УДК 622.765+665.75

П.М. Соложенкин

РОЛЬ КАТИОНОВ СВИНЦА В ПРОЦЕССЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ И ЦЕМЕНТАЦИИ ЗОЛОТА

Семинар № 14

При наиболее распространенном сульфидно-щелочном выщелачивании концентратов золото извлекается в кек, а сурьма переводится в раствор для последующего электролиза раствора с получением катодной сурьмы. Извлечение сурьмы достигает 85-90 %, а благородных металлов- 75-85 %. Цианидный процесс для отделения золота неприменим [1].

Существующие технологии переработки золотосурьмяного концентрата не решают вопросы комплексного использования концентрата, многостадийны и не концентрируют золото в продукты, пригодные для аффинажного производства. В последнее время интенсивно развиваются кислотные методы выщелачивания сложных сурьмяных концентратов, которые имеют ряд преимуществ перед сульфидно-щелоч-ном выщелачивании сурьмусодержащих материалов [2-5].

Кислотное выщелачивание золотосурьмяного концентрата с последующим получением катодной сурьмы при электролизе растворов трихлорида сурьмы и пульпы

Детально исследованы новые растворители сульфида сурьмы на основе галогенидов железа для осуществления реакции по схеме:

$$2Sb_2S_3 + 6MeA_3 = 2Sb\,A_3 + 6MeA_2 + 3S, \quad (1)$$

где A- Cl, F, Br, I; Me-Fe.

Теплоты образования составили, ккал /моль: SbF_3 – 217; $SbCl_3$ – 91; $SbBr_3$ – 62; SbI_3 – 23. Ядерные расстояния Э-Г для SbF_3 – 2,03; для $SbCl_3$ – 2,33; для $SbBr_3$ – 2,51 и для SbI_3 – 2,67. Термодинамически более предпочтительно перевод сульфида сурьмы в раствор в виде SbF_3 и $SbCl_3$.

Поэтому наиболее целесообразно использовать соединения железа (III) на основе HCl и HF.

Кислотное окислительное выщелачивание антимонита растворами галогенидов железа, позволяет создать ряд замкнутых технологических схем, по которым можно извлекать не только цветные, но и элементарную серу и благородные металлы из Au-Sb концентратов [3, 6-7].

В качестве растворителей антимонита применяли растворы FeC1з, и имело место следующие основные реакции:

$$Sb_2S_3 + 6FeCl_3 = 2SbCl_3 + 6FeCl_2 + 3S \quad (2)$$

$$Sb_2S_3 + Fe^{3+} + 6C1- = 2SbCl_3 + Fe^{2+} + 3S,\ \Delta F = +196{,}98\ кДж,\ lgK = -144{,}42 \quad (3)$$

Из кека кислотного выщелачивания после удаления S выделяется золото известными методами.

Феррохлоридное выщелачивание Au-Sb концентратов имеют ряд преимуществ перед распространенным сульфидно-щелочным выщелачиванием сурьмусодержащих материалов, так как позволяет получить высокое извлечение металла, исключить получение образование балластных растворов в процессе электролиза.

Оптимальные условиям перевода сурьмы в раствор из сарылахских Au-Sb концентратов, содержащих 62 % Sb, 25 % S, 14 г/т Au были определены: концентрация хлорного железа 300-560 г/л; соляной кислоты 10-25 г/л; Т: Ж=1:5; температура процесса 80-95 ^oC и время выщела-

чивания 3 часа. При этих условиях сурьма переходила в раствор на 99,1-99,3 %. Золото практически оставалось в кеке на 95 96,0 %, содержание золота в нем было 11 г/т , а содержание сурьмы - 3,3-4,0 %.

Электролиз растворов осуществляли в диафрагменом электролизе с диафрагмой из бельтинга при напряжении 2В, силе тока 10 А и температуре 50-70 °С в течение 16 часов для получения высоко качественной катодной сурьмы . Катодный металл после плавки с соответствующими флюсами позволял получить сурьму марки СуО, с содержанием Pb 0,2 %, Sn 0,07 %. Прямое извлечение сурьмы в металл 92,4 - 96,4 %. После снижения содержания сурьмы до 3,7- 7,6 г/ л и обогащения его хлорным железом до 560 г/л, раствор возвращался обратно на выщелачивание концентрата[5].

Извлечение сурьмы возможно также цементацией железом по реакции:

$$SbCl_3 + Fe = Sb + FeCl_3 \qquad (4)$$

Развиваются исследования по непосредственному электролизу пульп для прямого производства сурьмы из сульфидов сурьмы, подтвержденные практикой [8].

Процесс выщелачивания осуществляется в специальном аппарате путем взаимодействия сурьмяных ионов с сульфидами сурьмы по реакции:

$$3Sb(V) + Sb_2S_3 \text{ -> } 5Sb(III) + 3S. \qquad (5)$$

Процесс электролиза пульп является комбинацией процессов выщелачивания и электроосаждения. Присутствие сульфида сурьмы обеспечивает наличие сурьмяных ионов на аноде в количестве, эквивалентном количеству сурьмы, осажденной на катоде, так что поддерживается баланс и стабильность состава раствора электролита. Из-за диффузионных процессов анодные продукты перемещаются к катоду, т.е. пульпа играет роль диафрагмы или даже «активной восстановительной диафрагмы», благодаря которой наблюдается высокий выход по току. В этих условиях не наблюдается образования «взрывчатой» сурьмы. Эффективность процесса выщелачивания сурьмы и эффективность выхода по току на катоде, как главных параметров для этого процесса, составляет ~ 90 %. Расход электроэнергии соответствует теоретическому количеству растворенной сурьмы из руды, и расход ее при электроосаждении составил 1200—1700 кВт-ч на 1 т сурьмы. Потери химических веществ эквивалентны количеству веществ, удаленных с осадком при фильтрации. Катодная сурьма после плавки и литья содержала, %: 99,84 Sb; 0,023 Pb; 0,025 As; 0,008 Fe; 0,054 Си.

Фторид сурьмы применяют в качестве электролита при электролитическом рафинировании сплавов сурьмы.

Пентахлорид сурьмы как растворитель сурьмяных руд для получения триоксида сурьмы. Пентахлорид сурьмы более эффективен, чем $FeCl_3$ и при этом исключается возможность загрязнение триоксида сурьмы ионами железа в процессе гидролиза, исключается также необходимость в приобретении специальных реагентов для выщелачивания сульфида сурьмы, исключается необходимость завоза окислителя на предприятия, расположенные в труднодоступных районах крайнего Севера.

В качестве растворителя антимонита применяли растворы:

$$Sb_2S_3 + 3SbCl_5 = 5SbCl_3 + 3S; \qquad (6)$$

$$Sb_2S_3 + 3HSbCl_6 = 5SbCl_3 + 3S + HCl. \qquad (7)$$

$$Sb_2S_3 + 3H_2O_2 + 6HC1 = 2SbCl_3 + 3S +$$

$$+ 6H_2O, \Delta F = -756{,}78 \text{ кДж}, \lg K = = 554{,}81. \qquad (8)$$

Из приведенных реакции, величин стандартной свободной энергии и констант равновесия следует, что наиболее предпочтительно использовать в качестве растворителя пентахлорид сурьмы

Сурьма переходит в раствор, а элементная сера и благородные металлы остаются в нерастворимом кеке.

Au-Sb концентрат выщелачивали раствором пентахлорида сурьмы, из полученного Au-содержащего кека удаляли эле-

Влияние температуры на выщелачивание сурьмы. Навеска 10 г сурьмяного концентрата (54,5 % Sb). Т: Ж=1:10. Время выщелачивания 2 часа

№ п.п	Т, °С	Вес кека, г	Содержание Sb в кеке, %	Количество сурьмы		Извлечение сурьмы в раствор, %	Условия опыта
				В кеке, г	В растворе, г		Раствор Sb (V)-90 г/л; (116 % от теоретически необходимого)
1	19	6,3	59,6	3,7	1,75	32,3	
2	40	4,1	36,7	1,5	3,95	72,5	
3	60	2,7	6,42	0,17	5,28	97,0	
4	90-92	1,5	1,02	0,015	5,435	99,8	

ментную серу, выделяли золотую головку и концентрат благородных металлов, из растворов выделяли триоксид сурьмы, необходимую часть растворов трихлорида сурьмы окисляли до пентахлорида сурьмы и направляли в оборот в процесс выщелачивания Au-Sb концентрата.

При выщелачивании Au-Sb концентрата применяли раствор пентахлорида сурьмы с концентрацией Sb (V)-90 г/л в растворе HCl концентрации 4-4,8N. Избыток пентахлорида сурьмы, составляющий около 10 %, восстанавливали порошком сурьмы; раствор трихлорида сурьмы, направляли на гидролиз с получением хлорокиси сурьмы и последующий синтез триоксида сурьмы. Из полученного Au-содержащего кека удаляли флотацией элементную серу (или растворяли ее в растворах щелочи), гравитационном обогащением выде-ляли золотую головку и концентрат благородных металлов. Необходимая часть трихлорида сурьмы после обработки окислителем - перекисью водорода (H_2O_2), озоном, нитритом натрия ($NaNO_2$), или окисью марганца - возвращалась в оборот на выщелачивание концентрата. Из раствора получали триоксид сурьмы по известным реакциям [5-8]. Теоретически на 0,7168 кг Sb сульфидного концентрата необходимо 1,075 кг Sb в виде $SbCl_5$. Были установлены основные параметры процесса выщелачивания (таблица).

Показано, что влияние температуры на процесс выщелачивания значительно. Установлено, что в более разбавленной пульпе происходит лучшее выщелачивание сурьмы более активно, т.е. чем меньше исходная концентрация Sb(V), тем эффективнее процесс выщелачивания. Триоксид Sb(III) получали нейтрализацией растворов аммиаком. Данный процесс осуществляли в течение 1,5 ч при 60-70 °С до pH 7-8.

Чистота получаемого по предлагаемой технологии триоксида сурьмы 99,5 % Sb_2O_3, превосходит стандарты на триоксид сурьмы Китая, Англии, США, Италии и Японии. По содержанию As, Pb, Fe, Ni и суммы K+Na + Ca триоксид сурьмы имеет стабильное качество.

Оптимальные условия способа получения триоксида сурьмы при использовании в качестве выщелачивающего агента Sb(V): Т: Ж=1:10; время выщелачивания 2 час, температура – 90 °С. Извлечение сурьмы в раствор при этом достигает 99,8 %.Извлечение золота в кек составило-96 %, а содержание золота возросло почти в 2 раза. Цианирование кека не должно осложняется наличием примесей.

Рекомендуемый способ позволяет значительно повысить извлечение сурьмы и благородных металлов, при этом содержащаяся в концентрате сера выводится в отдельный продукт, не загрязняя окружающую среду, а основной реагент регенерируется.

Перспективные растворители. Было показано, что при гидрометаллургической схеме переработки сурьмяных руд эффективно использовать в качестве раство-

ряющих агентов смесь хлоридов серы и хлора при соотношении 1:3 –3,5 [9].

Уставлено, что в случае применения смеси хлоридов серы и хлора в течение 10-60 мин удается перевести в раствор сурьму на 95,25-98,66 % из сурьмусодержащих руд и продуктов с содержанием 1,54-42,8 % сурьмы. Последующий гидролиз растворов позволяет получить триоксид сурьмы.

Выбор эффективных растворителей сурьмы является перспективным направлением для геотехнологии и подземного выщелачивания сурьмусодержащих руд, особенно для горных территорий.

Растворитель антимонита на основе фтороборной кислоты. Предложены производные фтороборной кислоты HBF_4 для извлечения сурьмы из сульфидных руд после сульфидно-щелоч-ного выщелачивания, извлечения элементной серы и электроосаждения сурьмы из фторобораных растворов [10]. При этом Sb_2S_3 обрабатывается фторобораом железа (III) по реакции:

$$Sb_2S_3 + 6\,Fe(BF_4)_3 = 2\,Sb(BF_4)_3 + 6Fe(BF_4)_2 + 3\,S. \quad (9)$$

Электролиз фильтрованных растворов в диафрагменном электролизере позволяет получить чистую сурьму на катоде, а на аноде растворенный фторобораат железа(II) , который окисляется снова до фторобората железа(III) :

$$2\,Sb(BF_4)_3 + 6Fe(BF_4)_2 = 2Sb + 6Fe(BF_4)_3. \quad (10)$$

Этот процесс является инновационным по сравнению с классическим процессом.

Хлор как растворитель золота и сурьмы. Он имеет определенные преимущества перед цианидом.

И.А. Каковский и Ю.М. Поташников отмечали, что при хлоринации легче осуществить комплексное использование других ценных компонентов обрабатываемого сырья и не так опасны некоторые примеси, осложняющие процесс цианирования (медь, сурьма и др.), проще осуществляется осаждение золота и обезвреживание промышленных стоков[11]. Хлор и особенно белильная известь значительно дешевле цианида. Растворимость хлора в воде выше, чем кислорода, что обеспечивает получение больших скоростей растворения. Растворение антимонита происходит по реакции:

$$Sb_2S_3 + 6Cl_2 = 2SbCl_3 + 3S_2Cl_2,$$

$$\Delta F = -631{,}11\ кДж,\ lgK = 462{,}7; \quad (11)$$

$$Sb_2S_3 + 3Cl_2 = 2SbCl_3 + 3S,$$

$$\Delta F = -536{,}35\ кДж,\ lgK = 393{,}22. \quad (12)$$

ООО «ЕПГ» и ЗАО «Сарылах - Сурьма» предложили технологию кислотно-окислительного выщелачивания сурьмы для хвостов гравитационного обогащения с содержанием Sb - 39,5 %, As - 0,55 %, Au - 148,8 г/т. Достигнуто извлечение сурьмы в раствор 88-89 % (Cl^- 160-180 г/т, Cl_2 - 3,0-3,5 г/л) и при гидрохлорировании кеков с извлечением золота 91,3 % (HCl-160-180 г/т, Cl_2- 3,0-3,5 г/л).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Панченко А.Ф., Лодейщиков В.В., Бывальцев В.Я.* Разработка и освоение и пути усовершенствования комплексной переработки золотосурьмяных руд // Развитие производительных сил Сибири и задачи ускорения научно-технического прогресса. – Красноярск. – 1985. т. 1. ч.II. – С. 354-358.

2. *Соложенкин П.М.* Способы переработки сурьмяно-мышьяковых руд и концентратов // Цветные металлы. 1997. №7. С. 8-11.

3. *Соложенкин П.М.* Технология обогащения комплексных сурьмяных руд Китая// М.: ЦНИИЭИЦМ. 1992. 55 с .

4. *Соложенкин П.М., Усова С.В., Акназарова Т.Н., Фазылова Р.Р.* Технология прямой переработки сурьмяных огарков с целью получения пигментов на основе сурьмы// Цветные металлы 1994. № 1. С. 23-26.

5. *Solozhenkin P.M., Bondarenko E.V.* Extraction of antimony trioxide from gold-antimony concentrates by new solutioners. Proceeding 8 th Conference on Envi-

ronment and Mineral Processing, 24.6-26.6.2004.VSB-TU Ostrava. P. 487-492.

6. *Solozhenkin P.M.* The technology of direct processing of antimony calcines for obtaining of antimony pigments. In: Proceeding of the XIX IMPC. 1995. Chapter 42 P.223-226.

7. *Solozhenkin P.M., Nebera V.P. and Abdulmanov I.G.* The technology of direct processing of antimony-bearing materials for obtaining of antimony compounds. In: Proceeding of the XX IMPC, Aachen. 1997. V.4. P.227-237

8. *Zhen Diji* et al. // J. of Centr. South Institute of Mining and Metallurgy. 1983. N 3. P. 24.

9. *Авт.св.* 872586 СССР.С1 С22В30/02. Способ выщелачивания антимонита/ Соложенкин П.М., Глухов И.А., Шалухина Л.М. Опубл. 1981 Бюл 38

10. 11.EP 0 806 487A1 C22 B30/02, C25 C1/22. Extraction of antimony from suifide ores by alkaline leaching, recovery of elemental sulfur and electrowinning antimony from fluoborate solution. Olper, Marco. Date of publication12.11.1997 Bulletin1997/46.

11. *Каковский И.А., Поташников Ю.М.* Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия. 224 с.

Коротко об авторах

Соложенкин П.М. – профессор, доктор технических наук, Институт проблем комплексного освоения недр РАН.

ДИССЕРТАЦИИ

ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Автор	*Название работы*	*Специальность*	*Ученая степень*
ЧИТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ			
КУЖИКОВ Алексей Александрович	Обоснование эффективной технологии выпуска глиносодержащих руд при разработке жильных месторождений системами с маганизированием (на примере Гарсонуйского флюоритового месторождения)	25.00.22	к.т.н