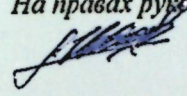


На правах рукописи



МАХМУДОВ ХАСАНБОЙ АХМАТДЖОНОВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ УПОРНЫХ
ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ
«НККИЖЕЛОН»**

2.6.7 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Душанбе- 2022

Работа выполнена в лаборатории «Обогащения руд» ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина НАНТ» и в лаборатории «Обогащения полезных ископаемых» Горно-металлургического института Таджикистана.

Научный руководитель: Самихов Шонавруз Рахимович- доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: Шарифов Абдумумин- доктор технических наук, профессор кафедры «Сельское строительство и дизайн городов» Дангаринского государственного университета

Наимов Носир Абдурахмонович- кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе Научно-исследовательского института металлургии ОАО «ТалКо»

Ведущая организация: Кафедра «Технология химических производств» Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими

Защита состоится «20» февраля 2023 года в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 73.1.002.02 при ГНУ «Институт химии имени В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» по адресу: 734063, г. Республика Таджикистан г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина» НАН Таджикистана www.chemistry.tj

Автореферат разослан «20» 01 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Халикова Л.Р

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Запасы самородного золота в мире постепенно истощается. На сегодняшний день более 80 % золотосодержащих руд в мире перерабатывается методом цианидного выщелачивания, однако существует особый вид руд, извлечение драгоценных металлов из которых цианированием затруднено, их называют «упорными». Как известно, к наиболее распространенным упорным золотосодержащим рудам относятся золотомышьяковые руды, в которых золото содержится в виде тонкой, доходящей до эмульсионной вкрапленности в арсенопирите, они напрямую не поддаются цианидному выщелачиванию. На сегодняшний день запасы таких руд составляет более 30% от общих запасов золота в земной коре.

На большинстве месторождений золотосодержащих сульфидных руд сосредоточено значительное количество арсенопирита, в которой мышьяк является вредной примесью. Тесная ассоциация золота микро- и субмикроскопической крупности с сульфидами мышьяка и железа, почти полное отсутствие свободного золота, наличие в некоторых рудах углерода, сорбционноактивного по отношению к золотоцианистому комплексу, сложный минеральный состав, делают концентраты, полученные из указанных руд весьма упорными при извлечении из них золота традиционными технологиями. Вскрытие подобных золотосодержащих сульфидно-мышьяковых концентратов за рубежом осуществляется в основном окислительным обжигом. Однако, это связано с выделением в окружающую среду значительных количеств сернистого газа и мышьякосодержащей пыли, что недопустимо с экологической точки зрения. Кроме того, степень извлечения благородных металлов из огарков составляет всего 75-85 %. Учитывая вышеизложенное, вовлечение упорных золотосодержащих руд в промышленное производство значительно расширило бы сырьевую базу цветной металлургии.

Типовые схемы переработки упорных руд включают в себя флотационное обогащение с выделением отвальных хвостов и цианирования концентратов после предварительного вскрытия золота в сульфидах различными методами такими как: автоклавное окисление, бактериальное выщелачивания, различные виды обжига и другие. Однако, следует отметить, что из-за экологических требований в последнее время ведутся ограничения для использования цианидных растворов для извлечения благородных металлов так как они относятся к сильнодействующим ядовитым веществам (СДЯВ).

Учитывая вышеизложенное, разработка эффективной гидromеталлургической технологии переработки перечисленных руд

является наиболее актуальной в связи с объявлением 2022-2026 годов «Годами развития промышленности» в Республике Таджикистан.

В этой связи актуальным становится вопрос переработки упорных золотосодержащих руд, которые будут способствовать расширению сырьевой базы и повышению степени извлечения благородных металлов.

Степень разработанности темы исследования. К настоящему моменту из литературных источников можно сделать следующие выводы об методах переработки упорных золотосодержащих руд, которые состоят из: окислительного обжига, хлорирования, тиомочевинного выщелачивания, бактериального выщелачивания, сверхтонкого измельчения с атмосферным окислением и другие. Каждый из указанных методов имеет свои особенности применения и особые условия.

К моменту начала исследовательских работ в литературных источниках отсутствовала информация об применении автоклавного окисления упорных золотосодержащих руд и концентратов месторождения расположенных на территории Республики Таджикистана.

Целью работы является разработка технологии переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов месторождения «Иккижелон» с получением сплава «Доре».

На основании поставленной цели решили следующие задачи:

- ⇒ Изучить вещественный состав руды месторождения Иккижелон;
- ⇒ Исследовать условия проведения цианидного и тиокарбамидного выщелачивания золота и серебра из руды и кека автоклавного окисления;
- ⇒ Определит фазовый состав флотоконцентрата и продуктов автоклавного окисления, определит термодинамические показатели процесса автоклавного окисления пирита и арсенопирита;
- ⇒ Изучить кинетику процесса тиокарбамидного выщелачивания золота и серебра из кека автоклавного окисления;
- ⇒ Составит математическую модель процесса тиокарбамидного выщелачивания золота и серебра из кека автоклавного окисления;
- ⇒ Разработать принципиальную технологическую схему переработки упорной золотосодержащей руды месторождения «Иккижелон».

Научная новизна работы:

- изучены физико-химические закономерности автоклавного окисления сульфидного флотоконцентрата под действием высокого давления и температуры. Разработанный способ вскрытия сульфидного флотоконцентрата отличается высокими технологическими показателями, меньшей токсичностью чем окислительный обжиг, так как исключается выброс вредных газов в атмосферу.
- исследована термодинамика, кинетика и механизм выщелачивания золота и серебра из кеков автоклавного окисления. На основании

проведённых термодинамических и кинетических расчётов установлен механизм протекания процесса тиокарбамидного выщелачивания золота и серебра из кеков автоклавного окисления, а также разработана принципиальная технологическая схема переработки упорных золотосодержащих руд месторождения Иккижелон.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- ❖ разработана технология автоклавного окисления сульфидного флотоконцентрата в условиях высокого давления и температуры и определены оптимальные условия протекания процесса;
- ❖ разработана технология переработки упорных золотосодержащих руд месторождения Иккижелон, включающее флотационное обогащение, автоклавное окисление сульфидного флотоконцентрата, тиокарбамидное выщелачивание золота и серебра из кеков автоклавного окисления с последующим извлечением из него золота и серебра;
- ❖ проведены исследования процесса извлечения золота и серебра из кеков автоклавного окисления методом тиокарбамидного выщелачивания. На основании проведённых исследований найдены оптимальные условия тиокарбамидного выщелачивания золота и серебра из кеков автоклавного окисления месторождения Иккижелон.

Теоретические аспекты данного исследования внедрены и используется в учебном процессе кафедры «Разработки месторождения полезных ископаемых» Горно-металлургического института Таджикистана: при чтении лекции, проведении лабораторных работ, написании научных работ, дипломных работ, рефератов по предметам технология обогащения руд цветных металлов, химической технологии и другие.

Методология и методы исследования: Методологической основой исследования являлись работы современных отечественных и зарубежных учёных в области гидрометаллургии и технологии переработки упорного золотосодержащего сырья. В ходе выполнения экспериментов были использованы сертифицированные оборудования и применены современные методы анализа полученных продуктов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты физико-химического изучения состава руды месторождения Иккижелон;
- результаты исследований по выявлению основных кинетических закономерностей растворения золота в цианидном и тиокарбамидном растворах;
- результаты изучения физико-химического состава исходного сырья и кека автоклавного окисления дифференциально-термическим, рентгенофазовым методами;

➤ результаты термодинамического расчета возможности протекания реакции окисления пирита и арсенопирита в автоклаве;

➤ результаты исследования эффективности использования цианидного и тиокарбамидного выщелачивания для извлечения золота и серебра из кеков автоклавного окисления месторождения Иккижелон;

➤ разработка принципиальной технологической схемы переработки упорных золотосодержащих руд месторождения Иккижелона методом автоклавного окисления с последующим тиокарбамидным выщелачиванием продукта автоклавного окисления.

Достоверность и обоснование результатов: Обоснованность результатов и научных выводов работы обеспечена большим объемом выполненных экспериментов с применением современных методов исследования: условий проведения автоклавного окисления сульфидного флотоконцентрата, условия применения цианидного и тиокарбамидного выщелачивания, физико-химического состава исходной и продуктов флотации. Испытаны физико-химические методы обогащения минерального сырья и гидрометаллургической переработки кеков автоклавного окисления в лабораторных условиях. Содержание металлов в растворах определялся методом атомно-адсорбционного анализа на приборе А- Analisty 3000, а в порошкообразных пробах методом рентгенофазовым и пробирным методом анализа.

Апробация работы: Материалы диссертации докладывались и обсуждались на профильных конференциях: XII-я Нумановская чтения «Состояние и перспективы развития органической химии в Республики Таджикистан», (Институт химии им. В.И. Никитина АН РТ. Душанбе. 2016г.); Международная научно-практическая конференция, посвященной 25-летию Государственной независимости Республики Таджикистана и 10-летию ГМИТ-а «Интеграция науки и производства, как механизм развития горно-металлургической отрасли Республики Таджикистана» (ГМИТ. Бустон. 2016г.); VII всероссийская научно-практическая конференция с международным участием, посвященной 55-летию кафедры автоматизации производственных процессов (ИНИТУ. Иркутск. 2017г.); Республиканская научно-практическая конференция «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана», (ТНУ. Душанбе. 2017г.); Республиканская научно-практическая конференция «Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых», (ГМИТ. Бустон. 2018г.); Международный симпозиум Плаксинское чтение – 2018, «Новые классы флотационных реагентов и современные методы оценки их адсорбции на микро- и наночастицах минералов», (Москва. 2018г.); Республиканская научно-практическая конференция «Экономическое

развитие предприятий горнодобывающей промышленности», (ГМИТ. Бустон. 2018г.); Международная научно-практическая конференция «Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых» (ГМИТ. Бустон. 2019г.); IV-я международная научная конференция «Вопросы физической и координационной химии» посвященной памяти докторов химических наук, профессоров Х.М. Якубова, и З.Н. Юсуфова. (ТНУ. Душанбе. 2019г.); Республиканская научно-теоретическая конференция «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», посвященная 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., профессора, академика НАНТ Нуманова Ишанкула Усмановича. (ТНУ. Душанбе. 2020г.); III-я международной научно-практической конференции «Развитие химической науки и области их применения» посвященной 80-летию памяти д.х.н., Член-корр. НАНТ, профессора, Б.Х. Кимсанова. (ТНУ. Душанбе. 2021г.); Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы металлургической промышленности», посвященной провозглашению четвертой общенациональной цели-индустриализации страны и 25-летию кафедры металлургия. (ТТУ им. академика М.С. Осими. Душанбе. 2021г.); Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы естествознания в науке и образовательном процессе». (РТСУ. Душанбе. 2022г.).

Вклад автора заключается в литературном анализе по теме исследования, нахождении способов и решений поставленных задач, непосредственное планирование и проведение экспериментов и необходимых расчётов для достижения намеченной цели. Автором сформулирован и составлен основные положения и выводов диссертации.

Публикации: По теме исследования опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК Министерства высшего образования и науки Российской Федерации, 16 тезисов докладов на республиканских и международных, всероссийских конференциях и получен 1 малый патент Республики Таджикистан.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, трех глав, посвященных обзору литературы, технике эксперимента и экспериментальным исследованиям, а также выводов и списка использованной литературы. Диссертационная работа изложена на 110 страницах, включает 21 таблиц, 19 рисунков и 98 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулированы цели и задачи, отражены актуальность темы, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе рассматриваются имеющиеся в литературе данные о природе упорности золотосодержащих руд и концентратов, известные способы вскрытия упорных руд и концентратов автоклавным окислением, окислительным обжигом, бактериальным выщелачиванием, переработки и извлечение золотосодержащего сырья, на основании которых намечаются направления собственных исследований. Рассмотрены практические аспекты использования тиокарбамидного выщелачивания золота и серебра. На основе литературного обзора сделаны соответствующие заключения и обоснование по выбору темы диссертационной работы.

Во второй главе приведена краткая характеристика упорных руд месторождения Иккижелон, а также методика проведения экспериментов.

В третьей главе изложены результаты цианидного выщелачивания руды, флотационного обогащения, автоклавного окисления сульфидного флотоконцентрата, цианидного и тиокарбамидного выщелачивания золота и серебра из кеков автоклавного окисления, расчет термодинамики автоклавного окисления, кинетики тиокарбамидного выщелачивания и математическое моделирование процесса тиокарбамидного выщелачивания. Также приведена предложенная технологическая схема переработки упорного концентрата месторождения Иккижелон.

1. ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ИЗ УПОРНОГО ФЛОТОКОНЦЕНТРАТА

1.1. Автоклавное окисление сульфидного флотоконцентрата

Автоклавному выщелачиванию подвергали флотоконцентрат исходной крупности 90 % - 0,074 мм. Опыты по автоклавному окислению проводили на концентрате, полученном в процессе флотационного обогащения руды месторождения Иккижелон с содержанием золота 47 г/т.

Первая серия опытов была поставлена в следующих условиях: исходная концентрация серной кислоты 15 г/л, соотношение Ж:Т = 3:1, при температуре проведения процесса 180, 200 и 220 °С, продолжительность процесса от 1 до 3 часов и давлении кислорода 1,8, 2,6 и 3 МПа соответственно; с различной продолжительностью процесса.

Также, с целью предотвращения расплавления серы и с дальнейшим цианидным выщелачиванием золота и серебра, процесс автоклавного окисления проводилось в щелочной среде с использованием гидроксида натрия.

1.2. Рентгеноструктурный анализ исходного золотосодержащего сульфидного флотоконцентрата и продукта его автоклавного окисления

Фазовый состав исходного сульфидного флотоконцентрата до и после автоклавного окисления был изучен с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре "Дрон-3". Определение вещественного состава осуществлялись методами рентгеновской дифрактометрии также на дифрактометре "Дрон-3" (Cu_{Kα}-анод).

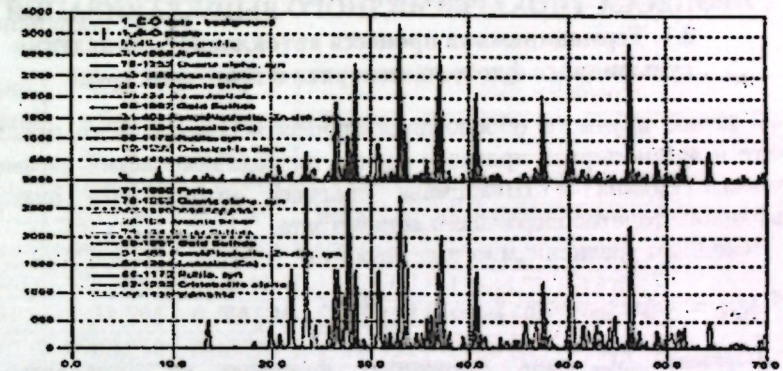


Рисунок 2 – Рентгеновская порошковая дифрактограмма исходного сульфидного флотоконцентрата в сравнении с базовыми данными дифрактометра

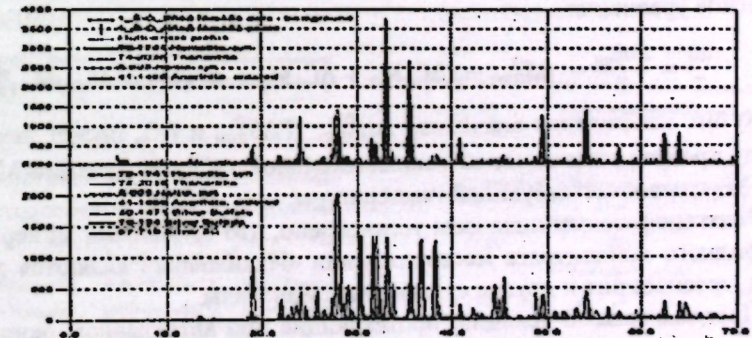


Рисунок 3 – Рентгеновская порошковая дифрактограмма кека автоклавного окисления в сравнении с базовыми данными дифрактометра.

Рентгеновские порошковые дифрактограммы концентрата до и после автоклавного окисления приведены на рисунках 2 и 3.

Как видно из рентгенограмм исходного золотосодержащего сульфидного флотоконцентрата, основными минералами,

присутствующими в нем являются: пирит, арсенопирит и кварц, которые соответствуют базовым данным дифрактометра.

Из рисунка 3 следует, что процесс автоклавного окисления сульфидного золотосодержащего флотоконцентрата протекает благополучно, пики сульфидных минералов, таких как пирит и арсенопирит отсутствуют, а вместо них появились пики окисленных минералов железа, как гематит, магнетит и прочие.

2. ТЕРМОДИНАМИКА, КИНЕТИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТИОКАРБАМИДНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

2.1. Термодинамика процесса автоклавного окисления сульфидного флотоконцентрата в щелочной среде

С целью научного обоснования процессов автоклавного окисления пирита и арсенопирита проведен расчет термодинамических параметров методом Темкина и Шварцмана процесса автоклавного окисления сульфидного золотосодержащего концентрата.

Исходным уравнением метода является:

$$\Delta G_T^0 = -\Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p \Delta T. \quad (1)$$

Выражая ΔC_p как степенную функцию от температуры с постоянными коэффициентами в степенных уравнениях зависимости истинной теплоемкости от температуры, $\Delta C_1, \Delta C_2, \Delta C_{-2}$, вынося их из-под знака интеграла и разделив все члены этого уравнения на T , получаем расчетное уравнения

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - (\Delta C_0 M_0 + \Delta C_1 M_1 + \Delta C_2 M_2 + \Delta C_{-2} M_{-2}) \quad (2)$$

Кроме нахождения значения, $\Delta H_{298}^0, T\Delta S_{298}^0$ и ΔC_p расчет по этому методу требует отыскания во вспомогательной таблице функций M_0, M_1, M_2 и M_{-2} для соответствующей температуры.

Рентгенофазовым анализом установлено, что основными минералами сульфидного концентрата месторождения «Иккижелон» являются пирит, кварц, арсенопирит и другие сульфидные минералы.

Предполагаемые реакции, протекающие при автоклавном окислении пирита и арсенопирита на основании результатов рентгенофазового анализа исходного сульфидного флотоконцентрата и кека автоклавного окисления, являются:

- 1) $4\text{FeS}_2 + 15\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$;
- 2) $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$;

- 4) $2\text{FeAsS} + 10\text{NaOH} + 7\text{O}_2 = 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$;
- 5) $2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}(\text{AsO}_4)_2 + 6\text{NaOH}$;
- 6) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$.

В таблице 1 приведено изменение значений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса реакций, протекающие при автоклавном окислении пирита, арсенопирита и других продуктов.

Таблица 1 - Изменение значений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса реакций, протекающие при автоклавном окислении пирита и арсенопирита

№ реакции	-ΔH, кДж/моль	ΔS, кДж/моль*К	-ΔG, кДж/моль			
			298К	453К	473К	493К
1	-9766,356	4,84499	-11210,16	-11961,13	-12058,03	-12154,93
2	-1922,701	0,31498	-2016,565	-2065,386	-2071,686	-2067,986
3	-1863,53	0,24322	-1936,009	-1973,7	-1978,573	-1983,437
4	-12283,82	3,0042	-13179,07	-13644,72	-13704,81	-13764,89
5	-5731,205	0,45688	-5867,355	-5938,171	-5947,309	-5956,446
6	-6982,518	0,45596	-7118,394	-7189,067	-7198,187	-7207,306

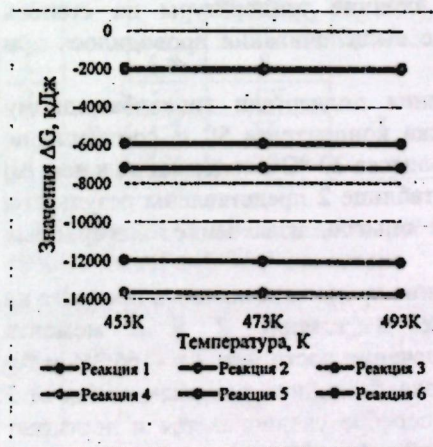


Рисунок 4 - Зависимость энергии Гиббса от температуры для реакций автоклавного окисления сульфидов

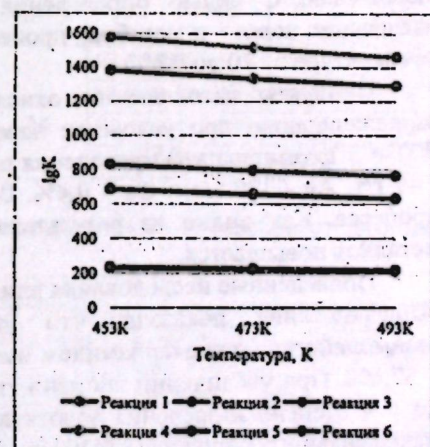


Рисунок 5 - Зависимость lg K от температуры для реакций автоклавного окисления сульфидов

На рисунке 4 представлена термодинамическая вероятность реакций автоклавного окисления пирита и арсенопирита. На рисунке 5

представлена зависимость $\lg K$ от температуры для реакции окисления пирита и арсенопирита.

Графическое изображение зависимости изобарно-изотермического потенциала от температуры свидетельствует о том, что результаты точного расчета дают прямолинейную функцию. Все значения ΔG имеют отрицательный знак, что указывает на термодинамическую вероятность протекания реакций окисления пирита и арсенопирита в указанном интервале температур. Высокие значения $\lg K$ и ΔG реакций показывают, что в заданном интервале температур процесс идет слева направо практически полностью.

2.2. Определения оптимальных условий тиокарбамидного выщелачивания

Для проведения опыта приготовилось необходимое количество раствора тиокарбамида в стеклянный стакан и навеска кека автоклавного окисления и помещалась в механический мешалку, далее через определенный интервал мешалка останавливалась, и производился отбор проб для определения pH и количество металлов. С целью определения оптимального условия тиокарбамидного выщелачивания опыты, проводились в различных условиях в зависимости от концентрации тиокарбамида в растворе, расхода серной кислоты и расхода реагента окислителя. С целью определения влияние температуры на степень извлечение золота и серебра, процесс выщелачивания проводилось при температуре от 20 до 90 °C.

Продукты автоклавного окисления подвергали тиокарбамидному выщелачиванию при условиях: навеска концентрата 50 г, соотношение Ж:Т = 3:1, температура проведения процесса 20 °C с содержанием в нем Au - 49 г/т, Ag - 320 г/т и Cu - 0,4%. В таблице 2 представлены результаты процесса. Как видно из результатов опытов, извлечение благородных металлов повышается.

Проведенные исследования влияния продолжительности процесса на выщелачивание показали, что уже в течение 2 ч с момента взаимодействия с тиокарбамидом извлечение достигает: Au - 66,3% и Ag - 57,6%. При увеличении времени тиокарбамидного выщелачивания от 2 до 6 ч степень извлечения золота и серебра увеличивается и достигает максимального значения (в %): Au - 90,2 и Ag - 80,4.

Таблица 2 - Степень извлечения золота и серебра из кека автоклавного окисления в зависимости от продолжительности тиокарбамидного выщелачивания

τ, ч	pH	Загрузка реагентов, г/л			Концентрация в растворе, мг/л		Степень извлечения, %	
		CS(NH ₂) ₂	Fe ₂ (SO ₄) ₃	H ₂ SO ₄	Au	Ag	Au	Ag
2	1,3	16	8	14	10,829	61,440	66,3	57,6
4	1,4				12,920	74,987	79,1	70,3
6	1,2				14,733	84,373	90,2	79,1
8	1,2				14,440	85,760	88,4	80,4
10	1,3				14,537	85,547	89,0	80,2

Таблица 3 - Степень извлечения золота и серебра из кека автоклавного окисления в зависимости от расхода тиокарбамида (CS(NH₂)₂) в растворе

№ п/п	τ, ч	pH	Загрузка реагентов, г/л			Концентрация в растворе, мг/л		Степень извлечения, %	
			CS(NH ₂) ₂	Fe ₂ (SO ₄) ₃	H ₂ SO ₄	Au	Ag	Au	Ag
1	6	1,8	8	8	14	12,136	63,573	74,3	59,6
2		1,5	12			13,998	71,893	85,7	67,4
3		1,3	16			14,569	82,773	89,2	77,6
4		1,3	20			14,520	83,627	88,9	78,4

Таблица 4 - Зависимость растворения золота и серебра от расхода окислителя (Fe₂(SO₄)₃) в растворе

№ опыта	τ, ч	pH	Загрузка реагентов, г/л			Концентрация в растворе, мг/л		Степень извлечения, %	
			CS(NH ₂) ₂	Fe ₂ (SO ₄) ₃	H ₂ SO ₄	Au	Ag	Au	Ag
1	6	1,7	16	4	14	7,546	41,280	46,2	38,7
2		6		12,185		69,760	74,6	65,4	
3		8		14,406		81,600	88,2	76,5	
4		10		14,553		82,347	89,1	77,2	
5		12		14,439		83,627	88,4	78,4	

Таблица 5 - Зависимость растворения золота и серебра от расхода серной кислоты

№ опыта	τ, ч	pH	Загрузка реагентов, г/л			Концентрация в растворе, мг/л		Степень извлечения, %	
			CS(NH ₂) ₂	Fe ₂ (SO ₄) ₃	H ₂ SO ₄	Au	Ag	Au	Ag
1	6	3,2	16	8	8	8,510	46,293	52,1	43,4
2		2,1			11	12,462	72,320	76,3	67,8
3		1,2			14	14,733	84,373	90,2	79,1
4		1,1			17	14,880	83,627	91,1	78,4
5		0,9			20	14,488	85,120	88,7	79,8

Результаты исследований по установлению оптимальных условий технологического процесса тиокарбамидного выщелачивания концентрата приведены в таблицах 3-5.

Расход реагентов в растворе изменялся в определенных пределах. Продолжительность опытов составляла 6 ч. Как показывают результаты опытов, скорость растворения золота и серебра находится в прямой зависимости от концентрации реагентов. Оптимальным расход реагентов на исследуемую пробу является: тиокарбамид - 16 г/л, сульфат железа - 8 г/л и серной кислоты - 14 г/л.

2.3. Изучение кинетики процесса тиокарбамидного выщелачивания

Нами в лабораторных условиях приведены исследования по определению оптимального режима тиокарбамидного выщелачивания золота и серебра из флотоконцентрата месторождения Иккижелон после автоклавного вскрытия. Продолжительности процесса тиокарбамидного выщелачивания исследовали при постоянной концентрации тиокарбамида 16 г/л, серной кислоты 14 г/л и окислителя 8 г/л (рисунок 6). Как показали результаты после двух часов в раствор переходил 66,3% золота и 57,6% серебра. При длительности процесса до шести часов степень извлечения металлов возрастает, и соответствует 90,2% золота и 79,1% серебра. Дальнейшее увлечение продолжительности процесса до десяти часов, на извлечения металлов практический не влияет.

Используя данные из рисунка 6, нами, было рассчитано порядок реакции для разных промежутков времени. С целью определения порядка реакции используем графический метод Вант-Гоффа, который позволяет определить порядок реакции по уравнению:

$$n = \lg \frac{g_1}{g_2} / \lg \frac{a_1}{a_2}$$

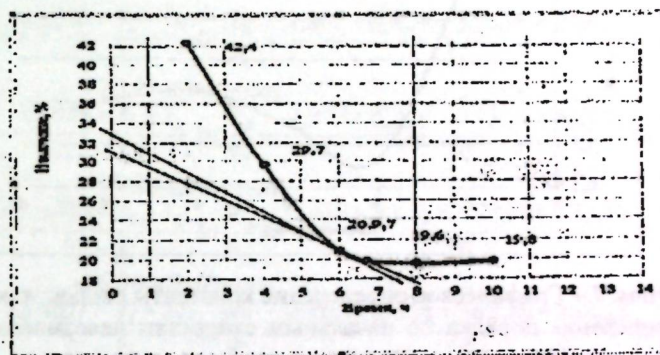


Рисунок 6 - Степень извлечения золота и серебра из концентрата в зависимости от продолжительности выщелачивания

Для этого условия необходимые коэффициенты порядка реакции рассчитается на основе данных таблицы 6.

Таблица 6 - Порядок реакции тиокарбамидного выщелачивание золота по методу Вант - Гоффа

tg α ₁	tg α ₂	a ₁	a ₂	n
2,041	1,688	21	20	3,7

Порядок химической реакции, рассчитанной по экспериментальным данным, близок по значениям к третьему порядку, следовательно, данная реакция подчиняется уравнению для реакций третьего порядка. Для реакций третьего порядка скорость реакции пропорциональна произведению концентраций трех реагирующих веществ.

Исходя из данных таблицы 7 построим зависимость 1/(a-x)² от времени τ (рисунок 7).

Таблица 7 - Порядок реакции процесса тиокарбамидного выщелачивания золота и серебра из кека автоклавного окисления

№	(100-x)	$\frac{1}{(a-x)^2}$	τ
1.	42,4	5,562 × 10 ⁻⁴	2
2.	29,7	1,133 × 10 ⁻⁴	4
3.	20,9	2,289 × 10 ⁻⁴	6
4.	19,6	2,603 × 10 ⁻⁴	8
5.	19,8	2,551 × 10 ⁻⁴	10

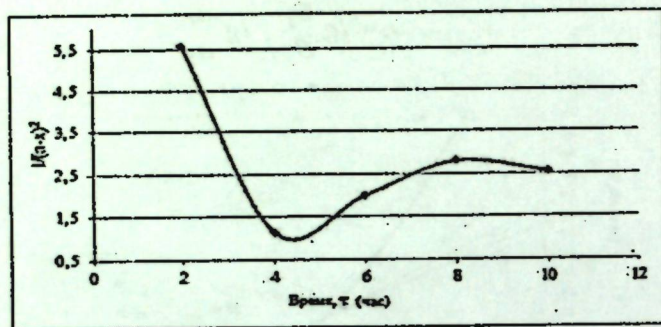


Рисунок 7 – Графическое определение константы скорости реакции
 Определение порядка по начальным скоростям невозможно, так как неизвестна начальная концентрация золота.

Расчетные данные реакции третьего порядка на основе экспериментально полученных результатов представлены в таблице 7.

Нами было изучено влияние температуры на процесс тиокарбамидного выщелачивания.

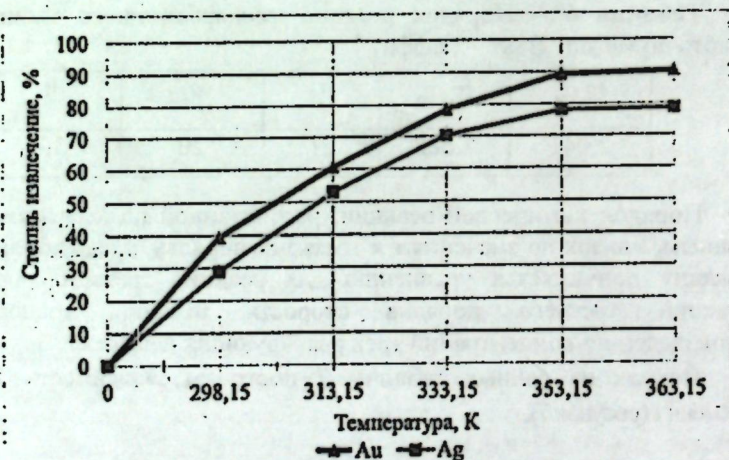


Рисунок 8 - Влияние температуры на процесс тиокарбамидного выщелачивания золота и серебра

Диапазон температуры изменяли в пределах от 298,15 до 363,15 К, продолжительностью тиокарбамидного выщелачивания до 90 минут. Так при 298,15 К извлечения металлов составляет: золота 39,3%, серебра 28,8%. При 363,15 К извлечения металлов увеличивается до 90,3% золота и 78,5% серебра (рисунок 8).

В соответствии формулой Аррениуса нами было рассчитана энергия активации процесса, который составляет:

$$\Delta E_1 = \frac{2.303R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\mathcal{R}_2}{\mathcal{R}_1} = \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot 313,15 \cdot 298,15}{15} \ln \frac{0,05}{0,0326} = 22,07 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta E_2 = \frac{2.303R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\mathcal{R}_2}{\mathcal{R}_1} = \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot 333,15 \cdot 313,15}{20} \ln \frac{0,065}{0,05} = 11,38 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta E_3 = \frac{2.303R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\mathcal{R}_2}{\mathcal{R}_1} = \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot 353,15 \cdot 333,15}{20} \ln \frac{0,074}{0,065} = 6,34 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta E_4 = \frac{2.303R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\mathcal{R}_2}{\mathcal{R}_1} = \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot 363,15 \cdot 353,15}{10} \ln \frac{0,074}{0,0748} = 1,14 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta E_5 = \frac{2.303R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\mathcal{R}_2}{\mathcal{R}_1} = \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot 363,15 \cdot 298,15}{65} \ln \frac{0,0748}{0,0326} = 11,5 \text{ кДж/моль}$$

Численное значение энергии активации и зависимость скорости разложения от температуры свидетельствуют о ее протекании в диффузионной области.

2.4. Математическая моделирование процесса тиокарбамидного выщелачивания золота и серебра из кека автоклавного окисления

Актуальным является вопрос исследования зависимости степени извлечения ε золота и серебра от различных факторов для оптимизации процесса тиокарбамидного выщелачивания. В этой части приведены результаты обработки фактических значений извлечения золота и серебра в процесса тиокарбамидного выщелачивания из концентрата в зависимости от продолжительности и температуры процесса, а также от расхода тиокарбамида в растворе $CS(NH_2)_2$ на базе универсальной регрессионной модели, согласно которой, степень извлечения ε можно описать следующим образом:

$$\varepsilon = D \cdot Y = D \cdot \int_0^t \frac{1}{\Gamma(n+1)} \left(\frac{t}{\tau}\right)^n e^{-\frac{t}{\tau}} dt = D \cdot \text{ГАММАРАСП}(t/\tau; n; 1; 1).$$

Здесь:

$$Y = \int_0^t \frac{1}{\Gamma(n+1)} \left(\frac{t}{\tau}\right)^n e^{-\frac{t}{\tau}} dt - \text{интегральная функция распределения Эрланга};$$

$$\Gamma(n+1) = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} \left(\frac{t}{\tau}\right)^n e^{-\frac{t}{\tau}} dt - \text{Гамма-функция Эйлера};$$

ГАММАРАСП($t/\tau; n; 1; 1$) – Неполное Гамма – распределение в интерпретации Microsoft Office Excel;

n – порядок процесса;

τ – постоянная, указывающая на состояние процесса;

$t = 1, 2, 3, \dots, k$ – натуральный ряд количества данных;

D – виртуальный потенциал системы в единицах измерения исследуемого параметра, в частности, при исследовании степени извлечения полезного компонента ϵ , в %.

В таблицах 8, 9 и рисунках 9 – 11 приведены результаты обработки фактических данных: с помощью приведенной математической модели.

Таблица 8 – Степень извлечения золота и серебра из концентрата в зависимости от продолжительности выщелачивания

τ , ч	pH кон.	Загрузка реагентов, г/л			Концентрация в растворе, мг/л		Степень извлечения, %			
		CS(NH ₂) ₂	Fe ₂ (SO ₄) ₃	H ₂ SO ₄	Au	Ag	Au,		Ag	
							Факт	Расч.	Факт	Расч.
2	1,3	16	8	14	10,829	61,440	66,3	66,3	57,6	57,6
4	1,4				12,920	74,987	79,1	77,9	70,3	69,2
6	1,2				14,733	84,373	90,2	87,5	79,1	78,9
8	1,2				14,440	85,760	88,4	90,5	80,4	81,0
10	1,3				14,537	85,547	89,0	91,2	80,2	81,3
Суммы							413	413,4	367,6	368

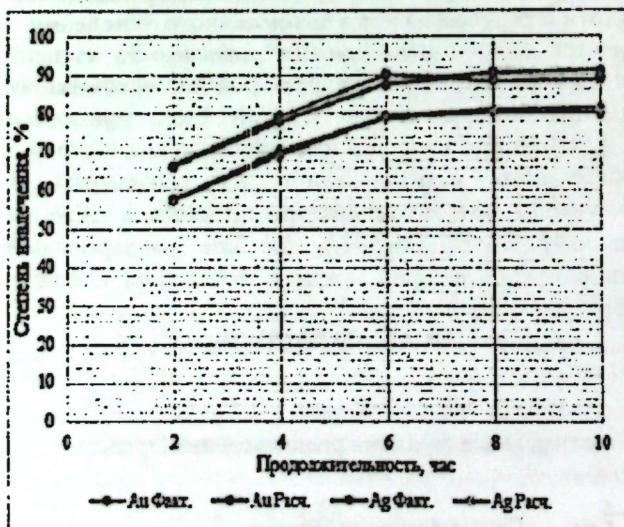


Рисунок 9 – Зависимость степени извлечения золота и серебра от продолжительности выщелачивания

Формула расчета:

$$\text{ГАММАРАСП}(t/T; n; 1; 1) * D = \text{ГАММАРАСП}(t/0,36; 2,08; 1; 1) * 20,5$$

Относительная ошибка 1,05 %.

Таблица 9 – Зависимость растворения золота и серебра от расхода тиокарбамида в растворе CS(NH₂)₂

№ опыта	τ , ч	pH	Загрузка реагентов, г/л			Концентрация в растворе, мг/л		Степень извлечения, %			
			CS(NH ₂) ₂	Fe ₂ (SO ₄) ₃	H ₂ SO ₄	Au	Ag	Au,		Ag	
								Факт	Расч.	Факт	Расч.
1	6	1,8	8	8	14	12,13	63,57	74,3	74,3	59,6	59,6
2		1,5	12			13,99	71,89	85,7	81,0	67,4	66,6
3		1,3	16			14,56	82,77	89,2	89,0	77,6	75
4		1,2	20			14,48	82,13	88,7	91,7	77,0	79,6
5		1,6	24			14,61	85,54	89,5	92,3	80,2	81,4
Суммы							427,4	428,2	361,8	362,3	

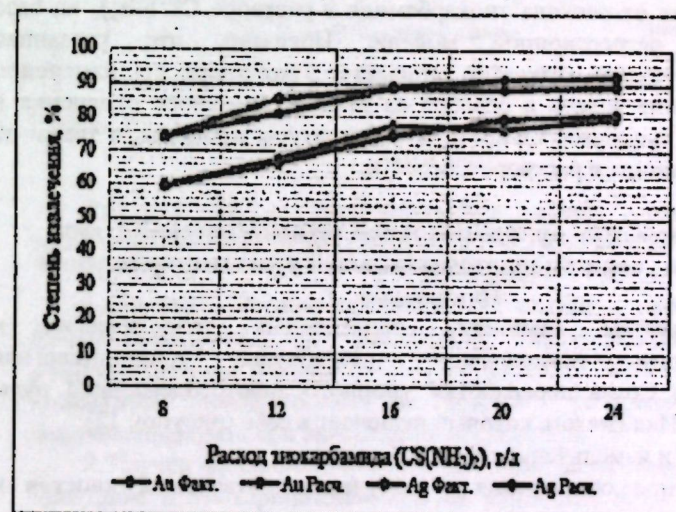


Рисунок 10 – Зависимость растворения золота и серебра от расхода тиокарбамида в растворе, CS(NH₂)₂ в г/л

Формула расчета:

$$\text{ГАММАРАСП}(t/T; n; 1; 1) * D = \text{ГАММАРАСП}(t/0,5; 1,62; 1; 1) * 12,2$$

Относительная ошибка 3,35 %.

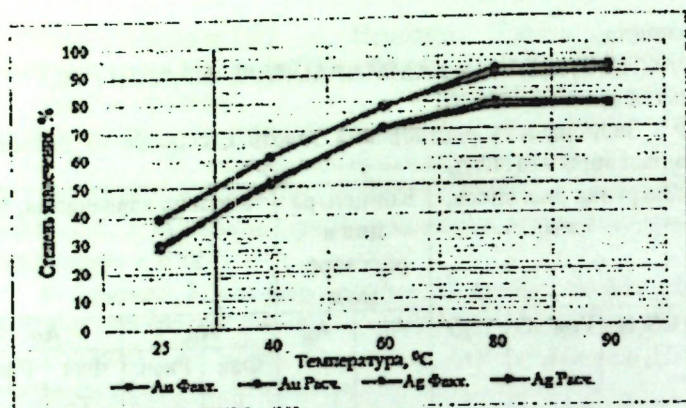


Рисунок 11-
Зависимость
степени
извлечения
золота и
серебра от
температуры

Формула расчета:

$$\varepsilon = \text{ГАММАРАСП}(t/\tau; n; 1; 1) * D = \text{ГАММАРАСП}(t/0,49; 1,5; 1; 1) * 24,8$$

Относительная ошибка 2,33 %.

Таким образом, предложена математическая модель для описания процесса тиокарбамидного выщелачивания золота и серебра из концентрата в зависимости от продолжительности и температуры процесса, а также от расхода тиокарбамида в растворе $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ на базе универсальной регрессионной модели. Показано, что указанная математическая модель адекватно описывает закономерность изменения степень извлечения золота и серебра из кека автоклавного окисления в зависимости от продолжительности и температуры процесса, а также от расхода тиокарбамида в растворе $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

2.5. Разработка принципиальной технологической схемы переработки упорного золотосодержащей руды месторождения

Иккижелон

По результатам комплекса проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработана принципиальная технологическая схема переработки упорного золотосодержащей руды месторождения Иккижелон, который включает в себе (рисунок 12):

- дробления и измельчения исходной руды;
- флотационное обогащения с получением отвальных хвостов и сульфидного концентрата;
- автоклавное окисления флотоконцентрата под действием высокого давления и температуры;
- промывку и фильтрации продукта автоклавного окисления, нейтрализация раствора с добавлением извести или известкового молока и сбросом в хвостохранилище;

- сорбционное тиокарбамидное выщелачивание кека с добавлением активированного угля, десорбция угля;
- электролиз и плавка с получением сплава Доре.

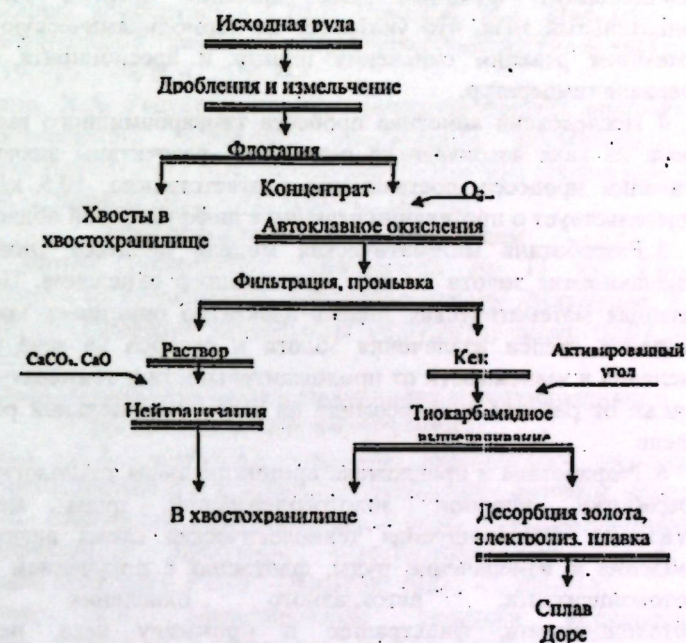


Рисунок 12 - Технологическая схема переработки упорного золотосодержащей руды месторождения Иккижелон.

ВЫВОДЫ

1. Изучен физико-химический состав исходной руды и флотоконцентрата, их разложение дифференциально-термическим, рентгенофазовым методами. С помощью рентгеновской дифрактометрии выявлены особенности поэтапного разложения сульфидного флотоконцентрата при автоклавном окислении.

2. Изучен физико-химические закономерности выщелачивания золота цианидом и тиокарбамидом как из руды, так и из кека автоклавного окисления. Степень извлечения золота при цианидном выщелачивании руды составляет 61-70%. Разработанный процесс позволяет достигнуть извлечение золота после автоклавного окисления при цианидном выщелачивании 89% и при тиокарбамидном выщелачивании 90,5%.

3. На основании рентгеноструктурного анализа исходного сульфидного флотоконцентрата и кека автоклавного окисления составлен вероятные химические реакции окисления пирита и арсенопирита в

автоклаве и проведен расчет термодинамических показателей. Результаты расчетов изобарно- изотермического потенциала от температуры свидетельствует о том, что результаты точного расчета дают прямолинейную функцию. Все значения энергии Гиббса имеют отрицательный знак, что указывает на термодинамическую вероятность протекания реакций окисления пирита и арсенопирита в указанном интервале температур.

4. Исследована кинетика процесса тиокарбамидного выщелачивания золота из кека автоклавного окисления, рассчитаны значения энергии активации процесса, составившие соответственно, 10,5 кДж/моль, что свидетельствует о протекании реакции в диффузионной области.

5. Разработана математическая модель процесса тиокарбамидного выщелачивания золота из кека автоклавного окисления. Показано, что, указанная математическая модель адекватно описывает закономерность изменения степен извлечения золота и серебра из кека автоклавного окисления в зависимости от продолжительности и температуры процесса, а также от расхода тиокарбамида на базе универсальной регрессионной модели.

6. Разработана и предложена принципиальная технологическая схема переработки упорной золотосодержащей руды месторождения Иккижелон. Рекомендуемая технологическая схема включает в себя дробления и измельчение руды, флотацию с получением сульфидного флотоконцентрата, автоклавного окисления полученного флотоконцентрата, фильтрацию и промывку кека, нейтрализацию фильтрата со сбросом в хвостохранилище, сорбционного выщелачивание кека в растворе тиокарбамида, десорбцию угля, электролиза и плавку с получением сплава Доре.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства высшего образования и науки Российской Федерации

1. Самихов, Ш.Р. Изучение кинетики процесса цианирования из руды месторождения «Иккижелон» / Ш.Р. Самихов, Х.А. Махмудов // -Вестник Таджикского национального университета. -Душанбе. 2015. - № 1/60. - С. 102-105.

2. Самихов, Ш.Р. Изучение кинетики процесса тиокарбамидного выщелачивания / Ш.Р. Самихов, Х.А. Махмудов // -Политехнический

Вестник, Серия инженерные исследования. -Душанбе. 2018. -№ 3 (43). -С. 38-40.

3. Самихов, Ш.Р. Автоклавные процессы переработки упорных золотосодержащих концентратов / Ш.Р. Самихов, Х.А. Махмудов // - Доклады национальной академии наук Республики Таджикистан. - Душанбе. 2019. -Т61. -№ 6, -С. 578-582.

4. Махмудов, Х.А. Расчет значений термодинамических показателей процесса автоклавного окисления сульфидного флотоконцентрата месторождения Иккижелон / Х.А. Махмудов // -Вестник педагогического университета. -Душанбе. 2022. - №2 (14). -С. 164-169.

Изобретения по теме диссертации

5. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 955 Способ извлечения золота из сульфидного флотоконцентрата. /Махмудов Х.А., Самихов Ш.Р. // Приоритет изобретения 02.07.2018; заявл. 02.07.2018; опубл. 19.11.2018.

Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:

6. Махмудов, Х.А. Изучения процесса автоклавного окисления упорного золотосодержащего концентрата рентгенно- фазовым методом анализа / Х.А. Махмудов, Ш.Р. Самихов, // Мат. Межд. научно-практ. Конф. «Современные проблемы естествознания в науке и образовательном процессе». РТСУ. -Душанбе. 2022., -С. 143-145.

7. Махмудов, Х.А. Моделирование процесса автоклавного выщелачивания золота и серебра из концентратов месторождения Иккижелон / Х.А. Махмудов, Ш.Р. Самихов, // Вестник филиала МГУ им. М.В. Ломоносова в г. -Душанбе. 2020. - № 3 (15) . -С. 40-45.

8. Махмудов, Х.А. Изучения кинетики процесса тиокарбамидного выщелачивания золота из кека автоклавного окисления / Х.А. Махмудов, Ш.Р. Самихов, // Мат. Межд. научно- практ. конф. «Современные проблемы металлургической промышленности», посвященной провозглашению четвертой общенациональной цели- индустриализации страны и 25-летию кафедры металлургия. т.ч. им. академика М.С. Осими. -Душанбе, 2021. -С. 91-95.

9. Махмудов, Х.А. Изучения вещественного состава руды месторождения «Иккижелон» / Х.А. Махмудов, Ш.Р. Самихов, // руды III-й межд. научно- практ. конф. «Развитие химической науки и области их применения» посвященной 80- летию памяти д.х.н., Член-корр. НАНТ, профессора Б.Х. Кимсанова. Таджикский национальный университет. - Душанбе. 2021. -С 247-248.

10. Самихов, Ш.Р. Изучение флотационных свойств золотосодержащих руд месторождения «Иккижелон» / Ш.Р. Самихов, Х.А. Махмудов //

Мат. Межд. научной- прак. Конф. «Состояния и основные проблемы горно-металлургической промышленности Таджикистана». Горно-металлургический институт Таджикистана. –Бустон. 2020. –С. 56-57.

11. Самихов, Ш.Р. Рентгеноструктурный анализ исходного золотосодержащего сульфидного флотоконцентрата и продукта его автоклавного окисления. / Ш.Р. Самихов, Х.А. Махмудов // Сбор. стат. Респ. научно-теор. конф. «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», посвященной 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., профессора, академика НАНТ Нуманова Ишанкула Усмановича. Таджикский национальный университет. – Душанбе. 2020. –С. 392- 394.

12. Махмудов, Х.А. Изучения термодинамики процесса автоклавного окисления сульфидного флотоконцентрата. / Х.А. Махмудов, Ш.Р. Самихов, С. Д. Гаффоров. // Мат. Респ. научно- практ. конф. посвящённая изучению и развитию естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования 2020-2040гг. «Роль естественно - математических наук в развитии промышленности Таджикистан». Горно-металлургический институт Таджикистана. –Бустон. 2020. –С.14-16.

13. Самихов, Ш.Р. Извлечение золота и серебра цианированием после автоклавного вскрытия флотоконцентрата / Ш.Р. Самихов, Х.А. Махмудов // – Мат. IV-й межд. научной конф. «Вопросы физической и координационной химии» посвященной памяти докторов химических наук, профессоров Якубова Х.М., и Юсуфова З.Н. Таджикский национальный университет. –Душанбе. 2019. –С. 188-191.

14. Махмудов, Х.А. Кинетика процесса тиокарбамидного выщелачивания кеков автоклавного окисления / Х.А. Махмудов, Ш.Р. Самихов, Гаффоров С. // – Мат. Межд. научно- практ. конф. «Проблемы разработки месторождения полезных ископаемых». Горно-металлургический институт Таджикистана. –Бустон. 2019. –С. 52-54.

15. Самихов, Ш.Р. Математическая модель процесса автоклавного выщелачивания золота и серебра из концентрата в зависимости от различных факторов / Ш.Р. Самихов, Х.А. Махмудов, С. Султонов // Мат. Межд. научно- практ. конф. «Проблемы разработки месторождения полезных ископаемых». Горно- металлургический институт Таджикистана. –Бустон. 2019. –С.:45-47.

16. Махмудов, Х.А. Автоклавное вскрытие упорных золотосодержащих флотоконцентратов месторождения “Иккижелон”/ Х.А. Махмудов, Ш.Р. Самихов, // Мат. Респуб. научно-практ. конф. «Экономическое развитие предприятий горнодобывающей промышленности». Горно-металлургический институт Таджикистана. –Бустон. 2018. –С. 14-16.

17. Самихов, Ш.Р. Тиокарбамидное выщелачивание золота и серебра из концентратов после предварительного его автоклавного окисления / Ш.Р. Самихов, Х.А. Махмудов, С.Ш. Сафаров, П.М. Соложенкин // Мат. Межд. симпозиума "Плаксинские чтения - 2018" «Новые классы флотационных реагентов и современные методы оценки их адсорбции на микро- и наночастицах минералов». –Москва. 2018. –С. 42-45.

18. Самихов, Ш.Р. Исследования по выщелачиванию из флотационного концентрата растворами азотной кислоты/ Ш.Р. Самихов, Х.А. Махмудов, О.М. Бобомуродов, М.М. Солихов // Мат. VII-й Всероссийской научно- практ. конф. с международным участием, посвященная 55-летию кафедры автоматизации производственных процессов. –Иркутск, 2017. –С. 83-86.

19. Самихов, Ш.Р. Автоклавное окисление золотосодержащих концентратов / Ш.Р. Самихов, Х.А. Махмудов, Х.И. Холов. // Мат. Респуб. научно- практ. конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». – Душанбе. 2017. –С. 20-23.

20. Самихов, Ш.Р. Поведение пирита и арсенипирита в процессе обжига флотационного концентрата / Ш.Р. Самихов, Х.А. Махмудов // Мат. Респ. научно- практ. конф. посвященная 25- летию Государственной независимости РТ и 10- летию Горно- металлургического института Таджикистана. –Бустон. 2016. –С. 62-64.

21. Самихов, Ш.Р. Извлечение золота и серебра из руд месторождения Иккижелон / Ш.Р. Самихов, Х.А. Махмудов, А.Т. Исоева // Мат. Респ. научно- практ. конф. посвященная 25- летию Государственной независимости РТ и 10- летию Горно- металлургического института Таджикистана. –Бустон. 2016. –С. 18-19.

Сдано в печать 10.01.2023 г.
Подписано в печать 13.01.2023 г.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии
Министерства образования и науки РТ
г. Душанбе, ул. Лахути 6, 1 проезд

