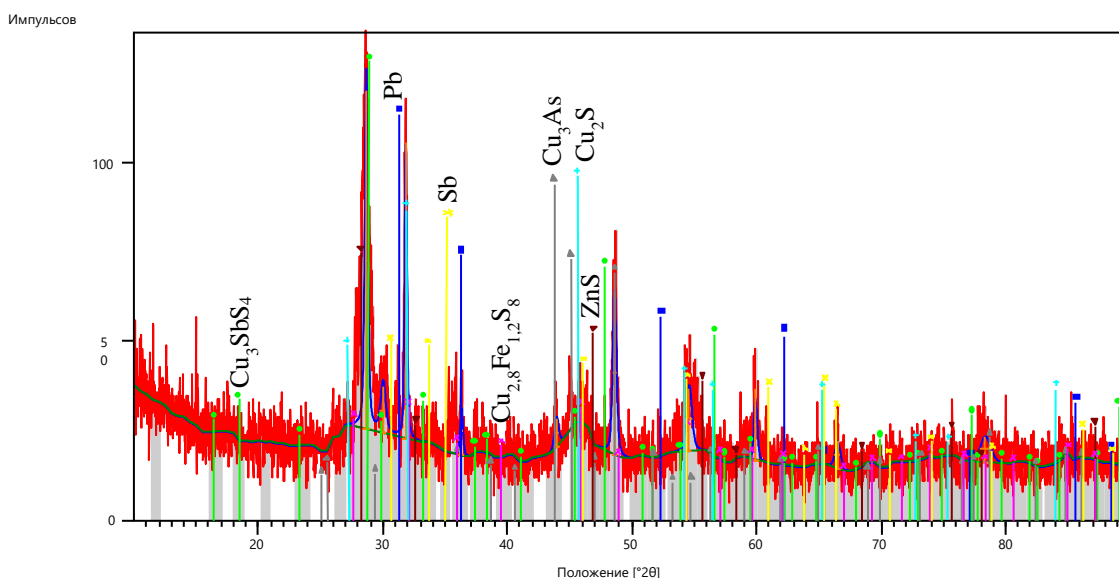


Рисунок 2.8 – Дифрактограмма пробы медных съемов

Таблица 2.2 – Фазовый состав медных съемов свинцового производства

Содержание меди в виде, %			
Сульфидов и сульфосолей	Интерметаллидов	Остаточных	Суммарно
4,45	16,20	<0,2(0,08)	20,78
Содержание свинца в виде, %			
Металлического	Остаточных		Суммарно
49,10	11,69		60,79
Содержание мышьяка в виде, %			
Интерметаллидов	Остаточных		Суммарно
3,14	0,84		3,98
Содержание цинка в виде, %			
Сульфидов	Остаточных		Суммарно
1,45	<0,2		1,45
Содержание сурьмы в виде, %			
Элементарной	Сульфосолей		Суммарно
0,72	0,84		1,56

Результаты химического и рентгенофазового анализа (рисунок 2.8) показали, что 78,89 % (масс.) мышьяка представлено в виде интерметаллидов. Помимо, соединения Cu_3As представленного на дифрактограмме и соответствующего по формуле минералу домейкиту, в медных съемах также возможно присутствие Cu_3As_2 (31,9 % (по массе) As), Cu_2As и Cu_6As [5, с. 22],

при этом учитывая, что мышьяк является типичным халькофильным элементом остаточные 21,11 % (масс.%) вероятно присутствуют в форме сульфидов и сульфосолей [51]; медь преимущественно представлена в форме интерметаллидов 52,45% (масс.), также 21,41% (масс.) приходится на сульфиды и сульфосоли меди, остаточная медь предположительно металлическая; 80,77% (масс.) свинца содержится в металлическом состоянии, остаточный свинец вероятно представлен в виде сульфидов и сульфосолей свинца с медью и мышьяком ($CuPbAsS_3$, $Pb_4As_2S_7$) [52-54], а также учитывая свойство свинца легко окисляться кислородом воздуха вероятно присутствуют также и оксидные соединения [55]; цинк практически полностью присутствует в сульфидной форме; сурьма присутствует в форме тиосоли с медью и в элементной форме.

С целью уточнения результатов рентгенофазового анализа, производили исследование структуры образца медных съёмов свинцового производства с использованием микроскопа OLYMPUS BX51. На рисунке 2.9 отображены аншлифы измельченной пробы медных съёмов свинцового производства.

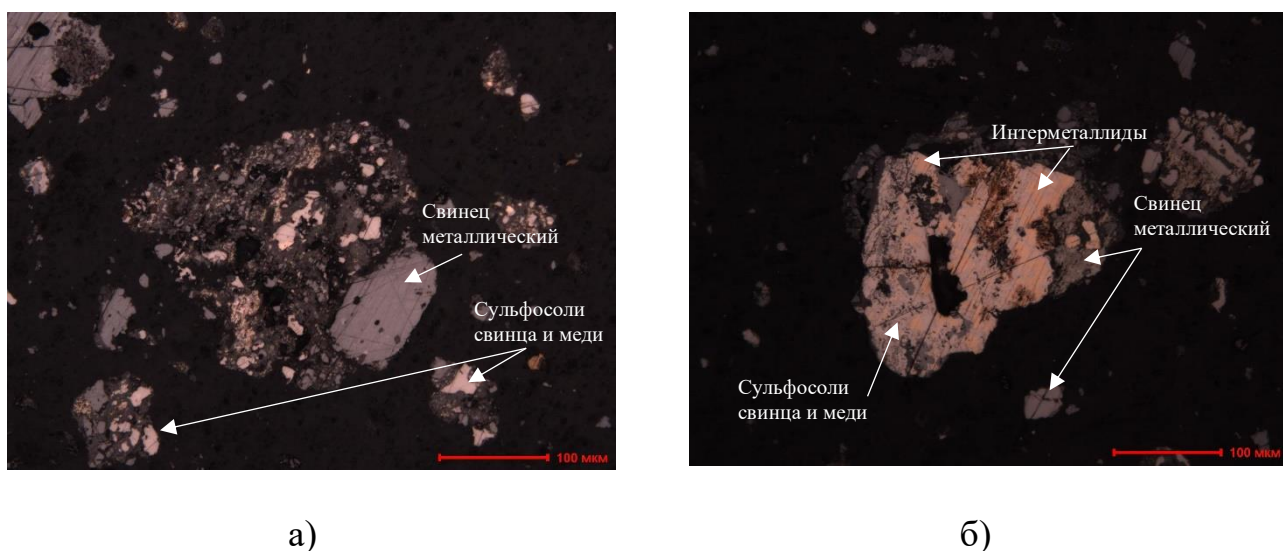


Рисунок 2.9 – Аншлиф. Медные съемы свинцового производства, 200x

Из рисунка 2.9, отчетливо видно, что основными фазами, присутствующими в съемах являются свинец металлический (темно-серое), интерметаллидные соединения меди с мышьяком (розовое), а также сульфиды и сульфосоли металлов (светло-серое, кремовое).

Присутствие установленных выше фаз также подтверждается результатами анализа образца медных съёмов на растровом электронном микроскопе JSM-6390LV производства компании «JEOL Ltd.», представленном на рисунке 2.10.

На микрофотографии образца медных съёмов (рисунок 2.10) интерметаллидные фазы отображены темно-серым цветом, а металлический и окисленный свинец светло-серым.

Согласно рисунку 2.9б и 2.10 интерметаллидные соединения мышьяка с медью представлены отдельными включениями в частицах металлического и

окисленного свинца. В связи с чем, извлечение мышьяка при выщелачивании будет в значительной мере зависеть от крупности частиц медных съёмов.

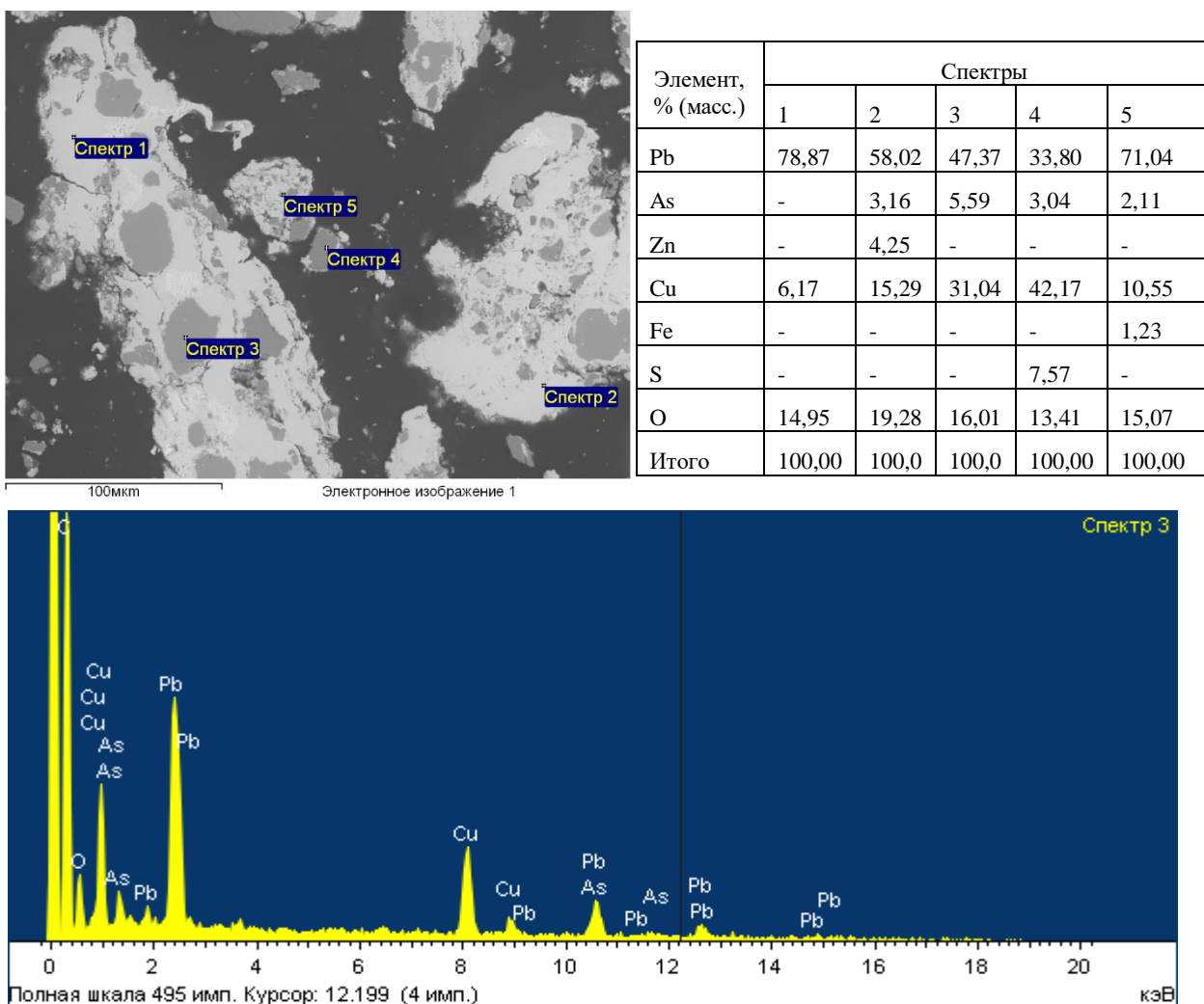


Рисунок 2.10 – EDS-спектр образца медных съёмов

Для изучения влияния гранулометрического состава на свойства медных съёмов и определения оптимальной крупности частиц произведено предварительное дробление и измельчение партии материала массой 10 кг. В работе использовали лабораторную щековую дробилку ЩД 15 фирмы «ВИБРОТЕХНИК» и мельницу тонкого помола LM1-M фирмы Labtech Essa. Измельчение 400 г материала производили в течении 3 минут, общая продолжительность измельчения составила 1 час 40 минут. Далее производили рассев материала, фиксировали выход фракций и анализировали содержание основных компонентов.

Несмотря на выявленную зависимость вскрываемости мышьяка от крупности частиц медных съёмов, тонкое измельчение материала с плотностью $7,62 \text{ г/см}^3$ при 20°C [5, с. 52], содержащего металлический свинец, который создает сложности в процессе измельчения из-за образования «наклепов», сопряжено со значительными энергозатратами.

В связи с чем, при выборе оптимальной крупности частиц наряду с фактором улучшения вскрываемости мышьяковых соединений со снижением крупности частиц, также учитывали фактор выхода фракций, который определяет экономическую целесообразность переработки той или иной фракции.

Результаты гранулометрического анализа представлены в таблице 2.3 и в Приложении А.

Таблица 2.3 - Результаты гранулометрического анализа медных съемов

Наименование	Выход	Мышьяк		Свинец	
	%	Содержание, %	Распределение, %	Содержание, %	Распределение, %
Фракция (+2 мм)	7,30	3,00	5,65	64,72	7,42
Фракция (-2+1,25 мм)	7,30	3,17	5,97	71,91	8,24
Фракция (-1,25+0,5 мм)	16,70	3,26	14,05	71,45	18,73
Фракция (-0,5+0,32 мм)	10,90	3,64	10,24	72,97	12,48
Фракция (-0,32+0,16 мм)	15,60	3,90	15,70	69,58	17,04
Фракция (-0,16+0,1 мм)	22,40	4,22	24,39	58,80	20,67
Фракция (-0,1+0,08 мм)	12,90	4,67	15,54	50,13	10,15
Фракция (-0,08 мм)	6,90	4,76	8,47	48,65	5,27
Итого	100,00	3,88	100,00	63,71	100,00

В соответствии с таблицей 2.3, содержание мышьяка растет (с 3% до 4,76%), а содержание свинца падает (с 64,72% до 48,65%) со снижением крупности частиц медных съемов. Учитывая, зависимость вскрываемости интерметаллидов мышьяка, внутри частиц металлического свинца, от крупности частиц медных съемов, тонина помола обеспечивает не только высокое содержание мышьяка в съемах, но и определяет более высокие показатели извлечения.

Выход наиболее мелких фракций (-0,08+0 мм) и (-0,1+0 мм) составляет 6,9% и 19,8% соответственно, что с экономической точки зрения не позволяет рассматривать их в качестве продуктивного класса крупности.

Согласно таблице 2.3, во фракции (-0,16мм+0мм) наблюдается наиболее высокое содержание мышьяка более 4% As и наименьшее содержание свинца менее 60%. При этом, в данной фракции сосредоточено 48,4% мышьяка и 36,09% свинца.

Для разработки комплексной технологии переработки медных съемов произведен анализ основных компонентов, сопутствующих мышьяку и свинцу, в изучаемых фракциях (таблица 2.4).

В соответствии с результатами гранулометрического анализа медных съемов с точки зрения содержания основных компонентов продуктивным классом крупности для последующей гидрометаллургической переработки является фракция (-0,16 мм + 0 мм), в которую переходит масс. %: 48,4 As; 36,09 Pb; 51,62 Sb; 52,43 Cu; 66,64 S; 60,91 Zn; 66,22 Fe; 31,42 Au; 35,04 Ag.

Более крупные фракции, в которых сосредоточено 63,91% свинца и 51,6 % мышьяка, подлежат доизмельчению.

Таблица 2.4 – Содержание сопутствующих мышьяку и свинцу элементов в медных сѐмах

Наименование	Выход	Химический состав, %						
		%	Sb	Cu	S	Zn	Fe	Au, г/г
Фракция (+2 мм)	7,3	1,2	13,6	1,16	0,8	0,55	26	3275,9
Фракция (-2+1,25 мм)	7,3	1,28	14,2	1,04	0,82	0,57	28,4	3783,5
Фракция (-1,25+0,5 мм)	16,7	1,33	14,86	1,56	0,93	0,56	28,7	3404,5
Фракция (-0,5+0,32 мм)	10,9	1,6	15,7	1,63	0,93	0,58	27,5	3204,5
Фракция (-0,32+0,16 мм)	15,6	1,66	17,9	2,19	1,25	0,9	25,3	2941,9
Фракция (-0,16+0,1 мм)	22,4	2,0	21,47	3,79	1,78	1,43	19,4	2561,8
Фракция (-0,1+0,08 мм)	12,9	2,22	25,45	5,16	2,36	2,1	14,6	2253,4
Фракция (-0,08 мм)	6,9	2,3	26,72	5,38	2,61	2,18	14	2256,7

С целью уточнения фазового состава медных сѐмов произведен термогравиметрический анализ. В работе использован термогравиметрический анализатор Mettler Toledo, нагрев на воздухе со скоростью 3-5 К/мин в интервале температур 25 – 1200⁰С. Термограмма приведена на рисунке 2.11.

Прибор зафиксировал шесть стадий изменений в системе. Из них четыре стадии соответствуют увеличению веса пробы, которое может быть связано с адсорбцией газов при окислении или карбонизации исследуемого вещества [56]. В исследуемой системе первые три стадии увеличения массы образца вероятно связаны с увеличением степени окисления свинца в оксидных соединениях (таблица 2.5). Согласно термограмме, процесс имеет преимущественно экзотермический характер ($\Delta H_1 = -31030$ мДж), что подтверждает протекание реакций окисления. Протекание в системе также и реакций с поглощением тепла (эндотермических реакций, где $\Delta H_2 = 7305,26$ мДж и $\Delta H_3 = 3746,49$ мДж) возможно из-за распада образующегося оксида (IV) свинца на α -PbO и β -PbO [57].

Четвертая стадия также характеризуется выделением тепла ($\Delta H_4 = 2927,41$ мДж) и увеличением массы образца, которое вероятно связано с процессом окисления металлического свинца, протекающего при температуре выше 600⁰С [58, с. 129].

Одним из процессов, протекающих при нагревании образца медных сѐмов выше 800⁰С (пятая стадия) может быть реакция взаимодействия сульфида свинца с оксидом свинца с образованием металлического свинца и диоксида серы [58, с. 136].

Потеря массы образца на шестой стадии, сопровождающаяся поглощением тепла ($\Delta H_6 = 30150$ мДж) вероятно связана с испарением сульфида (II) меди при температуре 1085⁰С [59].

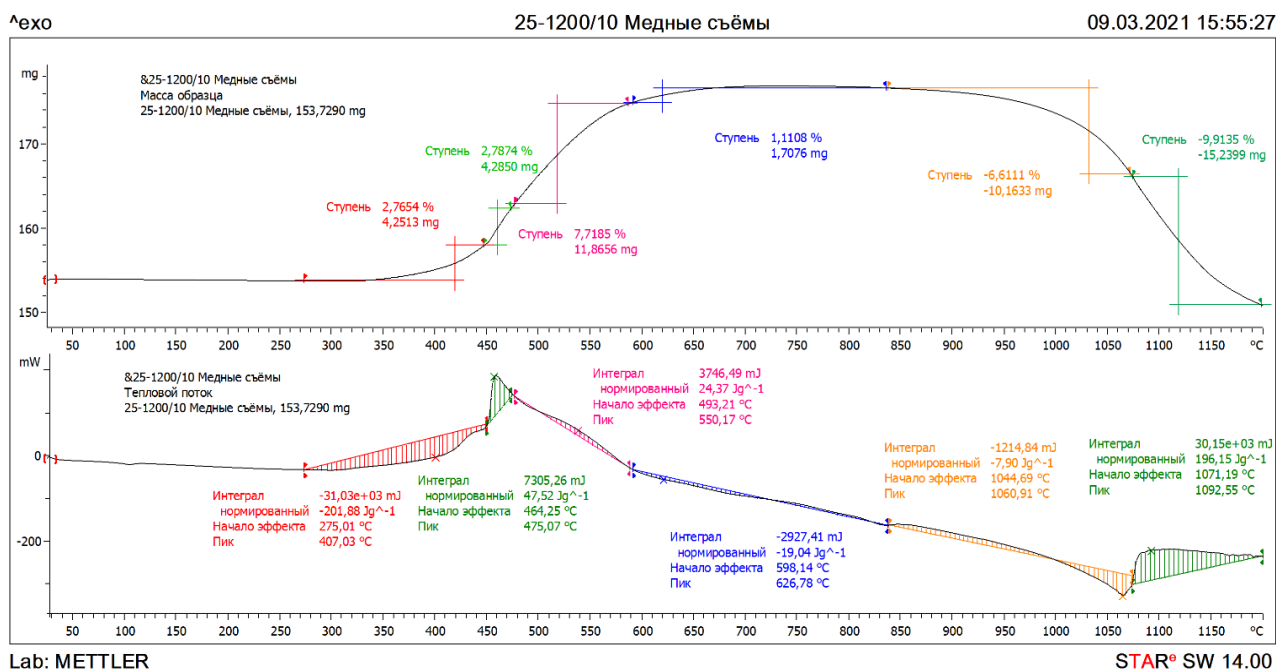


Рисунок 2.11 – Термограмма медных съёмов свинцового производства

Таблица 2.5 – Анализ данных термогравиметрического исследования пробы медных съёмов

N эффекта	Температуры эффекта $T^s - T^{ex} - T^f$ (C)	Δm^{ex} (отн. мас.%)	Процесс
1+2+3	275,01 – 407,3 – 450 464,25 – 475,07 – 476 493,21 – 550,17 – 590	+13,27	$6PbO + O_{2(r)} = 2Pb_3O_4$ $Pb_3O_4 + O_{2(r)} = 3PbO_2$ $2PbO_2 = 2PbO + O_{2(r)}$
4	598,14 – 626,78 – 838	+1,11	$2Pb + O_{2(r)} = 2PbO$
5	840 – 1060,91 - 1070	-6,61	$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_{2(r)}$
6	071,19 – 1092,55 – 1200	-9,91	$CuS_{(ТВ)} \Rightarrow CuS_{(Ж)}$ $CuS_{(Ж)} \Rightarrow CuS_{(Г)}$

Таким образом, анализ термогравиметрических данных позволил уточнить данные рентгенофазового анализа и показал наличие в системе металлической, оксидных и сульфидных форм свинца.

С тем, чтобы проверить наличие сульфатных, карбонатных и оксидных соединений в пробе медных съёмов произведен анализ пробы медных съёмов с использованием ИК спектрометра FT-801 фирмы Simex. ИК спектр образца медных съёмов приведен на рисунке 2.12.

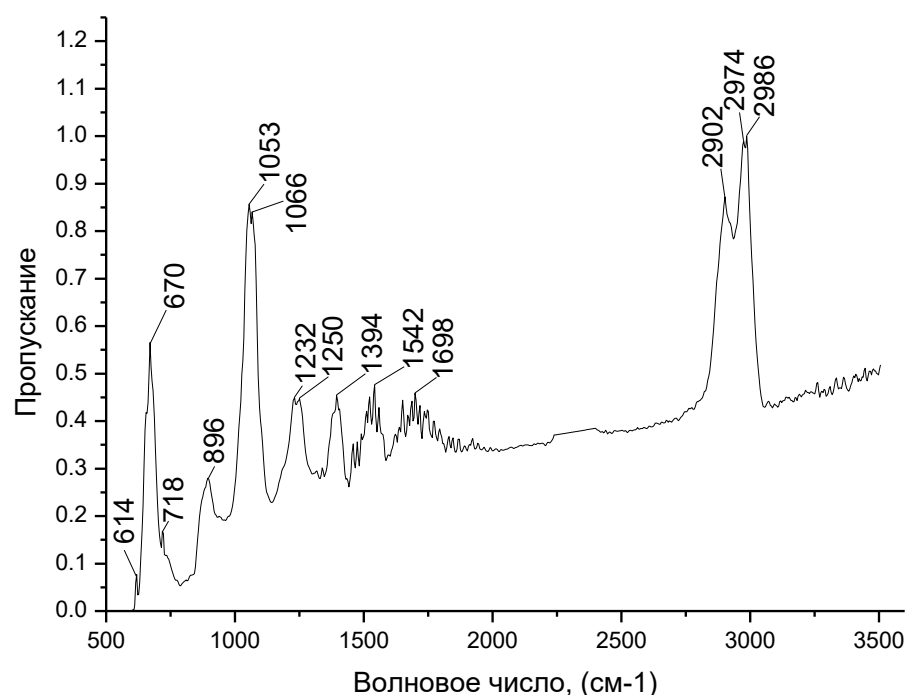


Рисунок 2.12 – ИК спектр пробы медных съёмов

Наиболее интенсивные полосы поглощения ($D = 0,87-0,99$) в диапазоне $2902 - 2986 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 2.12) принадлежат колебаниям одинарной связи С-Н [60, с. 34]. Учитывая, что в процессе образования медных съёмов не используются органические реагенты и другие материалы, вероятно валентная связь С-Н входит в структуру гидрокарбонатных соединений. Термогравиметрический анализ показал наличие оксидных соединений свинца (таблица 2.5), которые в присутствии влаги могли взаимодействовать с CO_2 воздуха образуя гидрокарбонат свинца $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6\text{Pb}$.

Максимум полосы поглощения при 718 см^{-1} и оптической плотности $D = 0,16$ подтверждает данные ТГА касательно присутствия соединения PbO [61, с. 118].

В пробе также присутствуют максимумы полос поглощения, характерные для карбоната свинца: $\nu_1\text{CO}_3$ при 1053 см^{-1} ($D = 0,86$); $\nu_3\text{CO}_3$ при 1394 см^{-1} ($D = 0,45$) [62, с. 48].

Максимумы полос поглощений в диапазоне $600 - 1300 \text{ см}^{-1}$ принадлежат колебаниям сульфат иона [63, с. 2]. В соответствии с ИК спектром, представленным на рисунке 2.12, в изучаемой пробе медных съёмов, зафиксировано четыре максимума полос поглощения, соответствующих сульфат-иону, $\nu_1(\text{SO}_4)$ при волновом числе 896 см^{-1} и оптической плотности $D = 0,28$ [61, с. 154]; $\nu_4(\text{SO}_4)$ при волновом числе 614 см^{-1} и оптической плотности $D = 0,07$ [61, с. 154]; и $\nu_4(\text{SO}_4)$ при волновом числе 670 см^{-1} и оптической плотности $D = 0,54$ [63, с. 3]. Также, сульфат ион имеет полосу поглощения $\nu_3(\text{SO}_4)$ при максимуме 1042 см^{-1} , однако в связи с наложением близкой по частоте полосы

поглощения карбонат-иона линия сульфат-иона сдвинулась до максимума при 1066 см^{-1} ($D = 0,84$) [63, с. 3].

Деформационному колебанию $\delta\text{НОН}$ соответствует полосы поглощения начинающиеся при 1623 см^{-1} и достигающие максимума при 1698 см^{-1} и оптической плотности $D = 0,85$.

Таким образом, результаты ИК спектроскопического анализа подтвердили присутствие в пробе медных съёмов оксидных соединений свинца, а также указали на наличие гидрокарбонатных, карбонатных и сульфатных соединений свинца.

Исследования фазового состава показали, что основу медных съёмов составляет металлический свинец и шпейзовая фаза, являющиеся коллекторами драгоценных металлов. Согласно таблице 2.1, в медных съемах свинцового производства содержится 22,9 г/т золота и 2912,06 г/т серебра. На микрофотографии образца медных съёмов в спектре 1 (рисунок 2.13) зафиксированы частицы серебра в виде включений в фазы металлического свинца и интерметаллидов меди (шпейзовая фаза).

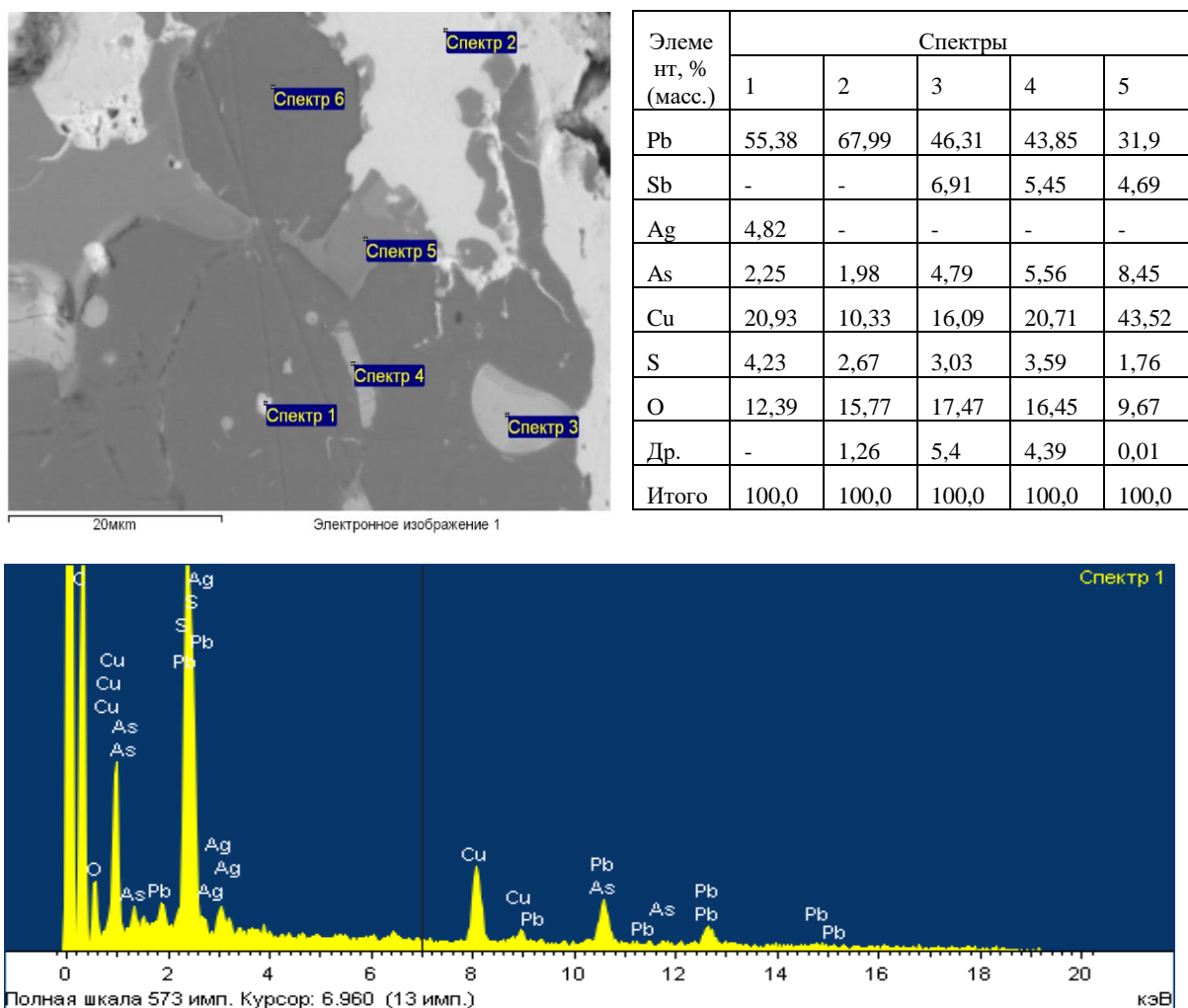


Рисунок 2.13 – EDS-спектр образца медных съёмов (включения серебра)

Выводы по разделу 2

По результатам проведенного физико-химического анализа медных съёмов свинцового производства:

- основными фазами, содержащимися в медных съемах, являются металлический свинец (Pb), сульфосоли цветных металлов (Cu_3SbS_4 и др.), арсениды меди (Cu_3As и др.), сульфиды меди (Cu_2S , CuS), сульфид цинка (ZnS) и элементная сурьма (Sb);
- благородные металлы в медных съемах присутствуют в виде отдельных включений в фазы металлического свинца и интерметаллидов меди (шпейзовая фаза);
- мышьяк в медных съемах преимущественно представлен в форме интерметаллидных соединений с медью 3,14% Cu_3As .

Интерметаллидные соединения мышьяка с медью в медных съемах присутствуют в виде включений в частицы металлического и окисленного свинца. Так вскрываемость мышьяка напрямую зависит от тонкости измельчения материала. При этом, учитывая высокие энергозатраты процесса измельчения, окупаемость технологии нацеленной на вывод примеси из схемы производства основных металлов также зависит от тонины помола.

В связи с чем, с точки зрения содержания основных компонентов и приемлемого выхода фракции при измельчении 10 кг медных съёмов на мельнице тонкого помола в течении 1 часа 40 минут продуктивным классом крупности для последующей гидрометаллургической переработки является фракция (-0,16 мм + 0 мм), в которую переходит масс. %: 48,4 As; 36,09 Pb; 51,62 Sb; 52,43 Cu; 66,64 S; 60,91 Zn; 66,22 Fe; 31,42 Au; 35,04 Ag. Более крупные фракции подлежат доизмельчению.

3 ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПОСОБА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНЫХ СЪЕМОВ СВИНЦОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

В соответствии с технологической концепцией, предложенной в разделе 1, произведено теоретическое и экспериментальное изучение закономерностей процессов, протекающих при гидрометаллургической переработке медных съёмов свинцового производства.

Эксперименты проводились в соответствии со схемой, представленной на рисунке 3.1.

Учитывая сложность физико-химических процессов, протекающих в серощелочной системе, произведен термодинамический и кинетический анализ процессов выщелачивания и осаждения мышьяка.

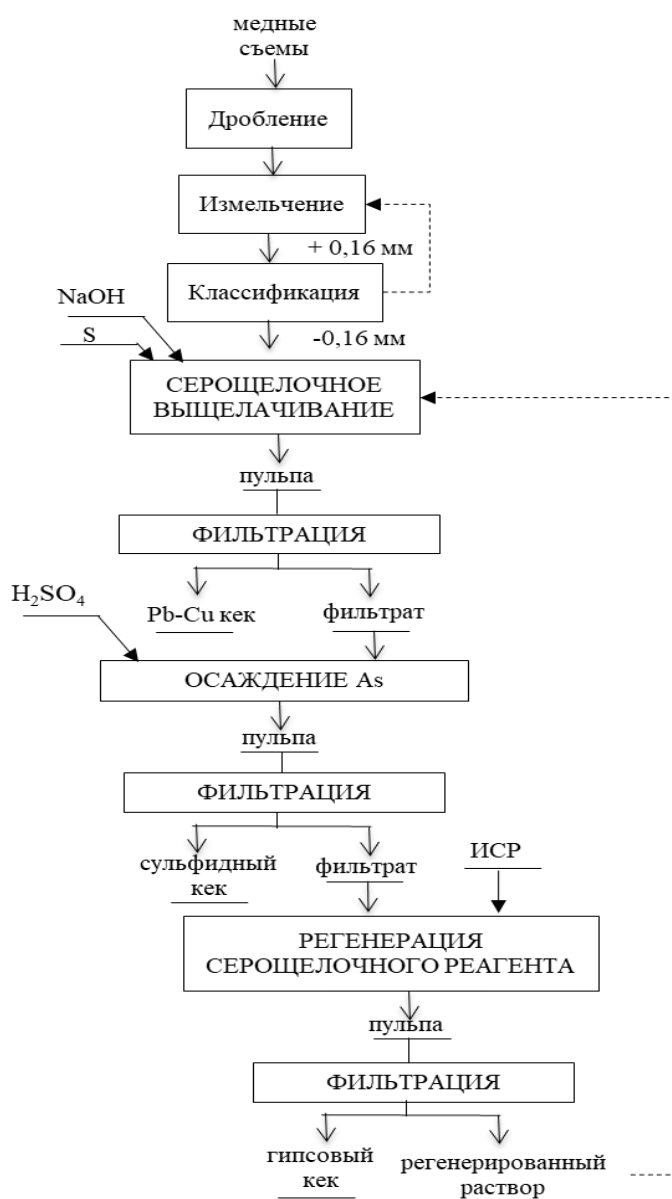


Рисунок 3.1 – Схема проведения экспериментов по способу гидрометаллургической переработки медных съёмов

3.1 Методы исследований

3.1.1 Методика планирования эксперимента

Лабораторные эксперименты по отработке параметров процесса серощелочного выщелачивания медных сѐмов проводили согласно методике вероятностно-детерминированного планирования в соответствии с таблицей 3.1 [64, с. 12].

Таблица 3.1 - План пяти-факторного эксперимента (x_{1-5}) на пяти уровнях

№ опыта	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
1	1	1	1	1	1
2	1	3	3	3	3
3	1	2	2	2	2
4	1	5	5	5	5
5	1	4	4	4	4
6	3	1	3	2	5
7	3	3	2	5	4
8	3	2	5	4	1
9	3	5	4	1	3
10	3	4	1	3	2
11	2	1	2	4	3
12	2	3	5	1	2
13	2	2	4	3	5
14	2	5	1	2	4
15	2	4	3	5	1
16	5	1	5	3	4
17	5	3	4	2	1
18	5	2	1	5	3
19	5	5	3	4	2
20	5	4	2	1	5
21	4	1	4	5	2
22	4	3	1	4	5
23	4	2	3	1	4
24	4	5	2	3	1
25	4	4	5	2	3

Примечание

где, x_1 - соотношение компонентов в СЩР – NaOH/S, [г/г в 1 дм³ раствора] = 100/25; 100/80; 100/100; 50/100; 70/100;

x_2 - содержание твердого в пульпе [г/ дм³] – 150; 200; 250; 300; 350;

x_3 - температура [°C] – 25; 45; 65; 85; 95;

x_4 - крупность частиц [100%...мм] - (-0,08); (-0,1+0,08); (-0,2+0,1); (-0,315+0,2); (-0,5+0,315);

x_5 - продолжительность процесса [ч] – 1, 2, 4, 6, 8.

Каждая строка плана представляет собой конкретные условия ведения отдельного эксперимента. Выборка результатов для точечных зависимостей извлечения мышьяка в раствор от параметров ведения процесса произведена путем усреднения результатов, соответствующих каждому отдельному уровню (от 1 до 5). При этом происходит усреднение действия всех остальных факторов, так как каждый из них принимает в этих опытах все пять своих уровней и таким образом производит самокомпенсацию нижними (слабыми) и верхними (сильными) значениями (таблица 3.1) [64, с. 13].

Далее полученные экспериментальным способом частные точечные зависимости, аппроксимированы функциями, полученными по методу наименьших квадратов по результатам которого выведены графики зависимости степени выщелачивания от соотношения NaOH/S, загрузки твердого в пульпу, температуры, времени и крупности частиц.

Для проверки адекватности зависимостей использован коэффициент нелинейной множественной корреляции.

$$R = \sqrt{1 - \frac{(n-1) \sum_{i=1}^n (y_{zi} - y_{ti})^2}{(n-k-1) \sum_{i=1}^n (y_{zi} - y_{cp})^2}} \quad (3.1)$$

Где n – число описываемых точек; k – число действующих факторов (для частных зависимостей равно единице); y_{zi} – экспериментальное значение результата; y_{ti} – теоретическое (расчетное значение); y_{cp} – среднее экспериментальное значение [64, с. 14].

Смысл коэффициента в установлении степени отличия разброса данных относительно некоторой теоретической и незначимой зависимости, выраженной единым средним значением, с учетом степеней свободы каждой из двух зависимостей [64, с. 15].

Значимость коэффициента корреляции, а, следовательно, и проверяемой зависимости определяли неравенством:

$$t_R = \frac{R \sqrt{n-k-1}}{1-R^2} > 2 \quad (3.2)$$

Для объединения частных зависимостей использовано уравнение Протодяконова, где частные функции объединяются как множители:

$$y_{п} = \frac{\prod_{i=1}^k y_i}{y_{cp}^{k-1}} \quad (3.3)$$

где $y_{п}$ – многофакторная функция Протодяконова; y_i – частные функции; k – число факторов (частных функций); y_{cp} – среднее значение всех учитываемых результатов эксперимента [64, с. 15].

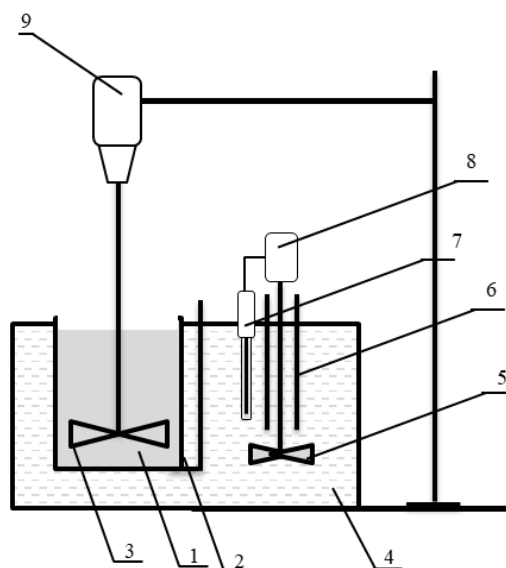
3.1.2 Методика лабораторных исследований способа серощелочного выщелачивания медных съемов свинцового производства

Согласно схеме проведения экспериментов, представленной на рисунке 3.1, медные съемы после стадий дробления и измельчения направляются на стадию выщелачивания в серощелочном реагенте. Лабораторные исследования по выщелачиванию медных съемов свинцового производства проводили на установке, представленной на рисунке 3.2.

Для приготовления раствора серощелочного реагента: в термостат 4 помещали реакционный стакан 2. В воду при комнатной температуре загружали заданное количество натриевой щелочи квалификации ч.д.а (ГОСТ 4328-77). В процессе растворения щелочи температура раствора увеличивается в среднем на 25⁰С. Раствор нагревали до температуры более 90⁰С, затем при непрерывном механическом перемешивании на мешалке 3 порционно загружали заданное количество технической серы с содержанием основного компонента не менее 99,20% (ГОСТ 127.1-93). Продолжительность процесса 1-2 часа до полного растворения элементной серы.

Далее пробу медных съемов свинцового производства дробили в щековой лабораторной дробилке, измельчали в шаровой мельнице и рассеивали сухим методом на сите с отверстиями 0,08 - 0,315 мм.

В готовый серощелочной раствор загружали при непрерывном перемешивании заданное количество медных съемов свинцового производства.



1 - пульпа; 2 - реакционный стакан; 3 - мешалка; 4 - термостат; 5 - мешалка термостата; 6 - нагреватели термостата; 7 - контактный термометр; 8 - блок управления и привод термостата; 9 - блок управления и привод мешалки.

Рисунок 3.2 – Схема лабораторной установки для выщелачивания медных съемов

После окончания опыта мешалку 3 извлекали из пульпы, предварительно промыв водой таким образом, чтобы промывные воды попадали обратно в пульпу. Полученную пульпу фильтровали с помощью вакуум-филтра.

Полученный фильтрованием осадок сушили в шкафу марки SNOL 67-350 при температуре 110⁰С до постоянной массы. Высушенный осадок взвешивали на аналитических весах, тщательно истирали, усредняли, брали навеску.

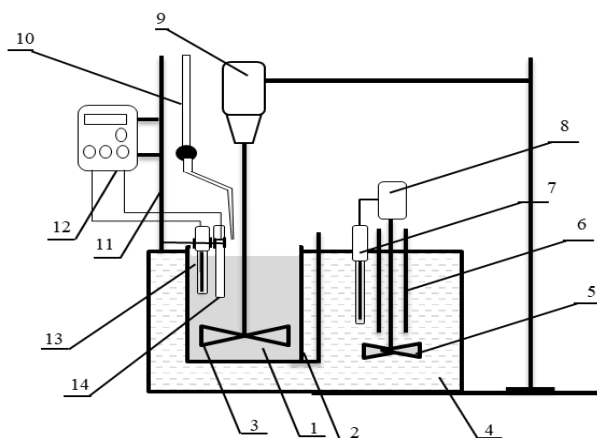
Содержание компонентов в твердом продукте и фильтрате определяли с помощью химического и физико-химического (на атомно-абсорбционном спектрометре PinAAcle, фирмы PerkinElmer, и оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 710 ES) методов анализа.

3.1.3 Методика лабораторных исследований способа осаждения мышьяка

В соответствии со схемой проведения эксперимента (рисунок 3.1) мышьяксодержащий серощелочной раствор процесса выщелачивания направляется на стадию осаждения мышьяка серной кислотой в сульфидный кек. Лабораторные исследования процесса осаждения мышьяка проводили на установке, представленной на рисунке 3.3.

В термостат 4 помещали реакционный стакан 2. В стакан заливали необходимый для проведения опыта объем серощелочного мышьяксодержащего раствора. Измерение кислотности среды осуществлялось с использованием рН-метра (Liquisys S CPM 253) 12 и комбинированного электрода 13.

При постоянном перемешивании в объем раствора дозированно подавали разбавленную (1:1) серную кислоту квалификации ч.д.а (ГОСТ 4204-77) до достижения рН 1,5-2. В опытах с изменением температуры сначала смешивают реагенты, и затем увеличивают температуру.



1 - пульпа; 2 - реакционный стакан; 3 - мешалка; 4 - термостат; 5 - мешалка термостата; 6 - нагреватели термостата; 7 - контактный термометр; 8 - блок управления и привод термостата; 9 - блок управления и привод мешалки; 10 - бюретка; 11 - штатив; 12 - рН-метр; 13 - комбинированный электрод; 14 - термокомпенсатор.

Рисунок 3.3 – Схема лабораторной установки для осаждения мышьяка

После окончания опыта мешалку 3 извлекали из пульпы, предварительно промыв водой таким образом, чтобы промывные воды попадали обратно в пульпу. Аналогичным образом промывали электроды 13 и 14 рН-метр 12.

Пульпу разделяли с помощью вакуум-фильтра на маточный раствор и твердый остаток. Полученный фильтрованием осадок сушили в шкафу марки SNOL 67-350 при температуре 110⁰С до постоянной массы. Высушенный осадок взвешивали на аналитических весах, тщательно стирали, усредняли, брали навеску.

Содержание контролируемых элементов в растворах и твердых осадках определяли химическими и физико-химическими методами: на атомно-абсорбционном спектрометре PinAAcle, фирмы PerkinElmer, и оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 710 ES.

3.1.4 Методика лабораторных исследований способа регенерации серощелочного реагента

Согласно схеме проведения эксперимента (рисунок 3.1) раствор сульфата натрия, получаемый в процессе осаждения мышьяка направляется на стадию регенерации серощелочного реагента. Процесс основан на преобразовании сульфат-ионов в сульфидные, полисульфидные и тиосульфатные соединения путем взаимодействия сульфатного раствора с известково-серным реагентом.

Лабораторные исследования по регенерации серощелочного реагента проводили с использованием установки, представленной на рисунке 3.3.

Для приготовления известково-серного реагента: в воду при комнатной температуре дозированно подавали негашеную известь (ГОСТ 9179-2018). Пульпу нагревали до температуры 90-95⁰С и при непрерывном перемешивании загружали необходимое количество технической серы с содержанием основного компонента не менее 99,20% (ГОСТ 127.1-93). Продолжительность процесса составляет 1-2 часа до полного растворения элементной серы. Измерение кислотности среды осуществлялось с использованием рН-метра 12 (Liquisys S CRM 253) и комбинированного электрода 13.

Для проведения опытов по регенерации серощелочного реагента: реакционный стакан 2 с заданным объемом известково-серного реагента помещали в термостат 4. Температуру доводили до 90-95⁰С. Перемешивание осуществляли с помощью мешалки 3. В нагретый раствор подавали заданное количество раствора сульфата натрия, получаемого при осаждении мышьяка.

После окончания опыта мешалку 3 извлекали из пульпы, предварительно промыв водой таким образом, чтобы промывные воды попадали обратно в пульпу. Аналогичным образом промывали электроды 13 и 14 рН-метра 12.

Пульпу разделяли с помощью вакуум-фильтра на маточный раствор и твердый остаток. Полученный фильтрованием осадок сушили в шкафу марки SNOL 67-350 при температуре 110⁰С до постоянной массы. Высушенный осадок взвешивали на аналитических весах, тщательно стирали, усредняли, брали навеску.

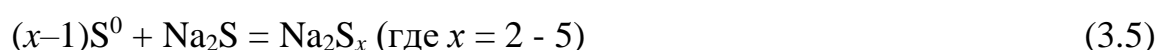
Содержание контролируемых элементов в растворах и твердых осадках определяли химическими и физико-химическими методами: на атомно-абсорбционном спектрометре PinAAcle, фирмы PerkinElmer, и оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 710 ES.

3.2 Исследование технологических параметров процесса выщелачивания

3.2.1 Термодинамический анализ процесса выщелачивания

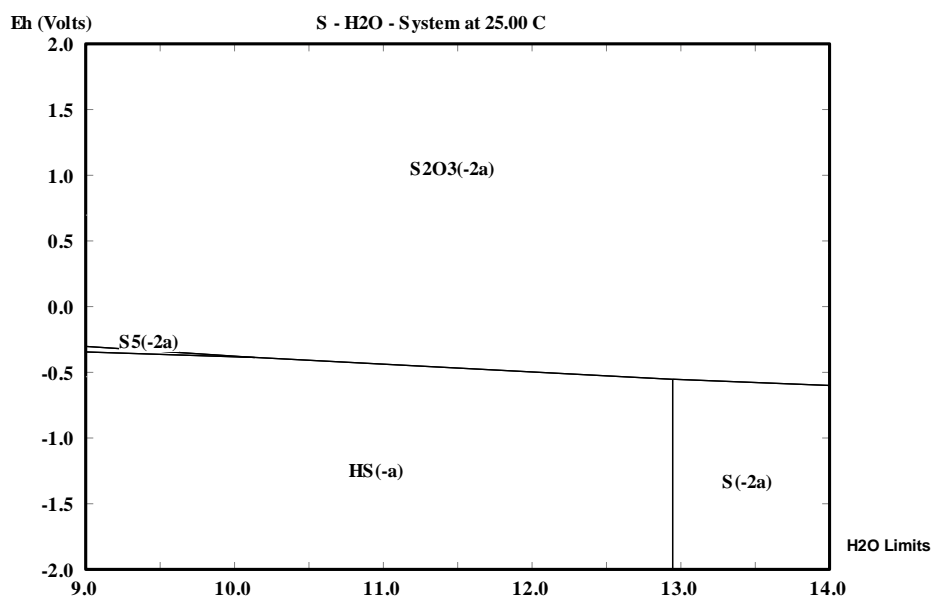
В данном разделе выполнен термодинамический анализ процесса серощелочного выщелачивания медных съёмов свинцового производства с целью исследования вероятности протекания реакций взаимодействия компонентов системы с реагентом.

При взаимодействии гидроксида натрия с серой (уравнения реакций 3.4-3.5), образуются растворы сульфида, полисульфидов и тиосульфата натрия, так называемого серощелочного реагента [19, с. 257; 20, с. 79].

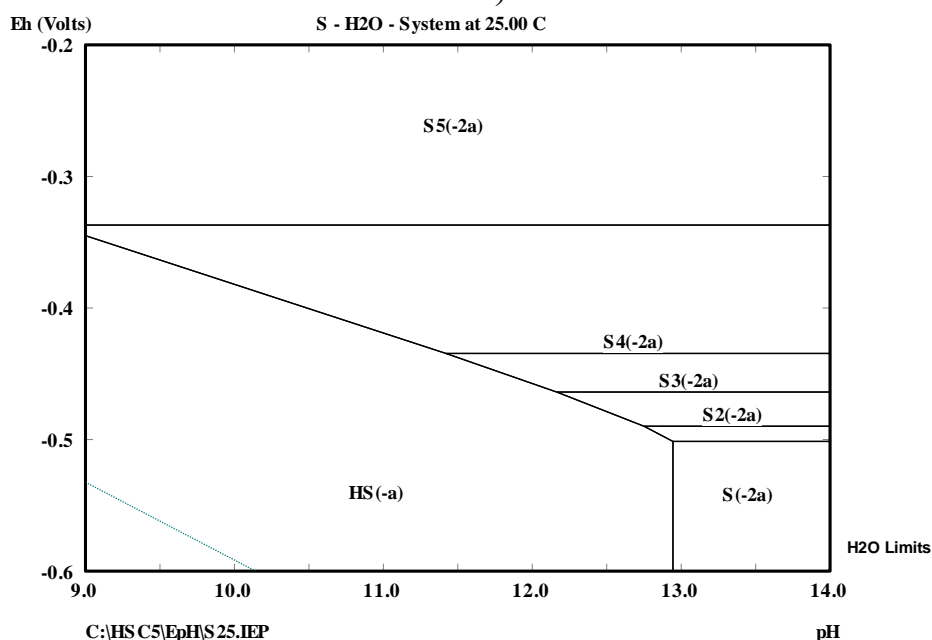


Одним из основных критериев при выборе в качестве выщелачивающего реагента серощелочного раствора является его селективность к мышьяку относительно пяти ценных металлов – Pb, Cu, Zn, Au, Ag. Как показал аналитический обзор, серощелочной раствор является также хорошим растворителем для золота и других металлов. В связи с чем, в данной работе изучена вероятность растворения золота в исследуемой системе.

При растворении золота сульфид натрия играет роль растворителя, а полисульфиды и тиосульфаты натрия роль окислителя, что подтверждается их взаиморасположением на диаграмме потенциал-pH, приведенной на рисунке 3.4б. Согласно диаграмме, с ростом восстановительного потенциала среды в системе устойчивы сульфидные (S^{2-}) соединения (Eh от -2 В до -0,49 В при значениях pH 12,9-14), тогда как с увеличением окислительного потенциала среды термодинамически устойчивы полисульфидные соединения (дисульфид (S_2^{2-}) Eh от (-0,49) В до (-0,48) В при значениях pH 12,75-14; трисульфид (S_3^{2-}) Eh от (-0,48) В до (-0,45) В при значениях pH 12,16-14; тетрасульфид (S_4^{2-}) Eh от (-0,45) В до (-0,42) В при значениях pH 11,42-14; пентасульфид (S_5^{2-}) Eh от (-0,42) В до 2 В при значениях pH 11,42-14).



а)



б)

а – при построении диаграммы учитывали наличие в системе элементарной серы, сульфидного, бисульфидного, полисульфидных и тиосульфатного ионов;

б – при построении диаграммы учитывали наличие в системе элементарной серы, сульфидного, бисульфидного, полисульфидных ионов.

Рисунок 3.4 – Диаграмма потенциал-рН для серы при 100 г/дм³ в растворе и температуре 25⁰С

В соответствии с диаграммой на рисунке 3.4а тиосульфатные соединения в системе присутствуют в диапазоне окислительно-восстановительного потенциала системы от (-0,3) В до 2 В при значениях рН системы 9-14. Наличие

указанных соединений в системе также подтверждается рядом исследований в работах [65, с. 339; 20, с. 4; 66, с. 24].

Вышеуказанное поведение компонентов серощелочного реагента при выщелачивании золота также коррелирует с результатами экспериментов приведенных в работе [20, с.10]. Авторы утверждают, что при выщелачивании золота в трех разных растворах – сульфидном $50 \text{ г/дм}^3 (\text{S}^{2-})$, бисульфидном $50 \text{ г/дм}^3 (\text{HS}^-)$ и полисульфидном $50 \text{ г/дм}^3 (\text{S}_x^{2-})$ – растворения золота в системе не происходит. То есть, для растворения золота необходимо присутствие в системе сульфидной/полисульфидной/бисульфидной форм серы.

С целью исследования области устойчивости золотосодержащих соединений в исследуемой среде построена диаграмма потенциал-рН (иначе – диаграмма Пурбе) для системы S-As-Au-Na-H₂O при 95⁰C, представленная на рисунке 3.5. При построении диаграммы использованы стандартные термодинамические функции, приведенные в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Стандартные термодинамические функции комплексного гидросульфидного иона золота [67]

Соединение	ΔH_{298}^0 , кДж/ моль	ΔS_{298}^0 , Дж/ (моль·град)	$C_{p298}^0 = a + b \cdot T - c \cdot T^2$, Дж/ (моль·К)				T, К
			a	b	c	d	
$\text{Au}(\text{HS})_2^-$	- 10,5	237,53	1069,63	4763,05	181,33	-5884,77	273,15 – 473,15

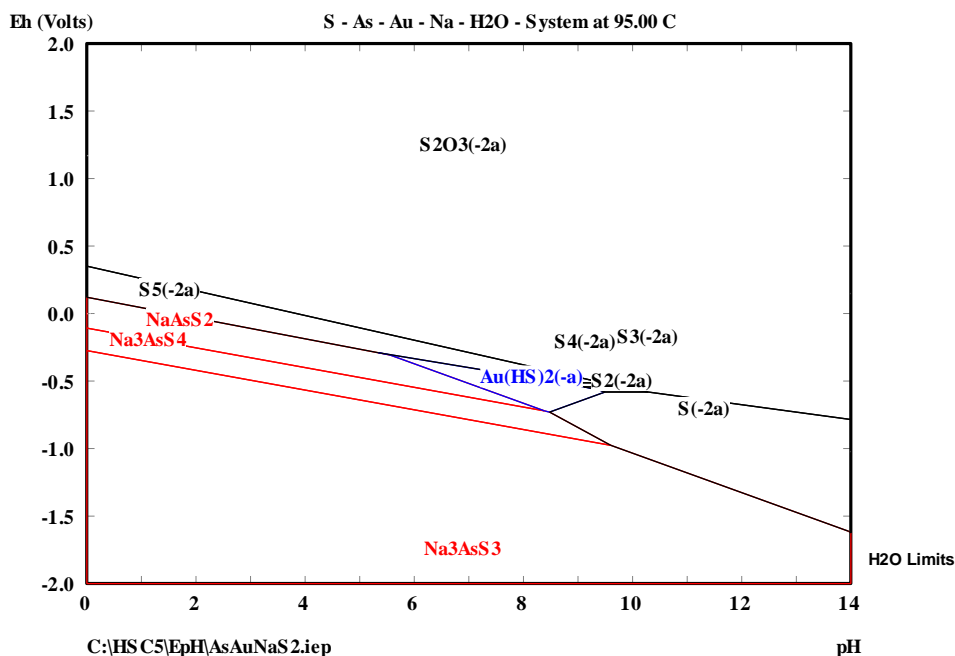


Рисунок 3.5 – Диаграмма Пурбе для системы As-Au-Na-S-H₂O при 95⁰C

В связи с отсутствием в базе данных HSC версии 5.1 значений термодинамических характеристик иона AuS^- на рисунке 3.5 отображен лишь гидросульфидный ион золота. Однако, согласно источнику [20, с. 13], в системе

возможно также присутствие сульфидного иона золота, имеющего более высокую константу устойчивости ($\beta = 2 \times 10^{36}$) в сравнении с гидросульфидным ионом золота ($\beta = 1,3 \times 10^{30}$). Константы устойчивости (β) характеризуют прочность комплекса в растворе. С увеличением значения константы, устойчивость комплекса в растворе повышается.

Так, если согласно данным диаграммы потенциал-рН, представленной на рисунке 3.5, область устойчивости комплексного гидросульфида золота при 95⁰С лежит в диапазоне рН 5,3-9,5 и Eh (-0,7) – (-0,3) В, то согласно источнику [20, с. 6] область устойчивости сульфидного иона золота при температуре 25⁰С лежит в диапазоне рН 6,5-13,6 и Eh (-0,7) – (-0,1) В и увеличивается с ростом температуры. Растворение золота в форме комплексного гидросульфидного и сульфидного ионов происходит в соответствии с уравнениями реакций (3.6), (3.7).



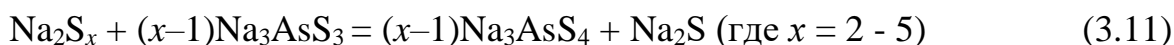
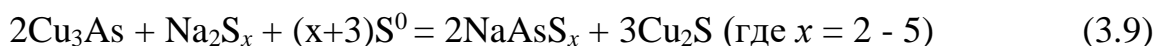
Также, в работе [37, с. 251], имеются данные о возможности перехода золота в раствор в форме тиосульфатного комплекса $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. В связи с отсутствием в литературе данных по термодинамическим функциям для данного иона область его устойчивости определить не удалось. Однако, по данным рисунка 3.5, область устойчивости тиосульфатных соединений в исследуемой системе лежит при значениях потенциала выше (-0,3) В, и соответственно вероятность растворения золота в виде $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, по уравнению реакции (3.8), растет с повышением окислительного потенциала среды. Константа устойчивости $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ составляет $\beta = 10^{26}$ [65, с. 337].



Таким образом, учитывая, что область устойчивости комплексного гидросульфидного иона золота в системе S-As-Au-Na-H₂O при 95⁰С лежит в диапазоне рН 5,3-9,5 и потенциале Eh (-0,7) – (-0,3) В вероятность образования гидросульфидного иона золота при серощелочном выщелачивании медных съёмов, где рН системы 11 – 13, достаточно низкая. Однако, в системе также возможно присутствие тиосульфатного комплекса и сульфидного комплекса с золотом константа устойчивости которой в сравнении с гидросульфидным ионом золота выше, и соответственно этот комплекс более устойчив в серощелочном растворе [65, с. 337; 37, с. 251].

Из данных физико-химического анализа, приведенного в разделе 2, следует, что около 79% мышьяка, содержащегося в медных съемах, находится в форме интерметаллидов (в основном в виде Cu_3As), а 21% в форме сульфидов и сульфосолей (CuPbAsS_3 , $\text{Pb}_4\text{As}_2\text{S}_7$).

При взаимодействии арсенида меди с полисульфидами и тиосульфатами натрия мышьяк переходит в раствор в форме тиоарсенатов и тиоарсенитов натрия (уравнения 3.9 – 3.11). При этом, интерметаллидная медь в медных сѐмах реагирует с полисульфидами натрия и свободной серой в серощелочном растворе с образованием нерастворимого сульфида меди (уравнение реакции 3.9).



Результаты расчетов термодинамических характеристик процесса выщелачивания мышьяка в соответствии с уравнениями реакции (3.9) – (3.11) полученные с помощью программы HSC версии 5.1, приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Термохимические данные процесса серощелочного выщелачивания медных сѐмов

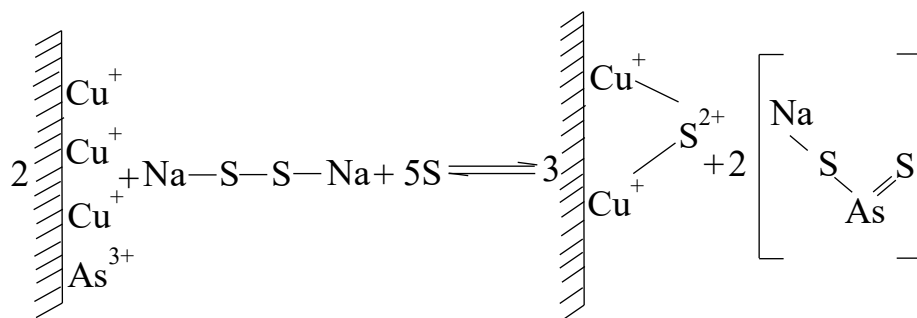
Наименование	Уравнение реакции (3.9)			Уравнение реакции (3.10)			Уравнение реакции (3.11)		
	25	65	95	25	65	95	25	65	95
T, °C									
-ΔH, кДж	322,79	310,53	301,49	34,60	35,84	36,75	270,63	262,31	255,98
ΔS, Дж/К	7,93	46,53	72,15	4,07	0,16	-2,41	-101,9	-75,80	-57,86
-ΔG, кДж	325,15	326,26	328,05	35,81	35,90	35,86	240,23	236,68	234,68
Log(K)	56,97	50,40	46,55	6,28	5,55	5,09	42,09	36,56	33,30

Согласно данным из таблицы 3.3, все указанные реакции протекают в прямом направлении (→) и являются экзотермическими, так как значения логарифма константы равновесия выше нуля ($\log(K) > 0$), значение свободной энергии Гиббса (ΔG) отрицательное и энтальпия (ΔH) ниже нуля.

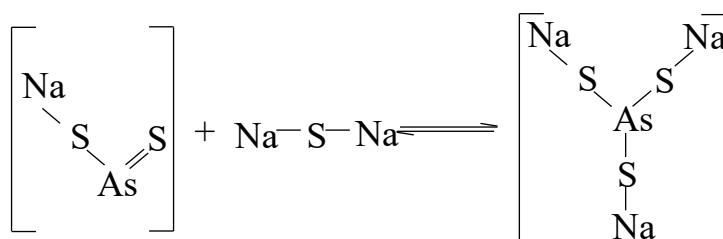
С увеличением температуры вероятность протекания всех реакций повышается, то есть снижается значение свободной энергии Гиббса (ΔG), за исключением реакции окисления тиоарсенита натрия до тиоарсената натрия (уравнение реакции 3.7). Понижение вероятности окисления трехвалентного мышьяка (Na_3AsS_3) до пятивалентного состояния (Na_3AsS_4) с увеличением температуры предположительно связано со свойством тиоарсената натрия разлагаться при нагревании [58, с. 193].

Полученные данные позволяют предположить трех-стадиальный механизм растворения арсенида меди в серощелочном растворе:

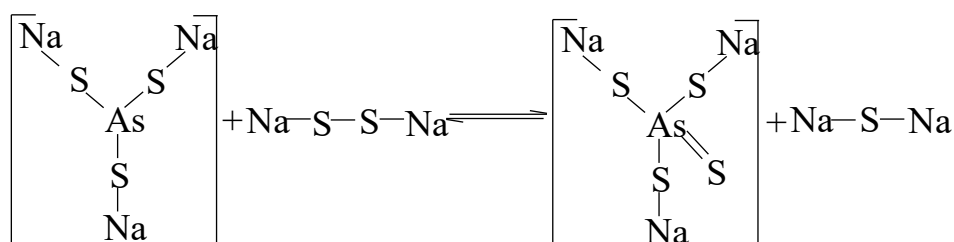
1 стадия: растворение арсенида меди в полисульфидном растворе с образованием осадка – сульфида меди (I) и растворимого соединения - NaAsS_2 . Процесс протекает по следующей схеме:



2 стадия: взаимодействие - NaAsS₂ с сульфидом натрия протекает с образованием - Na₃AsS₃.



3 стадия: окисление Na₃AsS₃ полисульфидом натрия с образованием Na₃AsS₄.



С целью определения области устойчивости мышьяковых соединений, образующихся на второй и третьей стадиях были изучены термодинамические свойства продуктов выщелачивания, приведенные в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Стандартные термодинамические функции тиоарсенитов и тиоарсенатов натрия [1, с. 65]

Соединение	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/ (моль·град)	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔC_{p298}^0 , Дж/(моль·град)	$C_{p298}^0 = a + b \cdot T - c \cdot T^2$, Дж/(моль·К)			Т, К
					a	b·10 ³	c·10 ⁵	
NaAsS ₂	-283,4±1,7	121,2	-274,47	91,7	121,5	9,5	28,9	298-838
Na ₃ AsS ₃	-684,1±2,3	221,5	-655,27	159,3	173,5	30,9	21,0	298-793
Na ₃ AsS ₄	-775,0±2,6	236,6	-750,66	182,7	188,7	74,1	24,9	298-753

Согласно данным рисунка 3.5 в системе подтверждено наличие тиосолей мышьяка с натрием: NaAsS_2 , Na_3AsS_3 , Na_3AsS_4 . Указанные соли существуют в широком диапазоне рН среды, однако более устойчивы при низких значениях окислительно-восстановительного потенциала ($E_h < 0$), то есть при более восстановительных условиях. Так, область устойчивости метаарсенита натрия (NaAsS_2) лежит в диапазоне рН 5,3 – 8,4 и E_h (-0,1) – (-0,7) В; область устойчивости (Na_3AsS_3) лежит в диапазоне рН 9,6 – 14 и E_h (-0,27) – (-2) В; область устойчивости (Na_3AsS_4) лежит в диапазоне рН 8,4 – 9,6 и E_h (-0,1) – (-0,98) В.

Согласно данным, приведенным в разделе 2, в медных съемах наряду с золотом, также присутствует около 2900 г/т серебра.

Теоретически, серебро имея схожие химические свойства с золотом также частично переходит в раствор с образованием тиосульфатных ($\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$; AgS_2O_3^-) и гидросульфидного ($\text{Ag}(\text{HS})_2^-$) комплексов в соответствии с диаграммой потенциал-рН, приведенной на рисунке 3.6.

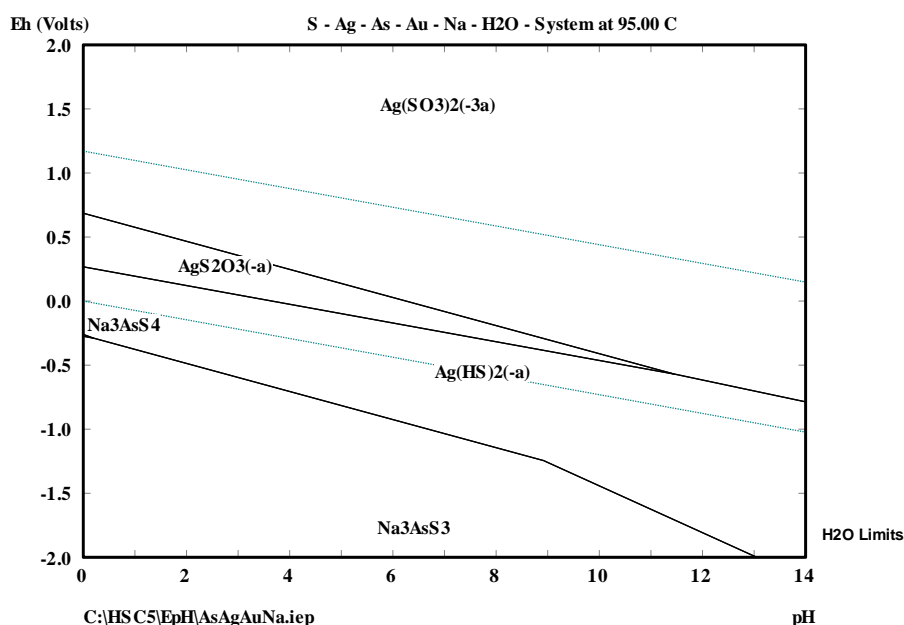


Рисунок 3.6 – Диаграмма Пурбе для системы S-Ag-Au-Na-H₂O при 95⁰C

Согласно диаграмме, тиосульфатные комплексы серебра ($\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$; AgS_2O_3^-) присутствуют в системе при значениях потенциала E_h (-0,6) – (2) В в диапазоне рН 0-14. Гидросульфидный комплекс серебра ($\text{Ag}(\text{HS})_2^-$) устойчив при E_h (-2) – (-0,3) в диапазоне рН 0-14 (рисунок 3.6).

Однако, согласно данным [66, с. 86] при серощелочном выщелачивании энаргита (Cu_3AsS_4) цинк и серебро не вступают в реакции и остаются в осадке в исходной форме. Это также подтверждается успешным внедрением на практике процесса серощелочного выщелачивания для переработки серебрясодержащих концентратов на заводе Sunshine (Айдахо, США) и руднике Equity (Британская Колумбия, Канада) [66, с. 19].

Исследование поведения цинка в системе Zn-Na-S-H₂O при температуре 95⁰C (рисунок 3.7) подтверждает устойчивость соединения ZnS в серощелочной среде в диапазоне рН среды 0-14 и потенциале Eh (-1,6) – (-0,04) В.

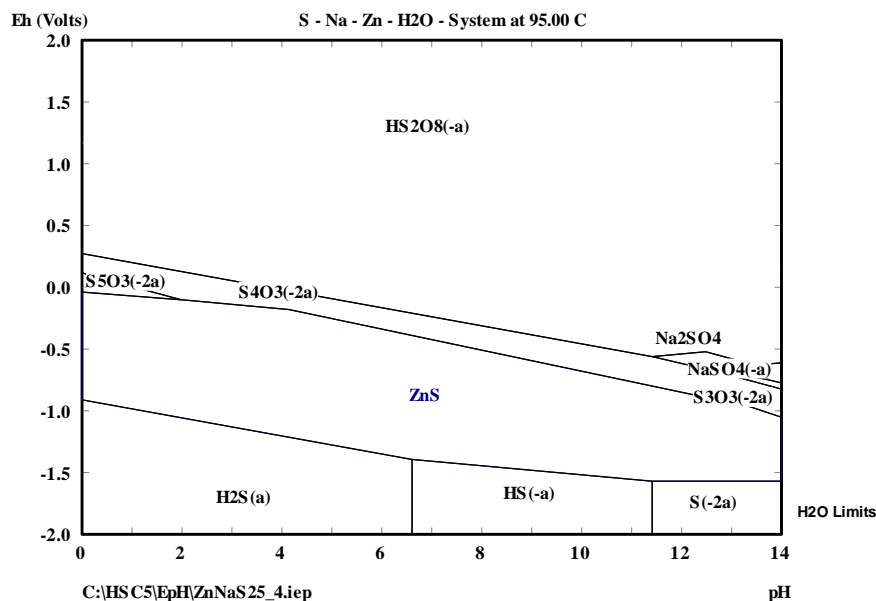


Рисунок 3.7 – Диаграмма Пурбе для системы S-Na-Zn-H₂O при 95⁰C

Поскольку одним из основных компонентов исследуемых медных съёмов является свинец (более 60%), то исключительно важно изучить его поведение при серощелочном выщелачивании.

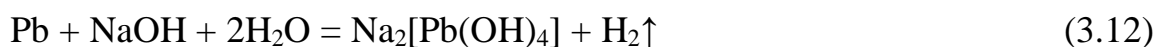
Физико-химический анализ пробы медных съёмов (таблица 2.2, раздел 2) показал, что около 80% свинца присутствует в основном в металлической форме и около 20% в виде окисленных форм.

В процессе выщелачивания при высоких температурах металлический свинец может взаимодействовать со щелочью и частично переходить в раствор в форме гексагидроксоплюмбата натрия [58, с. 129].

Кроме того, в ходе длительного процесса выщелачивания в присутствии кислорода воздуха металлический свинец подвергается гидролизу с образованием нерастворимого гидроксида свинца [58, с.130].

Образующийся гексагидроксоплюмбат натрия разлагается с образованием оксида (IV) свинца, который реагируя со свободной серой в растворе и тиосульфатом натрия образует $3PbOxPbSO_4$.

Схематично поведение свинца при серощелочном выщелачивании можно описать уравнениями реакций (3.12) – (3.16) и изобразить при помощи диаграммы Пурбе в системе Pb-Na-S-H₂O при 95⁰C (рисунок 3.8).



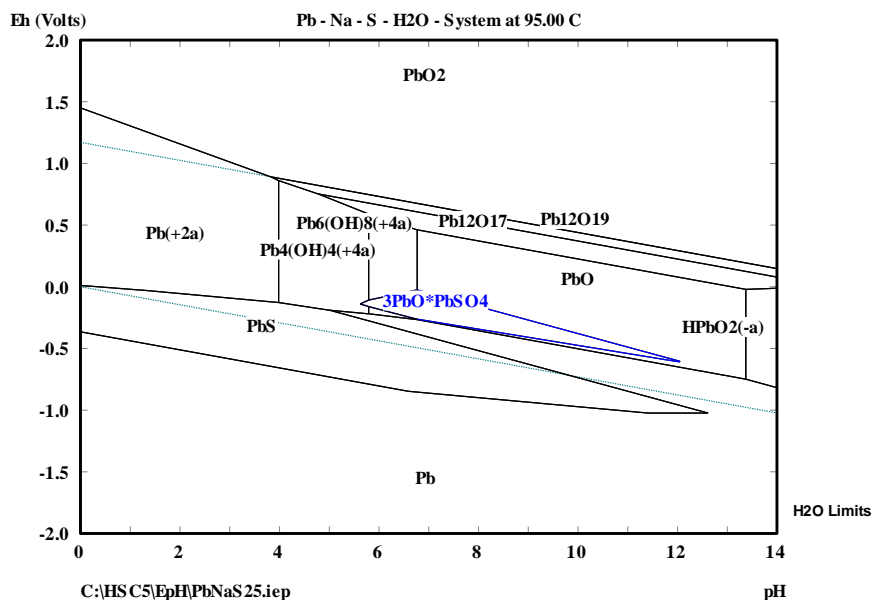


Рисунок 3.8 – Диаграмма Пурбе для системы Pb-Na-S-H₂O при 95⁰C

Согласно данным диаграммы Пурбе (рисунок 3.8), в диапазоне pH 11-13 (характерном для серощелочного выщелачивания) свинец в осадке находится в трех основных формах:

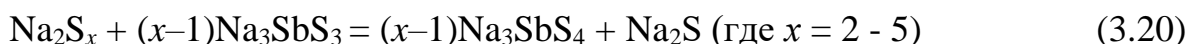
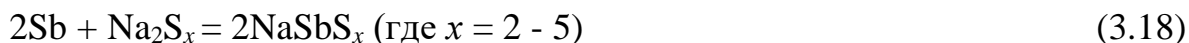
- оксидной (PbO, Pb₁₂O₁₇, Pb₁₂O₁₉, PbO₂) - при высоком окислительно-восстановительном потенциале среды (-0,8) – (2) В в диапазоне pH 0 - 14;
- сульфатной (3PbOxPbSO₄) - при нейтральных значениях окислительно-восстановительного потенциала среды (-0,6) – (-0,1) В в диапазоне pH 5,6 - 12;
- сульфидной (PbS) - при низких значениях окислительно - восстановительного потенциала среды (-1) – (0,01) в диапазоне pH 0 – 12,5.

В кеке также вероятно содержится и значительная доля непрореагировавшего металлического свинца.

Как известно, мышьяку всегда сопутствует сурьма. Физико-химический анализ пробы медных съёмов (таблица 2.2, раздел 2) показал, что около 46% сурьмы присутствует в элементном состоянии и около 54% в виде сульфосолей с медью.

Согласно данным [68] помимо мышьяка и золота серощелочной раствор также является хорошим растворителем и для сурьмы, олова и ртути. Несмотря на то, что исследования нацелены на селективность извлечения мышьяка относительно пяти металлов, а именно золота, серебра, меди, свинца и цинка, исследование поведения элемента практически всегда сопутствующего мышьяку также важно. При серощелочном выщелачивании сурьма наряду с мышьяком

также переходит в раствор с образованием теоантимонитных (SbS_3^{3-}) и теоантимонатных (SbS_3^{4-}) соединений в соответствии с уравнениями реакции (3.17 – 3.20).



Таким образом, при исследовании термодинамических закономерностей поведения пяти основных компонентов медных съёмов при серощелочном выщелачивании определено:

- интерметаллидная медь, а также медь в составе сульфосолей с сурьмой переходит в осадок процесса выщелачивания в виде сульфидных соединений (CuS , Cu_2S , Cu_9S_5 и др.);

- металлический свинец может взаимодействовать с щелочью и частично переходит в раствор в форме гексагидроксоплюмбата натрия с последующим переосаждением в окисленных формах ($3\text{PbO}_x\text{PbSO}_4$, PbO , $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$, $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, PbO_2);

- цинк не взаимодействует с серощелочным раствором и остается в кеке в форме сульфида цинка;

- серебро и золото имеют свойство образовывать комплексные гидросульфидные, сульфидные и тиосульфатные комплексы и переходить в серощелочной раствор. Для исключения потерь золота и серебра с серощелочным раствором требуется экспериментальное исследование влияния состава раствора на извлечение мышьяка, золота и серебра.

3.2.2 Кинетическое моделирование процесса выщелачивания

Экспериментальное изучение кинетики процесса серощелочного выщелачивания медных съёмов нацелено на отыскание параметров процесса выщелачивания за счет определения зависимости скорости процесса от основных технологических параметров – температуры и продолжительности процесса и установлении лимитирующей стадии.

Эксперименты проводили в соответствии с методикой процесса серощелочного выщелачивания, приведенной в разделе 3. Условия эксперимента: отношение NaOH/S в серощелочном растворе, [г/г в 1 дм^3 раствора] – 100/100; содержание твердого в пульпе [г/ дм^3] – 300; крупность частиц [100%...мм] – (-0,16). Критерием эффективности процесса определили степень извлечения мышьяка в серощелочной раствор. Варьировали продолжительность (τ , ч) в диапазоне 2-12 часов и температуру процесса (T , $^{\circ}\text{C}$) в диапазоне 25-95 $^{\circ}\text{C}$. При увеличении значений продолжительности и

температуры процессов выше 8 часов и 95⁰С повышения степени извлечения мышьяка в раствор не наблюдалось.

С целью оптимизации процесса серощелочного выщелачивания в программе STATISTICA 7.0 построили поверхность характеризующую зависимость извлечения мышьяка от температуры и продолжительности. Также получили уравнения, являющиеся статистической моделью процесса выщелачивания, описывающие влияние параметров процесса T, ⁰С – у и τ, ч – х на степень извлечения мышьяка.

$$\varepsilon(\text{As}), \% = -88.6795 + 25.1342 * x + 0.5179 * y - 1.5753 * x * x - 0.014 * x * y + 0.0046 * y * y$$

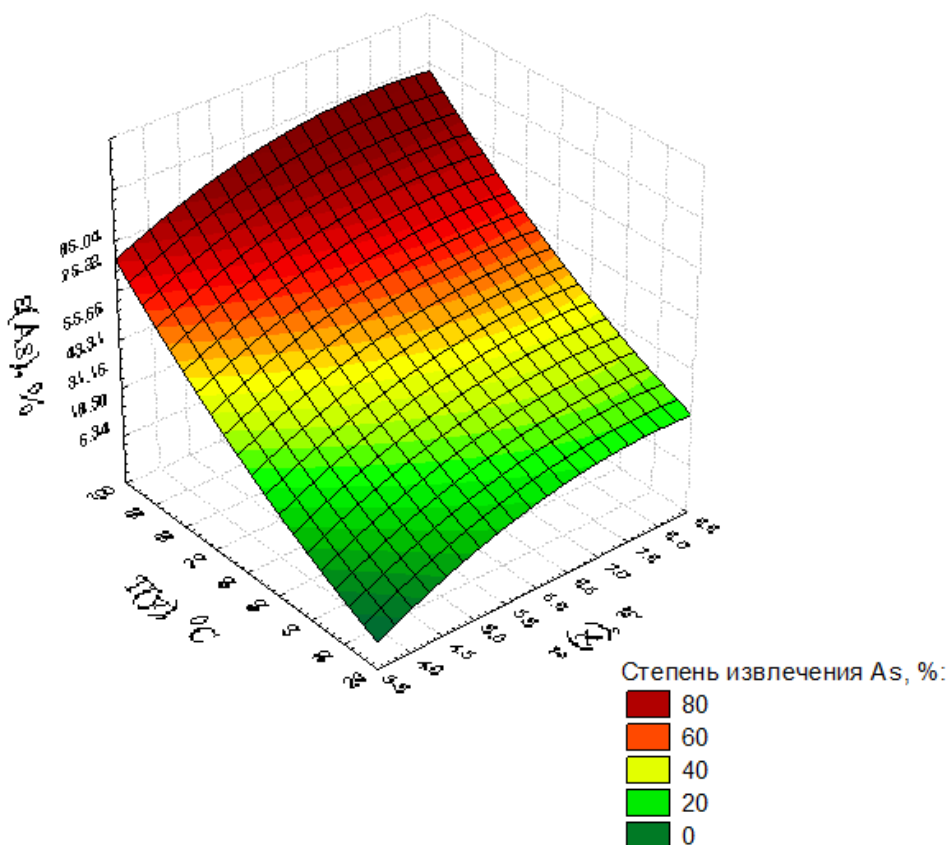


Рисунок 3.9 – Влияние температуры и продолжительности процесса серощелочного выщелачивания медных съёмов на степень извлечения мышьяка

Уравнение, представленное на трехмерном графике поверхности (рисунок 3.9), является статистической моделью процесса выщелачивания и описывает влияние температуры и продолжительности процесса на степень извлечения мышьяка в серощелочной раствор. Анализ коэффициентов модели перед переменными x и y показывает, что изменение показателя продолжительности процесса больше влияет на отклик системы, нежели изменение температуры.

Результаты экспериментальных работ исследования кинетики процесса выщелачивания мышьяка приведены на рисунке 3.10.

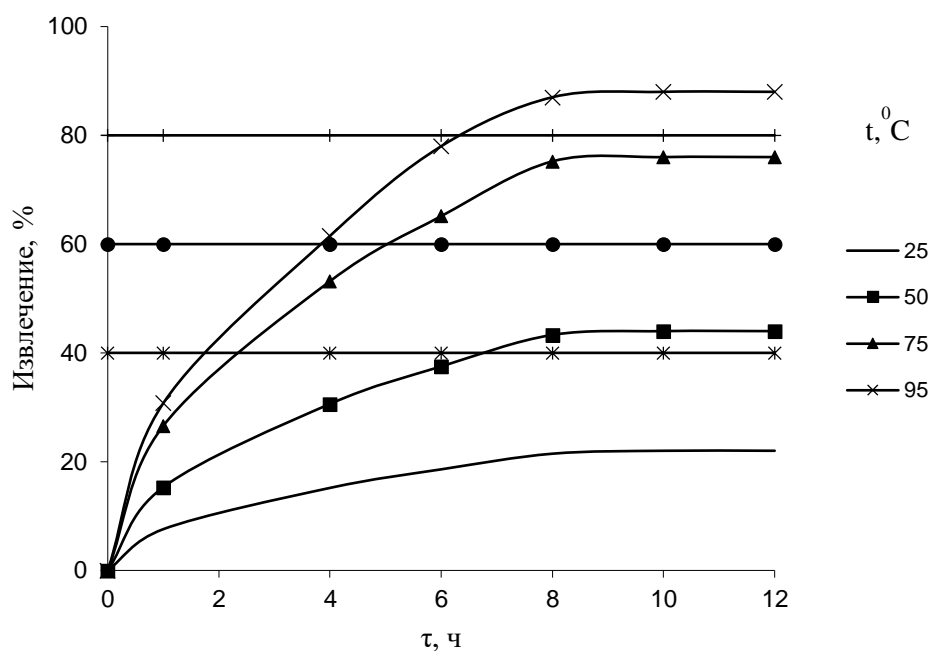


Рисунок 3.10 – Зависимости извлечения мышьяка из медных съёмов от продолжительности и температуры процесса серощелочного выщелачивания

С помощью полученного графика определены продолжительности процесса выщелачивания, обеспечивающие одинаковое извлечение мышьяка в раствор (40, 60, 80 %) при различных температурах процесса серощелочного выщелачивания. Согласно рисунку 3.10, извлечение мышьяка в раствор растёт с повышением температуры и продолжительности процесса. Так, с увеличением температуры с 25⁰С до 95⁰С, за 6 часов эксперимента извлечение мышьяка увеличилось с 18,59% до 75,35%. Полученные значения и результаты их обработки представлены в таблице 3.5 и далее использованы для оценки кажущейся энергии активации взаимодействия медных съёмов с серощелочным раствором [69, с. 550].

Для оценки кажущейся энергии активации определяли зависимости логарифма времени, необходимого для достижения одинаковой степени извлечения мышьяка в раствор при разных температурах его выщелачивания, от обратной температуры в соответствии с рисунком 3.11.

Таблица 3.5 – Продолжительность серощелочного выщелачивания медных съёмов, обеспечивающая заданное извлечение мышьяка в раствор при различных температурах процесса [69, с. 550]

T		1/T, K ⁻¹	τ, ч	τ, мин	lg τ
⁰ С	К				
Извлечение в раствор 40%					
25	298	0,003356	27,79232	1667,539	3,222076
50	323	0,003096	6,825552	409,5331	2,612289
75	348	0,002874	2,26236	135,7416	2,132713

Продолжение таблицы 3.5

95	368	0,002717	1,690853	101,4512	2,006257
Извлечение в раствор 60%					
25	298	0,003356	62,53271	3751,963	3,574258
50	323	0,003096	15,35749	921,4495	2,964472
75	348	0,002874	5,09031	305,4186	2,484896
95	368	0,002717	3,804419	228,2651	2,35844
Извлечение в раствор 80%					
25	298	0,003356	111,1693	6670,156	3,824136
50	323	0,003096	27,30221	1638,132	3,214349
75	348	0,002874	9,049441	542,9664	2,734773
95	368	0,002717	6,763412	405,8047	2,608317

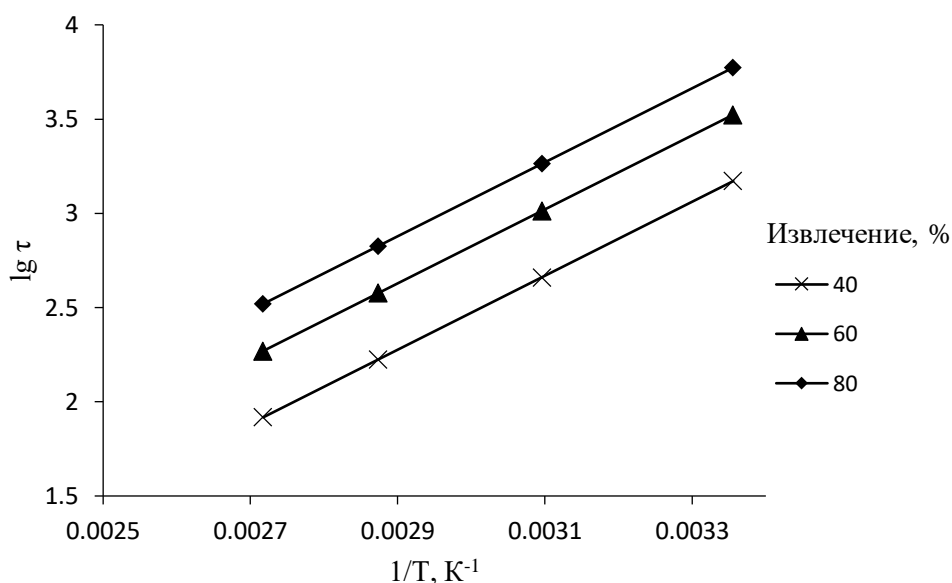


Рисунок 3.11 - Зависимости логарифма продолжительности процесса выщелачивания от ее обратной температуры [69, с. 550]

Угловые коэффициенты прямых $\lg \tau = f(1/T)$ (рисунок 3.11) связаны со значением кажущейся энергии активации соотношением $d(\lg \tau)/d(1/T) = E_{\text{каж}}/(2,3R)$. Среднее значение углового коэффициента при извлечении мышьяка в раствор на 40, 60 и 80% равно 1963,694.

Кажущаяся энергия активации взаимодействия медных съемов и серощелочного раствора составила 37,5 кДж/моль. Значения кажущейся энергии активации, соответствующие кинетическому режиму – Екаж = 40-300 кДж/моль, а диффузионному 8-20 кДж/моль [70, с. 94].

Таким образом, значение кажущейся энергии активации $E_{\text{каж}} = 37,5$ кДж/моль означает, что процесс серощелочного выщелачивания медных съемов протекает в переходной области, и не имеет лимитирующей стадии. При этом известно, что усиление воздействия на систему того или иного фактора, приводящее к росту скорости протекающих в ней процессов, лимитирующей становится та из стадий, скорость которой в наименьшей степени зависит от

данного фактора [70, с. 107]. То есть с увеличением температуры лимитирующей стадией может стать диффузионный режим, а с увеличением интенсивности перемешивания – кинетический.

Однако, числовое значение кажущейся энергии активации близко к кинетическому режиму, что также подтверждается результатами, представленными в работе [71]. Авторами изучена кинетика выщелачивания энаргита (12 % As, 0,5 % Sb, 38 % Cu) в серощелочном растворе, составляющими компонентами которого являются гидроксид натрия и сульфид натрия. Согласно полученным данным, лимитирующей стадией процесса извлечения мышьяка является химическое взаимодействие энаргита с серощелочным раствором – энергия активации составила 74 кДж/моль.

Таким образом, исследования кинетики выщелачивания мышьяка из медных сѐмов серощелочным реагентом указывают на возможность протекания процесса в кинетическом режиме, то есть скорость реакций в значительной мере зависит от состава раствора и температуры.

В соответствии с термодинамическим анализом системы при выщелачивании в серощелочной раствор наряду с мышьяком также могут переходить золото и серебро. Для исследования кинетических закономерностей растворения благородных металлов в серощелочном растворе в опытах по исследованию кинетики мышьяка также фиксировали распределение золота и серебра в раствор. Анализы по содержанию серебра в растворе и кеках показывают менее 1% распределения в раствор, что возможно связано с ошибкой анализа.

Результаты экспериментальных работ по исследованию кинетики процесса выщелачивания золота приведены на рисунке 3.12.

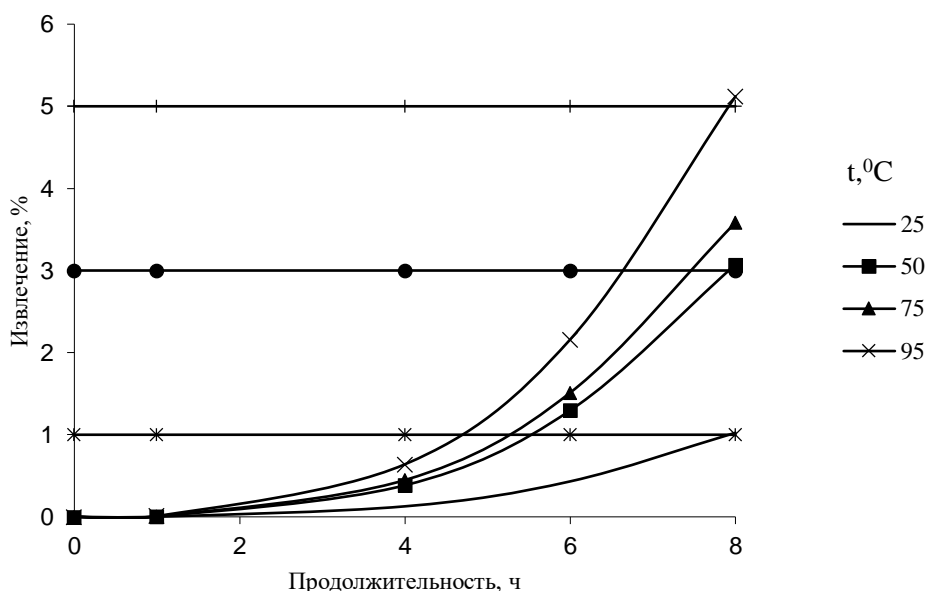


Рисунок 3.12 – Зависимости извлечения золота из медных сѐмов от продолжительности и температуры процесса серощелочного выщелачивания

Согласно рисунку 3.12, увеличение температуры процесса незначительно влияет на выщелачиваемость золота. При увеличении температуры с 25⁰С до 95⁰С распределение золота в раствор выросло на 4% Au. При этом, в системе наблюдается увеличение распределения золота в раствор с 2,16% до 5,12% при увеличении продолжительности процесса с 6 часов до 8 часов при 95⁰С.

На основе графических данных определены продолжительности процесса выщелачивания, обеспечивающие одинаковое извлечение золота в раствор (1, 3, 5 %) при различных температурах процесса серощелочного выщелачивания. Полученные значения и результаты их обработки представлены рисунку 3.13.

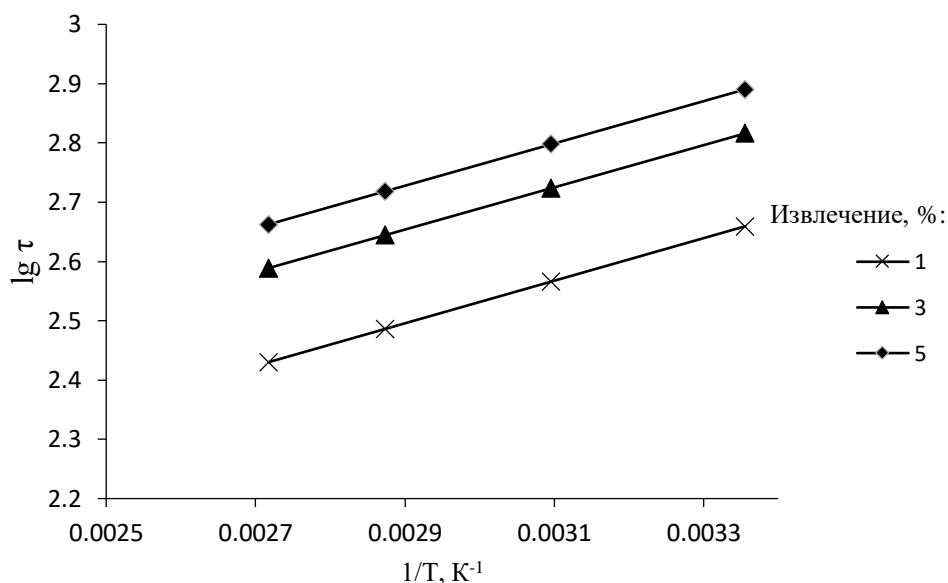


Рисунок 3.13 - Зависимости логарифма продолжительности процесса выщелачивания золота от ее обратной температуры

Кажущаяся энергия активации процесса выщелачивания золота из медных сьемов серощелочным реагентом рассчитана аналогично мышьяку. Среднее значение углового коэффициента при извлечении золота в раствор на 1, 3 и 5% равно 357,37. Кажущаяся энергия активации составила 6,83 кДж/моль, что свидетельствует о диффузионном режиме процесса выщелачивания золота.

Процесс извлечения мышьяка из раствора в значительной мере зависит от температуры процесса серощелочного выщелачивания (Екаж = 37,5 кДж/моль). Наиболее высокие показатели извлечения (75,35 – 87 % As) достигнуты при температуре 95⁰С. При этом, процесс растворения золота лимитируется диффузионными механизмами (Екаж = 6,83 кДж/моль) и сильной зависимости от температуры не наблюдается. Однако, увеличение продолжительности процесса с 6 часов до 8 часов привело к увеличению распределения золота в раствор с 2,16% до 5,12%.

Таким образом, для минимизации потерь золота в серощелочной раствор и селективности извлечения мышьяка оптимальными параметрами являются температура 95⁰С и продолжительность 6 часов.

3.2.3 Исследование влияния параметров процесса серощелочного выщелачивания медных съемов на степень извлечения мышьяка

На основе предварительных исследований влияния параметров процесса серощелочного выщелачивания на извлечение мышьяка в раствор [72, с. 22] определено, что на показатели процесса влияют отношение NaOH/S в СЦР, крупность частиц, температура и продолжительность. Для определения влияния факторов на процесс выщелачивания мышьяка применяли методику вероятностно-детерминированного планирования, описанную в разделе 3. Полученные данные использованы для построения математической модели процесса серощелочного выщелачивания медных съемов, приведенной в уравнении 3.21.

$$y_{\text{п}} = 2 \times 10^{-5}((25 + 31,39 \sin(16(x_1 - 0,5)^{3,14})) \times (12,93 + 0,39x_2) \times (50,1 - 53,31x_3) \times (26,39 + 2,61x_4) \quad (3.21)$$

где,

$y_{\text{п}}$ – степень извлечения мышьяка в раствор, %;

x_1 – Отношение NaOH/S в СЦР, [г/г в 1 дм^3 раствора] – 50/100, 70/100, 100/100, 100/80, 100/25;

x_2 – температура [$^{\circ}\text{C}$] – 25, 45, 65, 85, 95;

x_3 – крупность частиц [100%...мм] – (-0,08); (-0,1); (-0,2); (-0,315); (-0,5);

x_4 – продолжительность процесса [ч] – 1, 2, 4, 6, 8.

Явной зависимости степени извлечения мышьяка в раствор от содержания твердого в пульпе в заданном диапазоне 150-350 г/дм^3 не выявлено. В связи с чем, при составлении уравнения 3.21 содержание твердого в пульпе определено как незначимый фактор, и последующие исследования проводили с наиболее высокой загрузкой медных съемов - 350 г/дм^3 (Т:Ж = 1:2,9).

В соответствии с анализом гранулометрического состава медных съемов в разделе 2, вскрываемость мышьяка в медных съемах напрямую зависит от тонины помола. Опыты по исследованию зависимости степени извлечения мышьяка в раствор от гранулометрического состава [72, с. 23] также указывают на повышение степени извлечения мышьяка на ~24% As при снижении крупности частиц с фракции 100% (-0,5 +0,315мм) до (-0,08 мм). При этом, выход фракции (-0,08 мм) составляет всего 6,9% что не позволяет рассматривать его в качестве продуктивного класса крупности. Приемлемый выход фракции (42,2%) и наиболее высокое содержание мышьяка более 4% достигаются при измельчении медных съемов до крупности (-0,16мм+0мм). В нем сосредоточено, %: 48,4 As; 36,09 Pb; 51,62 Sb; 52,43 Cu; 66,64 S; 60,91 Zn; 66,22 Fe; 31,42 Au; 35,04 Ag.

Из анализа термодинамики процесса выщелачивания мышьяка, изменение свободной энергии Гиббса для реакции взаимодействия арсенида меди с полисульфидами натрия снижается с увеличением температуры. То есть реакция более вероятна при высоких температурах, что согласуется с результатами

кинетического анализа. Наиболее высокие показатели извлечения (75,35 – 87 % As) достигнуты при температуре 95⁰С.

В соответствии с анализом кинетики растворения золота из медных съёмов серощелочным раствором увеличение продолжительности процесса с 6 часов до 8 часов при 95⁰С привело к увеличению распределения золота в раствор с 2,16% до 5,12%. Для минимизации потерь золота в раствор оптимальной продолжительностью процесса является – 6 часов.

При определении условий ведения процесса выщелачивания медных съёмов ориентировались на селективность извлечения мышьяка относительно ценных металлов в медных съёмах. В соответствии с анализом термодинамических данных медь, свинец, цинк при серощелочном выщелачивании распределяются в твёрдую фазу, что также подтверждается экспериментальными данными. Однако, золото и серебро имеют свойство образовывать комплексные гидросульфидные, сульфидные и тиосульфатные ионы и частично переходят в раствор.

Для минимизации потерь золота и серебра в раствор при выщелачивании мышьяка исследовали влияние состава серощелочного реагента на распределение этих металлов в кек.

При изменении содержания и отношения гидроксида натрия и серы в серощелочном растворе соответственно менялся и рН системы, так значениям NaOH/S, г/г в 1 дм³ раствора: 100/25, 100/80, 100/100, 70/100 и 50/100 соответствовали значения рН 12,95; 12,4; 12,56; 10,73 и 11,17.

Из рисунка 3.14 видно, что в исследуемом диапазоне содержания и отношения гидроксида натрия и серы в серощелочном растворе более 99% серебра остается в кеке. Дальнейшее увеличение или снижение распределения серебра в кек в пределах 1% в пределах погрешности анализа.

Из представленных результатов (рисунок 3.14) следует, что при серощелочном выщелачивании медных съёмов при NaOH/S 100/100 г в 1 дм³ раствора около 98% золота и более 99% серебра остается в кеке, при этом 70% мышьяка переходит в раствор.

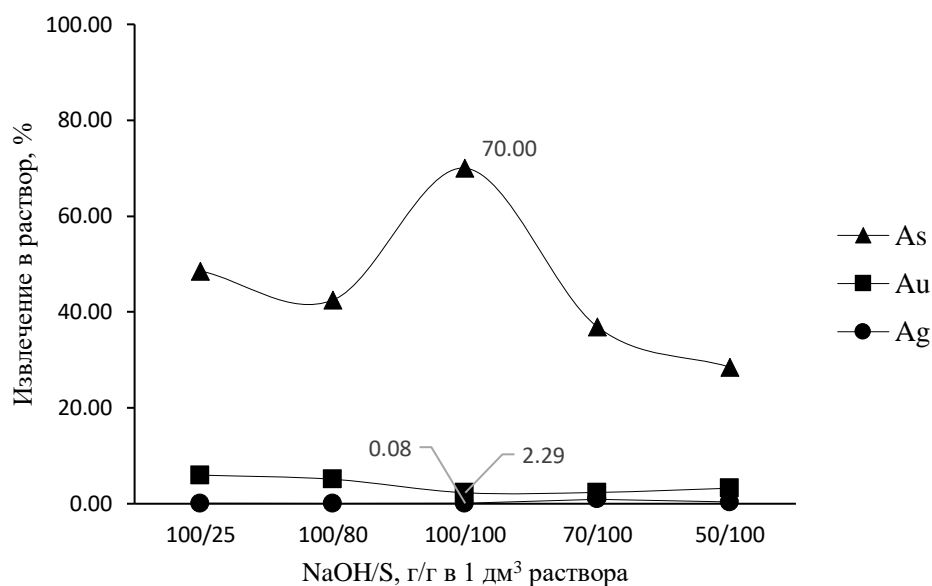


Рисунок 3.14 – Зависимость извлечения мышьяка и благородных металлов от содержания и отношения гидроксида натрия и серы в серощелочном растворе

Из представленных результатов следует, что при соотношении 100/100 г/дм³, то есть при рН 12,56, около 98% золота и более 99% серебра остается в кеке, при этом около 70% мышьяка переходит в раствор.

Согласно рисунку 3.14 при снижении доли серы в системе с 100 г/дм³ до 25 г/дм³ наблюдается, снижение извлечения мышьяка в раствор. Вероятно, это связано с тем, что согласно уравнениям реакций 3.9 – 3.11 для образования устойчивых тиосолей натрия с мышьяком (Na_3AsS_4 , Na_3AsS_3) в системе должны присутствовать полисульфидные формы серы (Na_2S_x), количество которых снижается при снижении доли серы в системе.

Незначительное повышение извлечения мышьяка в раствор при соотношении $\text{NaOH/S} = 100/25$ г/дм³ (по стехиометрии близко к соединению Na_2S) можно объяснить образованием в системе гидроксида натрия, который также является хорошим растворителем для мышьяка. При этом дополнительно образуются арсенаты и арсениты натрия (Na_3AsO_4 , Na_3AsO_3 , NaAsO_2).

При отношении $\text{NaOH/S} = 100/100$ г/дм³ в растворе достигается максимальная степень извлечения мышьяка. Это можно объяснить тем, что при равном соотношении гидроксида натрия и серы в растворе в основном преобладают соединения типа Na_2S_2 , которые, согласно предполагаемому механизму растворения арсенида меди в серощелочном растворе, необходимы для протекания первой стадии процесса.

Дальнейшее снижение степени извлечения мышьяка в раствор при снижении доли гидроксида натрия в системе с 100 г/дм³ до 50 г/дм³ также объясняется снижением доли сульфида натрия (Na_2S) в системе и преобладанием полисульфидов натрия (Na_2S_x). При этом, снижается вероятность протекания реакций 2-3 с образованием устойчивых тиоарсенитов и тиоарсенатов натрия, где для протекания реакции необходимо присутствие сульфидных ионов (S^{2-}).

На основании проведенных исследований определены параметры, обеспечивающие селективность вывода мышьяка и приемлемую степень извлечения (~70%): загрузка медных съемов – 350 г/дм³; температура процесса – 90-95 °С; продолжительность – 6 ч; крупность частиц (100% класса -0,16 мм); содержание гидроксида натрия и серы в серощелочном растворе 100 г/дм³ в соотношении 1:1 [73, с. 3].

Невысокая степень извлечения мышьяка отчасти объясняется неполным вскрытием мышьяксодержащих фаз при измельчении медных съемов до 100% фракции (-0,16 мм). Вместе с тем, исследование физико-химических свойств медных съемов в разделе 2, показало, что 0,84% мышьяка в медных съемах предположительно присутствует в виде сульфидов и сульфосолей мышьяка, вскрываемость которых возможно происходит сложнее.

Составы продуктов, полученных в процессе выщелачивания медных съемов по установленным выше условиям, приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Химический состав продуктов процесса серощелочного выщелачивания медных съемов

Продукт	Содержание, %, г/дм ³						Содержание, г/т		Выход, %	Влага, %
	Pb	Cu	Zn	As	Sb	S	Au	Ag		
Раствор	0,01	0,08	0,12	11,2	3,33	83,6	-	-	-	-
Кек	53,24	26,01	1,26	1,12	1,17	15,9	24,58	2411,33	104,6	8,12

В соответствии с таблицей 3.6 сурьма наряду с мышьяком частично распределяется в раствор (40,52% Sb), что подтверждает результаты термодинамического анализа системы, приведенные в разделе 3. При этом все остальные компоненты практически полностью переходят в осадок процесса серощелочного выщелачивания.

Полученный свинцово-медный кек имеет иссиня-черный цвет и тонкую порошкообразную структуру (рисунок 3.15).



Рисунок 3.15 – Внешний вид свинцово-медного кека, полученного в процессе серощелочного выщелачивания

Для определения формы нахождения остаточного мышьяка в свинцово-медном кеке произведен рентгенофазовый анализ пробы кека с использованием рентгеновского дифрактометра X'Pert PRO (производства компании PANalytical). Дифрактограмма приведена на рисунке 3.16.

Результаты химического и рентгенофазового анализа, представленные на рисунке 3.16 и таблице 3.7 показали, что остаточный мышьяк в свинцово-медном кеке на 93 % представлен в интерметаллидной форме (Cu_3As) и около 7% в виде сульфосолей с медью и сурьмой ($\text{Cu}_6\text{As}_{1,37}\text{Sb}_{0,63}\text{S}_8$). То есть основная часть мышьяка в медных смесях представлена в интерметаллидной форме.

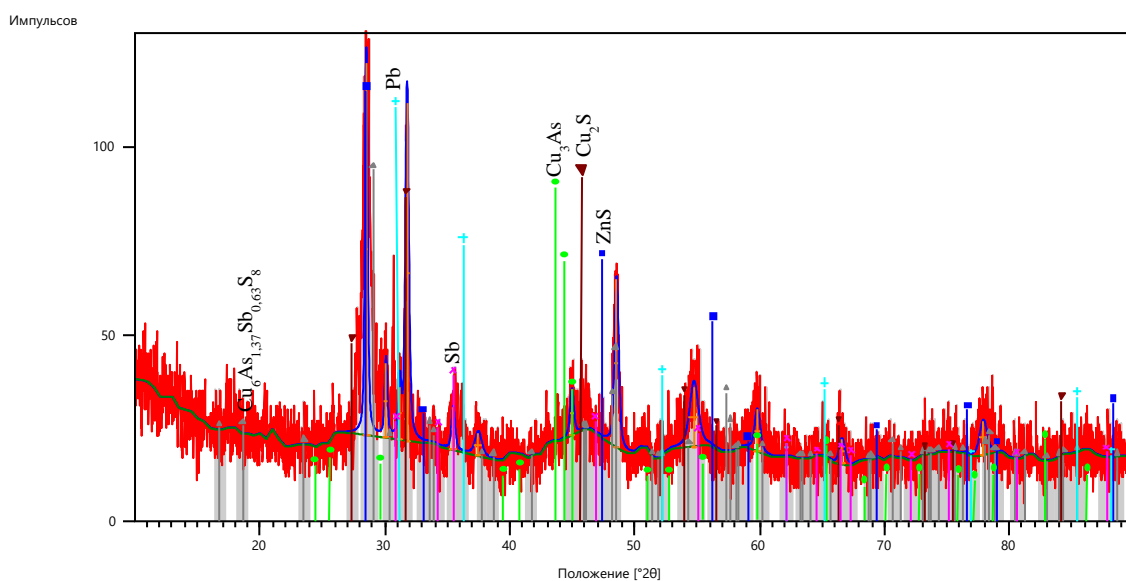


Рисунок 3.16 – Дифрактограмма пробы свинцово-медного кека

Таблица 3.7 – Фазовый состав свинцово-медного кека

Содержание мышьяка в виде, %		
Интерметаллидов	Сульфосолей	Суммарно
1,04	0,08	1,12
Содержание цинка в виде, %		
Сульфидов	Остаточных	Суммарно
1,20	0,06	1,26
Содержание сурьмы в виде, %		
Элементарной	Сульфидов, сульфосолей	Суммарно
0,07	1,1	1,17
Содержание меди в виде, %		
Сульфидов и сульфосолей	Интерметаллидов	Суммарно
23,92	2,09	26,01
Содержание свинца в виде, %		
Металлического	Остаточных	Суммарно
16,6	36,64	53,24

Для подтверждения результатов рентгенофазового анализа произведено исследование структуры образца свинцово-медного осадка с использованием микроскопа OLYMPUS BX51. Аншлифы образца свинцово-медного осадка представлены на рисунке 3.17.

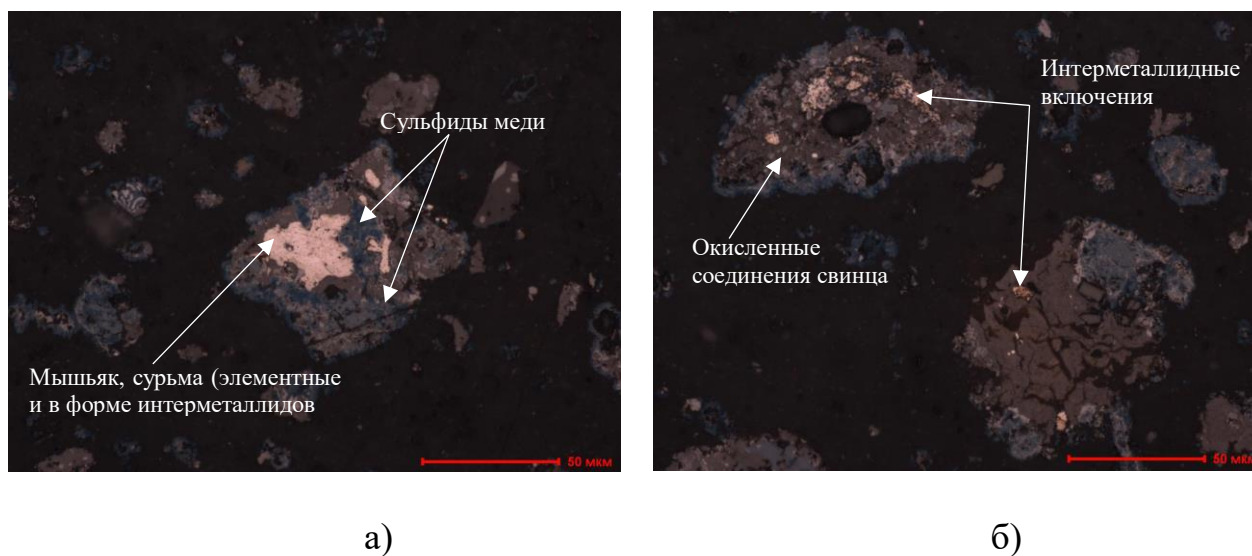


Рисунок 3.17 – Аншлиф. Свинцово – медный кек, 500х

Исследования структуры образца свинцово-медного кека с использованием оптического микроскопа хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа. На микрофотографиях аншлифов образцов свинцово-медного кека отчетливо видно присутствие интерметаллидных соединений мышьяка с медью (Cu_3As), сульфидов и сульфосолей меди (Cu_2S , $\text{Cu}_6\text{As}_{1,37}\text{Sb}_{0,63}\text{S}_8$).

Микроскопические исследования показали, что наряду с металлическим свинцом в кеке также присутствуют окисленные свинцовые соединения, которые согласно термодинамическому анализу системы представлены в следующих соединениях: $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$, PbO , $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$, $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, PbO_2 .

Присутствие установленных выше компонентов также зафиксировано на микрофотографиях образца медных съёмов, сделанных с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6390LV производства компании «JEOL Ltd.» (рисунок 3.18).

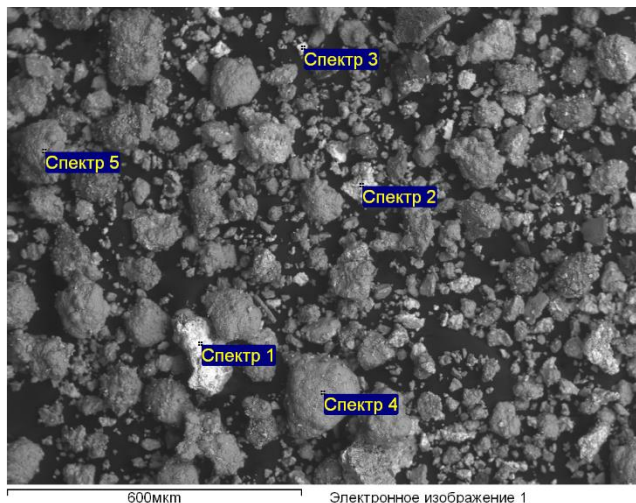
Исследования структуры свинцово-медного кека, полученного при выщелачивании медных съёмов, показали, что мышьяк присутствует в виде интерметаллидных включений в частицы окисленного и металлического свинца. Следовательно, неполная степень извлечения мышьяка в раствор в процессе серощелочного выщелачивания связана с недостаточным вскрытием медных съёмов в процессе измельчения. При этом, согласно разделу 2 доизмельчение не производили в связи с высокими энергозатратами при малом выходе более мелких фракций.

Согласно данным таблицы 3.6, выход свинцово-медного кека от загрузки медных съёмов на выщелачивание составил 104,6%. Более высокое значение массы полученного продукта в сравнении с исходным материалом связана с захватом серы из серощелочного реагента в процессе выщелачивания в соответствии с уравнениями реакций (3.9), (3.16).

Рентгенофазовый анализ свинцово-медного кека подтверждает результаты термодинамического анализа системы о переходе меди в осадок процесса серощелочного выщелачивания в сульфидной форме. В соответствии с результатами, представленными в таблице 3.7 и на рисунке 3.16, 93,65% меди представлено в форме сульфидов и сульфосолей, и 8,04 % в интерметаллидной форме. Структурный анализ свинцово-медного кека также зафиксировал присутствие сульфида меди (рисунок 3.18).

Схожие результаты получены в работе [66, с. 63] при выщелачивании энаргита (Cu_3AsS_4) серощелочным раствором, где медь переходит в осадок в сульфидной форме (Cu_9S_5 , CuS).

По данным рентгенофазового анализа (рисунок 3.16 и таблица 3.7) в свинцово-медном кеке содержится 16,6 % металлического свинца, однако по данным химического анализа (таблица 3.6) общее содержание свинца составляет 53,24 %. При изучении термодинамических закономерностей поведения свинца при серощелочном выщелачивании определено, что свинец имеет свойство переосаждаться в виде окисленных свинцовых соединений - $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$, PbO , $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$, $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, PbO_2 .



Элемент, % (масс.)	Спектры				
	1	2	3	4	5
Pb	22,25	52,76	14,63	10,29	5,35
Sb	-	-	-	-	1,28
As	-	-	1,73	-	1,37
Cu	37,62	19,02	50,12	57,05	58,80
S	9,84	7,06	10,26	16,10	17,35
O	20,89	18,32	19,06	14,70	14,08
Другие	9,4	2,84	4,2	1,86	1,77
Итого	100,00	100,0	100,0	100,00	100,00

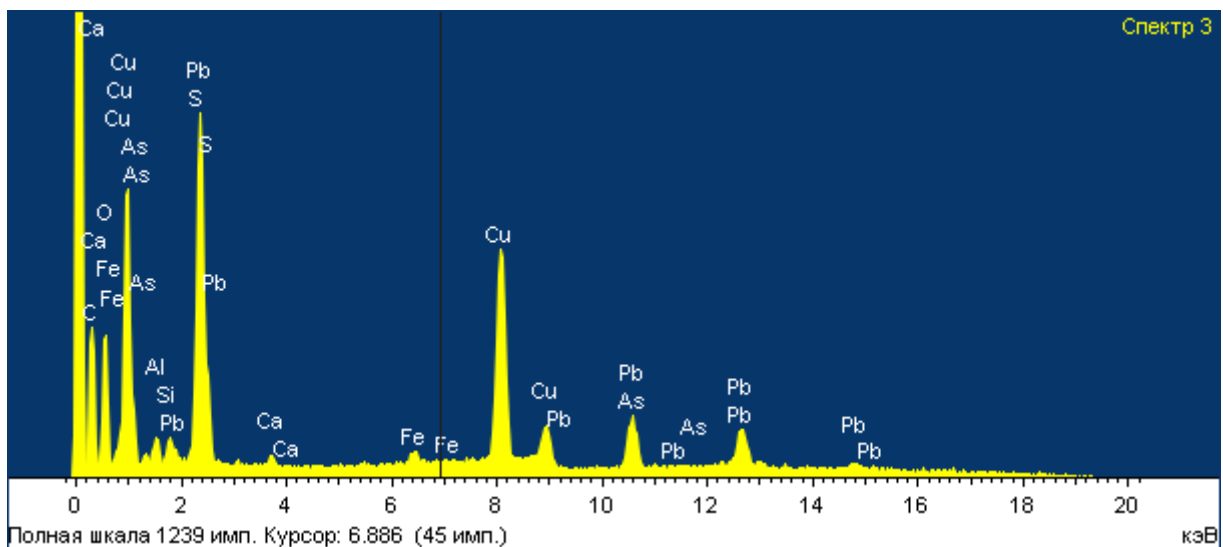


Рисунок 3.18 – EDS-спектры свинцово-медного кека

С тем, чтобы определить остаточные формы нахождения свинца в свинцово-медном кеке произведен ИК спектроскопический анализ. ИК-спектр свинцово-медного кека приведен на рисунке 3.19.

Согласно данным рисунка 3.19, наиболее интенсивные полосы поглощения ($D = 0,84-0,99$) в диапазоне $2902 - 2986 \text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям одинарной связи C-H [60, с. 34]. Предположительно, полосы поглощения принадлежат гидрокарбонатным соединениям свинца.

При 718 см^{-1} ($D = 0,16$) зафиксирован максимум полосы поглощения, соответствующий соединению PbO [61, с. 118]. Максимумы полос поглощения, обнаруженные при 1053 см^{-1} ($D = 0,86$) и 1394 см^{-1} ($D = 0,45$) характерны для карбоната свинца: $\nu_1\text{CO}_3$ и $\nu_3\text{CO}_3$ соответственно. [62, с. 48].

Максимумы полос поглощений в диапазоне $600 - 1300 \text{ см}^{-1}$ принадлежат колебаниям сульфат иона [63, с. 2]. В соответствии с ИК спектром, представленным на рисунке 3.19, в изучаемой пробе медных съёмов, зафиксировано четыре максимума полос поглощения, соответствующих сульфат-иону, $\nu_1(\text{SO}_4)$ при волновом числе 896 см^{-1} и оптической плотности $D = 0,28$ [61, с. 154]; $\nu_4(\text{SO}_4)$ при волновом числе 614 см^{-1} и оптической плотности $D = 0,07$ [61, с. 154]; и $\nu_4(\text{SO}_4)$ при волновом числе 670 см^{-1} и оптической плотности

$D = 0,54$ [63, с. 3]. Также, сульфат ион имеет полосу поглощения $\nu_3(\text{SO}_4)$ при максимуме 1042 см^{-1} , однако в связи с наложением близкой по частоте полосы поглощения карбонат-иона линия сульфат-иона сдвинулась до максимума при 1066 см^{-1} ($D = 0,84$) [63, с. 3].

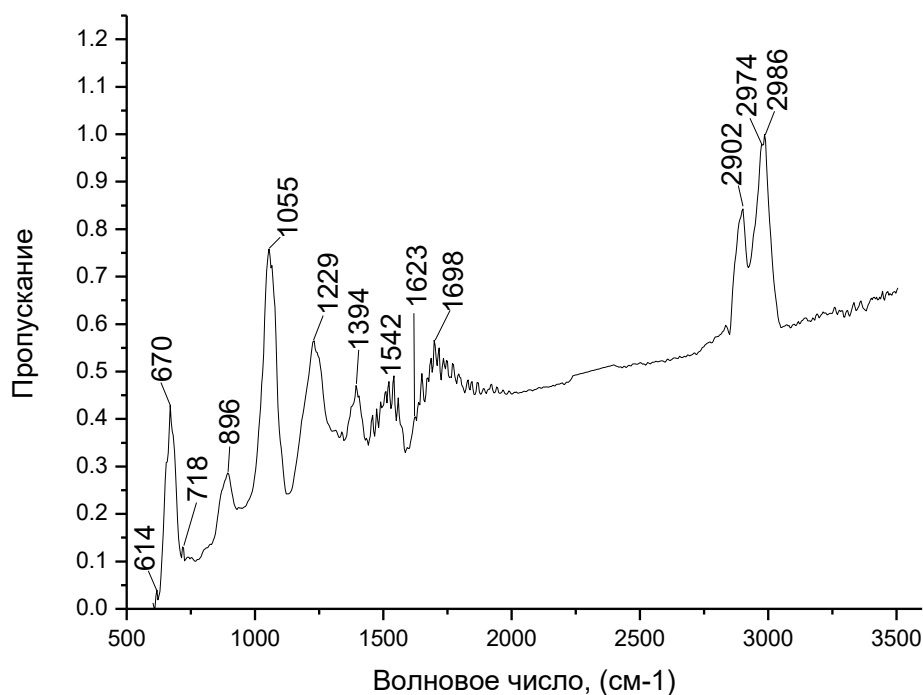


Рисунок 3.19 – Инфракрасный спектр свинцово-медного кека

Деформационному колебанию $\delta\text{НОН}$ соответствует полосы поглощения начинающиеся при 1623 см^{-1} и достигающие максимума при 1698 см^{-1} и оптической плотности $D = 0,85$.

Так, результаты ИК спектроскопического анализа подтвердили данные, полученные при термодинамическом анализе системы касательно присутствия в пробе медных съёмов окисленных форм свинца, а также указали на наличие гидрокарбонатных, карбонатных соединений.

Термодинамический анализ системы, показал что цинк в процессе серощелочного выщелачивания не вступает в реакцию и остается в осадке в форме сульфида цинка. Результаты рентгенофазового анализа (таблица 3.7 и рисунок 3.16) подтверждают сульфидную форму нахождения цинка в свинцово-медном кеке.

В соответствии с уравнениями (3.17) и (3.18), сурьма при серощелочном выщелачивании имеет свойство переходить в раствор в форме тиоантимонитов и тиоантимонатов натрия. При проведении экспериментов по установленным выше условиям определено, что около 48% сурьмы переходит в раствор процесса выщелачивания.

Согласно фазовому анализу (раздел 2) сурьма в медных съемах на 46,15 % представлена в элементном состоянии и на 53,85 % в виде сульфосолей. В полученном в процессе серощелочного выщелачивания свинцово-медном кеке остаточная сурьма на 5,98 % представлена в элементном состоянии, и около 94% в форме сульфосолей (таблица 3.7 и рисунок 3.16). То есть, при установленных условиях, элементная сурьма растворяется лучше, чем сурьма представленная в форме сульфосолей.

Таким образом, установлены условия ведения процесса серощелочного выщелачивания медных съемов (загрузка медных съемов – 350 г/дм³; температура процесса – 90-95 °С; продолжительности – 6 ч; крупность частиц (100% класса -0,16 мм); содержание гидроксида натрия и серы в серощелочном растворе 100 г/дм³ в соотношении 1:1) обеспечивающие селективность извлечения мышьяка относительно меди, свинца, цинка, золота и серебра при приемлемой степени извлечения (~70%). Кек процесса серощелочного выщелачивания содержит 1,12 % мышьяка в форме интерметаллидов и сульфосолей; 53,24 % свинца в металлическом состоянии и в окисленных формах; 26,01 % меди в форме сульфидов, сульфосолей и интерметаллидов; 1,26 % цинка преимущественно в сульфидной форме; 24,58 г/т золота и 2411,33 г/т серебра в металлическом состоянии. Серощелочной раствор, содержащий 11,2 г/дм³ мышьяка, в соответствии со схемой проведения эксперимента на рисунке 3.1 направляется на стадию осаждения.

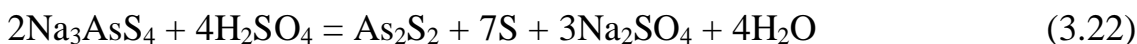
3.3 Исследование технологических параметров процесса осаждения

3.3.1 Термодинамический анализ процесса осаждения мышьяка

На основании проведенного аналитического обзора, установлено, что осаждение мышьяка целесообразно проводить методом увеличения кислотности раствора путем добавления серной кислоты к продукционному мышьяксодержащему раствору.

Предполагаемый механизм взаимодействия мышьяксодержащего серощелочного раствора с серной кислотой включает две основные стадии:

- взаимодействие тиосолей мышьяка с натрием (Na_3AsS_3 , Na_3AsS_4) с серной кислотой с образованием осадка сульфида мышьяка (As_2S_2 , As_2S_3 , $\text{As}_2\text{S}_5 + \text{S}$) и раствора сульфата натрия:



- окисление сульфидных (в том числе полисульфидных, гидросульфидных) соединений серы с натрием до сульфата натрия с сопутствующим образованием сероводорода (H_2S):



С целью определения форм и области устойчивости сульфидных мышьякосодержащих соединений в программе HSC версии 5.1 построена диаграмма Пурбе для системы S-As-Na-H₂O при 25⁰C (рисунок 3.20).

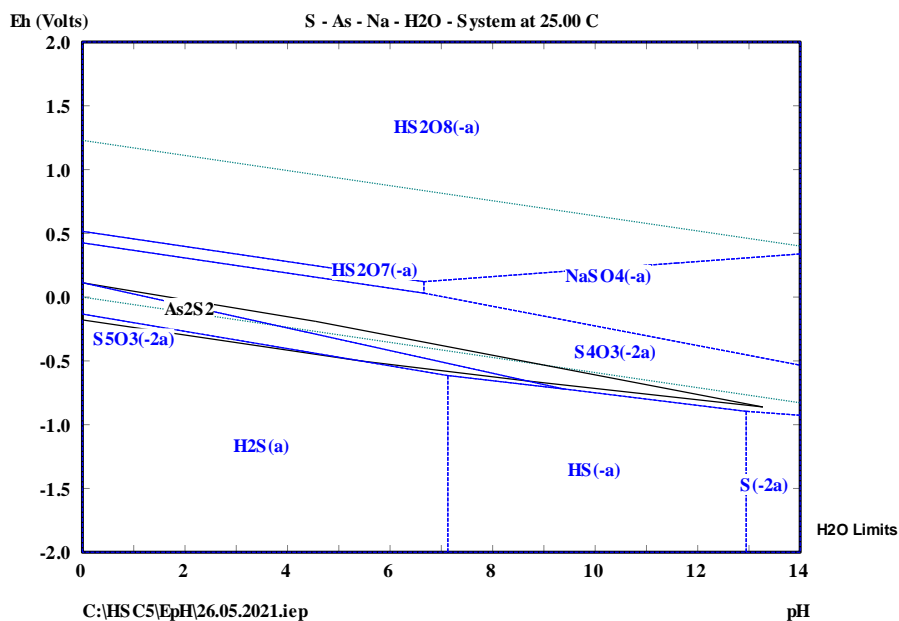


Рисунок 3.20 – Диаграмма Пурбе для системы S-As-Na-H₂O при 25⁰C

Данные на рисунке 3.20, свидетельствуют о стабильности соединения As₂S₂ в исследуемой системе. Расширение области устойчивости сульфида мышьяка с увеличением кислотности среды подтверждает возможность осаждения мышьяка из серощелочного раствора (pH 11-13) серной кислотой.

Расчет изменения свободной реакции Гиббса для реакций осаждения мышьяка в сульфидный кек ($\Delta G = -565,93$ кДж) и образования в системе сероводорода ($\Delta G = -147,25$ кДж) при стандартных условиях свидетельствует в пользу протекания первой, как наиболее вероятной.

При этом, вероятность протекания реакции выделения сероводорода (H₂S) увеличивается с повышением температуры. При повышении температуры с 25 до 85 ⁰C изменение свободной энергии Гиббса для уравнения реакции (3.23) увеличилось с -147,24 до -158,92 кДж.

Данные термодинамического анализа системы показали, что при серощелочном выщелачивании наряду с мышьяком в раствор также переходит сурьма. С тем, чтобы изучить поведение сурьмы в процессе осаждения мышьяка в системе HSC построена диаграмма Пурбе для системы Sb-Na-S-H₂O при 25⁰C. Диаграмма приведена на рисунке 3.21.

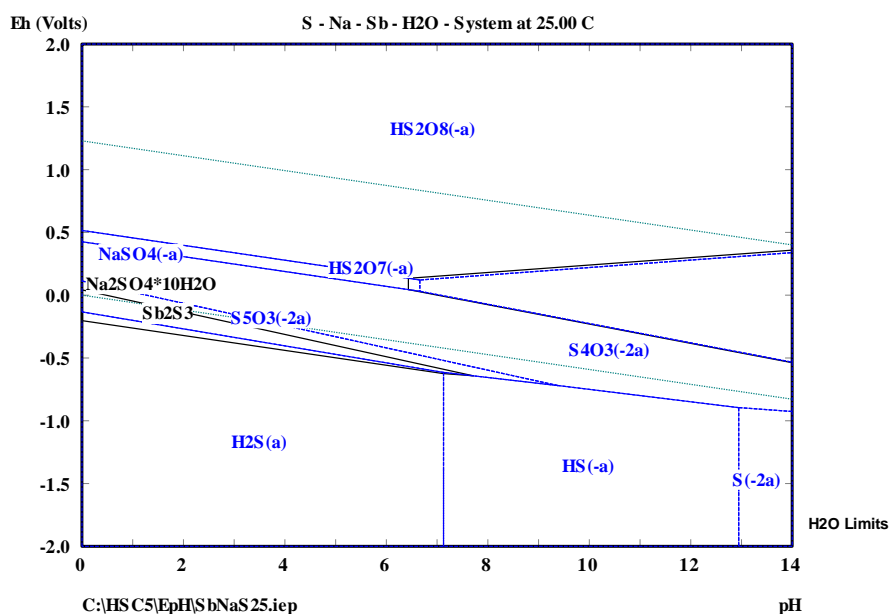
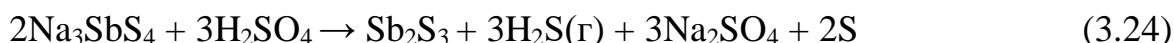


Рисунок 3.21 – Диаграмма Пурбе для системы Sb-Na S-H₂O при 25⁰C

По данным рисунка 3.21, в процессе осаждения мышьяка из серощелочного раствора серной кислотой сурьма также может переходить в осадок в форме сульфида сурьмы в соответствии с уравнением реакции (3.24).



Таким образом, анализ термодинамических данных показал, что процесс осаждения мышьяка из серощелочного раствора серной кислотой протекает с достаточно высокой вероятностью ($\Delta G = -565,93$ кДж). Со снижением pH среды возможно замедление скорости осаждения мышьяка из-за влияния конкурирующего процесса образования сероводорода. Вероятность образования сероводорода выше при высоких температурах.

3.3.2 Исследование влияния параметров процесса на степень осаждения мышьяка в сульфидный кек

Термодинамический анализ процесса осаждения показал, что со снижением pH среды в системе S-As-Na-H₂O степень осаждения мышьяка замедляется из-за преобладания в кислой среде протонированных форм – HS⁻ и H₂S, вместо иона S²⁻, который участвует в реакции осаждения. На рисунке 3.21 представлены результаты экспериментов по исследованию влияния pH среды на остаточное содержание мышьяка в растворе. Экспериментальные данные подтверждают результаты термодинамического анализа: с увеличением кислотности среды осаждение мышьяка замедляется, особенно наглядно это видно при pH менее 2.

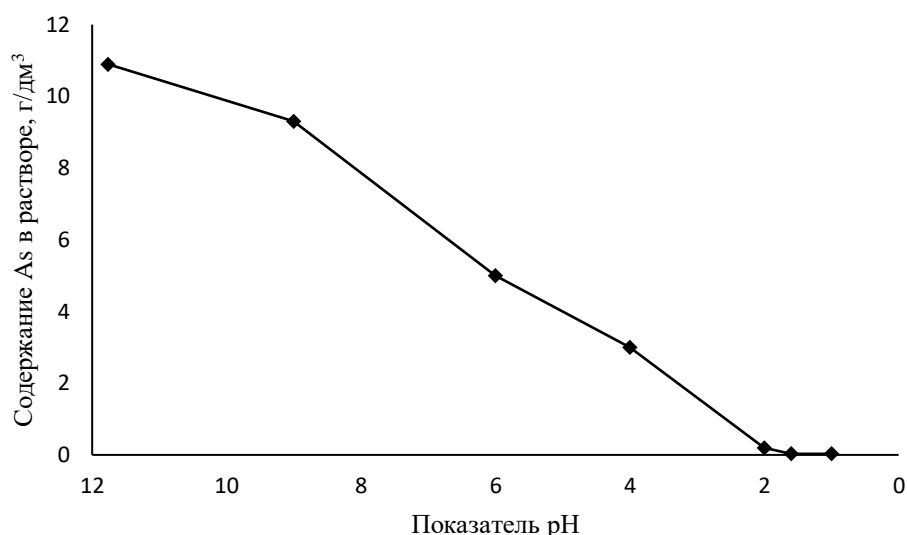


Рисунок 3.22 – Влияние показателя pH среды на извлечение мышьяка в кек в процессе осаждения

В соответствии с рисунком 3.22, при изменении значения pH с 11,77 до значения pH 2 остаточное содержание мышьяка в растворе снижается до значения 0,03 г/дм³. Дальнейшее снижение pH среды приводит к нецелесообразно высокому расходу кислоты из-за понижения скорости осаждения.

В ходе экспериментов определено, что визуально отличимые осадки сульфида мышьяка желтого цвета (рисунок 3.23) начали образовываться в системе приблизительно при значениях pH около 10. При добавлении серной кислоты в серощелочной раствор наблюдалось постепенное снижение значения pH системы. Приостановка добавления кислоты приводила к росту значения pH среды, что вероятно связано с образованием сероводорода.



Рисунок 3.23 – Мышьяковый сульфидный кек процесса осаждения

Исследование микроструктуры образца кека, полученного при осаждении мышьяка, а также качественный и полуколичественный микроанализ в точечной области производили с использованием растрового электронного микроскопа. Микрофотография образца кека и EDS-спектры приведены на рисунке 3.24.

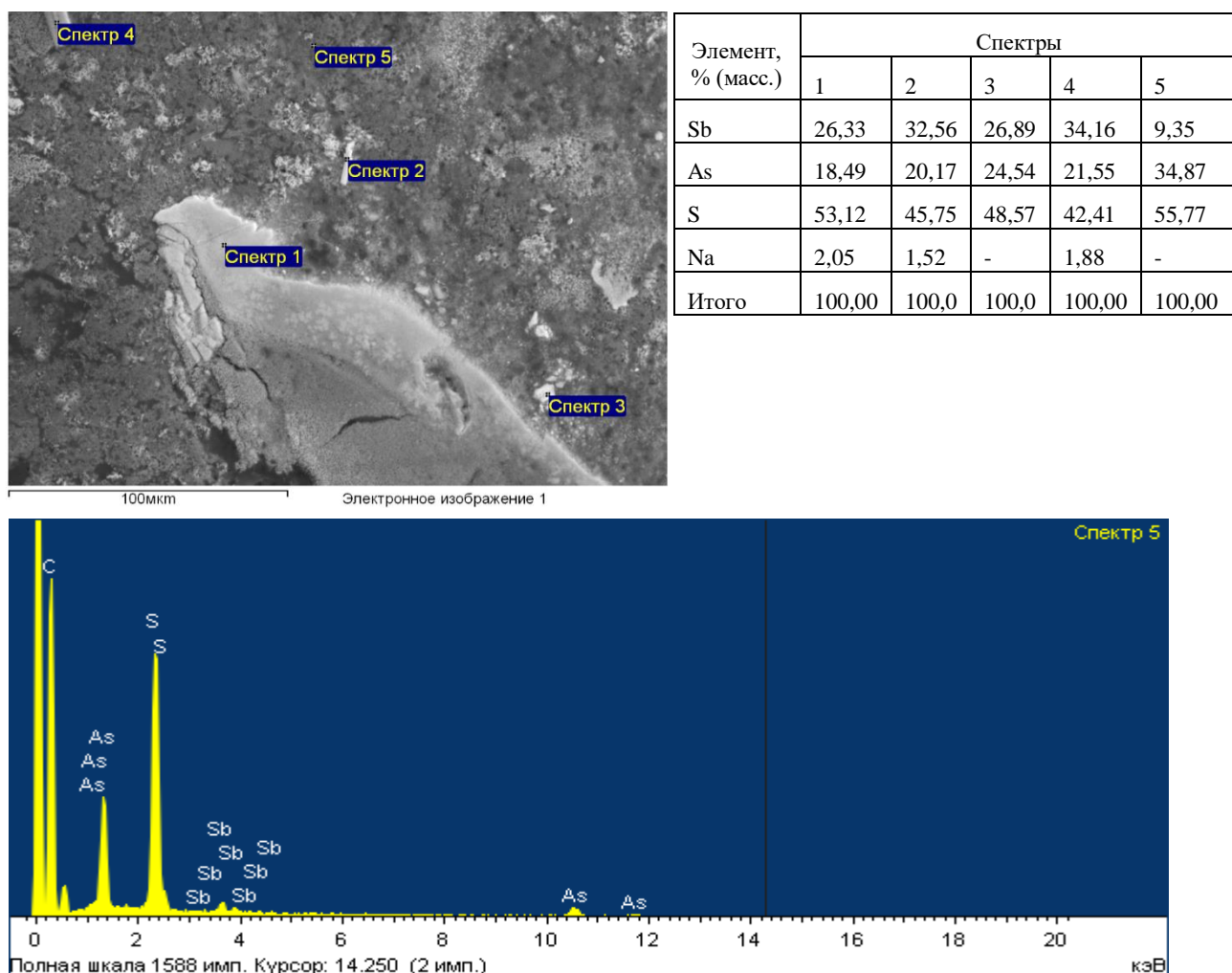


Рисунок 3.24 – EDS-спектры кека, полученного в процессе осаждения мышьяка

Результаты анализа, представленные на рисунке 3.24 подтверждают результаты исследования термодинамики процесса осаждения мышьяка относительно присутствия мышьяка и сурьмы в кеке в сульфидной форме.

Также полуколичественный анализ микроанализ образца сульфидного кека в точечных областях показывает частичный захват натрия из раствора в кек.

Микроанализ пробы сульфидного мышьякового кека также позволил обнаружить присутствие свинца и меди (рисунок 3.25).

В соответствии с термодинамическим анализом процесса серощелочного выщелачивания медных съёмов свинец частично взаимодействует с гидроксидом натрия с образованием растворимого гексагидроксоплюмбата натрия, который далее разлагается с образованием оксида (IV) свинца и сульфата свинца в соответствии с уравнениями реакций (3.12) – (3.16).

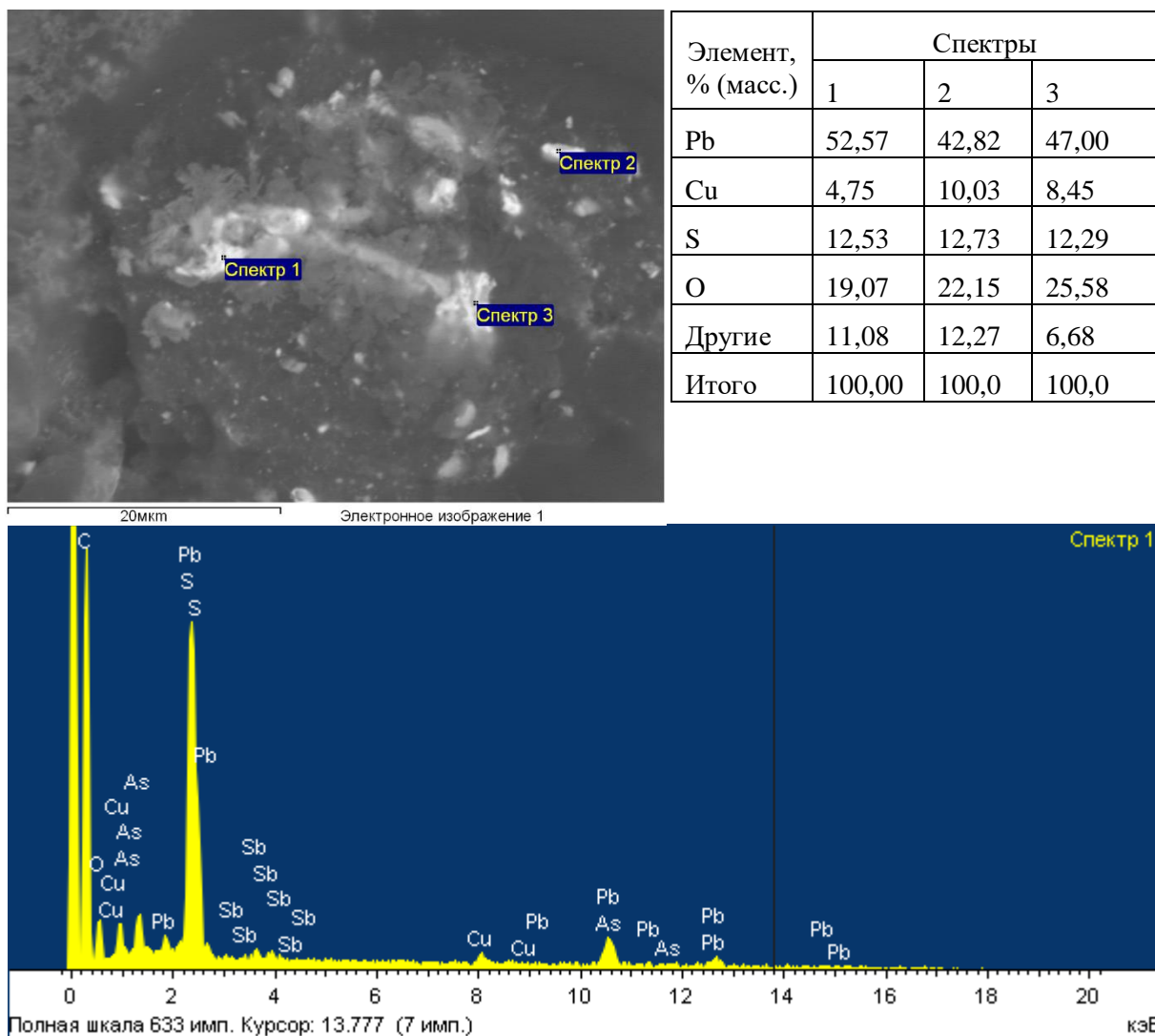
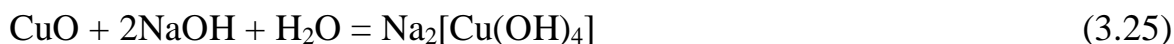


Рисунок 3.25 – EDS-спектры кека, полученного в процессе осаждения мышьяка (включения свинца и меди)

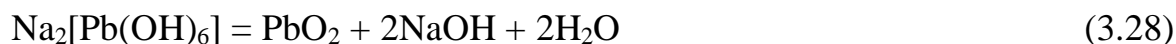
Согласно источнику [58, с. 288] при наличии в медных съемах оксида (II) меди или гидроксида меди возможен переход меди в раствор в виде неустойчивого соединения – тетрагидрокоупрата (II) натрия в соответствии с уравнениями реакций (3.25) – (3.26). Однако вследствие неустойчивости тетрагидрокоупрата (II) натрия он разлагается с образованием оксида меди.



Результаты химического анализа раствора после выщелачивания (таблица 3.6) подтверждают наличие в растворе малых количеств свинца (0,01 г/дм³) и меди (0,08 г/дм³), извлечение в раствор которых составляет менее 1%.

Из качественного и полуколичественного микроанализа в точечных областях следует, что медь и свинец вероятно представлены в оксидных и сульфатных соединениях. Согласно источнику [58, с. 137] гидрооксосоли свинца и меди являются неустойчивыми соединениями и при разбавлении водой

разлагаются в соответствии с уравнениями реакции (3.27), (3.28). При этом, оксид (IV) свинца имеет свойство взаимодействовать с кислотой с образованием нерастворимого сульфата свинца (уравнение реакции 3.29).



Наличие сульфатных соединений свинца в пробе также подтверждается результатами ИК-спектроскопического анализа, представленными на рисунке 3.26.

Пики поглощения в диапазоне $600 - 1300 \text{ см}^{-1}$ соответствуют сульфат иону. В указанном диапазоне присутствует пик поглощения, соответствующий $\nu_1(\text{SO}_4)$ – при волновом числе 896 см^{-1} и оптической плотности $D = 0,48$, пик поглощения $\nu_3(\text{SO}_4)$ при волновом числе 1052 см^{-1} и оптической плотности $D = 0,97$, и пик поглощения $\nu_4(\text{SO}_4)$ при волновом числе 670 см^{-1} и оптической плотности $D = 0,82$ [61, с. 154].

Также ввиду высокой влажности полученного кека (52,6%) в пробе также зафиксированы пики поглощения, соответствующие валентным колебаниям (νOH) в диапазоне волновых чисел $3067-3500 \text{ см}^{-1}$ и деформационному колебанию (δHOH) - полосы поглощения, начинающиеся при 1623 см^{-1} и достигающие максимума при 1698 см^{-1} .

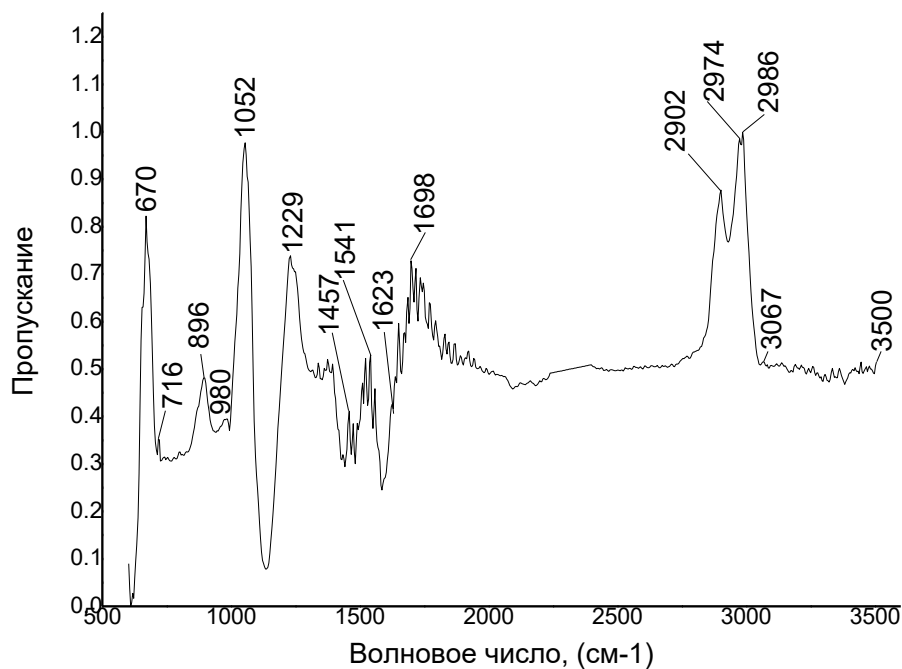


Рисунок 3.26 – ИК-спектр пробы сульфидного мышьякового кека

Так результаты анализа, образца сульфидного кека позволили выявить соосаждение свинца и меди в сульфидный кек. Однако ввиду малой доли извлечения указанных металлов в раствор при серощелочном выщелачивании (менее 1% от содержания в медных съемах) влияние на эффективность технологии не наблюдается.

Результаты экспериментов по осаждению мышьяка приведены в таблице 3.8. Критерием оценки эффективности процесса приняли остаточное содержание мышьяка в растворе. Варьировали рН среды в диапазоне 5,5 - 1,5, и температуру процесса в пределах 25-85⁰С.

Таблица 3.8 – Результаты влияния параметров процесса на остаточное содержание мышьяка в растворе (промежуточные значения)

рН	5,5	3,5	1,5	5,5	3,5	1,5	5,5	3,5	1,5
T, ⁰ С	25	25	25	65	65	65	85	85	85
Остаточное содержание мышьяка в растворе, г/дм ³	4,5	2,6	0,04	4,21	2,35	0,03	2,7	1,23	0,03

С целью оптимизации процесса осаждения мышьяка в программе STATISTICA 7.0 построили поверхность характеризующую зависимость степени осаждения мышьяка от температуры и рН среды (рисунок 3.27). Также получили уравнения, являющиеся математической моделью процесса осаждения, описывающие влияние параметров процесса t, ⁰С – (x) и рН – (y) и на полноту осаждения мышьяка.

$$\varepsilon(\text{As}), \% = 117.3949 - 0.7672 \cdot x - 6.7799 \cdot y + 0.0066 \cdot x^2 + 0.0597 \cdot x \cdot y - 0.5222 \cdot y^2$$

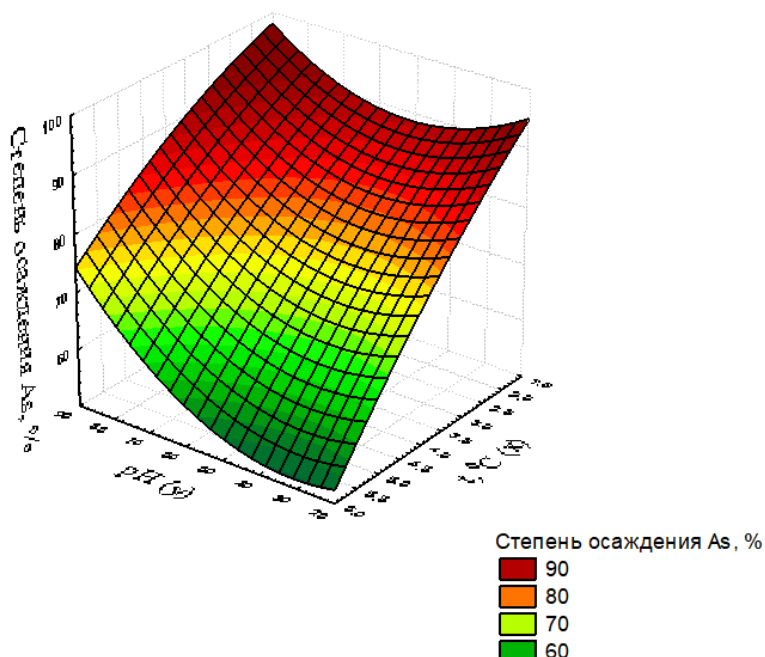


Рисунок 3.27 – Влияние рН среды и температуры процесса на полноту осаждения мышьяка

Уравнение, представленное на трехмерном графике поверхности (рисунок 3.27), является математической моделью процесса осаждения и описывает влияние температуры и рН среды на степень осаждения мышьяка в сульфидный кек. Из анализа коэффициентов модели перед переменными x и y можно сделать вывод о том, что изменение показателя рН среды в большей степени влияет на отклик системы нежели изменение температуры.

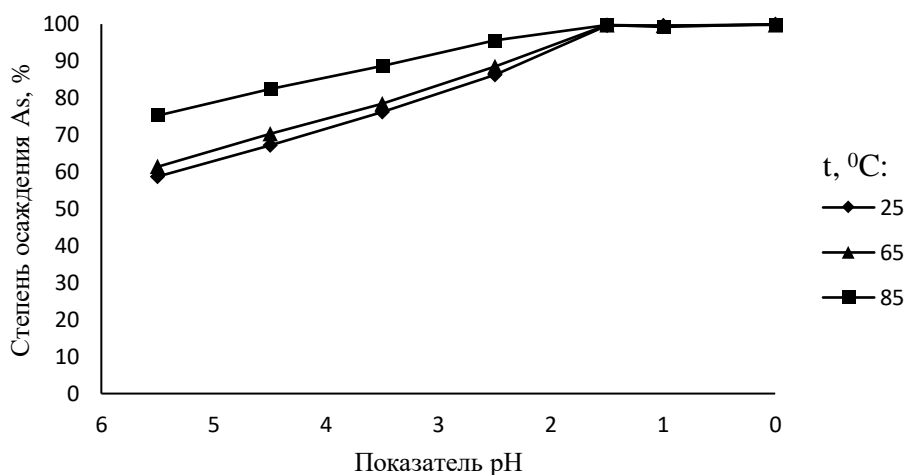


Рисунок 3.28 – Влияние температуры рН среды на полноту осаждения мышьяка при разных значениях температуры

Из рисунка 3.28 видно, что для всех значений температур (25-85⁰С) практически полная степень осаждения мышьяка (более 98%) достигается при одинаковых показателях рН среды (1,5-2). При этом, при снижении рН среды с исходных 12,56 до 5,5 степень осаждения мышьяка для температуры 85⁰С равна 75,23%, а для температуры 25⁰С составляет 58,72%. В последующем наблюдается замедление скорости осаждения мышьяка для высоких температур, особенно отчетливо это видно для температуры 85⁰С, с полным выравниванием показателя извлечения мышьяка для всех температур при рН 1,5-2.

Составы продуктов процесса осаждения мышьяка при ведении процесса в соответствии с установленными выше условиями приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Химический состав продуктов процесса осаждения мышьяка

Наименование	Содержание, %, г/дм ³				Влага, %
	As	Sb	S	Na	
Раствор	0,02	-	42,50	51,22	-
Кек	18,5	5,52	71,38	0,08	52,6
Промывная вода	0,09	-	1,26	1,85	-

Предполагается, что достижение одинаковых показателей осаждения мышьяка (более 98%) при рН 1,5-2 для диапазона температур 25-85⁰С связано с замедлением реакции осаждения мышьяка (3.22) на фоне образования в системе

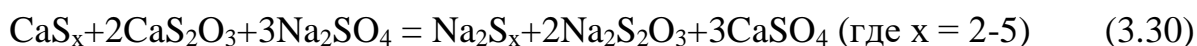
сероводорода по уравнению реакции (3.23). Согласно термодинамическому анализу системы вероятность образования сероводорода увеличивается с повышением температуры.

При установленных оптимальных параметрах процесса осаждения мышьяка (температура - 25 °С; остаточное рН – 1,5 – 2) достигнуто более 98 % распределения мышьяка в сульфидный кек, содержащий 18,5 % As. Согласно таблице 3.10, наряду с мышьяком в кек полностью распределяется сурьма, что подтверждает результаты термодинамического анализа системы.

Раствор процесса осаждения мышьяка содержит 42,5 г/дм³ общей серы, из них 34,5 г/дм³ серы представлено в сульфатной форме. В соответствии со схемой проведения эксперимента (рисунок 3.1, раздел 3) раствор сульфата натрия далее направляется на стадию регенерации серощелочного реагента.

3.4 Исследование возможности регенерации серощелочного реагента из раствора, получаемого в процессе осаждения мышьяка

В соответствии с уравнением реакции 3.22 в процессе осаждения мышьяка из серощелочного раствора серной кислотой образуется раствор сульфата натрия, накопление которого отрицательно сказывается на водном балансе металлургических предприятий, работающих в замкнутом цикле водооборота. С целью исключения накопления сульфата натрия в данном разделе изучена возможность регенерации серощелочного реагента из раствора сульфата натрия получаемого при осаждении мышьяка с использованием известково-серного реагента в соответствии с уравнением реакции (3.30) [74].



Экспериментально изучено влияние температуры и мольного отношения Са в известково-серном реагенте (ИСР) к сере сульфатной в растворе осаждения на полноту преобразования раствора сульфата натрия в серощелочной раствор. Критерием оценки эффективности процесса приняли остаточное содержание серы сульфатной в растворе. Результаты экспериментов приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Результаты влияния параметров процесса на остаточное содержание серы сульфатной (S_{SO_4}) в растворе (промежуточные значения)

Температура, °С	95	95	95	65	65	65	25	25	25
Отношение Са в ИСР к S_{SO_4} в растворе сульфата натрия	1,25	2	2,75	1,25	2	2,75	1,25	2	2,75
Остаточная S_{SO_4} , г/дм ³	10,2	2,56	1,52	15,7	5,3	4,6	32,1	21,3	18,9

По результатам проведения исследований в программе STATISTICA 7.0 построили графические зависимости, показывающие влияние отношения Са в

известково-серном реагенте на S_{SO_4} в растворе сульфата натрия и температуры на процесс преобразования сульфатной серы в полисульфидную и тиосульфатную формы (рисунок 3.29).

Уравнение, представленное на трехмерном графике поверхности (рисунок 3.29), является математической моделью процесса регенерации и описывает влияние мольного отношения Ca в известково-серном реагенте на S_{SO_4} в растворе сульфата натрия и температуры на процесс преобразования сульфатной серы в полисульфидную и тиосульфатную формы.

$$\epsilon(S_{SO_4}), \% = 59.076 + 0.3793 * x + 7.8654 * y - 0.0014 * x^2 - 0.0236 * x * y - 0.4367 * y^2$$

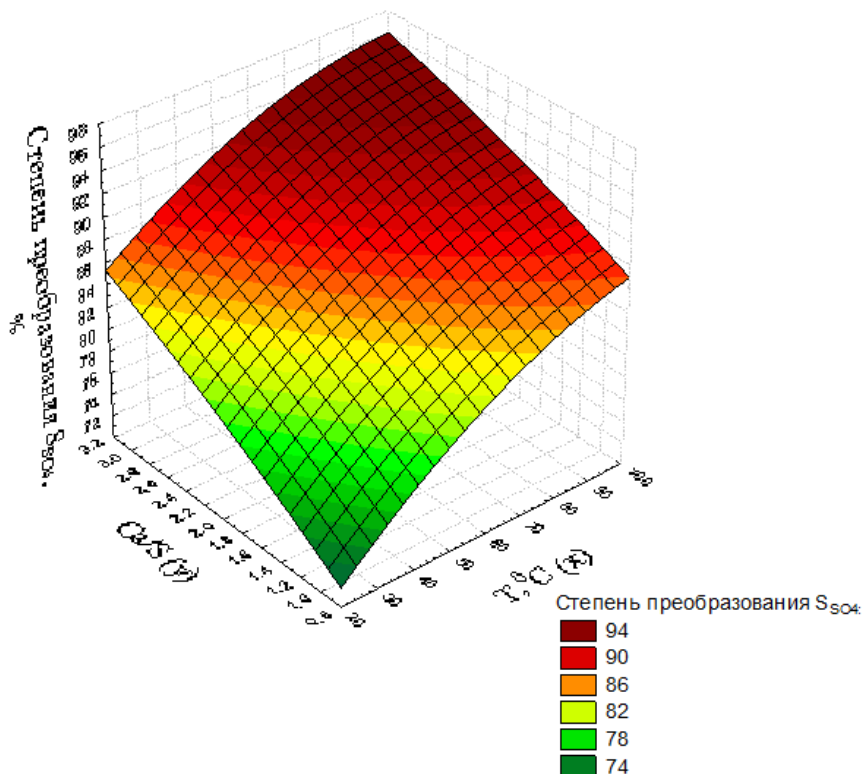


Рисунок 3.29 – Влияние отношения Ca в известково-серном реагенте на S_{SO_4} в растворе сульфата натрия и температуры на степень преобразования сульфатной серы в полисульфидную и тиосульфатную формы

Полученные данные (рисунок 3.29) свидетельствуют о повышении степени преобразования серы сульфатной в полисульфидные и тиосульфатные формы с увеличением температуры и отношения Ca/ S_{SO_4} .

С повышением отношения кальция в известково-серном реагенте к сере сульфатной в растворе процесса осаждения мышьяка увеличивается выход гипсового осадка на ~30 %, при этом остаточное содержание серы сульфатной в растворе снижается лишь на 1,04 г/дм³.

В связи с чем, оптимальными определены параметры, обеспечивающие 2,56 г/дм³ остаточного содержания серы сульфатной в регенерированном серощелочном растворе (степень преобразования 92%):

- Состав ИСР – 65 г/дм³ Ca и 130 г/дм³ S

- Расход ИСР из расчета: на 1 г S(SO₄) в растворе 2 г Са в ИСР
- Температура: 90-95⁰С
- Продолжительность: 1 час

Составы продуктов процесса регенерации серощелочного реагента по установленным выше условиям представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Составы продуктов процесса регенерации серощелочного реагента

Наименование	Содержание, %, г/дм ³			
	As	S _{общ}	S(SO ₄)	Ca
Раствор	0,00	71,40	2,56	0,00
Осадок	0,05	28,33	28,33	48,21

В соответствии с таблицей 3.11, регенерированный серощелочной раствор, содержит 71,4 г/дм³ общей серы и 2,56 г/дм³ серы сульфатной. Также получен белый кек с рыхлой текстурой, представленный на рисунке 3.30. Влажность кека составляет 43,78%.

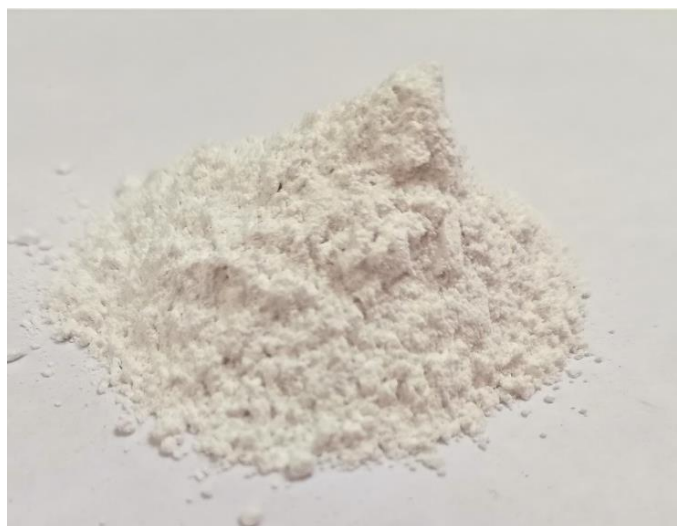


Рисунок 3.30 – Гипсовый кек процесса регенерации серощелочного реагента

В соответствии с уравнением реакции 3.23, сульфат-ион в кеке представлен в виде CaSO₄. Для подтверждения данных о гипсовой структуре полученного кека произведен ИК Фурье-спектроскопический анализ полученного кека (рисунок 3.31).

Наиболее интенсивные полосы в диапазоне 600 – 1300 см⁻¹ соответствуют колебаниям сульфат-иона. Сульфат-ион имеет сложную тетраэдрическую группировку атомов [61, с. 154]. Согласно числу колебательных степеней свободы (3N-6), для сложного SO₄ количество нормальных колебаний должно составлять девять. В данной группе T_d одно полносимметричное колебание (A₁)

и одно дважды вырожденное колебание (E), которые неактивны в ИК-области, и два трижды вырожденных колебаний (F_2). Однако в составе кристалла позиционная симметрия сложного иона понижается, и в случае с сульфат-ионом в структуре гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при понижении симметрии до C_2 : полносимметричное колебание ν_1 (A_1) становится активным ввиду отсутствия элементов симметрии, препятствующих изменению дипольного момента сложного иона; с дважды вырожденного колебания ν_2 (E) снимается вырождение, и оно расщепляется на два колебаниями типа A, так как в группе C_2 могут быть только колебания типов A и B; по этому же принципу трижды вырожденные колебания (ν_3 и ν_4) расщепляются на колебания ($A+2B$). Так, всего ожидается наличие в ИК-спектре 9 колебаний, из них 5 типа A, и 4 типа B.

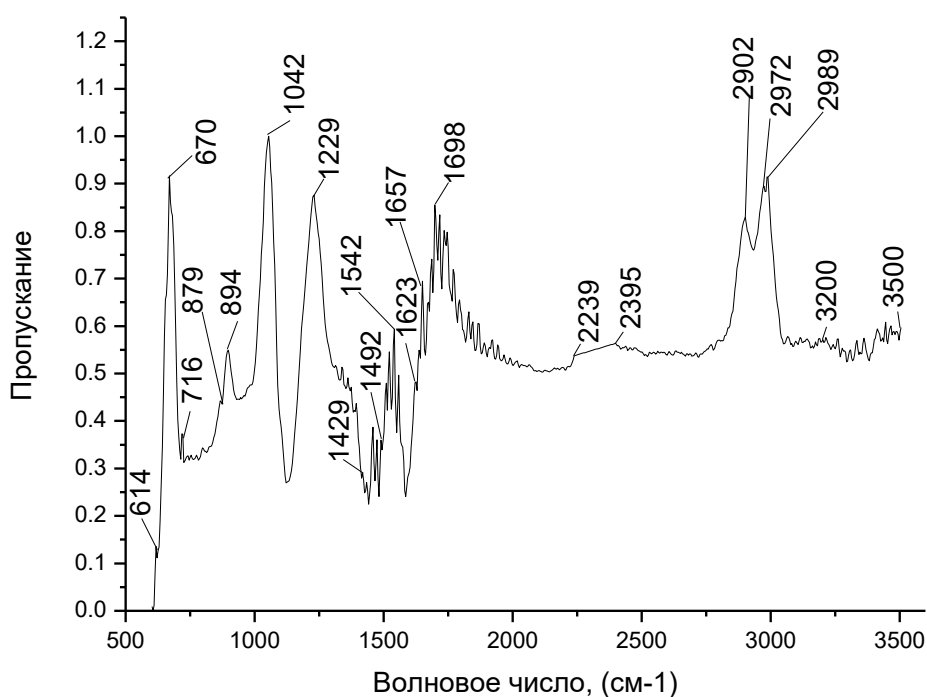


Рисунок 3.31 – Инфракрасный спектр гипсового кека процесса регенерации серощелочного реагента

Согласно данным рисунка 3.31, в изучаемой пробе кека, полученного в процессе регенерации серощелочного реагента, определены четыре максимума полос поглощения, соответствующих сульфат-иону, и характеризующих: валентное полносимметричное колебание ν_1 (A) - при волновом числе 894 см^{-1} оптическая плотность составила 0,55 [61, с. 154]; валентное колебание ν_4 (A) - при волновом числе 618 см^{-1} оптическая плотность составила 0,14 [61, с. 154]; валентное колебание ν_4 (A) - при волновом числе 670 см^{-1} оптическая плотность составила 0,92 [63, с. 3]; валентное колебание ν_3 (A) - при волновом числе 1042 см^{-1} оптическая плотность составила 0,99 [63, с. 3].

Согласно [61, с. 252] в неорганических солях различают кристаллизационную и координированную воду. При этом, кристаллизационная

вода подразумевает захват молекул воды в кристаллической решетке за счет образования слабых водородных связей с анионом или/и слабых ионных связей с металлом. Тогда как, при координированной связи молекулы воды присоединяются к металлам за счет частично ковалентных связей.

Согласно источнику [61, с. 253] полосы поглощения кристаллизационной воды, соответствующие антисимметричным и симметричным валентным колебаниям, находятся в диапазоне длины волн $3200-3550\text{ см}^{-1}$. В исследуемой пробе гипсового кека в данном диапазоне обнаружено семнадцать пиков, соответствующих валентным колебаниям νOH , а именно при следующих максимумах и оптических плотностях: 3200 см^{-1} ($D = 0,57$), 3212 см^{-1} ($D = 0,58$), 3241 см^{-1} ($D = 0,56$), 3261 см^{-1} ($D = 0,57$), 3279 см^{-1} ($D = 0,55$), 3289 см^{-1} ($D = 0,55$), 3309 см^{-1} ($D = 0,55$), 3334 см^{-1} ($D = 0,57$), 3360 см^{-1} ($D = 0,58$), 3393 см^{-1} ($D = 0,54$), 3413 см^{-1} ($D = 0,59$), 3434 см^{-1} ($D = 0,57$), 3445 см^{-1} ($D = 0,6$), 3468 см^{-1} ($D = 0,6$), 3477 см^{-1} ($D = 0,59$), 3489 см^{-1} ($D = 0,59$), 3500 см^{-1} ($D = 0,58$). Полученные данные коррелируют с исследованиями, представленными в работе [75] где в спектре $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в области $3500-3400\text{ см}^{-1}$ обнаружено восемь пиков, соответствующих валентным колебаниям νOH .

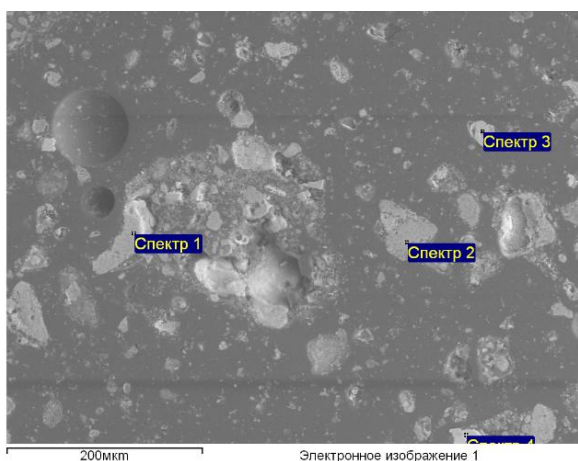
Деформационному колебанию $\delta\text{НОН}$ соответствует полосы поглощения начинающиеся при 1623 см^{-1} и достигающие максимума при 1698 см^{-1} и оптической плотности $D = 0,85$.

В пробе также присутствуют максимумы поглощения, характерные для карбоната кальция: $\nu_2\text{CO}_3$ при 879 см^{-1} ; $\nu_3\text{CO}_3$ в диапазоне $1429-1492\text{ см}^{-1}$; и $\nu_4\text{CO}_3$ при 716 см^{-1} [61, с. 137].

Максимумы пиков в диапазоне $2902 - 2989\text{ см}^{-1}$ с высокими значениями оптической плотности ($D = 0,82-0,91$) соответствуют одинарной связи С-Н, предположительно в составе гидрокарбонатов кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Так, ИК Фурье-спектроскопический анализ показал в пробе кека процесса регенерации серощелочного реагента наличие сульфат-иона и кристаллизационной воды, то есть кальций из известково-серного реагента осаждается в кек в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Что касается примесного состава, в пробе зафиксированы полосы поглощения характерные для карбоната кальция, что вполне закономерно и связано с карбонизацией пробы CO_2 из воздуха.

Данные ИК-спектроскопического анализа хорошо согласуются с результатами растрового электронного микроанализа. Согласно рисунку 3.32, основными компонентами пробы кека процесса регенерации СЩР являются кальций, кислород и сера. Также прибор зафиксировал наличие магния, который входит в состав негашеной извести используемой при приготовлении известково-серного реагента.



Элемент, % (масс.)	Спектры			
	1	2	3	4
Ca	36,32	27,75	40,27	44,37
S	23,65	19,83	21,52	18,31
Mg	1,28	5,51	0,63	0,53
O	61,50	65,91	58,58	54,79
Итого	100,00	100,0	100,0	100,00

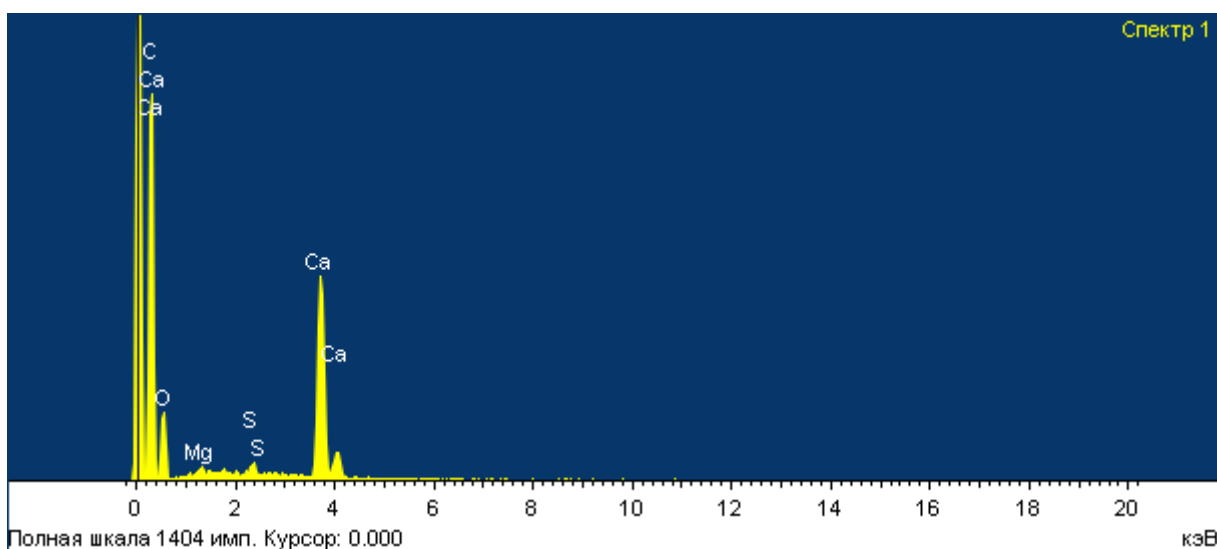


Рисунок 3.32 – EDS-спектры кека, процесса регенерации серощелочного реагента

Выводы по разделу 3

В результате доказана возможность гидрометаллургической переработки медных съёмов свинцового производства серощелочным выщелачиванием с последующим осаждением мышьяка в сульфидный кек и регенерацией серощелочного реагента.

На основании термодинамического анализа системы и экспериментальных данных предложен механизм растворения арсенидов меди в серощелочном растворе.

Установлено поведение основных компонентов медных съёмов при гидрометаллургической переработке в соответствии со схемой на рисунке 3.1:

- При серощелочном выщелачивании медь в составе интерметаллидов и сульфосолей переходит в осадок в виде сульфидных соединений (CuS , Cu_2S , Cu_9S_5 и др.). Полученный кек содержит 23,92% меди в форме сульфидов и сульфосолей, и 2,09 % в виде интерметаллидов;

- Свинец при серощелочном выщелачивании имеет свойство взаимодействовать с щелочью и частично переходит в раствор в форме гексагидроксоплюмбата натрия с последующим переосаждением в окисленных

формах (3PbOxPbSO_4 , PbO , $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$, $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, PbO_2). Полученный кек содержит 16,6 % металлического свинца, и 36,64 % свинца в окисленных формах;

- Цинк не взаимодействует с серощелочным раствором и остается в кеке в форме сульфида цинка. Полученный кек содержит 1,2 % сульфида цинка (ZnS);

- При серощелочном выщелачивании около 98 % золота и более 99% серебра не взаимодействует с раствором и переходит в осадок в металлическом состоянии. Частичное выщелачивание золота в кек объясняется образованием комплексных сульфидных и тиосульфатных ионов золота в серощелочной среде;

- Мышьяк при серощелочном выщелачивании переходит в раствор в форме тиоарсенитов и тиоарсенатов натрия ($11,2 \text{ г/дм}^3 \text{ As}$ в растворе). В процессе осаждения серной кислотой мышьяк взаимодействует с сульфидным ионом с образованием сульфида мышьяка. Содержание мышьяка в отвальном кеке составляет 17-18%, степень осаждения более 98%;

- При серощелочном выщелачивании 40,52% сурьмы из медных съёмов распределяется в раствор ($3,33 \text{ г/дм}^3 \text{ Sb}$ в растворе). Далее на стадии осаждения мышьяка серной кислотой сурьма полностью переходит в осадок в сульфидной форме. Полученный кек содержит 5,52% Sb .

Построена кинетическая модель серощелочного выщелачивания медных съёмов свинцового производства. Полученные экспериментальные данные ($\text{Екаж} = 37,5 \text{ кДж/моль}$) свидетельствуют о протекании процессов взаимодействия арсенида меди с полисульфидами натрия в кинетической области.

Экспериментально подтверждена возможность практически полного распределения золота (около 98% Au) в твердую фазу при серощелочном выщелачивании, которое достигается при содержании и отношении гидроксида натрия к сере 100/100 г/г в 1 дм^3 раствора ($\text{pH} 12,56$).

Установлены условия, обеспечивающие селективность вывода мышьяка и приемлемую степень извлечения ($\sim 70\% \text{ As}$): загрузка медных съёмов – 350 г/дм^3 ; температура процесса – $90-95 \text{ }^\circ\text{C}$; продолжительность – 6 ч; крупность (100% класса $-0,16 \text{ мм}$); содержание гидроксида натрия и серы в серощелочном растворе 100 г/дм^3 при соотношении 1:1.

Установлены оптимальные параметры ведения процесса осаждения мышьяка, обеспечивающие более 98% степени осаждения мышьяка в кек: температура - $25 \text{ }^\circ\text{C}$; остаточное pH – 1,5 – 2.

Путем проведения экспериментальных работ доказана возможность регенерации серощелочного реагента из раствора сульфата натрия, получаемого при осаждении мышьяка. При следующих условиях ведения процесса: содержание $65 \text{ г/дм}^3 \text{ Ca}$ и $130 \text{ г/дм}^3 \text{ S}$ в известково-серном реагенте; расходе реагента из расчета 2 г кальция на 1 г серы сульфатной в растворе ; температуре $90-95^\circ\text{C}$; продолжительности 1 ч - регенерированный раствор содержит $71,4 \text{ г/дм}^3$ общей серы, из них $2,56 \text{ г/дм}^3$ серы сульфатной и остаточная сера представлена в форме полисульфидов и тиосульфатов натрия.

4 УКРУПНЕННО-ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ СПОСОБА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНЫХ СЪЕМОВ СВИНЦОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

В результате проведенных лабораторных исследований (раздел 3) доказана возможность гидрометаллургической переработки медных съёмов свинцового производства серощелочным выщелачиванием с последующим осаждением мышьяка в сульфидный кек и регенерацией серощелочного реагента. Установлены оптимальные параметры процессов.

Для проведения укрупненно-лабораторных испытаний была отобрана партия медных съёмов в количестве 10 кг, химический состав которых приведен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Химический состав медных съёмов 100% (-0,16 мм), %

Наименование	Содержание, %						Содержание, г/т	
	Pb	Cu	Zn	As	Sb	S	Au	Ag
Проба медных съёмов	63,03	20,40	1,38	4,05	2,05	3,08	25,7	2527,1

Укрупненно-лабораторные испытания переработки медных съёмов гидрометаллургическим способом выполняли в соответствии со схемой 3.1, которая состоит из следующих основных этапов: выщелачивание медных съёмов в серощелочном растворе; осаждение мышьяка; регенерация серощелочного раствора и возврат регенерированного серощелочного раствора в голову процесса.

Укрупненно-лабораторные испытания проводились в условиях Исследовательского центра УМКК ТОО «Казцинк». Акт проведения укрупненно-лабораторных испытаний приведен в Приложении Б.

4.1 Серощелочное выщелачивание, осаждение мышьяка и регенерация серощелочного реагента

1 этап – Серощелочное выщелачивание медных съёмов свинцового производства.

Процесс выщелачивания медных съёмов с использованием серощелочного реагента проводили в реакторе из нержавеющей стали. Объем бака реактора составлял 40 дм³. Реактор оснащен регулируемым перемешивающим устройством и датчиками для контроля температуры. Процесс вели при следующих условиях:

- Объем серощелочного раствора – 29 дм³;
- Расход реагента – 2900 г NaOH и 2900 г S;
- Количество медных съёмов 10 кг (из расчета 350 г/дм³);
- Температура процесса – 90-95°C;
- Продолжительность – 6 часов;
- Крупность (100% класса -0,16 мм).

В предварительно приготовленный серощелочной раствор нагретый до температуры 95⁰С при постоянном перемешивании подавали медные сѐмы. По окончании процесса выщелачивания пульпу фильтровали.

Материальный баланс процесса серощелочного выщелачивания медных сѐмов и баланс распределения компонентов в полученных продуктах представлены в таблице 4.2 и 4.3

Таблица 4.2 – Материальный баланс процесса серощелочного выщелачивания медных сѐмов

	Поступило		Получено		
	кг	% (масс.)		кг	% (масс.)
Медные сѐмы	10,00	23,33	Раствор	32,36	75,54
Серощелочной раствор	32,86	76,67	Кек	10,48	24,46
Итого	42,86	100,00		42,84	100,00

Незначительная невязка в таблице 4.2 в 0,05% массы полученных продуктов с массой загруженных материалов связана с потерями материала в процессе фильтрации.

Результаты укрупненно-лабораторных испытаний по серощелочному выщелачиванию медных сѐмов согласуются с результатами лабораторных опытов. Степень извлечения мышьяка в раствор составила 68,29% As, при содержании мышьяка в растворе 11,15 г/дм³ As. рН раствора 12,56.

Из термодинамического анализа процесса серощелочного выщелачивания медных сѐмов (раздел 3) следует, что наряду с мышьяком в серощелочной раствор также переходит и сурьма в форме тиосолей с натрием. В соответствии с таблицей 4.3 в растворе содержится 3,8 г/дм³ Sb (извлечение составляет 47,62%).

Полученный свинцово-медный кек содержит 1,17% As. Выход кека составил 104,77% от загрузки медных сѐмов. Влажность - 7,99%.

Согласно данным таблицы 4.3 свинец, медь, цинк, золото и серебро практически полностью распределяются в кек процесса серощелочного выщелачивания. Следовательно, при установленных условиях процесса серощелочного выщелачивания серощелочной реагент обладает селективностью к мышьяку относительно указанных выше элементов.

Расход реагентов на 1 т медных сѐмов при выщелачивании составил: 0,29 т S и 0,29 т NaOH.

Удельная производительность по фильтрации составила 23,0 кг/м²хч.

В соответствии со схемой 3.1, мышьяк содержащий раствор после процесса серощелочного выщелачивания медных сѐмов направляется на стадию осаждения мышьяка (этап 2).

Таблица 4.3 - Баланс распределения компонентов по продуктам серощелочного выщелачивания медных съёмов

Наименование	m, кг	V, дм ³	As			Cu			Pb			Au			Ag			Zn			Sb			
			%, г/дм ³	m, кг	Распр, %	%, г/дм ³	m, кг	Распр, %	%, г/дм ³	m, кг	Распр, %	г/т, г/дм ³	m, г	Распр, %	г/т, г/дм ³	m, г	Распр, %	%, г/дм ³	m, кг	Распр, %	%, г/дм ³	m, кг	Распр, %	
Загружено																								
СЩР	-	28,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Медные съёмы	10,00	-	4,05	0,41	-	20,40	2,04	-	63,03	6,30	-	25,70	0,257	-	2527,10	25,27	-	1,38	0,138	-	2,05	0,21	-	-
Всего загружено	-	-	-	0,41	100,00	-	2,04	100,00	-	6,30	100,00	-	0,257	100,00	-	25,27	100,00	-	0,14	100,00	-	0,21	100	-
Получено																								
Фильтрат	-	25,16	11,15	0,28	68,29	0,12	0,003	0,15	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	3,8	0,10	47,62	-
Кек	10,477	-	1,17	0,12	29,27	20,01	2,10	102,94	58,23	6,10	96,84	24,01	0,252	98,05	2398,97	25,13	99,45	1,31	0,137	99,28	1,03	0,108	51,43	-
ИТОГО	-	-	-	-	97,56	-	-	103,09	-	-	96,84	-	-	98,05	-	-	99,45	-	-	99,28	-	-	99,05	-
Дебаланс	-	-	-	-	-2,44	-	-	3,09	-	-	-3,16	-	-	-1,95	-	-	-0,55	-	-	-0,72	-	-	-0,95	-

2 Этап – Осаждение мышьяка.

Процесс осаждения мышьяка из серощелочного раствора серной кислотой производили в реакторе, объемом 40 дм³ из нержавеющей стали, с регулируемым перемешивающим устройством. Использовали датчики контроля температуры и рН среды. Условия ведения эксперимента:

- Объем мышьяксодержащего серощелочного раствора – 25,16 дм³;
- Содержание мышьяка в растворе 11,15 г/дм³;
- Реагент – H₂SO₄ разбавленный водой в соотношении (1:1);
- рН_{исходный}/рН_{конечный}=12,56/1,6;
- Температура – 25⁰С.

Серную кислоту, разбавленную водой в соотношении 1:1, подавали в реактор с мышьяксодержащим серощелочным раствором порционно, так как при добавлении кислоты возможно вспенивание. При достижении рН 1,5-2 подачу кислоты прекращали. Пульпу разделяли фильтрованием. В процессе фильтрования кек промывали водой из расчета 15 весовых частей воды на 1 весовую часть кека.

Распределение мышьяка в сульфидный кек составляет более 98%, остаточная концентрация мышьяка в конечном растворе - 0,03 г/дм³. Сульфидный кек содержит 17,55 % As. Помимо мышьяка и серы, сульфидный кек также содержит 5,84% сурьмы, которая в процессе осаждения серной кислотой полностью переходит в осадок. Выход сульфидного мышьякового кека составил 15,93% от загрузки медных съемов на стадию выщелачивания. Раствор после осаждения мышьяка содержит 44,08 г/дм³ серы общей и 32,50 г/дм³ серы сульфатной, то есть сера в растворе на 70 % представлена в сульфатной форме.

Расход концентрированной серной кислоты: 0,126 м³ или 0,23 т 93% H₂SO₄ на 1 тонну медных съемов. Удельная производительность по фильтрации составила 21,0 кг/м²хч.

Материальный баланс процесса осаждения мышьяка из серощелочного раствора серной кислотой и баланс распределения компонентов в полученных продуктах представлены в таблице 4.4 и 4.5. Незначительная невязка в таблице 4.2 в 0,15% массы полученных продуктов с массой загруженных материалов связана с потерями материала в процессе фильтрации.

Таблица 4.4 – Материальный баланс процесса осаждения мышьяка

Поступило			Получено		
	кг	% (масс.)		кг	% (масс.)
Мышьяксодержащий раствор	32,38	48,04	Раствор	24,66	36,67
Серная кислота	3,57	5,30	Кек	1,59	2,36
Промывная вода	31,45	46,66	Промывная вода	31,45	46,77
			Сероводород	9,55	14,20
Итого	67,40	100,00		67,25	100,00

Таблица 4.5 - Баланс распределения компонентов по продуктам процесса осаждения мышьяка

№	Наименование	m, кг	V, дм ³	As			Sb			Собщ			Na		
				Сод., %, г/дм ³	m, кг	Распр, %	Сод., %, г/дм ³	m, кг	Распр, %	Сод., %, г/дм ³	m, кг	Распр, %	Сод., %, г/дм ³	m, кг	Распр, %
Загружено															
1	As раствор	-	25,16	11,15	0,28	-	3,8	0,096	-	84,50	2,13	-	48,83	1,23	-
2	Серная кислота	-	2,52	-		-	-		-	-	0,75	-	-		-
3	Промвода	-	31,45	-		-	-		-	-		-	-		-
	Всего загружено	-	-	-	0,28	100,00	-	0,096	100,00	-	2,88	100,00	-	1,23	100,00
Получено															
1	Раствор Na ₂ SO ₄	-	22,02	0,03	0,00		0,00	0,00		44,08	0,97	33,70	51,88	1,14	92,68
2	As кек	1,59	-	17,55	0,279	99,64	5,84	0,093	96,88	71,35	1,13	39,24	0,19	0,003	0,24
3	Промвода	-	31,45	0,02	0,00		0,00	0,00		1,02	0,03	1,04	2,08	0,07	5,69
4	H ₂ S	-	-	-	-		-	-		-	0,75	26,02	-	-	
	Итого	-	-	-	-	99,64	-	-	96,88	-	-	100,00	-	-	98,61
	Дебаланс	-	-	-	-	-0,36	-	-	-3,12	-	-	0,00	-	-	-1,39

3 Этап – Регенерация серощелочного реагента.

Регенерацию серощелочного реагента производили в реакторе 40 дм³, выполненном из нержавеющей стали, с регулируемым перемешивающим устройством и датчиком контроля температуры, при следующих параметрах:

- Объем раствора сульфата натрия – 22,02 дм³;
- Содержание серы сульфатной в растворе – 32,50 г/дм³;
- Расход реагента – 1,43 кг Са в СаО; 2,84 кг S;
- Температура – 95⁰С;
- Продолжительность – 1 час.

Серощелочной реагент регенерировали из раствора сульфата натрия, получаемого при осаждении мышьяка, с использованием известково-серного реагента (ИСР) при соотношении 2 г Са в ИСР на 1 г S(SO₄) в растворе. Пульпу разделяли на гипсовый осадок и серощелочной раствор фильтрованием.

Расход реагентов на 1 т медных съёмов составляет 0,15 т СаО или с содержанием основного вещества 80% - 0,18 т, и 0,29 т серы элементной. Удельная производительность по фильтрации - 35,0 кг/м²хч

Материальный баланс процесса регенерации серощелочного реагента и баланс распределения компонентов в полученных продуктах представлены в таблице 4.6 и 4.7.

Таблица 4.6 – Материальный баланс процесса регенерации серощелочного реагента

Поступило			Получено		
	кг	% (масс.)		кг	% (масс.)
Раствор сульфата натрия	24,66	51,14	Регенерированный СЩР	44,56	94,17
ИСР	23,56	48,86	Кек	2,76	5,83
Итого	48,22	100,00		47,32	100,00

Незначительная невязка в таблице 4.6 в 1,87% массы полученных продуктов с массой загруженных материалов связана с потерями материала в процессе фильтрации.

В соответствии с таблицей 4.7, остаточное количество мышьяка в растворе сульфата натрия полностью доосаждается в гипсовый кек (содержание в кеке 0,03% As), и регенерированный раствор СЩР направляемый на стадию выщелачивания не содержит мышьяка. Выход гипсового кека составил 27,60% от загрузки медных съёмов на стадию серощелочного выщелачивания.

Регенерированный раствор СЩР содержит 2,34 г/дм³ серы сульфатной и 71,32 г/дм³ общей серы, остаточная сера представлена в сульфидной, полисульфидной и тиосульфатной формах. Содержание натрия составляет 20,48 г/дм³.

Таблица 4.7 – Баланс распределения компонентов по продуктам процесса регенерации раствора серощелочного реагента с использованием ИСР

№	Наименование	m, кг	V, дм ³	As			Собщ			Na			Ca		
				Сод., %, г/дм ³	m, кг	Распр, %	Сод., %, г/дм ³	m, кг	Распр, %	Сод., %, г/дм ³	m, кг	Распр, %	Сод., %, г/дм ³	m, кг	Распр, %
Загружено															
1	Раствор Na ₂ SO ₄	-	22,02	0,03	0,00	-	44,08	0,97	-	51,88	1,14	-	-	-	-
2	Раствор ИСР	-	22,02	-	-	-	139,87	3,08	-	-	-	-	70,39	1,55	-
	Всего загружено	-	-	-	0,00	100,00	-	4,05	100,00	-	1,14	100,00	-	1,55	100,00
Получено															
1	Раствор СЦР	-	38,09	0,00	0,00	0,00	71,32	2,72	67,16	20,48	0,78	68,43	0,00	0,00	0,00
2	Кек	2,76	-	0,03	0,00	0,00	35,52	0,98	24,20	10,23	0,28	24,56	55,36	1,53	98,71
		-	-	-	-	0,00	-		91,36	-		92,99	-	-	98,71
		-	-	-	-	0,00	-	-	-8,64	-	-	-7,01	-	-	-1,29

4.2 Использование регенерированного реагента в оборотных циклах

В соответствии со схемой представленной на рисунке 3.1 (раздел 3), раствор сульфата натрия, образующийся при осаждении мышьяка, используется для регенерации серощелочного реагента. Регенерация производится посредством взаимодействия сульфата натрия с известково-серным реагентом (ИСР) согласно уравнению реакции 3.29 (раздел 3). Далее согласно схеме проведения эксперимента на рисунке 3.1, регенерированный серощелочной раствор направляется в голову процесса – на стадию серощелочного выщелачивания медных съёмов.

С целью исследования эффективности процесса регенерации и недопущения накопления сульфата натрия в системе произведена серия из 5 опытов для цикла выщелачивание-осаждение-регенерация. Показателями эффективности регенерации приняли остаточное содержание серы сульфатной в регенерированном растворе и сквозное извлечение мышьяка в отвальный кек на каждом цикле. При проведении опытов из общего объема 38,09 г/дм³ регенерированного раствора первого цикла отобрали 5,19 г/дм³. Результаты экспериментов приведены в таблице 4.8.

В соответствии с таблицей 4.8, в процессе регенерации серощелочного реагента наблюдается увеличение объема оборотного раствора в сравнении с объемом исходного серощелочного реагента. Так, объем регенерированного серощелочного реагента, направляемого на шестую стадию выщелачивания медных съёмов на 12% превышает объем регенерированного раствора первого цикла.

Таблица 4.8 – Показатели эффективности регенерации серощелочного реагента

Кратность циркуляции	Объем раствора, дм ³	Содержание, г/дм ³				Извлечение, %
		Na	S _{общ}	S _{SO4}	S _{ост}	As
Регенерированный раствор 1	5,19	20,48	71,32	2,34	68,98	69,21
Регенерированный раствор 2	5,38	20,64	72,58	1,52	71,06	70,58
Регенерированный раствор 3	5,54	19,58	73,12	2,16	70,96	67,25
Регенерированный раствор 4	5,78	21,66	70,59	2,33	68,26	72,33
Регенерированный раствор 5	5,90	20,51	71,28	2,98	69,70	78,37

Согласно таблице 4.8, по результатам серии испытаний по рециркуляции регенерированного раствора на стадию серощелочного выщелачивания мышьяка снижения степени извлечения мышьяка в раствор, и накопления

сульфата натрия в системе не наблюдается. Регенерированный серощелочной раствор с пятого цикла циркуляции содержит $71,28 \text{ г/дм}^3$ общей серы и $2,98 \text{ г/дм}^3$ серы сульфатной. При этом, остаточное содержание серы в сульфатной во всех пяти экспериментах не превышает 3 %, а сквозное извлечение мышьяка в отвальный кек составляет около 70%.

Из таблицы 4.8 видно, что в сравнении с исходным СЩР содержания натрия и серы в регенерированных растворах ниже. Восполнение содержания гидроксида натрия и серы до установленных значений ($100 \text{ г/дм}^3 \text{ NaOH}$ и $100 \text{ г/дм}^3 \text{ S}$) производили добавлением свежих реагентов. Количества добавленных реагентов для каждого цикла серощелочного выщелачивания на оборотном СЩР приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Количество дополнительной загрузки гидроксида натрия и серы в регенерированный серощелочной раствор на каждом цикле

Кратность циркуляции	Загружено реагента на 1 т медных съёмов, т	
	NaOH	S
Выщелачивание 1	0,18	0,08
Выщелачивание 2	0,18	0,08
Выщелачивание 3	0,19	0,08
Выщелачивание 4	0,18	0,08
Выщелачивание 5	0,18	0,08
Среднее значение	0,18	0,08

Таким образом, с учетом возврата регенерированного серощелочного реагента на стадию выщелачивания расход реагентов на 1 т медных съёмов составит $0,18 \text{ т NaOH}$ и $0,08 \text{ т S}$.

Материальный баланс процесса серощелочного выщелачивания медных съёмов на регенерированном СЩР 5-го цикла и баланс распределения компонентов в полученных продуктах представлены в таблице 4.10 и 4.11.

Из анализа результатов в таблице 4.10, ухудшения основных показателей процесса выщелачивания мышьяка при серощелочном выщелачивании медных съёмов с использованием регенерированного раствора пятой стадии не наблюдается. Степень извлечения мышьяка в раствор составила 78,37% As, при содержании мышьяка в растворе $11,3 \text{ г/дм}^3 \text{ As}$. Выход свинцово-медного осадка с содержанием 1,19% As составил 106,55% от загрузки медных съёмов. Влажность кека 9,5 %.

В мышьяковом растворе процесса серощелочного выщелачивания содержится $91,82 \text{ г/дм}^3$ общей серы, из них $2,56 \text{ г/дм}^3$ сульфатной серы и $89,26 \text{ г/дм}^3$, вероятно представленной полисульфидными, тиосульфатными и тиоарсенатными соединениями.

Таблица 4.10 – Материальный баланс процесса серощелочного выщелачивания медных сѐемов на оборотном растворе пятого цикла

Поступило			Получено		
	кг	% (масс.)		кг	% (масс.)
Медные сѐемы	2,065	22,88	Мышьяксодержащий раствор	6,815	75,60
Регенерированный СЦР	6,903	76,50	Кек	2,200	24,40
Доп. сера	0,018	0,20			
Доп. щелочь	0,038	0,42			
Итого	9,024	100,00	Итого	9,015	100,00

Незначительная невязка в таблице 4.10 в 0,1 % массы полученных продуктов с массой загруженных материалов связана с потерями материала в процессе фильтрации.

Таблица 4.11 - Баланс распределения компонентов по продуктам серощелочного выщелачивания медных съёмов на регенерированном растворе пятого цикла

Наименование	м, г	V, дм ³	As			Cu			Pb			Au			Ag			Zn		
			%, г/дм ³	м, г	Распр, %	%, г/дм ³	м, г	Распр, %	%, г/дм ³	м, г	Распр, %	г/т, г/дм ³	м, г	Распр, %	г/т, г/дм ³	м, г	Распр, %	%, г/дм ³	м, г	Распр, %
Загружено																				
Регенерированный СЦР	-	5,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Дополнительная сера	178,77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Дополнительная щелочь	379,55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Медные съёмы	2065,00	-	4,05	83,63	-	20,40	421,26	-	63,03	1301,57	-	25,70	0,05	-	2527,10	5,22	-	1,38	28,50	-
Всего загружено	-	-	-	83,63	100,00	-	421,26	100,00	-	1301,57	100,00	-	0,05	100,00	-	5,22	100,00	-	28,50	100,00
Получено																				
Фильтрат	-	5,80	11,30	65,54	78,37	0,01	0,06	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Кек	2200,20	-	1,19	26,18	31,31	18,85	414,74	98,45	56,63	1245,97	95,73	23,70	0,05	98,26	2371,81	5,22	100,00	1,20	26,40	92,65
ИТОГО	-	-	-	-	109,67	-	-	98,47	-	-	95,73	-	-	98,26	-	-	100,00	3,00	-	92,65
Дебаланс	-	-	-	-	9,67	-	-	-1,53	-	-	-4,27	-	-	-1,74	-	-	0,00	-	-	-7,35

4.3 Технологическая схема способа гидрометаллургической переработки медных съемов

По результатам проведенных укрупненно-лабораторных исследований предложена технологическая схема гидрометаллургической переработки медных съемов свинцового производства, представленная на рисунке 4.1.

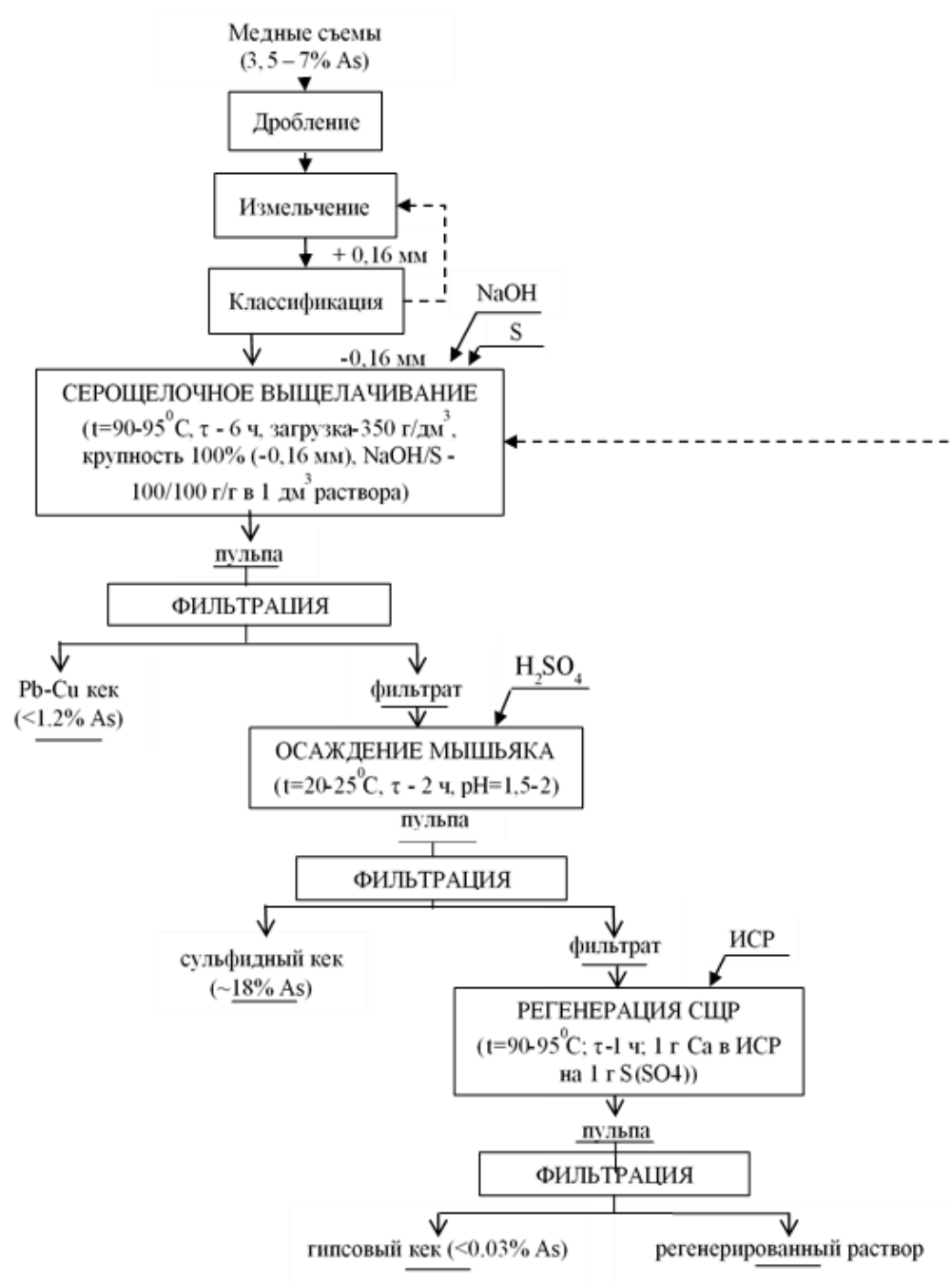


Рисунок 4.1 – Технологическая схема переработки медных съемов гидрометаллургическим способом

С учетом, того, что ежемесячно на свинцовом производстве образуется 3075 тонн медных съемов, произведены предварительные расчеты необходимого

количества оборудования и представлена аппаратурная схема их переработки (рисунок 4.2).

При расчетах принимаем:

- коэффициент использования оборудования во времени – 0,9;
- коэффициент заполнения оборудования – 0,7; 0,8;
- производительность насосов при перекачке пульпы -30 м³/час;
- удельная производительность по фильтрации - 23,0 кг/м²хч.

Расчет произведен на производительность – 3075 т/месяц или 101,15 т/сутки.

Серощелочное выщелачивание медных съемов. При работе 1 агитатора в периодическом режиме количество операций в сутки составит:

- содержание твердого в пульпе выщелачивания – 350 кг/м³;
- объем пульпы на выщелачивание – 289 м³;
- продолжительность нагрева и загрузки реагентов – 1 ч;
- продолжительность приготовления раствора СЦР – 2 ч;
- продолжительность загрузки медных съемов – 1 ч;
- продолжительность выщелачивания – 6 ч;
- выгрузка готовой пульпы в приемную емкость – 1 ч;
- суммарная продолжительность одной операции – 11 ч;
- объем одного агитатора – 40 м³.

Количество операций выщелачивания медных съемов в сутки составит:
 $289/(40 \times 0,7 \times 0,9) = 11,47$ операций в сутки.

$11,47 \times 11/24 = 5,26$ агитаторов + 1 резерв. Итого 6 агитаторов.

Фильтрация пульпы выщелачивания на фильтр-прессе. Выщелоченную пульпу из реактора перекачивают в бак питания фильтр-прессов объемом 40 м³. Далее производят фильтрацию.

- суточный объем пульпы выщелачивания – 289 м³;
- масса кека (при выходе кека 104,77%) – 105,97 смт/сутки;
- удельная производительность фильтр-пресса – 23 кг/м²хч;
- суточный объем мышьяксодержащего раствора – 254,32 м³;

Необходимая площадь фильтрации составит:

$105970/23/24/0,9 = 213,31$ м²/ч.

Необходимое количество фильтр-прессов с площадью фильтрации 75 м² составит:

$213,31/75/0,8/0,9 = 3,95$ единиц оборудования. С учетом запаса по площади фильтрации принимаем 5 фильтр-прессов.

Необходимое количество баков питания фильтр-прессов (объемом 40 м³):
 $289/(40 \times 0,8 \times 0,9) = 10,03$ операции.

$10,03 \times 11/24 = 4,60$ единиц оборудования. Округляем до 5 баков питания фильтр-прессов.

Осаждение мышьяка.

- суточный объем As раствора на осаждение – 254,32 м³;
- продолжительность загрузки As раствора – 1 ч;
- продолжительность осаждения и добавления H₂SO₄ – 2 ч;

- выгрузка пульпы – 1 ч;
- суммарная продолжительность одной операции – 4 ч.

Необходимое количество агитаторов:

$$254,32/(40 \times 0,8 \times 0,9) = 8,83 \text{ операции};$$

$(8,83 \times 4)/24 = 1,47$ единиц оборудования. С учетом одной единицы резерва общее количество составит 3 агитатора для осаждения мышьяка.

Приготовление серной кислоты разбавленной водой в соотношении (1:1).

Для осаждения мышьяка в сульфидный кек применяют разбавленную серную кислоту (1:1). Для разбавления серной кислоты необходим расходный бак-агитатор. Принимаем объем расходного бака равным 12 м^3 .

- суточный объем разбавленной серной кислоты (1:1) – $25,43 \text{ м}^3$;
- суммарная продолжительность одной операции загрузки-выгрузки в расходный бак – 2 ч;

Необходимое количество расходных баков (с перемешивающим устройством, $V=12,0 \text{ м}^3$):

$$25,43/(12 \times 0,8 \times 0,9) = 2,94 \text{ операции};$$

$2,94 \times 2/24 = 0,25$ единиц оборудования. С округлением – 1 расходный бак.

Фильтрация пульпы осаждения мышьяка на фильтр-прессе. Пульпу из бака-агитатора перекачивают в бак питания фильтр-прессов $V=40 \text{ м}^3$. Далее направляют на фильтр-пресс. В соответствии с результатами укрупненно-лабораторных исследований выход сульфидного мышьякового кека от загрузки медных съемов составляет 15,93%.

- масса кека	16,11 смт
- удельная производительность фильтр.	21 кг/м ² хч
- суточный объем сульфатного раствора	222,53 м ³

Необходимая площадь фильтрации составит:

$$16110/21/24/0,9 = 35,52 \text{ м}^2/\text{ч}.$$

Необходимое количество фильтр-прессов с площадью фильтрации 50 м^2 составит:

$35,52/50/0,8/0,9 = 0,99$ единиц оборудования. С учетом запаса по площади фильтрации принимаем 3 фильтр-пресса, либо установку двух фильтр-прессов с возможностью увеличения площади фильтрации на 25% за счет фильтрующих элементов.

Необходимое количество баков питания фильтр-прессов (40 м^3):

$$254,32/(40 \times 0,8 \times 0,9) = 8,83 \text{ операции}.$$

$$8,83 \times 4/24 = 1,47 \text{ единиц оборудования} - 2 \text{ бака питания фильтр-прессов}.$$

Необходимое количество емкостей-приемников (40 м^3) для раствора сульфата натрия:

$$222,53/(40 \times 0,8 \times 0,9) = 7,73 \text{ операций}.$$

$7,73 \times 4/24 = 1,29$ единиц оборудования. С округлением 2 емкости-приемника для раствора сульфата натрия

Регенерация серощелочного раствора. Для приготовления известково-серного реагента (ИСР), содержащего 65 г/дм³ кальция и 130 г/дм³ серы, используют пульпу известкового молока. Приготовление пульпы известкового молока предполагается проводить в барабане - гасителе. Для подачи на операцию приготовления ИСР необходим расходный бак-агитатор, в котором концентрация известкового молока будет корректироваться до регламентируемой ~91 г/дм³ СаО. Принимаем объем расходного бака равным 12 м³.

- суточный расход негашеной извести (80% СаО) – 25,31 т;
- суточный объем пульпы известкового молока – 222,53 м³;
- суммарная продолжительность одной операции загрузки-выгрузки пульпы Са(ОН)₂ в расходный бак – 2 ч.

Необходимое количество расходных баков (с перемешивающим устройством, V=12,0 м³):

$$222,53/(12 \times 0,8 \times 0,9) = 25,76 \text{ операций.}$$

$$25,76 \times 2/24 = 2,15 \text{ единиц оборудования – 3 расходных бака.}$$

Параметры процесса регенерации серощелочного реагента:

- объем раствора на регенерацию – 222,53 м³;
- объем пульпы известкового молока – 222,53 м³;
- суточная загрузка элементной серы – 28,93 т;
- продолжительность нагрева и загрузки реагентов – 2 ч;
- продолжительность приготовления раствора ИСР – 2 ч;
- продолжительность загрузки раствора сульфата натрия – 1 ч;
- продолжительность регенерации – 1 ч;
- выгрузка готовой пульпы в приемную емкость – 1 ч;
- суммарная продолжительность одной операции – 7 ч;
- объем агитатора - 40 м³.

При работе 1 агитатора в периодическом режиме количество операций регенерации серощелочного реагента в сутки составит:

$$(222,53 + 222,53)/(40 \times 0,8 \times 0,9) = 15,45 \text{ операций.}$$

15,45 × 7/24 = 4,51 единиц оборудования. С округлением 5 баков-агитаторов объемом 40 м³ для регенерации раствора СЦР.

Фильтрация пульпы выщелачивания на фильтр-прессе. Пульпу после процесса регенерации СЦР перекачивают в бак питания фильтр прессы V=40 м³. И далее направляют на фильтр-пресс. В соответствии с результатами крупненно-лабораторных исследований выход гипсового кека от загрузки медных съемов составляет 27,60%.

- суточный объем пульпы – 445,06 м³;
- масса гипсового осадка – 27,92 смт;
- удельная производительность фильтр-пресса – 35 кг/м²хч;
- суточный объем регенированного СЦР – 384,98 м³.

Необходимая площадь фильтрации составит:

$$27920/35/24/0,9 = 36,93 \text{ м}^2/\text{ч.}$$

Необходимое количество фильтр-прессов с площадью фильтрации 50 м² составит:

$36,93/50/0,8/0,9 = 1,03$ единиц оборудования. С округлением 2 фильтр-пресса. С учетом запаса по площади фильтрации принимаем 3 фильтр-пресса, либо установку фильтр-пресса с возможностью увеличения площади фильтрации на 25% за счет фильтрующих элементов.

Необходимое количество баков питания фильтр-прессов (40 м³):

$445,06/(40 \times 0,8 \times 0,9) = 15,45$ операции.

$15,45 \times 7/24 = 4,51$ единиц оборудования – 5 баков питания фильтр-прессов.

Необходимое количество емкостей-приемников (40 м³) для регенерированного раствора СЦР:

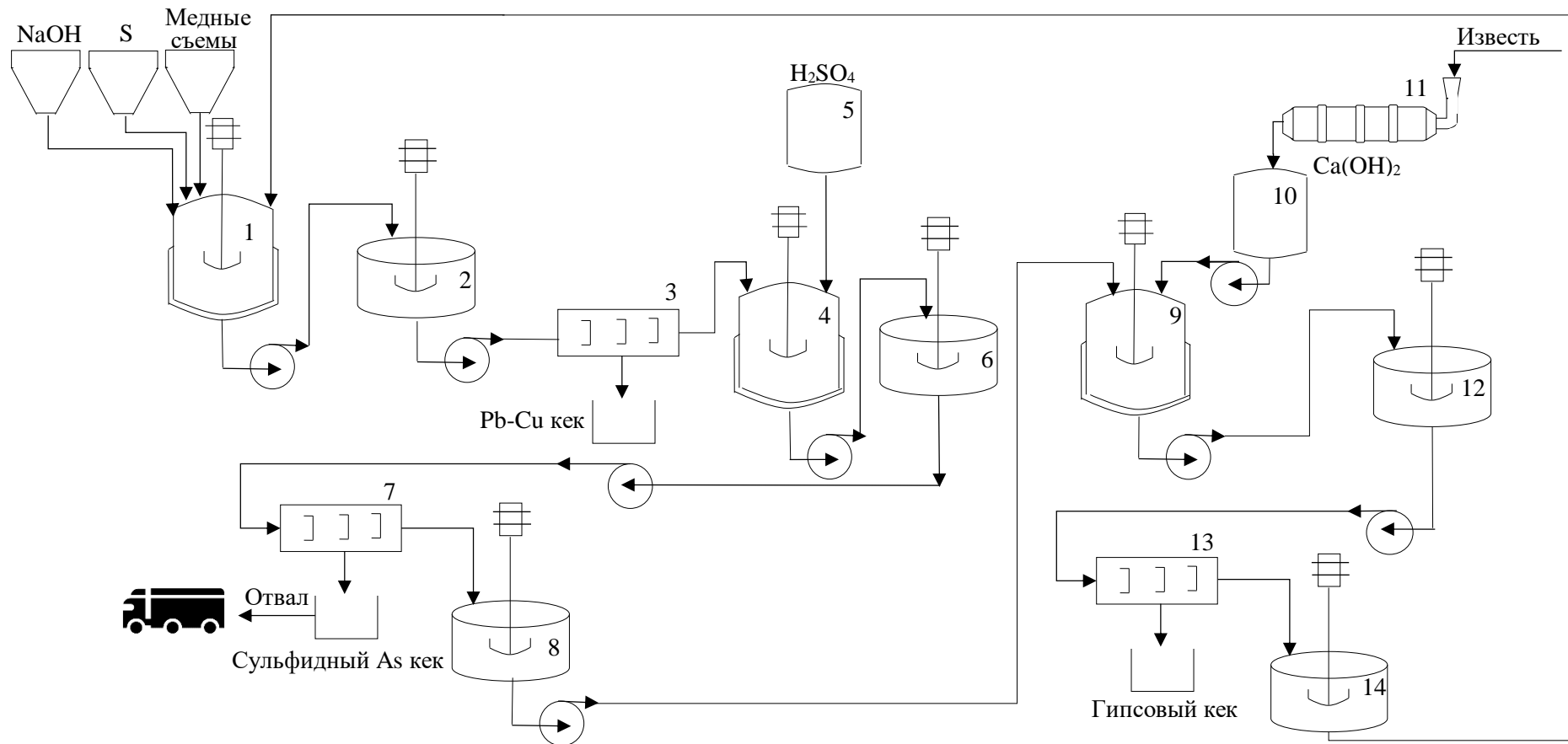
$384,98/(40 \times 0,8 \times 0,9) = 13,37$ операций.

$13,37 \times 7/24 = 3,90$ единиц оборудования. С округлением 4 емкости-приемника для регенерированного раствора СЦР.

В сводной таблице 4.12 приведен предварительный перечень основного оборудования для внедрения способа гидрометаллургической переработки медных съемов свинцового производства в промышленном масштабе.

Таблица 4.12 - Предварительный перечень основного и вспомогательного технологического оборудования по стадиям технологии гидрометаллургической переработки медных съемов

Наименование оборудования и его основные характеристики	Количество
Выщелачивание медных съемов	
Бак-агитатор, 40 м ³	6
Бак питания фильтр-прессов, 40 м ³	5
Фильтр-пресс с площадью фильтрации 75 м ²	5
Агрегат электронасосный. Производительность – 30 м ³ /ч	5
Осаждение мышьяка в сульфидный кек	
Бак-агитатор, 40 м ³	3
Расходный бак-агитатор для серной кислоты, разбавленной водой в соотношении (1:1), 12 м ³	1
Бак питания фильтр-прессов, 40 м ³	2
Емкость-приемник сульфатного раствора, 40 м ³	2
Фильтр-пресс с площадью фильтрации 50 м ²	3
Агрегат электронасосный. Производительность – 30 м ³ /ч	3
Регенерация СЦР	
Расходный бак-агитатор для известкового молока, 12 м ³	3
Барабан-гаситель	1
Бак-агитатор, 40 м ³	5
Бак питания фильтр-прессов, 40 м ³	5
Емкость-приемник для регенерированного СЦР, 40 м ³	4
Фильтр-пресс с площадью фильтрации 50 м ²	2
Агрегат электронасосный. Производительность – 30 м ³ /ч	4



1 - реактор выщелачивания; 2, 6, 12 - баки-питания фильтр-прессов; 3, 7, 13 - фильтр-прессы; 4 - реактор осаждения; 5 - расходный бак серной кислоты; 8, 14 – емкости-приемники; 9 – реактор регенерации; 10 – расходный бак известкового молока; 11 – барабан-гаситель

Рисунок 4.2 – Аппаратурная схема процесса гидрометаллургической переработки медных сѐемов свинцового производства

Выводы по разделу 4

Доказана возможность переработки медных съёмов свинцового производства ТОО «Казцинк» с селективным выводом мышьяка в отвальный продукт. Ценные компоненты, содержащиеся в медных съёмах, а именно медь, свинец, цинк, золото и серебро практически полностью перешли в осадок.

Подтверждены результаты лабораторных испытаний процесса серощелочного выщелачивания медных съёмов свинцового производства. Получен осадок процесса выщелачивания, содержащий 1,17% мышьяка, пригодный для дальнейшего извлечения свинца и меди по классической технологии.

Расход реагентов на 1 т медных съёмов при выщелачивании составил: 0,29 т S и 0,29 т NaOH.

Получен раствор, пригодный для осаждения мышьяка. Подтверждены результаты лабораторных исследований по осаждению мышьяка из серощелочного раствора путем снижения pH среды до 1,5-2. Получен отвальный сульфидный кек содержащий около 18% мышьяка, который относится к янтарному классу опасности и может быть направлен для захоронения в специализированный могильник.

При оптимальных параметрах процесса осаждения мышьяка установлен расход концентрированной серной кислоты: 0,126 м³ или 0,23 т 93% H₂SO₄ на 1 тонну медных съёмов.

Подтверждены результаты лабораторных испытаний по регенерации серощелочного реагента. При выявленных оптимальных параметрах расход реагентов на 1 т медных съёмов составляет 0,15 т CaO или с содержанием основного вещества 80% - 0,18 т, и 0,29 т серы элементной.

Проведены исследования и подтверждена возможность возврата серощелочного раствора (после отделения серы сульфатной в виде гипса) в голову процесса на стадию серощелочного выщелачивания медных съёмов с корректировкой по содержанию щелочи и серы. Снижения показателей процесса не отмечено.

С учетом возврата регенерированного серощелочного реагента на стадию выщелачивания расход реагентов на 1 т медных съёмов составит 0,18 т NaOH и 0,08 т S.

Произведен расчет основного оборудования и представлена аппаратная схема для технологии гидрометаллургической переработки медных съёмов свинцового производства.

5 ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ТЕХНОЛОГИИ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ МЕДНЫХ СЪЕМОВ СВИНЦОВОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ПРИМЕРЕ УКМК ТОО «КАЗЦИНК»

Для оценки эффективности предлагаемой технологии произведено сравнение количества выводимого мышьяка по действующей и предлагаемой схемам на примере УКМК ТОО «Казцинк», рассчитаны единовременные затраты на внедрение технологии и сопоставлены со снижением годовых текущих затрат за счет снижения циркуляции мышьяка на свинцовом и медном заводах (годовой экономией) [76].

5.1 Сравнение показателей по эффективности вывода мышьяка по действующей и предлагаемой схемам

На рисунке 5.1 приведено распределение мышьяка по действующей схеме свинцово-медного производства УКМК ТОО «Казцинк».

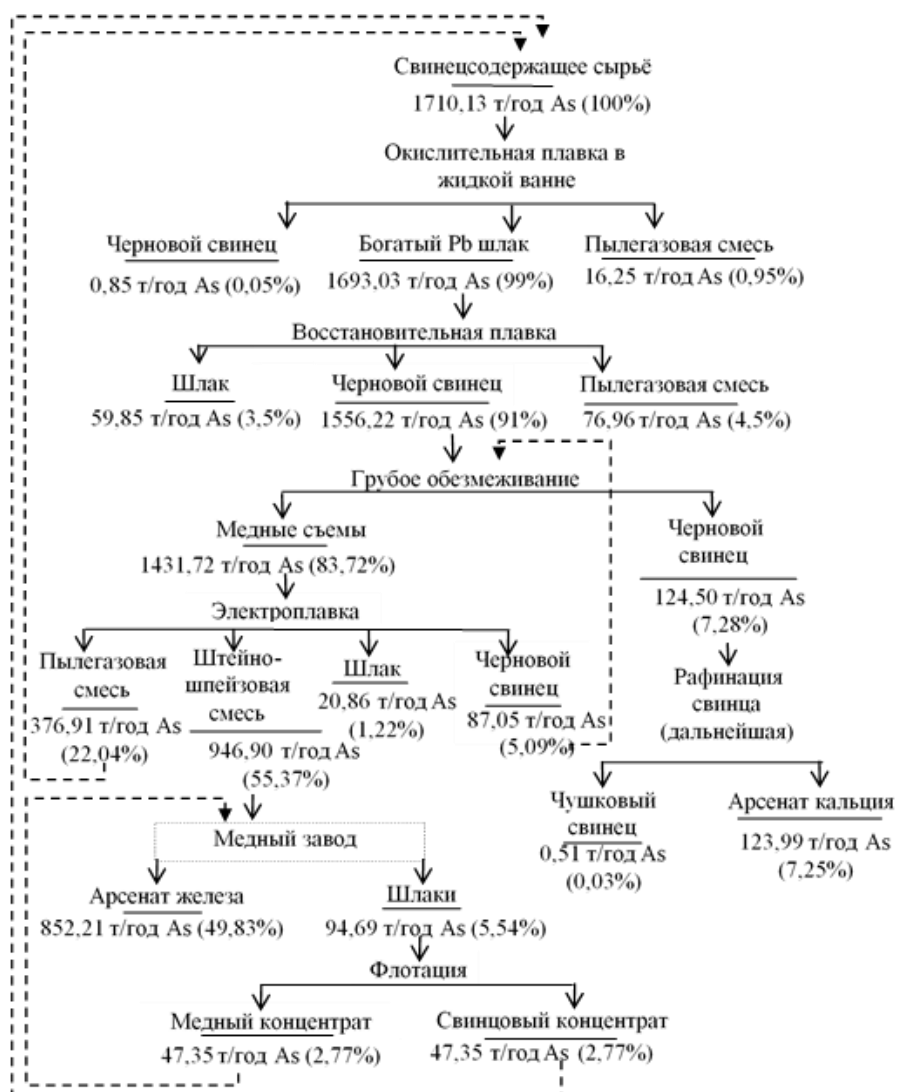


Рисунок 5.1 – Распределение мышьяка по действующей схеме свинцово-медного производства УКМК ТОО «Казцинк»

Согласно данным, представленным на рисунке 5.1, вывод мышьяка со свинцового и медного заводов в составе арсената кальция и арсената железа составляет 123,99 и 852,21 т/год соответственно. Итого 976,2 т/год мышьяка или 57,08% от загрузки мышьяка на свинцовое производство. Межзаводская циркуляция мышьяка с штейно-штейновой смесью составляет 55,37%. Внутренняя циркуляция мышьяка между свинцовым и медным заводами составляет 22,04% в составе пыли электропечи, и 5,09% с черновым свинцом электропечи.

На рисунке 5.2 приведено распределение мышьяка по предлагаемой схеме свинцово-медного производства УКМК ТОО «Казцинк».

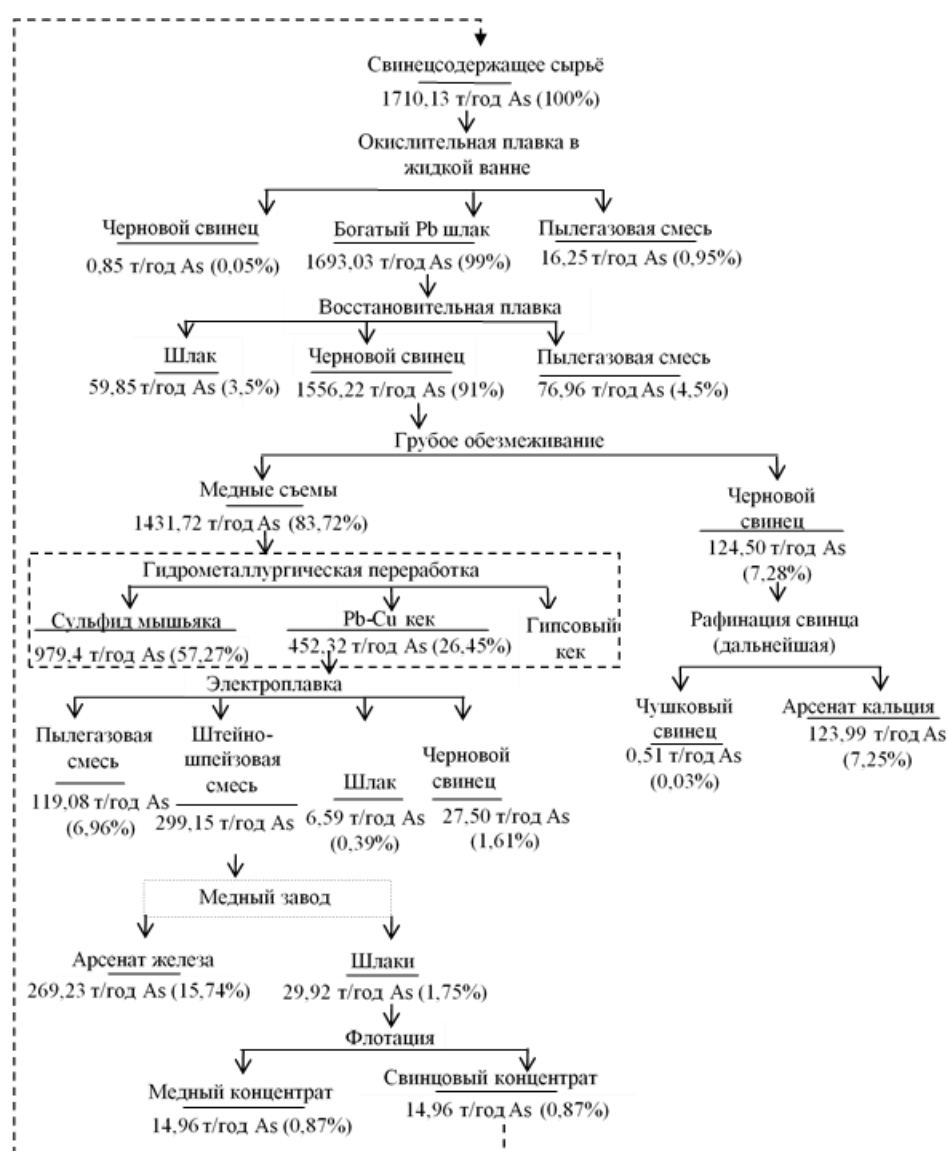


Рисунок 5.2 – Распределение мышьяка по предлагаемой схеме свинцово-медного производства УКМК ТОО «Казцинк»

Согласно данным, представленным на рисунке 5.2, вывод мышьяка со свинцового и медного заводов в составе сульфида мышьяка, арсената кальция и арсената железа составляет 979,4, 123,99 и 269,23 т/год соответственно. Итого

1372,62 т/год мышьяка или 80,26% от загрузки мышьяка на свинцовое производство. Межзаводская циркуляция мышьяка с штейно-шпейзовой смесью составляет 17,49%. Внутренняя циркуляция мышьяка между свинцовым и медным заводами составляет 6,96% в составе пылей электропечи, и 1,61% с черновым свинцом электропечи.

Так, при внедрении предлагаемой технологии достигается $1372,62/976,2 = 1,4$ кратное увеличение количества мышьяка, выводимого со свинцового производства. Также, $57,08 / 17,49 = 3,26$ кратное снижение межзаводской циркуляции мышьяка в составе штейно-шпейзовой смеси, и $(22,04 + 5,09) / (6,96 + 1,61) = 3,16$ кратное снижение внутренней циркуляции мышьяка на свинцовом заводе.

5.2 Расчет суммы единовременных затрат

Произведен расчет экономических показателей для объема 36900 т/год медных съемов и выбранного оборудования.

Условия для расчета капитальных затрат приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Условия расчета капитальных затрат [77]

Показатель	Единицы	Значения
1 Монтажные работы	% от оборуд.	10
2 Неучтенное оборудование	% от оборуд.	25
3 Трубопроводы и арматура	% от оборуд.	10
4 Трубопроводы и арматура, монтаж	% от оборуд.	5
5 Автоматика и электрика	% от оборуд.	15
6 Автоматика и электрика, монтаж	% от монтажн.	20
7 Здания и сооружения	% от оборуд.	30
8 Транспортно-заготовительные расходы	% от стоимости	15
9 Непредвиденные затраты	% от стоимости	10

Расчет капитальных затрат при внедрении технологии на предприятии предварительно необорудованном для гидрометаллургической переработки медных съемов приведен в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Расчет капитальных затрат основного оборудования

№	Наименование	Сметная стоимость, тыс. тенге			
		Оборуд.	Монтаж. работы	Строит. работы	Общая
1	Реакторы для выщелачивания	17177394	1717739	5158376	24053509
2	Реакторы для осаждения	10306436	1030644	3095025	14432105
3	Реакторы для регенерации	13741915	1374192	4126701	19242808
4	Неучтенное оборудование	10306436	1030644	-	11337080

Продолжение таблицы 5.4

5	Трубопроводы и арматура	4122574	2061287	-	6183861
6	Автоматика и электрика	6183862	1236772	-	7420634
7	Итого	-	-	-	82669997
8	Транспортные расходы	-	-	-	12400500
9	Непредвиденные затраты	-	-	-	8266999
10	Всего	-	-	-	103337496

Калькуляции себестоимости для предлагаемой технологии с учетом и без учета регенерации серощелочного реагента приведены в таблицах 5.5, 5.6.

Таблица 5.5 – Калькуляция себестоимости для производительности на 36900 т/год медных съёмов без учета регенерации серощелочного реагента

Статьи затрат	Ед. изм.	на 1 т медных съёмов			На годовой объем
		Кол-во	Цена, тенге	Сумма, тенге	
Едкий натр	т	0,29	340846	98845	3647393046
Сера техническая	т	0,29	128000	37120	1369728000
Серная кислота	т	0,23	22720	5225,6	192824640
Энергия	КВтхч	502	20,69	10386	383257422
Итого	-	-	-	-	5593203108
РСЭО	тенге	-	-	6904	253108800
Амортизация оборудования	тенге	-	-	-	10333750
Цеховые расходы	тенге	-	-	-	50528300
Общехозяйственные расходы (12 % от цех-й себ-ти)	-	-	-	-	6063396
Расходы на захоронение	-	-	-	-	16223520
ИТОГО	-	-	-	-	5929460874

Таблица 5.6 – Калькуляция себестоимости для производительности на 36900 т/год медных съёмов с учетом регенерации серощелочного реагента

Статьи затрат	Ед. изм.	на 1 т медных съёмов			На годовой объем, тенге
		Кол-во	Цена, тенге	Сумма, тенге	
Едкий натр	т	0,18	340846	61352,28	2263899132
Сера техническая	т	0,37	128000	47360	1747584000
Негашеная известь	т	0,18	50000	9000	332100000

Продолжение таблицы 5.6

Серная кислота	т	0,23	22720	5225,6	192824640
Энергия	КВтхч	502	20,69	10386,38	383257422
Итого	-	-	-	-	4919665194
РСЭО	тенге	-	-	6904	253108800
Амортизация оборудования	тенге	-	-	-	10333750
Цеховые расходы	тенге	-	-	-	50528300
Общехозяйственные расходы (12 % от цех-й себ-ти)	-	-	-	-	6063396
Расходы на захоронение	-	-	-	-	16223520
ИТОГО	-	-	-	-	5255922960

Согласно таблицам 5.5, 5.6, себестоимость технологии по переработке медных съёмов гидрометаллургическим способом без учета регенерации составит 5929460874 тенге в год, с учетом регенерации – 5255922960 тенге в год. Таким образом, экономия за счет регенерации серощелочного реагента составит 11,36 %.

5.3 Расчет условно-годовой экономии и срока окупаемости единовременных затрат

Расчет условно-годовой экономии основывается на прибыли, получаемой за счет снижения циркуляции мышьяка между свинцовым и медным производствами, и соответственно высвобождения мощностей для переработки дополнительного объема товарных металлов.

В соответствии со схемой процесса на рисунке 4.1 (раздел 4) технология переработки медных съёмов включает следующие стадии: серощелочное выщелачивание медных съёмов с получением свинцово-медного кека, возвращаемого в цикл получения товарных металлов, и мышьяксодержащего раствора, направляемого на стадию осаждения мышьяка; в процессе осаждения мышьяка серной кислотой образуется отвалный мышьяксодержащий продукт янтарного класса опасности и раствор сульфата натрия, используемый для регенерации серощелочного реагента; в процессе регенерации реагента образуется серощелочной раствор, возвращаемый в голову процесса и гипсовый кек, который может служить флюсующим материалом в пирометаллургических агрегатах.

На заводе образуется 36900 т/год медных съёмов свинцового производства со средним содержанием 3,88 % мышьяка. Соответственно, с медными съемами циркулирует,

$$36900 \text{ т/год} \times 3,88\% \text{ As} = 1\,431,72 \text{ тонн в год мышьяка.}$$

При переработке медных съёмов по предлагаемой технологии образуется свинцово-медный кек, который возвращается на производство и содержит 1,17% мышьяка, выход продукта составляет 104,77%.

То есть, $36900 \text{ т/год} \times 104,77\% \times 1,17\% \text{ As} = 452,32$ тонн в год мышьяка возвращается на производство.

При этом,

$1\,431,72 - 452,32 = 979,4$ т/год мышьяка выводится в сульфидный кек.

В соответствии со схемой на рисунке 1.2 (раздел 1), на данный момент 55% мышьяка распределяется на медный завод, и 28% возвращается на свинцовый завод. Так,

$(979,4 \times 55,37) / 83,72 = 647,75$ тонн/год высвобождения производственной мощности на медном заводе;

$(979,4 \times 22,04) / 83,72 = 257,83$ тонн/год с пылями и $(979,4 \times 5,09) / 83,72 = 59,55$ тонн/год с черновым свинцом высвобождения производственной мощности на свинцовом заводе.

Таким образом, увеличение прибыли на медном заводе, связанное с понижением объема, поступающего мышьяка в загрузку первичных плавильных агрегатов и соответственно высвобождения мощностей для переработки медных концентратов (со средним содержанием меди в смеси концентратов - 24 %) составит:

$647,75 \text{ тонн/год смеси концентратов} \times 24\% \times 3780181,44 \text{ тенге за тонну меди} = 587667006,66$ тенге/год дополнительной прибыли за счет снижения циркуляции мышьяка на медном заводе.

Где, 3780181,44 тенге (8929 \$) стоимость тоны меди на 26.03.2021 [78].

Увеличение прибыли на свинцовом заводе, связанное с понижением объема мышьяка, поступающего вместе с черновым свинцом и пылями процесса электроплавки на рафинацию и в загрузку Айзасмелт, и соответственно высвобождения мощностей для переработки черного свинца шахтной плавки (со средним содержанием свинца – 96 %) и смеси концентратов (44% свинца) составит:

$59,55 \text{ тонн/год черного свинца} \times 96\% \times 820683,36 \text{ тенге за тонну свинца} = 46916826,32$ тенге/год и $257,83 \text{ тонн/год смеси концентратов} \times 44\% \times 820683,36 \text{ тенге за тонну свинца} = 93102587,91$ тенге/год дополнительной прибыли за счет снижения циркуляции мышьяка на свинцовом заводе.

Где, 820683,36 тенге (1938,5 \$) стоимость тоны свинца на 26.03.2021.

Итого увеличение прибыли за счет внедрения технологии составит 727686420,89 тенге/год

Таким образом, срок окупаемости единовременных затрат составит $103337496 + 5255922960 \text{ тенге} / 727686420,89 \text{ тенге/год} = 7,36$ лет

Выводы по разделу 5

Таким образом, внедрение предлагаемой технологий по выводу мышьяка, которое в первую очередь направлено на улучшение технологии производства свинца и меди, так как позволяет снизить риск получения некачественной товарной продукции, также позволит улучшить экономические показатели и экологическую безопасность производства за счет 1,4-кратного увеличения вывода мышьяка со свинцового завода в сравнении с действующей на УКМК ТОО «Казцинк» схемой.

На фоне увеличения количества выводимого мышьяка со свинцового и медного производств происходит 3-х кратное снижение циркуляции мышьяка между медным и свинцовыми производствами в составе штейно-штейновой смеси, и 3-х кратное снижение внутренней циркуляции мышьяка в составе черного свинца и пылей электроплавки на свинцовом заводе.

Согласно проведенным экономическим расчетам простой срок окупаемости технологии по гидрометаллургической переработке медных съёмов свинцового производства УКМК ТОО «Казцинк» составит 7,36 лет.

Регенерация серощелочного реагента и возврат в регенерированного раствора на стадию серощелочного выщелачивания медных съёмов позволили снизить себестоимость технологии на 11,36% (673537914 тенге в год).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

Разработана гидрометаллургическая технология переработки медных съёмов свинцового производства, нацеленная на селективный вывод мышьяка. Преимуществами технологии являются: селективное выделение мышьяка в раствор, при сохранении ценных металлов (свинец, медь, цинк и драгметаллы) в осадке; высокая степень извлечения мышьяка в отвальный продукт; возможность регенерации серощелочного реагента для повторного выщелачивания медных съёмов.

Установлены условия, обеспечивающие селективность вывода мышьяка и приемлемую степень извлечения (~70% As): загрузка медных съёмов – 350 г/дм³; температура процесса – 90-95 °С; продолжительность – 6 ч; крупность (100% класса -0,16 мм); содержание гидроксида натрия и серы в серощелочном растворе 100 г/дм³ в соотношении 1:1.

Выявлено, что повышение температуры с 25°С до 85°С приводит к увеличению степени осаждения мышьяка с 58,72% до 75,23% уже при рН 5,5. Дальнейшее снижение рН среды замедляет степень осаждения мышьяка и выравнивает его для всех значений температур. В связи с чем, процесс осаждения мышьяка из серощелочного раствора целесообразно вести при низких температурах. На основе этих данных определены условия процесса осаждения мышьяка, обеспечивающие более 98% степени осаждения: температура 25°С, остаточное значение рН 1,5-2.

Доказана возможность регенерации серощелочного реагента из раствора сульфата натрия, получаемого при осаждении мышьяка. Регенерированный раствор, содержащий около 70 г/дм³ общей серы, из них лишь 2 - 3 г/дм³ серы сульфатной получен при следующих условиях: содержании 65 г/дм³ Са и 130 г/дм³ S в известково-серном реагенте; расходе реагента из расчета 2 г кальция на 1 г серы сульфатной в растворе ; температуре 90-95°С; продолжительности 1 ч.

Проведены укрупненно-лабораторные испытания в условиях лабораторий «ИРГЕТАС» ВКГТУ им. Д. Серикбаева и исследовательского центра УКМК ТОО «Казцинк» и подтверждена возможность переработки медных съёмов свинцового производства серощелочным выщелачиванием с выводом мышьяка осаждением в сульфидный кек. На основе результатов укрупненно-лабораторных испытаний произведен расчет основного и вспомогательного оборудования для внедрения технологии в промышленном масштабе.

По результатам работы опубликовано 3 статьи в изданиях, включенных в перечень ККСОН МОН РК, 1 статья в издании, индексируемом в базе данных Scopus, 2 квартиль (Q2, Scimago).

Оценка полноты решения поставленных задач. Исходя из вышеизложенного поставленные в диссертационной работе задачи решены в полном объеме, а именно:

- исследованы термодинамические закономерности и механизм процесса серощелочного выщелачивания медных съёмов, определены условия при которых потери золота в раствор минимальны;

- на основе лабораторных экспериментов определены условия ведения процессов серощелочного выщелачивания, обеспечивающие селективность и приемлемую степень извлечения мышьяка, и осаждения мышьяка, обеспечивающие наиболее полное осаждение;

- экспериментально доказана возможность регенерации серощелочного реагента взаимодействием раствора сульфат натрия, получаемого при осаждении мышьяка, с известково-серным реагентом;

- разработана технологическая схема гидрометаллургической переработки медных съёмов свинцового производства.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов. Внедрение разработанной гидрометаллургической технологии переработки медных съёмов возможно на предприятиях, специализирующихся на выпуске свинца и меди, и имеющих проблему высокой циркуляции мышьяка на производстве. Технологическая схема позволит селективно выделить мышьяк в отвальный продукт низкого класса опасности. Также следует отметить, что технология перспективна и может быть адаптирована и для других мышьяксодержащих материалов.

Дальнейшую работу по тематике диссертации возможно продолжить в следующих направлениях: 1 Исследование вымываемости мышьяка из сульфидных кеков, изучение возможности дополнительной стабилизации; 2 Исследование возможности извлечения сурьмы в процессе гидрометаллургической переработки медных съёмов свинцового производства.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения. Простой срок окупаемости технологии по гидрометаллургической переработке медных съёмов свинцового производства на примере УКМК ТОО «Казцинк» составляет 7,36 лет. Технико-экономическая эффективность внедрения технологии обосновывается увеличением вывода мышьяка со свинцового производства с 976,2 т/год (по действующей технологии) до 1372,62 т/год (по предлагаемой технологии), то есть в 1,4 раз. Также, достигается 3-х кратное снижение межзаводской циркуляции мышьяка, и 3-х кратное снижение внутренней циркуляции мышьяка на свинцовом заводе.

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

- Впервые экспериментально определены закономерности процесса серощелочного выщелачивания мышьяка из медных съёмов. При этом:

1) Предложен трехступенчатый механизм растворения арсенида меди в серощелочном растворе. На первой стадии растворение арсенида меди в полисульфидном растворе происходит с образованием осадка – сульфида меди (I) и растворимого соединения - NaAsS_2 по реакции:



На второй стадии происходит взаимодействие - NaAsS_2 с сульфидом натрия с образованием - Na_3AsS_3 :



На третьей стадии окисление Na_3AsS_3 полисульфидом натрия протекает с образованием Na_3AsS_4 :



2) Показано, что в условиях серощелочного выщелачивания мышьяка из медных съёмов, полученное значение величины кажущейся энергии активации - 37,5 кДж/моль указывает на возможность протекания процесса как в переходном, так и в кинетическом режимах, то есть скорость реакций в значительной мере зависит от состава раствора.

3) Установлено, что при снижении доли гидроксида натрия в серощелочном растворе с 100 г/дм³ до 50 г/дм³ лимитирующей стадией процесса является взаимодействие метатиоарсенита натрия (NaAsS_2) с сульфидом натрия с получением тиоарсенита натрия (Na_3AsS_3). При снижении доли серы в серощелочном растворе с 100 г/дм³ до 25 г/дм³ процесс лимитируется окислением тиоарсенита натрия (Na_3AsS_3) до тиоарсената натрия (Na_3AsS_4).

- Впервые установлено, что наиболее высокая степень осаждения мышьяка (>98% As) достигается в интервале температур 25-85⁰С при одинаковом значении рН среды – 1,5-2.

- Впервые на основании экспериментальных данных доказана возможность регенерации серощелочного реагента из раствора, получаемого при осаждении мышьяка, с использованием известково-серного реагента и тем самым создание замкнутого цикла процесса.

В целом, научная новизна исследований, подтвержденная патентом РК на «Способ гидрометаллургической переработки мышьяксодержащих промпродуктов цветной металлургии» № 34440 РК, опубликованном 03.07.2020 [73, с. 1], и ее практическая значимость позволяют сделать вывод о ее соответствии современному научно-техническому уровню.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк / Под ред. Толстикова Г.А. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2004. – 367 с.
- 2 А.с. 1134616. СССР. Способ переработки медных шликеров / Исабаев С.М., Мильке Э.Г., Полукаров А.Н., Кузгибекова Х., Жумашев К.; опубл. 15.01.85, Бюл. № 2. – 8 с.
- 3 А.с. 1100327. СССР. Способ переработки медных шликеров / Багаев И.С., Пашков Г.Л., Чучалин Л.К., Копылов Н.И., Бейлин Я.З., Интыкбаев А.М., Шешуков Г.Ф., Чирик Я.И., Козьмин Ю.А., Серба Н.Г.; опубл. 30.06.84, Бюл. № 24. – 4 с.
- 4 А.с. 1027252. СССР. Способ переработки медных шликеров / Польшвинный И.Р., Демченко Р.С., Алексеев С.О., Огородничук В.И., Сланов А.Г., Лата В.А., Науменко В.И., Коломийцев А.С.; опубл. 07.07.83, Бюл. № 25. – 12 с.
- 5 Смирнов М.П., Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. – Москва: Металлургия, 1977. – 280 с.
- 6 Чижиков Д.М., Металлургия свинца. – Москва: Металлургиздат, 1944. – 399 с.
- 7 Пономарева Е.Я., Соловьева А.Д., Боброва В.В. Мышьяк в свинцово-цинковом и медном производствах // Комплексное использование минерального сырья. Вестник АН КазССР. 1978. – №1. – С. 66-71.
- 8 Пат. 28462 РК. Способ переработки мышьяксодержащих материалов / Ушков Л.А. заявитель и патентобладатель Товарищество с ограниченной ответственностью «Казцинк»; опубл. 15.05.2014, Бюл. №5. – 3 с.
- 9 Дэм Г., Войзин Л. Новейшие технологии обработки медного штейна комплексного состава с большим количеством примесей посредством применения насыщения железа углеродом при 1473К // Материалы конференции по металлургической практике. – Ванкувер, 2014. – 14 с.
- 10 Wang Q., Wang Q., Tian Q., Guo X. Simulation Study and Industrial Application of Enhanced Arsenic Removal by Regulating the Proportion of Concentrates in the SKS Copper Smelting Process // Processes. – 2020. – № 8. – P. 385.
- 11 Yang T., Zhao T., Lu Y. The preparation of arsenic trioxide from the liquid and residue containing arsenic // Cent. S. Inst. Min. and Met. – 1993. – V. 24. – P. 483 – 489.
- 12 Wolfe J. R. The hydrometallurgical recovery of arsenic from smelter flue dusts // Arsenic: Ind. Biomed. Environ. Perspect. Proc. Arsenic Symp. Gaithersburg, N. Y. – 1983. – P. 10 – 15.
- 13 Valenzuela A., Fytask K., Sanchez M. Arsenic management in the metallurgical industry // Fifth Intern. Conference on Clean Technol. for the Mining Industry. – Santiago-Chile, 2000. – P. 95-122.

14 Guentner J., Wrobel M., Charitos A., Hammerschmidt J., Nurgaliyeva D. Treatment of arsenic containing flue dust from copper flash smelter // Copper. – Kobe, 2006. – P. 605-615.

15 Давыдов Е.В. и др. Щелочно-электролитический способ извлечения мышьяка из конвертерной пыли // Цветные металлы. – 1967. – № 8. – С. 60-62.

16 Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В. Мышьяк в цветной металлургии / Под. Ред. С.С. Набойченко. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 240 с.

17 Копылов Н.И. Проблемы мышьяксодержащих отвалов / Н.И. Копылов; отв. Ред. Г.А. Толстикова; – Новосибирск: Академическое издательство «Гео». – 2012. – 182 с.

18 Vircikova E., Havlik M. Removing arsenic from converter dust by a hydrometallurgical method // JOM: J. Miner., Metals and Mater. Soc. – 1999. – V. 51. – P. 20-23.

19 Anderson C.G. The treatment of arsenic bearing ores, concentrates and materials with alkaline sulfide hydrometallurgy // Arsenic Metallurgy. Edited by R.G. Reddy and V. Ramachandran TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2005. – P. 255-263.

20 Anderson C.G. Alkaline Sulfide Gold Leaching Kinetics // MEI Precious Metals Conference Proceedings. – Falmouth, 2015. – P. 20.

21 Набиева А.А., Куленова Н.А. Анализ состояния проблемы переработки мышьяксодержащего сырья цветной промышленности // Материалы V международной научно-технической конференции студентов, магистрантов и молодых ученых «Творчество молодых инновационному развитию Казахстана» посвященный году молодежи в Казахстане. – Усть-Каменогорск, 2019. – С. 75-79

22 Набиева А.А., Куленова Н.А. Отечественная база цветной промышленности: проблемы комплексной переработки полиметаллического сырья с высоким содержанием примесей // Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана: Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 10-летию Казахстанской национальной академии естественных наук и 25-летию Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан. РГП «НЦ КПМС РК». – Алматы, 2019. – С. 393 – 396

23 Набиева А.А., Куленова Н.А., Мамяченков С.В. Термодинамическое моделирование процесса грубого обезмеживания с использованием программного продукта FactSage // Вестник ВКГТУ. – 2019. – № 2. – С. 41-44.

24 Григорьев Ю.О., Тюрин Н.Г., Пустовалов Н.Н. Осаждение мышьяка фосфатом кальция // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1977. – №5. – С. 63-67.

25 Розловский А. А., Богданов В. А. Переработка мышьяковистых полупродуктов предприятий цветной металлургии // Цветные металлы. – 1976. – № 2. – С. 30—33.

26 Taylor P.R., Yin Z.B. Soda Ash Roasting of Sb-As-Precious Metal Concentrates // Mineral and Metallurgical Processing. – 1993. – P. 163-169.

27 Putra T.A.R. Arsenic removal from enargite with sodium carbonate using complete and partial oxidized roasting: Thesis ...Ph.D. – Golden: Colorado School of Mines, 2013. – 209 p.

28 Пат. 4472 РК. Способ получения сульфидных возгонов мышьяка / Исабаев С.М., Мильке Э.Г., Полукаров А.Н., Шайхудинов Ж.М., Ли И.И., Кшибеков Б.Д., патентобладатель «Химико-металлургический институт Национальной академии наук Республики Казахстан»; опубл. 14.03.97, Бюл. №1. – 2 с.

29 Tan C., Li L., Zhong D., Wang H., Li K. Separation of arsenic and antimony from dust with high content of arsenic by a selective sulfidation roasting process using sulfur // Trans. Nonferrous Met. Soc. – China. – 2018. – № 28. – P. 1027–1035.

30 Zhong D., Li L. Separation of arsenic from arsenic—antimony-bearing dust through selective oxidation-sulfidation roasting with CuS // Trans. Nonferrous Met. Soc. – China. – 2020. – № 30. – P. 223–235.

31 Taylor P., Putra T. Pyrometallurgical Processing Technologies for Treating High Arsenic Copper Concentrates // TMS Annual Meeting. – 2014. – P. 197-211.

32 Пат. 22437 РК. Способ переработки золото-мышьяковых руд и концентратов / Жумашев К.Ж., Сейтов Ш.М., патентобладатель Дочернее государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева» ; опубл. 15.04.2010, Бюл. №4. – 3 с.

33 Karimov K., Naboichenko S. Sulfuric Acid Leaching of High-Arsenic Dust from Copper Smelting // Metallurgist. – 2016. – V. 60. – P. 3-4.

34 Piret N.L. The removal and safe disposal of arsenic in copper processing // JOM: J. Miner., Metals and Mater. Soc. – 1999. – V. 51. – P. 16 – 17.

35 Li P., Tang M., Lu J. Direct production of copper arsenate from bearing arsenic dusts // Chin. J. Nonferrous Metals. – 1997. – V. 7. – P. 37-39.

36 Van Weert G., Droppert D. J. Aqueous processing of arsenic trioxide to crystalline scorodite // JOM: J. Miner., Metals and Mater. Soc. – 1994. – V. 46. – P. 36-38.

37 Wu H., Feng Y., Li H., Liao Sh., Wang H. Basic theory and optimization of gold containing antimony concentrate leaching by alkaline sulfide // Physicochem. Probl. Miner. Process. – 2019. – Vol. 55, № 1. – P. 248-257.

38 Hiskey J., Atluri V. Dissolution Chemistry of Gold and Silver in Different Lixiviants // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 1988. – Vol. 4, №1-2. – P. 95-134.

39 Ficeriová, J., Baláž P., Boldiárová E. Mechanochemical pretreatment and thiosulphate leaching of silver from complex sulphide concentrate // Acta Montanistica Slovaca. – 2003. – Vol. 8, № 2-3. – P. 128-133.

40 Anderson C.G. Alkaline sulfide leaching technology; just the facts // Hydrometallurgy. – 2014. – Vol. 1. – P. 77-88.

- 41 Foote H.W., Schairer J.F. The system $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaF-NaCl-H}_2\text{O}$. I. The ternary systems with water and two salts // *Journal of the American Chemical Society*. – 1930. – Vol. 52. – P. 4202-4209.
- 42 Чмутов К.В. Синтез и свойства ионообменных материалов. – М.: Наука, 1968. – 319 с.
- 43 А.с. 899493. СССР. Способ очистки сульфатсодержащих сточных вод. / Будека Ю.Ф., Воронин Ю.П., Смоляков В.Г.; опубл. 23.01.82, Бюл. № 3. – 2 с.
- 44 А.с. 323354. СССР. Способ выделения сульфата натрия из сточных вод / Сухотерин И.С. [и др.]; опубл. 10.12.1972, Бюл. №1. – 2 с.
- 45 Фурман А.А., Шрайбман С.С. Приготовление и очистка рассола. – М.: Химия, 1966. – 232 с.
- 46 Перемыслова Е.С., Заикина Г.Д. Способность к обмену различных анионов на анионите АВ-17 // *ЖПХ*. – 1967. – №9. – С. 1994-1998.
- 47 Когановский А.М. Адсорбция растворимых веществ. – Киев: Наукова думка, 1977. – 223 с.
- 48 Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. – Л.: Химия, 1980. – 150 с.
- 49 Тымбаева А.А., Куленова Н.А., Мамяченков С.В. Вопрос накопления сульфата натрия при гидрометаллургической переработке мышьяковых промпродуктов // *Вестник ВКТУ*. – 2020. – №2. – С. 55-57.
- 50 Классификатор отходов, утвержденный приказом Министра охраны окружающей среды Республики Казахстан от 31 мая 2007 года N 169-п. и обновленному с изменениями на 11.03.2020. – Астана, 2020. – 76 с.
- 51 *Minerals* / edited by John P. Rafferty. – New York: Britannica Educational Publishing, Rosen Educational Services, 2012. – 357 с.
- 52 Shimizu M., Ritsuro M., Kato A., Matsubara S., Matsuyama F., Kiyota, K. Tsugaruite, $\text{Pb}_4\text{As}_2\text{S}_7$, a new mineral species from the Yunosawa Mine, Aomori Prefecture, Japan // *Mineralogical Magazine - MINER MAG*. – 1998. – Vol. 62. – P. 793-799.
- 53 Vakh A., Avchenko O., Gvozdev V., Goryachev N., Karabtsov A., Vakh E. Minerals of the Pb-As-Sb-S and Cu-Pb-As-Sb-S Systems in Ores of the Berezitovoe Gold-Polymetallic Deposit, Upper Amur Region, Russia // *Geology of Ore Deposits*. – 2019. – Vol. 61. – P. 256-273.
- 54 Moëlo Y., Makovicky E., Mozgova N., Jambor J., Cook N., Pring A., Paar W., Nickel E., Graeser S., Sven K., Balic-Zunic T., Mumme W., Vurro F., Topa D., Bindi L., Bente K., Shimizu M. Sulfosalt systematics: A review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy // *Eur. J. Mineral.* – 2008. – Vol. 20. – P. 7-46.
- 55 Tyagi D. Kinetics of Oxidation of Lead // *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*. – 2018. – Vol. 6. – P. 3234-3244.
- 56 Хабас Т.А., Кулинич Е.А., Егорова Е.Ю. Термогравиметрический метод анализа силикатных материалов. – Томск: Изд. ТПУ, 2007. – 20 с.
- 57 Sajadi S.A.A., Alavi A., Mirzai M. Investigation of thermal behavior of $\alpha\text{-PbO}$ and $\beta\text{-PbO}$ in O_2 atmosphere // *Anali Zavoda za Povijesne Znanosti Hrvatske Akademije Znanosti i Umjetnosti u Dubrovniku*. – 2018. – Vol. 57. – P. 287-290.

- 58 Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; Под ред. Р.А. Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
- 59 Knackle O., Kubaschewski O., Hesselman K. Thermochemical properties of inorganic substances. 2nd edition. – Berlin: Springer-Verlag, 1991. – 1113 p.
- 60 Пахомов Л.Г., Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В., Кирьянов К.В. Физические методы исследования неорганических веществ и материалов: учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем». – Нижний Новгород, 2006. – 84 с.
- 61 Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1991. – 536 с
- 62 Коровкин М.В., Ананьева Л.Г. Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов: учебное пособие / М.В. Коровкин; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – 96 с.
- 63 Наумов А. В., Сергеева А. В. Гипс верхне-паратунского месторождения термальных вод // Проблемы комплексного геофизического мониторинга дальнего востока россии: труды пятой научно-технической конференции к 100-летию организации инструментальных сейсмологических наблюдений на Камчатке. – Петропавловск-Камчатский, 2015. – С. 86-90.
- 64 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. – с. 116.
- 65 Jeffrey M.I., Anderson C.G. A fundamental study of the alkaline sulfide leaching of gold // The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection. – 2003. – Vol.3, № 3. – P. 336-343.
- 66 Parada F. The alkaline sodium sulphide leaching of enargite: thesis ... Master of Applied Science. – Vancouver: The University of British Columbia, 2011. – 133 p.
- 67 Sverjensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.C. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 °C and 5 kb // Geochim. Cosmochim. Acta 61. – 1997. P. 1359-1412.
- 68 Wikedzi A. Alkaline Sulphide Leaching of Lead Oxide Slag and Purification of the Pregnant Solution for Antimony Recovery: thesis...Master of Science. – Lulea: Lulea University of Technology, 2011. – 66 p.
- 69 Nabiyeva A.A., Kulenova N.A., Mamyachenkov S.V. Studying Kinetics of Arsenic Recovery from Copper Dross by Alkaline Sulfide Leaching // Materials Science Forum, Trans Tech Publications, Switzerland. – 2019. V. 946. – P. 547-551.
- 70 Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов // Учебное пособие для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Интернет Инжиниринг, 2003. – 464 с.
- 71 Parada F., Jeffrey M.I., Asselin E. Leaching kinetics of enargite in alkaline sodium sulphide solutions // Hydrometallurgy. – 2014. Vol. 146. – P. 48-58.
- 72 Tymbayeva A.A., Mamyachenkov S.V., Bannikova S.A., Anisimova O.S. Studying the impact of alkaline sulfide leaching parameters upon the efficiency of

arsenic recovery from copper skimmings of lead production // Non-ferrous metals. – 2020. – № 2. – P. 19-24.

73 Пат. 34440 РК. Способ гидрометаллургической переработки мышьяк содержащих промпродуктов цветной металлургии / Набиева А.А., Азекенов Т.А., Банникова С.А., Колтунова Л.Е., патентобладатель ТОО «Казцинк»; опубл. 03.07.2020, Бюл. №26. – 5 с.

74 Тымбаева А.А., Куленова Н.А., Мамяченков С.В. Управление отходами процесса осаждения мышьяка в виде сульфидного кека из серощелочных мышьяк содержащих растворов // Вестник Национальной инженерной академии Республики Казахстан. – 2020. – №2. – С. 193-199.

75 Lippincott E.R., Nelson R.D. The vibrational spectra and structure of ferrocene and ruthenocene // Spectrochimica Acta. – 1958. – Vol. 10, № 3. P. 307-329.

76 Экономическая эффективность технических решений: учебное пособие / С.Г. Баранчикова [и др.]; под общ. ред. проф. И. В. Ершовой. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 140 с.

77 Каримов К. А. Автоклавная переработка мышьяк содержащих промпродуктов медеплавильного производства: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02. – Екатеринбург: УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 2016. – 164 с.

78 London Metal Exchange Copper. <https://www.lme.com/en-GB/Metals/Non-ferrous/Copper#tabIndex=0>

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Рассев медных съемов по фракциям



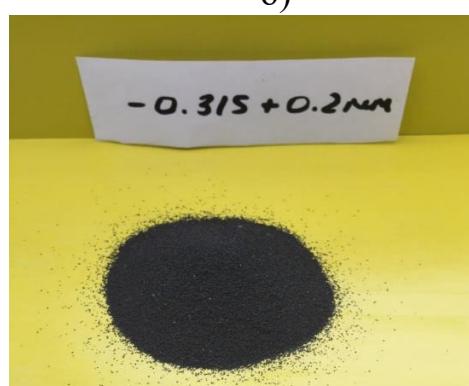
а)



б)



в)



г)



д)



е)



ж)



з)

Рисунок А.1 – Рассев по фракциям пробы медных съемов
122

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по производству

УЗМКК ТОО «Казцинк»

А.И. Опарин

4» *марта 2019г.*

Акт

Укрупненно-лабораторных испытаний способа гидрометаллургической переработки медных съёмов свинцового производства (сухих медистых шликеров) с использованием серощелочного реагента

Цель работы: Разработка технологии переработки медных съёмов свинцового производства (сухих медистых шликеров) гидрометаллургическим способом с разделением на мышьяковый и свинцово-медный продукты с использованием серощелочного реагента с максимальным переводом мышьяка в раствор.

Место проведения работы: Исследовательский центр УЗМКК ТОО «Казцинк»

Сроки проведения работы: февраль-апрель 2019 г.

В условиях УЗМКК ТОО «Казцинк» проведены укрупненно-лабораторные исследования способа гидрометаллургической переработки медных съёмов свинцового производства. В работе использованы медные съёмы свинцового производства общей массой 10 кг (измельченные до фракции -0,16 мм 100%). Результаты химического и гранулометрического анализа пробы медных съёмов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Химический состав медных съёмов 100% (-0,16 мм), %

Наименование	Содержание, %						Содержание, г/т	
	Pb	Cu	Zn	As	Sb	S	Au	Ag
Проба медных съёмов	63,03	20,40	1,38	4,05	2,05	3,08	25,7	2527,1

Таблица 2 - Результаты гранулометрического анализа медных съёмов

Наименование	Выход	Мышьяк		Свинец	
	, %	Содержание, %	Распределение, %	Содержание, %	Распределение, %
Фракция (+2 мм)	7,30	3,00	5,65	64,72	7,42
Фракция (-2+1,25 мм)	7,30	3,17	5,97	71,91	8,24
Фракция (-1,25+0,5 мм)	16,70	3,26	14,05	71,45	18,73
Фракция (-0,5+0,32 мм)	10,90	3,64	10,24	72,97	12,48
Фракция (-0,32+0,16 мм)	15,60	3,90	15,70	69,58	17,04
Фракция (-0,16+0,1 мм)	22,40	4,22	24,39	58,80	20,67
Фракция (-0,1+0,08 мм)	12,90	4,67	15,54	50,13	10,15
Фракция (-0,08 мм)	6,90	4,76	8,47	48,65	5,27
Итого	100,00	3,88	100,00	63,71	100,00

В ходе проведения испытаний отработаны основные параметры ведения процессов серощелочного выщелачивания медных сьемов свинцового производства, осаждения мышьяка и регенерации серощелочного реагента по технологической схеме, представленной на рисунке 1.

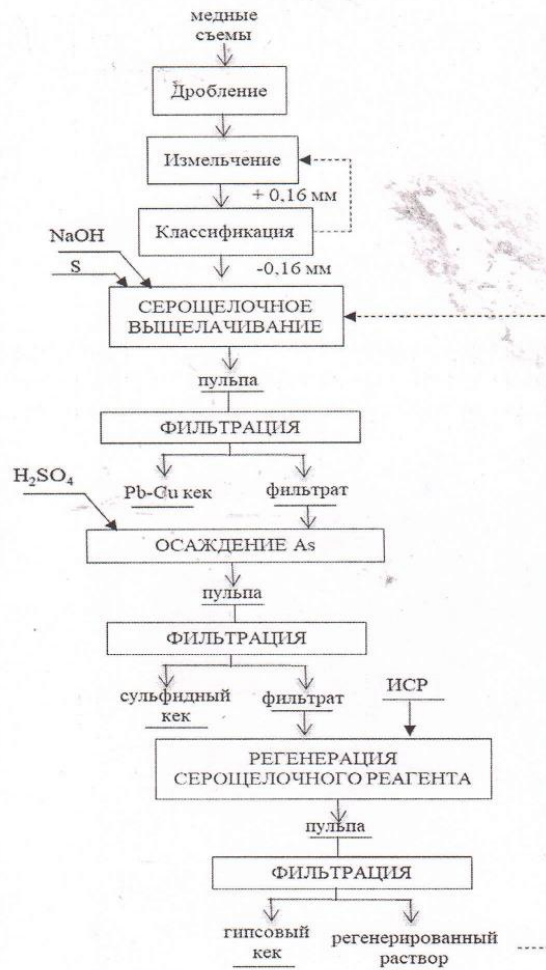


Рисунок 1 – Схема проведения экспериментов по способу гидрометаллургической переработки медных сьемов

1 этап – Серощелочное выщелачивание медных сьемов.

Процесс серощелочного выщелачивания проводили в реакторе, объемом 40 дм³ из нержавеющей стали, с регулируемым перемешивающим устройством и датчиками для контроля температуры, при следующих условиях:

- Объем серощелочного раствора – 29 дм³;
- Расход реагента – 2900 г NaOH и 2900 г S;
- Количество медных сьемов 10 кг (из расчета 350 г/дм³);
- Температура процесса – 90-95°С;
- Продолжительность – 6 часов;

- Крупность (100% класса -0,16 мм).

В предварительно приготовленный серощелочной раствор нагретый до температуры 95⁰С при постоянном перемешивании подавали медные сѐмы. По окончании процесса выщелачивания пульпу фильтровали.

Материальный баланс процесса серощелочного выщелачивания медных сѐмов представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Материальный баланс процесса серощелочного выщелачивания медных сѐмов

Поступило			Получено		
	кг	% (масс.)		кг	% (масс.)
Медные сѐмы	10,00	23,33	Раствор	32,36	75,54
Серощелочной раствор	32,86	76,67	Кек	10,48	24,46
Итого	42,86	100,00		42,84	100,00

Результаты укрупненно-лабораторных испытаний по серощелочному выщелачиванию медных сѐмов согласуются с результатами лабораторных опытов. Степень извлечения мышьяка в раствор составила 68,29% As, при содержании мышьяка в растворе 11,15 г/дм³ As. рН раствора 12,56.

Полученный свинцово-медный кек содержит 1,17% As. Выход кека составил 104,77% от загрузки медных сѐмов. Влажность - 7,99%.

Согласно данным таблицы 3 свинец, медь, цинк, золото и серебро практически полностью распределяются в кек процесса серощелочного выщелачивания. Следовательно, при установленных условиях процесса серощелочного выщелачивания серощелочной реагент обладает селективностью к мышьяку относительно указанных выше элементов.

Расход реагентов на 1 т медных сѐмов при выщелачивании составил: 0,29 т S и 0,29 т NaOH.

Удельная производительность по фильтрации составила 23,0 кг/м²хч.

2 Этап – Осаждение мышьяка.

Процесс осаждения мышьяка из серощелочного раствора серной кислотой производили в реакторе, объемом 40 дм³ из нержавеющей стали, с регулируемым перемешивающим устройством. Использовали датчики контроля температуры и рН среды. Условия ведения эксперимента:

- Объем мышьяксодержащего серощелочного раствора – 25,16 дм³;
- Содержание мышьяка в растворе 11,15 г/дм³;
- Реагент – H₂SO₄ разбавленный водой в соотношении (1:1);
- рН_{исходный}/рН_{конечный}=12,56/1,6;
- Температура – 25⁰С.

Серную кислоту, разбавленную водой в соотношении 1:1, подавали в реактор с мышьяксодержащим серощелочным раствором порционно, так как при добавлении кислоты возможно вспенивание. При достижении рН 1,5-2 подачу кислоты прекращали. Пульпу разделяли фильтрованием. В процессе фильтрования кек промывали водой из расчета 15 весовых частей воды на 1 весовую часть кека.

Распределение мышьяка в сульфидный кек составляет более 98%, остаточная концентрация мышьяка в конечном растворе - 0,03 г/дм³. Сульфидный кек содержит 17,55 % As. Помимо мышьяка и серы, сульфидный кек также содержит 5,84% сурьмы, которая в процессе

осаждения серной кислотой полностью переходит в осадок. Выход сульфидного мышьякового кека составил 15,93% от загрузки медных съёмов на стадию выщелачивания. Раствор после осаждения мышьяка содержит 44,08 г/дм³ серы общей и 32,50 г/дм³ серы сульфатной, то есть сера в растворе на 70 % представлена в сульфатной форме.

Расход концентрированной серной кислоты: 0,126 м³ или 0,23 т 93% H₂SO₄ на 1 тонну медных съёмов. Удельная производительность по фильтрации составила 21,0 кг/м²хч.

Материальный баланс процесса осаждения мышьяка из серощелочного раствора серной кислотой представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Материальный баланс процесса осаждения мышьяка

Поступило			Получено		
	кг	% (масс.)		кг	% (масс.)
Мышьяксодержащий раствор	32,38	48,04	Раствор	24,66	36,67
Серная кислота	3,57	5,30	Кек	1,59	2,36
Промывная вода	31,45	46,66	Промывная вода	31,45	46,77
			Сероводород	9,55	14,20
Итого	67,40	100,00		67,25	100,00

3 Этап – Регенерация серощелочного реагента.

Регенерацию серощелочного реагента производили в реакторе 40 дм³, выполненном из нержавеющей стали, с регулируемым перемешивающим устройством и датчиком контроля температуры, при следующих параметрах:

- Объем раствора сульфата натрия – 22,02 дм³;
- Содержание серы сульфатной в растворе – 32,50 г/дм³;
- Расход реагента – 1,43 кг Са в СаО; 2,84 кг S;
- Температура – 95⁰С;
- Продолжительность – 1 час.

Серощелочной реагент регенерировали из раствора сульфата натрия, получаемого при осаждении мышьяка, с использованием известково-серного реагента (ИСР) при соотношении 2 г Са в ИСР на 1 г S(SO₄) в растворе. Пульпу разделяли на гипсовый осадок и серощелочной раствор фильтрованием.

Расход реагентов на 1 т медных съёмов составляет 0,15 т СаО или с содержанием основного вещества 80% - 0,18 т, и 0,29 т серы элементной. Удельная производительность по фильтрации - 35,0 кг/м²хч.

Выход гипсового кека составил 27,60% от загрузки медных съёмов на стадию серощелочного выщелачивания.

Регенерированный раствор СЩР содержит 2,34 г/дм³ серы сульфатной и 71,32 г/дм³ общей серы, остаточная сера представлена в сульфидной, полисульфидной и тиосульфатной формах. Содержание натрия составляет 20,48 г/дм³.

Материальный баланс процесса регенерации серощелочного реагента представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Материальный баланс процесса регенерации серощелочного реагента

Поступило			Получено		
	кг	% (масс.)		кг	% (масс.)
Раствор сульфата натрия	24,66	51,14	Регенерированный СЩР	44,56	94,17
ИСР	23,56	48,86	Кек	2,76	5,83
Итого	48,22	100,00		47,32	100,00

ВЫВОДЫ:


1. Подтверждена возможность переработки медных съёмов свинцового производства ТОО «Казцинк» с селективным выводом мышьяка в отвальный продукт. Ценные компоненты, содержащиеся в медных съёмах, а именно медь, свинец, цинк, золото и серебро практически полностью перешли в осадок.

2. В результате способа гидрометаллургической переработки медных съёмов получены три основных продукта: осадок процесса выщелачивания, содержащий 1,17% мышьяка, пригодный для дальнейшего извлечения свинца и меди по классической технологии; сульфидный мышьяковый кек, содержащий около 18% мышьяка, направляемый на захоронение в специально оборудованные могильники; и гипсовый кек, который может быть использован в качестве флюсующего материала на пирометаллургических агрегатах производства.

3. Также, проведены исследования и подтверждена возможность возврата серощелочного раствора (после отделения серы сульфатной в виде гипса) в голову процесса на стадию серощелочного выщелачивания медных съёмов с корректировкой по содержанию щелочи и серы. Снижения показателей процесса не отмечено.

Акт составлен:

Докторант PhD по специальности металлургия
ВКТУ им.Д.Серикбаева  Набиева А.А.

Главный специалист ИЦ УМКК ТОО «Казцинк»  Колтунова Л.Е.

Начальник ИЦ УК МК ТОО «Казцинк»  Банникова С.А.