

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Мельничук Мария Сергеевна

**ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ
ОБОГАЩЕНИЯ МАЛОСУЛЬФИДНЫХ РУД НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ
ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИХ ОЧИСТКИ ОТ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА**

Специальность 25.00.13 – Обогащение полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

**Научный руководитель:
Доктор технических наук
Петров Георгий Валентинович**

Санкт-Петербург – 2018

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МПГ. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ	10
1.1 Основные тенденции развития мирового рынка металлов платиновой группы	10
1.2 Особенности развития российской минерально-сырьевой базы	14
1.3 Производство концентратов драгоценных металлов при переработке различных типов руд России	18
1.3.1 Концентрирование платиновых металлов при переработке сульфидных медно-никелевых руд	18
1.3.2 Переработка платиносодержащих руд Камчатки, Урала и Алданского региона	30
1.4 Переработка платиносодержащих концентратов, выделенных при механическом обогащении полиметаллических руд	40
1.4.1 Переработка сульфидных концентратов	40
1.4.2 Переработка железосодержащих концентратов	45
1.5 Постановка задачи исследований.....	49
ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА, ВЫДЕЛЕННОГО ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ХРОМИТОВОЙ РУДЫ НИЖНЕТАГИЛЬСКОГО ДУНИТОВОГО МАССИВА	54
2.1 Геолого-минералогическая характеристика Нижнетагильского месторождения	54
2.2 Исследование особенностей вещественного состава магнитного концентрата обогащения хромитовой руды	57
2.2.1 Методика выделения концентрата МПГ	57
2.2.2 Изучение минералогического и гранулометрического состава магнитного платиносодержащего концентрата.....	64
2.3 Выводы по 2 главе.....	68
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА ВОССТАНОВЛЕНИЯ МАГНЕТИТА В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ	70

3.1 Современные представления о механизме и кинетике растворения оксидов железа	70
3.1.1 Физико-химические свойства оксидов железа	70
3.1.2 Особенности растворения оксидов железа в кислых средах	72
3.1.3 Электрохимические свойства оксидов железа.....	75
3.2 Потенциодинамические исследования катодного поведения Fe_3O_4 в сернокислой среде.....	77
3.2.1 Методика работы	77
3.2.2 Результаты и их обсуждения	78
3.3 Выводы по 3 главе.....	84
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МАГНЕТИТА	86
4.1 Методика работы.....	86
4.2 Результаты и их обсуждение.....	86
4.3 Выводы по 4 главе.....	94
ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МЕТОДА ВЫДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ. КОНТУРЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ РАФИНИРОВАНИЯ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ ОТ ЖЕЛЕЗА	95
5.1 Теория и промышленная практика выделения железа из производственных растворов.....	95
5.1.1 Гидролитический метод выделения железа	95
5.1.2 Технология получения сульфата железа (II) и способы его применения	98
5.1.3 Железооксидные пигменты	99
5.2 Утилизация железистых сернокислых растворов методом «кристаллизация сульфата железа – прокаливание».....	102
5.2.1 Методика работы	102
5.2.2 Результаты и их обсуждение	103
5.3 Основные аппаратно-технологические решения.....	107
5.4 Выводы по 5 главе.....	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	120

ПРИЛОЖЕНИЕ А	136
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	137
ПРИЛОЖЕНИЕ В	138
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	139

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования: Россия является одним из крупнейших продуцентов металлов платиновой группы (МПГ) в мире, уступая первое место по объему их поставок на мировой рынок только ЮАР, но лидируя по производству палладия. Платинометальный комплекс РФ имеет ряд особенностей, из которых можно выделить приуроченность МПГ преимущественно к сульфидным медно-никелевым рудам и встроенность производства платиновых металлов в технологический цикл выпуска цветных металлов. В настоящее время уделяется большое внимание модернизации традиционной технологии переработки медно-никелевых руд за счет внедрения гидрометаллургических процессов. Однако, необходимость увеличения производства платины остается принципиально важным направлением развития российского платинометального комплекса.

Для расширения и реструктуризации минерально-сырьевой базы МПГ необходимо вовлечение в переработку отечественных малосульфидных и хромитовых руд, характеризующихся преимущественно платиновой минерализацией. При гравитационно-магнитном разделении хромитовых руд дунитовых массивов Среднего Урала выделяются концентраты МПГ с высоким содержанием железа, дальнейшее кондиционирование которых методами механического обогащения сопровождается безвозвратными техногенными потерями благородных металлов. В связи с этим представляется актуальной разработка химического метода рафинирования платиносодержащих концентратов от оксидов железа с получением богатого платинометального продукта, удовлетворяющего требованиям аффинажа.

Степень разработанности исследуемого направления:

Значительный вклад в изучение минералогических особенностей платинометальных руд, развитие и усовершенствование процессов обогащения и металлургической переработки платиносодержащего сырья внесли исследования известных российских ученых, среди которых следует выделить работы:

И.Н. Плаксина, Д.А. Додина, В.Г. Лазаренкова, В.А. Чантурии, А.П. Козлова, Т.Н. Грейвер, О.Н. Тихонова.

Геология и минералогия платиновых металлов освещены в статьях и ряде обобщающих монографий. Описание технологии получения МПГ из сульфидных полиметаллических руд ограничено в рамках анализа методов переработки шламов электролиза меди и никеля. Вопросы концентрирования МПГ из хромитовых и малосульфидных руд недостаточно проработаны, в том числе, в части кондиционирования выделяемых в обогатительном цикле платиносодержащих железистых концентратов для соответствия их качества требованиям аффинажа.

Работа выполнялась в рамках направления исследований по специальности 25.00.13 – Обогащение полезных ископаемых в области. Работа выполнена по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014 – 2020 гг.», проект RFMEFI57417X0168.

Цель исследований: Разработка научно обоснованных технических решений по переработке железистых платиносодержащих продуктов обогащения малосульфидных руд с получением концентрата минералов платиновых металлов.

Идея работы: химическое разделение оксидов железа и минералов платиновых металлов при восстановительной сернокислотной обработке магнитного концентрата способствует получению богатого платиносодержащего и товарного железистого продукта.

Задачи исследований:

- Изучение химико-минералогических особенностей малосульфидных платиносодержащих руд Среднего Урала и продуктов их гравитационно-магнитного обогащения;
- Изучение электрохимических особенностей катодного восстановления магнетита в сульфатной среде высокой кислотности;
- Изучение кинетических закономерностей процесса восстановительного сернокислотного разложения магнетита;

- Определение оптимальных технологических параметров химического отделения оксидов железа и породообразующих компонентов от минералов платиновых металлов при восстановительной сернокислотной обработке магнитных продуктов обогащения;
- Изучение особенностей термического разложения сульфата моногидрата железа.

Научная новизна исследований:

- Установлен автокаталитический механизм и определены кинетические характеристики электрохимического восстановления магнетита в сернокислой среде.
- Выявлены основные закономерности сернокислотного разложения магнетита в присутствии восстановителей.
- Установлены особенности разделения минералов железа и платиновых металлов при восстановительной сернокислотной обработке магнитного продукта обогащения малосульфидных руд.

Практическая значимость:

- Разработан метод сернокислотного восстановительного рафинирования магнитных продуктов обогащения хромитовых руд от железа, обеспечивающий получение богатых платиносодержащих концентратов;
- Разработан способ получения качественного железистого продукта из маточных сернокислых растворов.

Методы исследований. Методика исследования вещественного состава продуктов включала в себя следующие операции: фазовый анализ, структурное распределение фаз. Определение химического состава фаз осуществлялось методами РЭМ и РСМА на растровом электронном микроскопе TescanVega LMN II LMN (Чехия) с ЭД-спектрометром и системой микроанализа INCA (OxfordInstruments, UK). Гранулометрический анализ проб был проведен на установке Mastersizer 2000.

Экспериментальные исследования выполнялись с использованием обогатительного и гидрометаллургического лабораторного оборудования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Восстановительное сернокислотное выщелачивание магнетита, присутствующего в магнитном платиносодержащем продукте обогащения хромитовой руды, осуществляется по электрохимическому механизму; кинетические характеристики катодного процесса определяются параметрами электролита и каталитическим влиянием образующихся катионов двухвалентного железа.

2. Разделение оксидов железа и минералов платиновой группы с получением богатого концентрата платиновых металлов и товарного железистого продукта обеспечивается последовательным осуществлением восстановительного выщелачивания магнитного платиносодержащего концентрата и термического разложения моногидрата ферросульфата, выделенного кристаллизацией из сернокислых растворов.

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, содержащихся в диссертации, подтверждается сходимостью теоретических и экспериментальных результатов, применением современных методов физико-химического анализа и математической обработки полученных данных. Доказывается с позиций современной теории гидрометаллургических процессов и существующего опыта их промышленного применения.

Апробация работы: II Международная научно-практическая конференция «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке» (Санкт-Петербург, 2014); Основные результаты диссертации докладывались: Научно-практическая конференция РИВС-2014 (Санкт-Петербург, 2014); Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы геологии и эксплуатации месторождений платиновых металлов» (Санкт-Петербург, 2016); Международная научно-практическая конференция: Наука, образование, общество (Тамбов 2018); Международная Научно-техническая конференция «Комбинированные процессы переработки минерального сырья: теория и практика» (Санкт-Петербург 2015); Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы геологии и эксплуатации

месторождений платиновых металлов» (Санкт-Петербург, 2016); Международная научно-практическая конференция «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование» (Санкт-Петербург, 2018).

Личный вклад автора: заключается в проведении анализа литературных и патентных источников, постановке цели, задач и разработке методик исследований, проведении лабораторных экспериментов по обогащению и восстановительному сернокислотному выщелачиванию, анализе и обобщении полученных результатов, формулировании выводов и научно-технических рекомендаций.

Публикации: Основные положения диссертации опубликованы в 10 печатных работах, из них 4 в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и библиографического списка, включающего 153 наименования. Диссертация изложена на 139 страницах, содержит 48 рисунков, 34 таблицы и 4 приложения.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность и признательность научному руководителю, доктору технических наук Г.В. Петрову; коллективу кафедр обогащения полезных ископаемых и металлургии Санкт-Петербургского горного университета за внимание, содействие и поддержку на различных этапах выполнения диссертационной работы.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МПП. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

1.1 Основные тенденции развития мирового рынка металлов платиновой группы

В настоящее время мировая экономика обладает высоким спросом на металлы платиновой группы (МПП). МПП широко используются во многих отраслях промышленности, области их применения постоянно расширяются.

Россия занимает сильные позиции на мировом рынке драгоценных металлов: 1-е место по добыче палладия; 2-е место по добыче платины (после ЮАР).

Основными производителями на мировом рынке платины являются компании Anglo American Platinum Limited (ЮАР), Impala Platinum Holdings Limited (ЮАР), Lonmin plc. (ЮАР), ГК «Норильский Никель» и Northam Platinum Limited (ЮАР). В 2015 году на долю данных компаний пришлось около 95% мирового рынка первичного предложения платины. В таблице 1.1 представлено производство платины крупнейшими компаниями в 2015 году [2].

Таблица 1. 1 – Производство платины крупнейшими компаниями в 2015 году

Компания	Производство платины, тыс. унций	Ресурсы МПП, млн унций
Anglo American Platinum	2137	857
Impala Platinum	1278	245
Lonmin	760	215
ГМК «Норильский Никель»	597	371
Northam Platinum	424	214

Согласно данным World Platinum Investment Council, WPIC в 2017 году предложение платины на мировом рынке продолжило умеренное снижение. По

итогам 9 месяцев 2017 года предложение снизилось на 3,1% до 5845 тыс. унций в сравнении с тем же периодом прошлого года. На рисунке 1.1 проиллюстрирован объем мировой добычи платины.

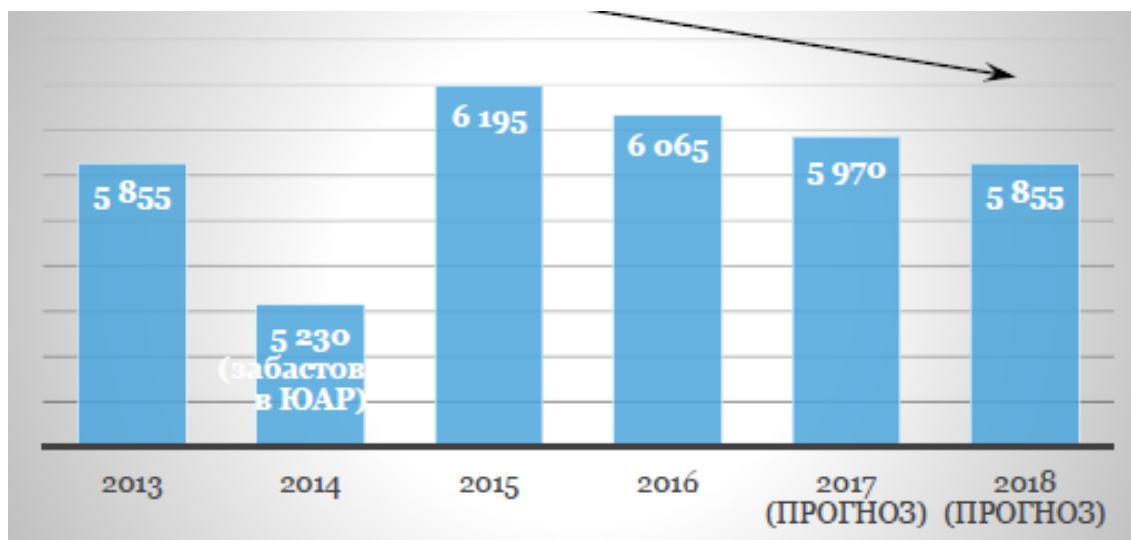


Рисунок 1.1 –Объем мировой добычи платины, тыс. унций [2]

Сокращение объема производства наблюдалось среди всех основных добывающих стран. Однако ЮАР (71% мировой добычи) сократил объемы лишь на 0,2%. Наибольшее сокращение произошло в Северной Америке (на 9,8%) и Зимбабве (на 9,5%). В России (12% мировой добычи) объем добычи сократился на 2,8%. В Африке в 2018 году ожидается усиление факторов, способствующих выбытию производственных мощностей.

Мировой спрос на платину также сократился на 4,7% до 5820 тыс. унций. Спрос автомобильной промышленности сократился на 1,1%; других видов промышленности (химия, нефтехимия, энергетика, медицина, стекло и др.) – на 9%. Ювелирное производство продемонстрировало рост спроса, преимущественно в Индии – на 1,1%. На рисунке 1.2 представлен спрос на платину в 2017 году.

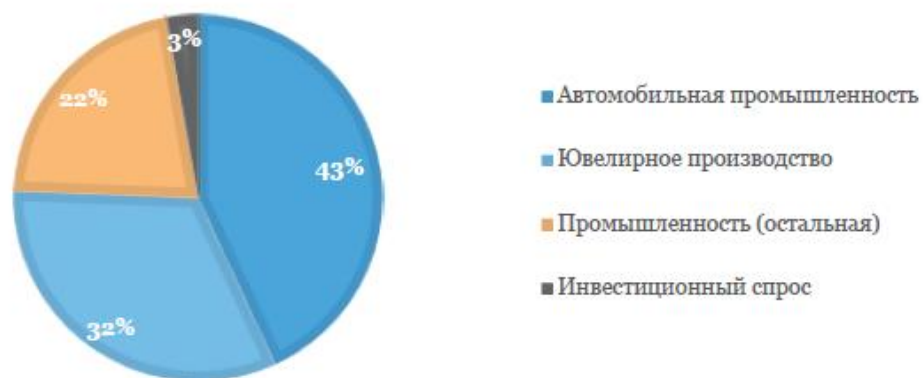


Рисунок 1.2 – Структура спроса на платину 2017 года [2]

Как показано на рисунке 1.3 в 2018 году ожидается восстановление спроса в промышленности и в ювелирном производстве. Цены на платину не демонстрировали ярко выраженного тренда, о чем свидетельствует рисунок 1.4.

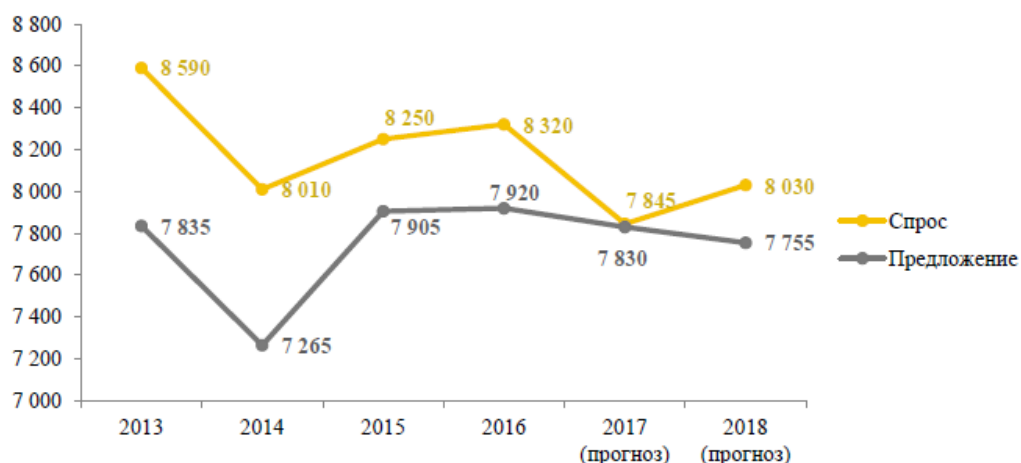


Рисунок 1.3 – Динамика мирового спроса и предложения на платину [2]

По февральскому отчету компании Johnson Matthey рынок платины закрылся с профицитом около 110 млн. унций. При этом промышленное потребление демонстрировало прирост. Мировое предложение платины снижалось, как из России, так и от других производителей. Как показано в таблице 1.2 в 2018 году избыток металла сохранился, несмотря на ожидаемый рост промышленного потребления [150].



Рисунок 1.4 – Динамика мировых цен на платину в 2015-2017 гг. [150]

Таблица 1.2 – Баланс мирового рынка платины по данным [150], млн. унций

Год	2015 г	2016 г	2017 г	Динамика, г/г, %
Мировая добыча	6,107	6,083	5,976	-1,8
Лом	1,715	1,929	1,980	+2,6
Автопотребление	3,228	3,327	3,285	-1,3
Мировой потребление	6,463	6,285	5,866	-6,7
Баланс рынка	-0,356	-0,202	+0,11	

Мировой рынок палладия в 2017 г. увеличил дефицит поставок до -629 млн. унций. Дополнительный прирост спроса произошел в китайской химической промышленности. При этом предложение металла снизилось на 2,4%, в первую очередь за счет снижения поставок из России. Как показано в таблице 1.3 в 2018 г. ожидается сохранение дефицита на рынке, низкая ликвидность и падение запасов.

Как показано на рисунке 1.5 на фоне дефицита металла цены на палладий в 2017 году продолжили свой рост и достигли максимальных значений за последние 16 лет.

Таблица 1.3 – Баланс мирового рынка палладия по данным [150], млн. унций

Год	2015	2016	2017	Динамика, г/г, %
Мировая добыча	6,455	6,760	6,797	-2,4
Лом	2,418	2,503	2,926	+16,9
Автопотребление	7,622	7,948	8,424	+6,0
Мировой потребление	6,723	6,867	7,266	+5,2
Баланс рынка	-0,268	-0,107	-0,629	

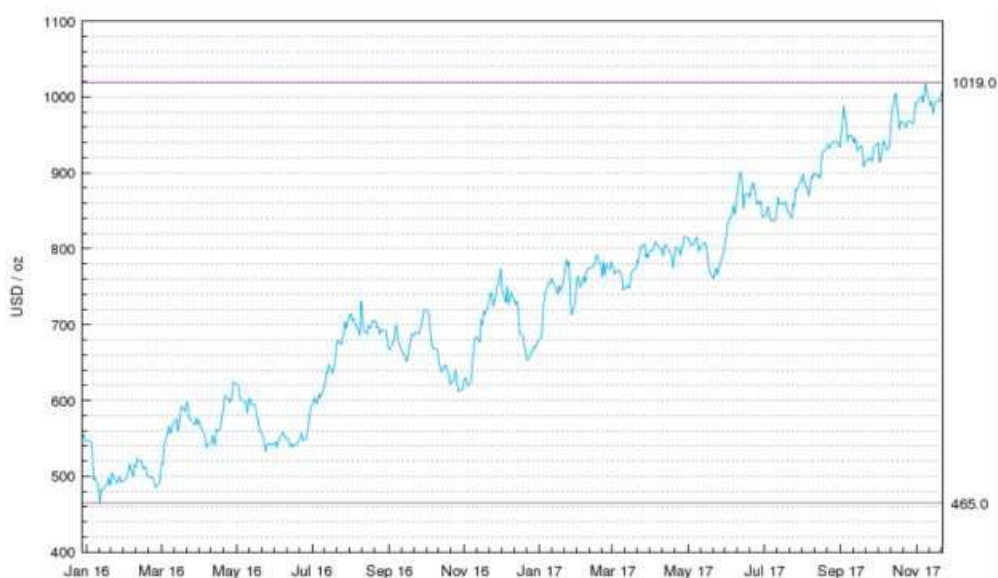


Рисунок 1.5 – Динамика мировых цен на палладий в 2015-2017 гг, US\$/oz. [150]

1.2 Особенности развития российской минерально-сырьевой базы

Большая часть мировых запасов и ресурсов металлов платиновой группы МПГ связана с коренными породами магматических месторождений, как собственно платинометальных, к ним относятся малосульфидные руды крупных расслоенных ультрамафит-мафитовых интрузий, так и платиносодержащих руд, где в качестве ведущих выступают медь, никель, хром, титан [84].

В таблице 1.4 приведены основные геолого-промышленные типы месторождений МПГ в мире [48].

Таблица 1.4 - Основные геолого-промышленные типы месторождений МПГ в мире

Тип месторождения	Месторождение
Сульфидные МПГ-Cu-Ni месторождения	Россия: Норильское и Талнахское Печенгское (Кольский п-ов); Канада: Садбери Австралия: Камбалла
Платинометалльные малосульфидные месторождения	Россия: Федорово-Панское, Верхнеталнахское ЮАР: риф Меренского (Бушвельд) США: J-M риф, Стиллуотер Гренландия: Скаергаарде
Платиноидно-хромитовые (МПГ-Cr) месторождения	Казахстан: Кемпирсай Россия: Рай-Из, Сыум-Кеу, Средний Урал, Инагли, Кондер ЮАР: UG-2 (Бушвельд)
Техногенные месторождения	Россия: норильские хвосты обогащения пирротинный концентрат отвалы хромитового сырья

Зарубежные ресурсы МПГ приурочены большей частью к собственно платиновым месторождениям Бушвельдского комплекса (ЮАР) - малосульфидным и платиноидно-хромитовым рудам, а также к месторождениям Садбери (пров. Онтарио, Канада) и Стиллуотер (США). На территории ЮАР МПГ являются самостоятельными объектами добычи и производства, при этом наблюдается преобладание в рудах платины над палладием. В других зарубежных странах МПГ являются спутниками никеля и объем их добычи зависит от его рыночной конъюнктуры [68].

Минерально-сырьевая база платиновых металлов РФ составляет одну шестую мировой – 15 тыс. т. Главным продуктом платинометалльной промышленности, в отличие от ЮАР, является палладий (42% мирового производства), в меньшей степени платина (14%) .

К характерным особенностям минерально-сырьевой базы Российской Федерации можно отнести:

- ограниченность прогнозных ресурсов МПГ;
- основной сырьевой источник МПГ – сульфидные медно-никелевые руды;

- эксплуатация малого количества месторождений (Норильский и Печенгский промышленные районы);
- исключительная зависимость объема выпуска МПГ от конъюнктуры на никель;
- выраженная палладиевая минерализация ($Pd:Pt = 3:1$) сульфидных руд.

Как показано на рисунке 1.6 в РФ главным типом являются платиносодержащие месторождения. Наибольшую значимость имеют Норильский регион, а также Карело-Кольский, Уральский и Корякско-Камчатский регионы.



Рисунок 1.6 – Платиноносные регионы России и основные запасы металлов платиновой группы [84]

Сульфидные медно-никелевые руды Норильского региона представляют основную ценность. В Норильских месторождениях (Октябрьское, Талнахское, Норильск-1) МПГ образуют собственные минералы, и только малая часть входит в состав сульфидов меди и никеля в изоморфной форме, что способствует заметному объему потерь МПГ в технологическом цикле, ориентированном на извлечение меди и никеля с попутным концентрированием платиноидов. В Норильском регионе в настоящее время вводятся в эксплуатацию Масловское и

Черногорское месторождения, а месторождения Горозубовское, Вологочанское, Норильск II числятся резервными [49].

Учитывая снижение доли богатых руд в общем объеме добычи; несовершенство технологий извлечения МПГ из нетрадиционных и комплексных руд; а также сосредоточение в арктической зоне и на площадях со слаборазвитой инфраструктурой более 98% разведанных запасов МПГ России становится очевидной уязвимость производства платиновых металлов в РФ.

Для укрепления позиций на мировом рынке российского платинометального комплекса необходима реструктуризация минерально-сырьевой базы с акцентом на вовлечение в переработку новых источников платиносодержащего сырья.

В Печенгском рудном районе выявлены месторождения Спутник, Верхнее, Тундровое и Быстренское. Печенгские руды уступают норильским как по качеству, так и по количеству.

В Карело-Кольском регионе открыты перспективные месторождения малосульфидных и титаномagnetитовых руд, а также черносланцевых месторождений онежского типа. В Карелии перспективы выявления новых месторождений связаны с расслоенным Бураковским плутоном в Южной Карелии, но существует вероятность обнаружения новых месторождений МПГ в Северной Карелии [105].

Важное промышленное значение наряду с сульфидными и малосульфидными рудами Норильского и Карело-Кольского регионов имеют платиновые руды Урала, Якутии и Корякии.

Платиноносные россыпи Урала связаны с зональными интрузиями Светлоборский, Вересовоборский, Ивдельский, Кытлымский, Ревдинский и др. На Полярном Урале сконцентрированы хромитонносные массивы со значительными проявлениями платиноидов, в том числе редких Os, Ir, Ru. Уральский регион отличается своим многообразием платинометаллических типов руд [38].

Корякско-Камчатском регионе выделены перспективные зоны МПГ - Ватыно-Вавенская, Валагиская, Средино-Камчатская, Беринговская. Ватыно-Вавенская зона известна двумя платиноносными массивами – Гальмознанский и Сейнаровский, которые богаты россыпями иридистой платины и изофероплатины. Среднее содержание платины в россыпях $2,8 \text{ г/м}^3$ [67].

К потенциально промышленным регионам также относятся Восточно-Саянский, Курско-Воронежский и Дальневосточный.

Таким образом, основными направлениями развития минерально-сырьевой базы РФ являются:

1. Реструктуризация минерально-сырьевой базы МПГ:
 - Вовлечение в переработку малосульфидных руд;
 - Концентрирование МПГ из хромитсодержащих руд;
 - Попутное извлечение МПГ при переработке хромовых руд;
 - Попутное извлечение при переработке окисленных Ni руд;
 - Извлечение МПГ из техногенного сырья;
2. Нарращивание разведанных запасов МПГ в недрах;
3. Повышение извлечения МПГ при переработке сульфидных руд и концентратов;
4. Разработка новых обогатительных и металлургических методов коллектирования МПГ при переработке нетрадиционного рудного и техногенного сырья.

1.3 Производство концентратов драгоценных металлов при переработке различных типов руд России

1.3.1 Концентрирование платиновых металлов при переработке сульфидных медно-никелевых руд

ОАО «ГМК «Норильский никель» является основным производителем МПГ в России, разрабатывающим сульфидные медно-никелевые месторождения. Его Заполярный филиал разрабатывает три крупнейших месторождения платиноидов

в Красноярском крае: Октябрьское, Талнахское и Норильск-1. Дочерняя структура компании – ОАО «Кольская ГМК» эксплуатирует месторождения Ждановское, Заполярное, Котсельваара-Каммикиви и Семилетка в Печенгском рудном районе Мурманской области [87,91].

Обогащение сульфидного сырья и переработка рудных концентратов. Потери МПГ с хвостами обогатительных фабрик зависят как от типа руд, так и от применяемых схем обогащения. На Талнахской и Норильской обогатительных фабриках для различных типов руд применяют индивидуальные технологические схемы.

Обогащение вкрапленных и медистых руд на Норильской обогатительной фабрике осуществляют по схеме коллективно-селективной флотации, позволяющей вывести в отвальные хвосты до 85-90% материала уже в «голове» процесса. По этой технологии сначала проводят коллективную флотацию для отделения пустой породы и затем селективную с выделением медного и никелевого концентратов.

При обогащении вкрапленных руд месторождения Норильск-1 в технологию дополнительно включена операция гравитационного обогащения в центробежных классификаторах «Knelson», которая способствует повышению извлечения благородных металлов и получению богатого гравеоконцентрата [36].

Применительно к малосульфидным рудам является весьма эффективной гравитационно-флотационная схема, так как при крайне низком содержании цветных металлов, руды относительно богаты МПГ, причем собственными минералами представлено до 89% платиноидов. Однако, потери платиновых металлов весьма существенны. По данным работы [36] на стадии обогащения руд доля потерь платиновых металлов от общих потерь ГМК «Норильский никель» составила около 71%, в том числе с хвостами Норильской обогатительной фабрики, перерабатывающей, в основном, вкрапленные руды, 67%, и только 4% с хвостами Талнахской фабрики, которая перерабатывает богатые руды.

На Талнахской обогатительной фабрике обогащение сплошных сульфидных руд проводят по технологии селективно-коллективно-селективной флотации, так

как при переработке богатых руд выход отвальных хвостов весьма невелик (не более 25-30%). Основным отличием данной технологии является выделение малоникелистого пирротина в самостоятельный продукт, что способствует существенному сокращению затрат на металлургическом переделе за счет получения богатых концентратов цветных металлов [110].

При пирометаллургической переработке рудных концентратов обогащения медно-никелевых руд платиновые металлы большей частью концентрируются в шламах электролиза меди и никеля, исключением является осмий. На рисунке 1.7 изображена схема общих принципов переработки медно-никелевых руд.

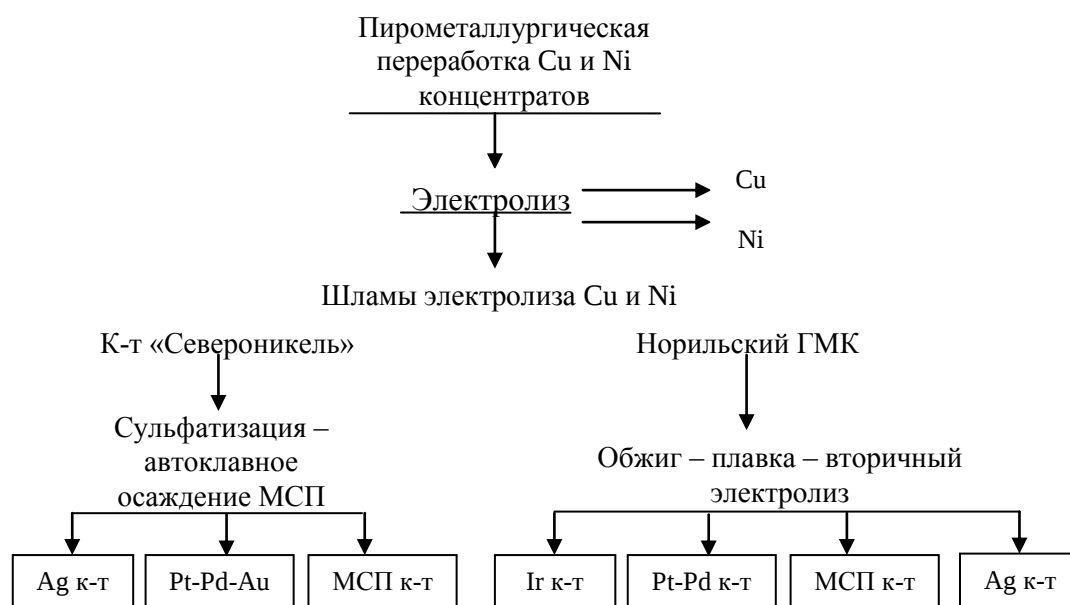


Рисунок 1.7 - Общие принципы переработки Cu-Ni руд

Переработка меде- и никельэлектролитных шламов. На комбинате «Североникель» из электролитных шламов платиновые металлы извлекают методом гидроциклонирования - двухстадийной сульфатизации – автоклавное осаждение металлов – спутников платины (МСП). Этот метод позволяет получить богатые селективные концентраты МСП и серебра, Pt-Pd-Au, а также раствор цветных металлов, при этом количество операций минимально. Полученные концентраты направляют на аффинаж, а раствор – в цех электролиза никеля (рисунок 1.8).

На Норильском ГМК для переработки электролитных шламов меди и никеля используют технологию, принципиальная схема которой изображена на рисунке 1.9.

Данная технология включает в себя последовательное применение операций окислительно-сульфатирующего обжига, выщелачивания, плавку нерастворимого остатка на аноды, вторичного электролиза. В результате получают концентраты МСП, Pt-Pd-Au, серебра и иридия.

По сравнению с методом обжиг – вторичный электролиз метод классификации - двухстадийной сульфатизации имеет преимущества: компактность оборудования, за счет сокращения количества операций; отсутствие оборотных продуктов; технологический цикл сокращен в 10 раз; меньше объем незавершенного производства; высокое качество концентрата МСП. Однако технология, применяемая на Норильском ГМК, позволяет получить богатый селективный Ig концентрат, который удобен для аффинажа, а также добиться более высокого качества Pt-Pd-Au концентрата.

Перспективы развития платинометального производства. Применяемая технология для переработки медно-никелевых руд является многозвенной и сложной. Технология связана с задалживанием и большими потерями цветных металлов и МПГ в незавершенном производстве, высокими трудовыми и энергоемкими затратами, а также с загрязнением окружающей среды. Для устранения перечисленных недостатков необходимо изменить концепцию переработки руд и полупродуктов как платиново-медно-никелевых, при этом необходимым является более широкое использование гидрометаллургических процессов.

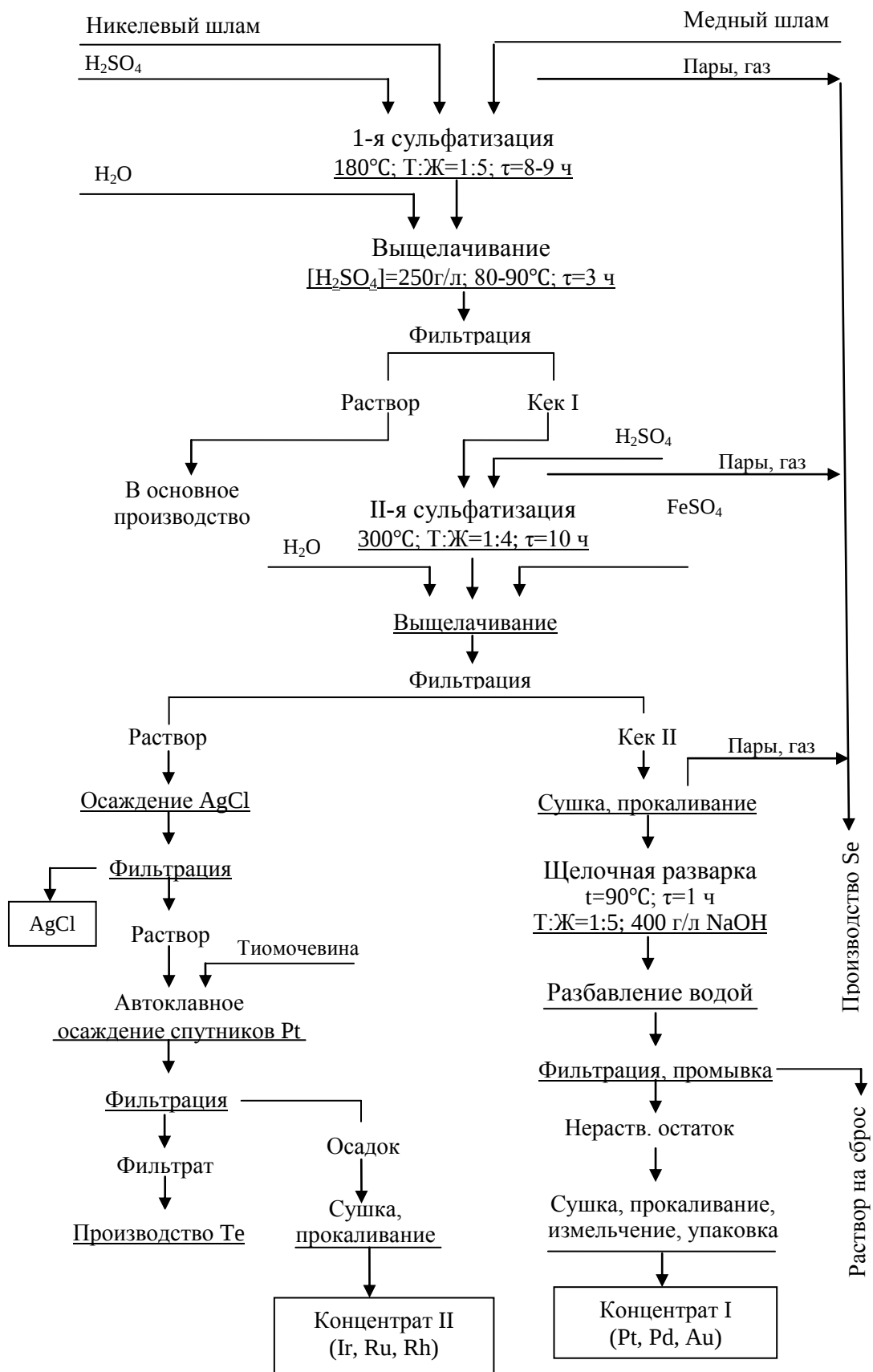


Рисунок 1.8 – Контуры технологической схемы двухстадийной сульфатизации

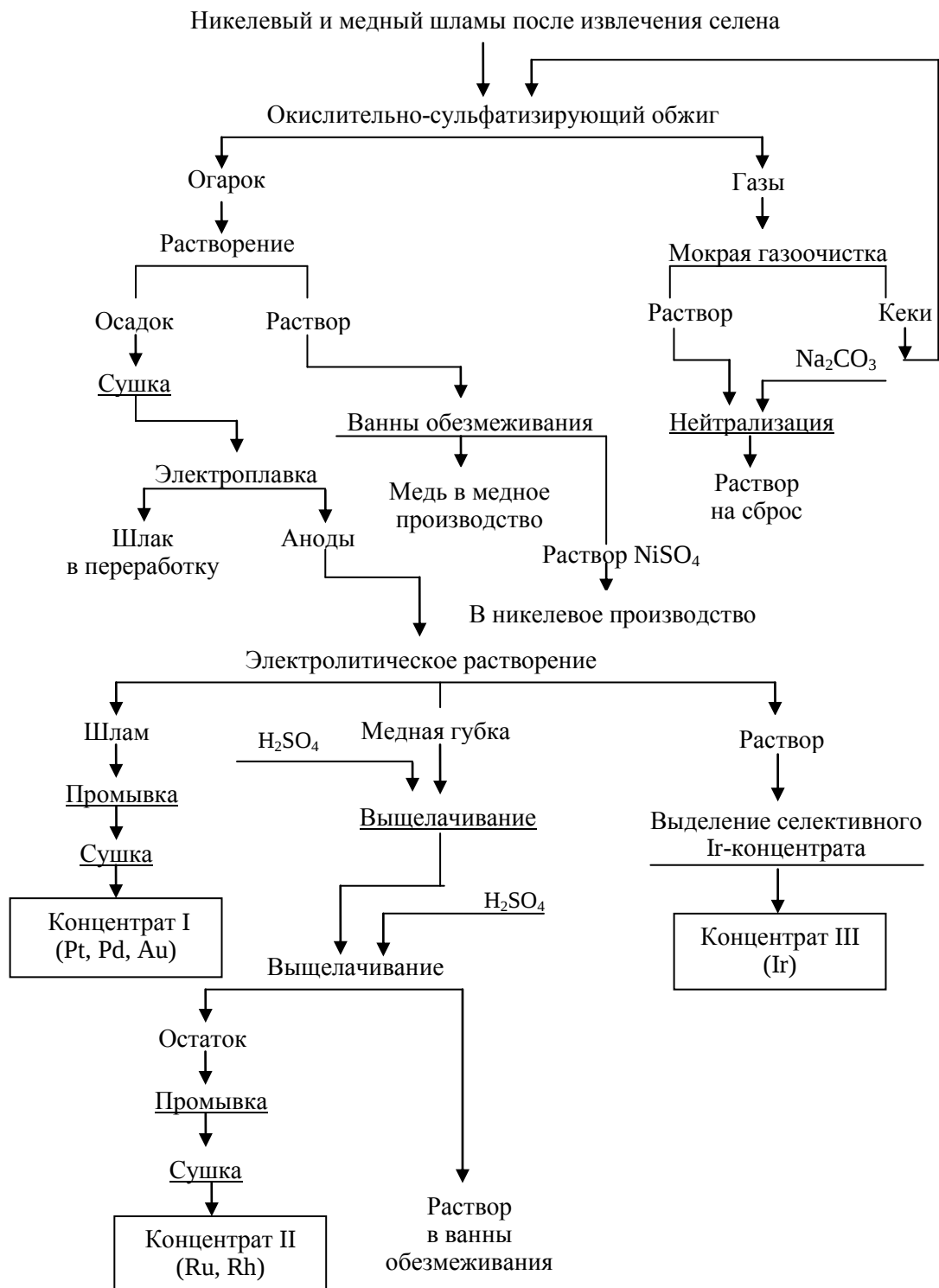


Рисунок 1.9 – Контуры технологической схемы обжиг – вторичный электролиз

Одним из заметных шагов в этом направлении может стать модернизация морально устаревшего производства никеля на комбинате «Североникель ОАО «Кольская ГМК» (КГМК) на базе хлорного выщелачивания различных полупродуктов переработки рудного сырья (рисунок 1.10).

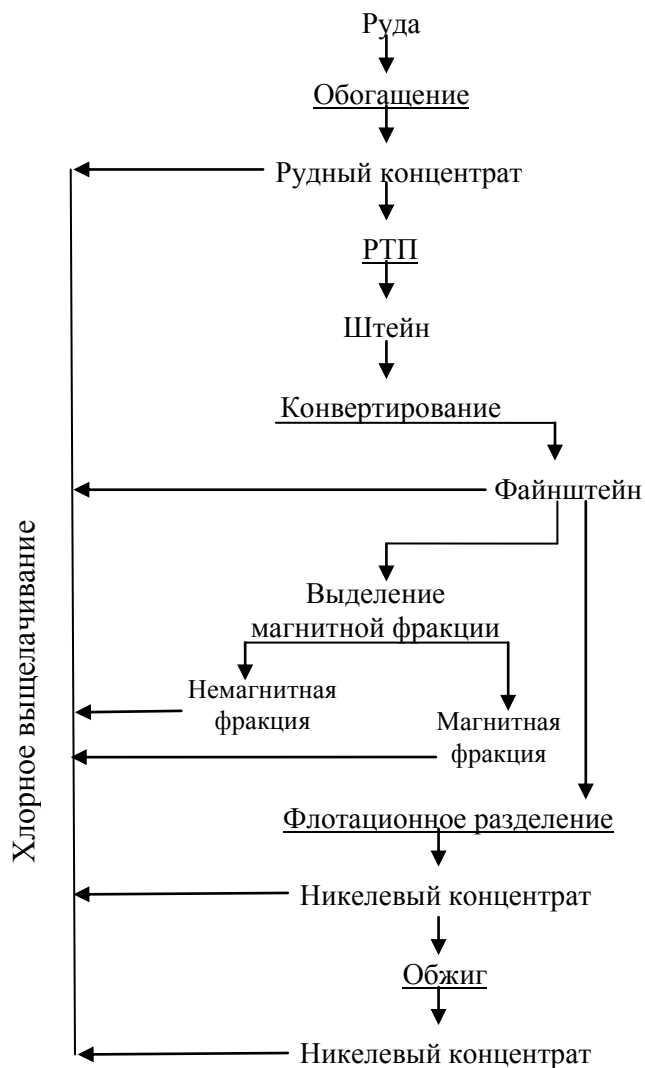


Рисунок 1.10 – Варианты никелевого сырья, пригодного для хлорного выщелачивания [109]

Учитывая, что через никелевую ветку общей схемы переработки медно-никелевого сырья проходит преобладающее количество МПГ, предлагаемые технологические решения существенно изменят платинометальное производство ОАО «ГМК «Норильский никель» (ГМК «НН»).

В качестве базовых вариантов были приняты технические решения, реализованные компаниями Sumitomo, Le Nickel-SLN (Eramet Group), Falconbridge (Xtrata), в 1970– 1980- х гг.

В качестве сырья для хлорного выщелачивания были выбраны полупродукты головной пирометаллургической цепи переработки рудного сырья, что значительно снижает потребление энергии, трудозатраты и расход материалов, за счет сокращения пирометаллургических переделов. Хлорирование

сульфидного сырья позволяет исключить перевод сульфидной серы в оксид, что снижает производство серной кислоты и улучшает экологическую обстановку. Однако использование хлорирования для многокомпонентного сульфидного сырья требует организации технологии, включающей в себя большое количество переделов с развитой сетью передачи полупродуктов между медным и никелевым производствами.

Применение хлорирования для металлизированных полупродуктов, которые получают на конечных пирометаллургических стадиях, упрощает гидрометаллургическую часть технологии, но пирометаллургические переделы сохраняются со всеми недостатками и затратами.

Использование хлорного растворения для никелевого порошка трубчатых печей (ПНТП) является наиболее простым вариантом для реализации. На рисунке 1.11 представлена принципиальная схема хлорной технологии переработки ПНТП. Необходимость в организации передела предварительной медео очистки раствора выщелачивания с рециклом цементной меди на выщелачивание обусловлена низким содержанием меди в никелевом порошке. Из электролита балансовую медь выводят на отдельном переделе очистки от меди.

В настоящее время в цехе электролиза никеля комбината «Североникель» на хлорное выщелачивание поступает около 2400 т/год ПНТП. На выщелачивании окислительно-восстановительного потенциал поддерживается в пределах 430-450 мВ. Выход остатка растворения около 1,4 % от загрузки ПНТП, извлечение цветных металлов и железа в раствор составляет более 99%, содержание драгоценных металлов в остатке выщелачивания повышается до, %: 0,22-0,25 Pt; 0,9-1,0 Pd.

Значительное содержание порообразующих составляющих в ПНТП не позволяет получить богатый концентрат ДМ непосредственно на стадии хлорного выщелачивания. Поэтому остаток выщелачивания подвергают восстановительной плавке с ошлакованием указанных примесей и части железа. Введение серы в плавку позволяет получить штейн, пригодный для механического измельчения. В процессе окислительного выщелачивания измельченного низкосернистого штейна

в сернокислом растворе с использованием воздуха (кислорода) производится богатый концентрат ДМ [110].



Рисунок 1.11 – Принципиальная схема хлорной технологии переработки ПНТП [110]

В качестве ближайшей задачи Кольской ГМК является развитие технологии электроэкстракции никеля из растворов хлорного растворения ПНТП на объём производства 145 тыс. тонн/год электролитного никеля. Внедрение эффективной технологии для переработки остатка хлорного растворения ПНТП с получением селективных концентратов драгоценных металлов высокого качества позволит надёжно перерабатывать сырьё, содержащее более 60% драгоценных металлов ПАО «ГМК «Норильский никель» [54].

Переработка техногенного сырья. Заскладированные хвосты обогащения сульфидных медно-никелевых руд рассматриваются в качестве дополнительных источников платиновых металлов. Более 300 млн. т сухих платинометалльных техногенных отходов накоплено в ГМК «НН», оценочные ресурсы МПГ которых

превышают 800-1000 т; «лежалые» пирротиновые концентраты (ЛПК), оценочные ресурсы составляют Pt и Pd >100 т, Au-3 т, Ni и Co более 500 тыс. т.; заскладированные шлакопылевые отвалы и магнетитовые концентраты «Горно-металлургической компании «Норильский никель» (ГМК «НН») [87, 149].

Хвостохранилище Норильской обогатительной фабрики №1 является наиболее крупным из норильских техногенных месторождений, общие запасы которого содержат не менее 240 млн. т отвальных хвостов. Материал хвостохранилища Норильской обогатительной фабрики №1 представлен однородной массой, которая содержит от 0,2 до 5,5 г/т МПГ. В хвостах в виде свободных минералов находится значительная часть платины. Выделение минералов возможно при использовании гравитационного обогащения, обеспечивающего получение богатых концентратов, которые пригодны для переработки совместно с электролитными шламами.

По проекту ЗАО «Механобр Инжиниринг» пульпу хвостохранилища ГМК «НН» подвергают классификации с выделением материала крупностью - 1,2 +0,25 мм. Затем полученный материал поступает на обогащение в концентраторах «Knelson». Извлечение платины из песковой фракции текущих хвостов обогащения вкрапленных руд составляет 40% при выходе гравиконцентрата 0,4%.

В металлургическом цехе возможно перерабатывать гравиоконцентрат с содержанием благородных металлов 4 кг/т и более; гравиоконцентрат с содержанием ниже 4 кг/т перерабатывают в составе шихты ряда операций пирометаллургических процессов [86, 89, 98].

При флотации пирротиновых руд Октябрьского и Талнахского месторождений происходит формирование сульфидного продукта – никель-пирротинового концентрата. Состав лежалого пирротинового концентрата (ЛПК) следующий: 1-3% Ni и Cu, 0,1% Co, до 10 г/т и более МПГ, 0,3 г/т Au, более 10 г/т Ag, [62, 82].

В ГМК «НН» ЛПК перерабатывается флотацией. Но для раскрытия слежавшихся зерен перед флотацией ЛПК поступают на классификацию и

измельчение в шаровых мельницах. Далее объединяют готовый концентрат ЛПК и общий никелевый концентрат Норильской обогатительной фабрики. К недостаткам данной технологии относятся обеднение общего никелевого концентрата, а также увеличение удельных затрат энергии дальнейшей пирометаллургической переработке материала, так как ЛПК – это продукт бедный по никелю, но богатый по железу.

С 2009 года для переработки ЛПК используют технологию автоклавного окислительного выщелачивания. Для совместной переработки в гидрометаллургическом производстве НМЗ к пирротиновым концентратам Талнахской обогатительной фабрики подшихтовываются пирротиновые концентраты в количестве 25-30% (масс.). Существенные потери МПГ в ходе автоклавного окислительного выщелачивания являются недостатком данной технологии [44].

Известна гравитационно-флотационная технология переработки ЛПК, которая представляет собой выделение гравитационного концентрата на аппаратах «Knelson», обогащение его на концентрационном столе «Gemeni» (извлечение цветных металлов в хвосты сепарации составляет 99,0-99,5%) и флотацию хвостов обогащения с получением богатого по драгоценным металлам концентрата [65].

Перспективными техногенными месторождениями являются хранилища магнетитовых концентратов, которые сформировались при переработке богатых халькопиритовых руд Талнахского месторождения, с максимальным содержанием платины 26 г/т. Для переработки магнетитовых концентратов применяют операции гравитационного обогащения на концентраторах «Knelson» с последующей концентрацией на столах «Gemeni». При этом выделяются гравиконцентраты с содержанием благородных металлов около 5-7 кг/т [107]. В таблице 1.5 приведена характеристика техногенных месторождений Норильского региона.

Таблица 1.5 - Характеристика техногенных месторождений Норильского региона (Общие запасы 300 млн.т.)

Тип запасов	Характеристика	Использование в Заполярном филиале ОАО «Норильский Никель»	Оценочные ресурсы	Максимальное содержание компонентов
Хвосты обогажительных фабрик.	Выделены при обогащении богатых руд на Норильской обогажительной фабрике №1; площадь массива 6,2 км ² общие запасы 240 млн. т	В составе шихты для пиromеталлургических операций	800-1000 т МПГ	2,1 г/тPt, 5,8 г/т Pd, 0,24 г/т Rh, 0,044 г/т Ir, 0,01-0,05 г/т Ru и Os, 1,4 г/т Au, 0,8 % Cu, 0,6 %Ni.
Лежалые пирротиновые концентраты (ЛПК)	ЛПК выделены из пентландит-халькопирит- пирротиновых руд Талнахского и Октябрьского месторождений. Общие запасы 10 млн. т,	1) Классификация ЛПК, измельчение в шаровых мельницах, флотация и объединение продукта общим Ni концентратом Норильской обогажительной фабрики. 2) В количестве 25-30% ЛПК шихтуется с пирротиновым концентратом Талнахской обогажительной фабрики для переработки по технологии АОВ на НМЗ	Pt и Pd >100 т, Au – 3 т, Ag – 100 т, Ni и Co более 500 тыс. т.	10 г/т МПГ, 0,3 г/т Au, 10 г/т Ag, 1-3% Ni и Cu, 0,1% Co
Магнетитовые концентраты (МК)	МК выделены при переработке богатых халькопиритовых руд Талнахского месторождения	Гравитационное обогащение (концентраторы «Knelson» и концентрационных столов «Gemeni») с выделением гравиконцентратов (5 – 7 кг/т БМ).	Получено за год: 1200 кг МПГ, 1500 т Ni 1000 т Cu.	26 г/т Pt
Шлакопылевые отвалы	Пыли газоочисток и отвальные шлаки Никелевого завода	Не перерабатываются	до 20 т БМ.	2,2 г/т МПГ + Au от 0,04 до 0,12 % Ni, от 0,2 до 0,37 %Cu от 0,05 до 0,07 % Co

1.3.2 Переработка платиносодержащих руд Камчатки, Урала и Алданского региона

Металлогенический потенциал рудных месторождений, которые пространственно и генетически связаны с зональными базит-ультрабазитовыми комплексами урало-аляскинского типа, только на Урале составляет не менее 19 тыс. тонн платины [47, 49, 114].

До недавнего времени даже теоретически не рассматривали технологическую возможность переработки значительных объемов магматических горных пород, характеризующихся низким средним содержанием платины. Дуниты использовали исключительно только как сырье для производства магнезиальных огнеупоров. На сегодняшний день постановка вопроса об извлечении платины из дунитов является абсолютно обоснованной. В мировой практике существуют примеры эффективной с технологической и экономической точки зрения, переработки руд со средней концентрацией благородных металлов ниже 1 г/т.

Концентрирование МПГ из хромитов офиолитового комплекса Рай-Из (Полярный Урал) [13].

Результаты изучения технологических свойств руд свидетельствуют, что в процессе гравитационного обогащения хромитов (месторождение «Центральное») поведение МПГ отличается от руд нижнетагильского и инаглинского типов: при обогащении всех типов руд наиболее тонкий материал - шламы - обогащены платиной, родием, а также палладием; рутением и иридием - в меньшей степени; тогда как осмий распределяется пропорционально хромиту. К примеру, при обогащении сплошной руды при выходе шламов около 20% в них переходит 60 - 70% Pt и Pd , более 50% Rh, около 35% Ru и Ir, несмотря на приблизительно одинаковое содержание хрома во всех полученных продуктах.

Наличие природных металлических сплавов и соединений ПМ халькогенидного и сульфоарсенидного типа в хромитах Рай-Из предопределяет принципиальную возможность флотоадгезионного извлечения ПМ с

улавливанием минеральных гидрофобных зерен при помощи третьей фазы, вводимой в систему, состоящей из жидкого органического вещества, нерастворимого в воде и обладающего меньшей плотностью по сравнению с плотностью пульпы [64]. На рисунке 1.12 приведены контуры технологической схемы переработки хромитовых руд Полярного Урала.

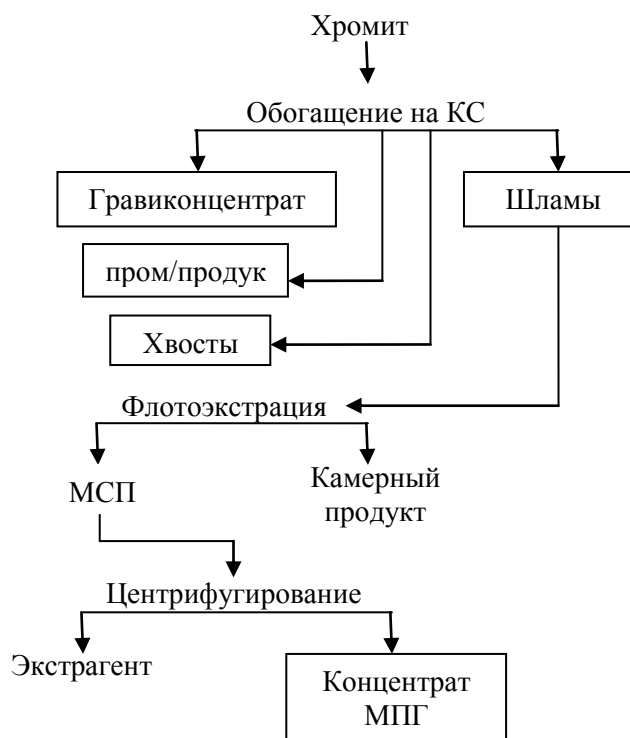


Рисунок 1.12 - Контуры технологической схемы переработки хромитовых руд Полярного Урала

Концентрирование МПГ из дунитов Гальмознанского массива (Камчатка).

В пределах Гальмознанского дунитового массива были выделены значительные участки дунитов, содержащие Pt 0,7-3,2 г/т. Платина представлена преимущественно платино-железистыми сплавами, а именно изоферроплатиной (Pt_3Fe) и тетраферроплатиной ($PtFe$), а также никельферроплатиной (Pt_2FeNi), туламинитом (Pt_2FeCu), платино-медными сплавами (Pt,Cu) и сперрилитом ($PtAs_2$). В качестве основной для руд с высоким содержанием платины выделена рудная платино-хромитовая минеральная ассоциация, и в соответствии с количественной оценкой методами оптической микроскопии определяет не менее 85% продуктивности платинометального оруденения. В таблице 1.6 приведены

характерные свойства минералов, содержащихся в разнотипных платинометаллических рудах.

На основании результатов исследований разработана технологическая схема прямого гравитационного обогащения без предварительного выделения хромитового концентрата, с двухстадиальным измельчением и межцикловым выделением крупной фракции платиноидов, позволила извлечь из платиносодержащих дунитов (среднее содержание 1,69 г/т Pt) в богатый (1,8% Pt) гравитационный концентрат 87,9% платины. Рекомендуемая качественно-количественная и шламовая схема обогащения платиносодержащих дунитовых руд Гальмознанского массива представлена на рисунке 1.13.

Таблица 1.6 – Характерные свойства минералов, содержащихся в разнотипных платинометаллических рудах

Минералы	Содержание в руде, %	Морфология выделений	Плотность, г/см ³	Микротвердость, кг/мм ²	Удельная магнитная восприимчивость, в 10 ⁻⁶ см ³ /г	Содержание Pt, масс. %
Породообразующие и рудные минералы						
Оливин (F ₀ 92,4-90,0)	80-95	зерна (0,1-0,3мм и 3-10мм)	3,0-4,4	897-1290 (925)	0,1-18	-
Клино-пироксен (диопсид)	1,0-2,0	шестоватые кристаллы (1-15мм)	3,22-3,38	-	41	-
Серпентин (хризотил-лизардит)	5,0-15,0	волокна, чешуи, пластины	2,5-2,7	-	5,0-20,0	-
Хромит (феррихромиты)	1,0-10,0	зерна (0,05-0,1мм и 0,4-0,6мм)	4,0-5,1	1036-1566 (1375)	36,8-267	-
Магнетит	до 2	зерна (0,1-0,3мм)	4,5-4,7	364-897 (620)	ферро-магнетик	-

Продолжение таблицы 1.6

Минералы	Содержание в руде, %	Морфология выделений	Плотность, г/см ³	Микротвердость, кг/мм ²	Удельная магнитная восприимчивость, в 10 ⁻⁶ см ³ /Г	Содержание Pt, масс. %
Платиносодержащие минералы						
Изоферроплатина, Pt ₃ Fe	0,1-100,0г/т	Самостоятельные зерна и сложные минеральные сростки	14,0-19,5	320-480 (440)	1	86,5
Тетраферроплатина, PtFe				300-350 (320)	ферромагнетик	74,5
Туламинит, Pt ₂ FeCu				135-175 (155)	ферромагнетик	72,8
Платиномедные сплавы, хонгшиит (Pt,Cu)				53-75 (66)	парамагнетик	52,8
Сперрилит, PtAs ₂			10,5-10,7	690-1085 (890)	парамагнетик	56,9

Концентрирование МПГ из дунитов зональных массивов Среднего Урала [35, 115].

Результаты гравитационного обогащения различных типов руд Среднего Урала свидетельствует, что извлечение хрома и платины в основном определяется типом руды, а не содержанием компонентов. При обогащении элювиального типа руд в гравитационные концентраты извлекается 7,5-10% хрома и 13-32,5% платины. В отличие от хрома, платина более четко концентрируется в магнитной фракции примерно 83-72%.

Извлечение хрома в гравитационные концентраты обогащения коренного и аллювиального типов руд относительно высокое примерно 66-78%. Извлечение платины в концентрат из аллювия достигает 90%, тогда как из коренной руды 60%

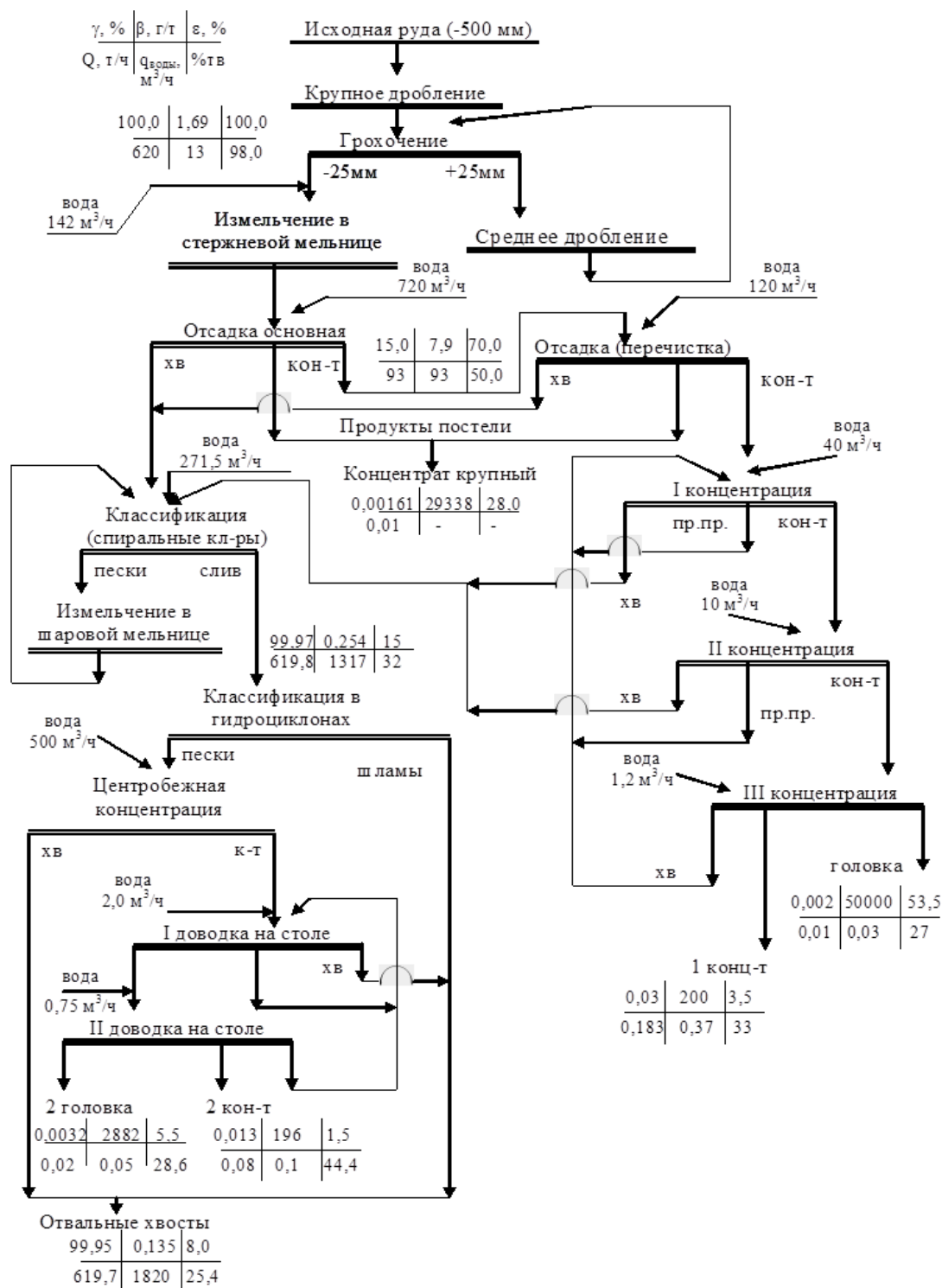


Рисунок 1.13 - Рекомендуемая качественно-количественная и шламовая схема обогащения платиносодержащих дунитовых руд Гальмоэнанского массива [114, 115]

При разделении гравитационных концентратов с помощью магнитной и электростатической сепарации платина тяготеет к магнитным фракциям, а хром преимущественно - к проводниковым фракциям

При изучении обогатимости дунитов Светлоборского зонального массива (содержание платины составляет 0,25-1,17 г/т) было выделено более 800 зерен платиносодержащих минералов путем гравитационного фракционирования. В составе выделенной платиносодержащей минерализации наблюдается преобладание платино-железистых сплавов. По предварительным данным ЗАО «Урал - металлы платиновой группы», из платиносодержащих дунитов Светлоборского зонального массива методом прямого гравитационного обогащения малообъемных технологических проб на концентраторе Knelson может извлекаться около 83,4% платины, при ее содержании 0,55-2,53 г/т.

Концентрирование МПГ из хромсодержащих руд Алданского щита (Инаглинское и Кондерское месторождения) [35, 105].

В процессе гравитационного обогащения руд коренного и элювиального типов извлечение хрома в гравитационные концентраты для элювиальной руды составляет 8-16%, а для коренной 4-8%.

Зависимость содержания ПМ от содержания хрома в продуктах обогащения имеет сложный характер. В гравитационных концентратах отношение содержания платины, палладия и иридия к хрому от содержания хрома в продукте имеет минимум, отвечающий содержанию хрома 8-16% для элювиальной и 4-8% для коренной руды. Повышенное отношение содержания ПМ к хрому в продуктах, обогащенных хромом, связано с совместным выделением хромита и собственных минералов платиновых металлов, а в продуктах бедных хромом - с наличием рассеянных форм ПМ, не извлекаемых гравитационными способами. Для коренных руд наблюдаются более высокие показатели по извлечению ПМ и хрома. Коренные руды обогащаются удовлетворительно. При переработке коренной кондерской руды были получены концентраты с содержанием платины 30 г/т при извлечении 85%.

Наиболее предпочтительно вовлечение в переработку аллювиальных песков. Доводка их с помощью магнитной сепарации и гравитации позволяет отделить до 36% железа и получить богатый платиновый концентрат.

Выявлены особенности технологического поведения и общие закономерности хромититовых платиносодержащих руд зональных массивов Среднего Урала (Нижнетагильское месторождение) и Алданского щита (Кондерское и Инаглинское месторождения). Общими признаками для этих обоих типов является концентрирование платины иридия и хрома в гравитационном концентрате из аллювиальных и коренных руд; низкое извлечение платины в гравитационный концентрат из элювия при значительно более высоком извлечении хрома; “размазывание” рутения и родия между продуктами обогащения, в том числе значительный их переход в хвосты и шламы; методами гравитационного обогащения с последующей доводкой возможно получение богатых хромитовых концентратов даже при очень низком содержании хрома в рудах (2-3%); хромиты обоих типов содержат часть платиновых металлов, не отделяемых методами механического обогащения, в том числе до 1 г/т платины. Отличительная особенность заключается в том, что сильномагнитная фракция (СМФ), которая выделена из дунитов и хромитов нижнетагильского типа, концентрирует платину, тогда как СМФ, выделенная из руд инаглинского типа, бедна металлами платиновой группы (рисунок 1.14; рисунок 1.15).

Концентрирование МПГ и меди из порфировых руд Алданского региона. Впервые платиноносность порфировых медных руд была установлена для месторождения Бошекуль (Казахстан). Затем для Песчано-Находкинского (Западная Чукотка) и Рябиновского (Алданский щит) месторождений [10, 11]. Руды содержат: 0,5-1,7% Cu, 0,09-0,56 г/т Au; 0,6-4 г/т Ag; 0,002-0,04% Ni; 0,002-0,005% Co; 0,3-1,1 г/т Re; 0,02-0,32 г/т Pt; 0,08-0,2 г/т Pd; 0,02-0,05 г/т Rh; 0,002-0,003 г/т Ir; 0,003-0,10 г/т Os; 0,01-0,015 г/т Ru. [41, 95].

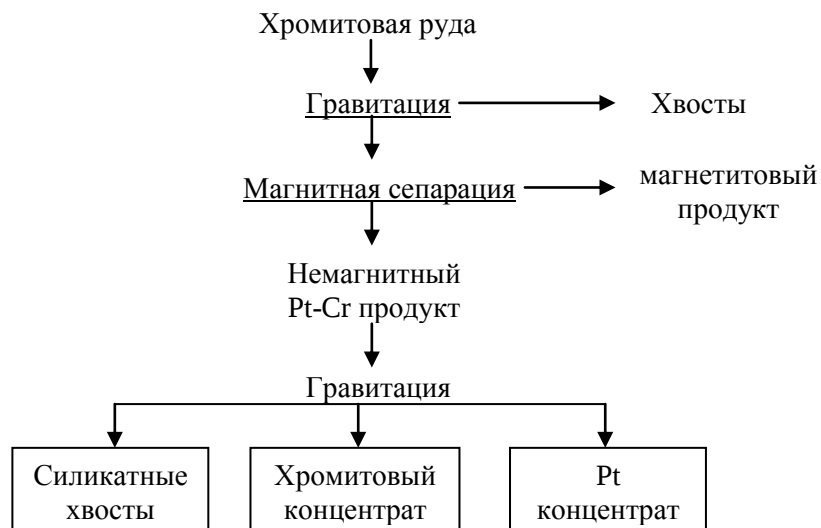


Рисунок 1.14 – Концентрирование МПГ из хромосодержащих руд Алданского щита [88, 148]

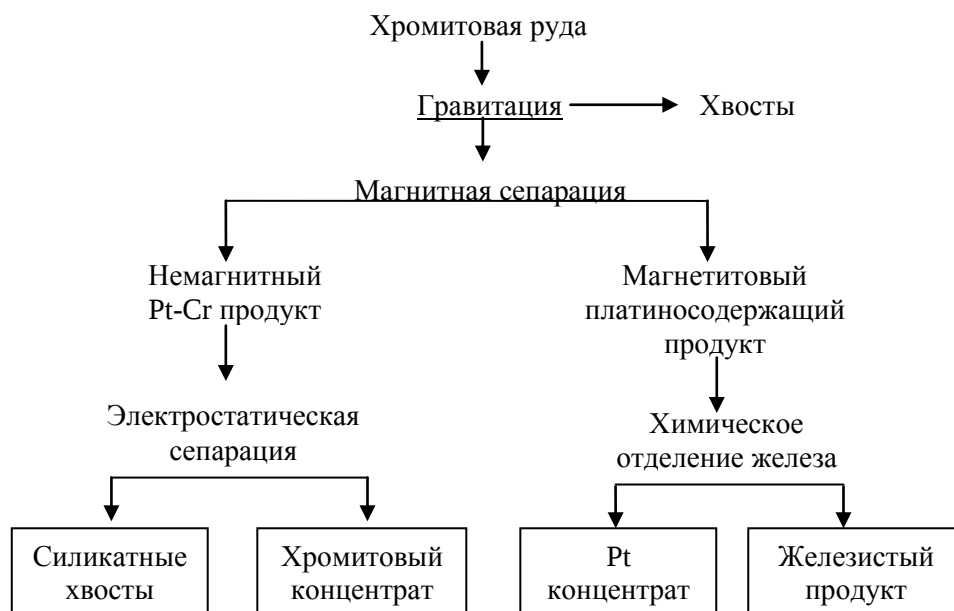


Рисунок 1.15 – Концентрирование МПГ из хромосодержащих руд Среднего Урала (Нижний тагил) [88, 148]

В работе [41] исследована обогатимость медно-порфировых руд Рябинового месторождения и Ыллымахского массива. Пробы руды Рябинового месторождения представляли собой ортоклаз с низким уровнем вкрапленности сульфидов (Cu 0,13-0,24%; Fe 4,3-21; S 0,53-4,8%; Au до 0,32 г/т Ag до 1,4 г/т). Согласно данным химического анализа проба руды Ыллымахского массива содержала, %: 1,5-1,85Cu; 1,75-2,0Fe; 0,38 Ni; 0,3 Co. Содержание МПГ рассчитывалось по результатам анализов продуктов разделения проб [10].

При переработке рябиновских проб были получены коллективные сульфидные концентраты, содержащие до 1,7% Cu; 10,6% Fe и 5,4% S. Извлечение меди в концентрат составило 85%. Принципиальная схема флотации проб руды Рябинового месторождения представлена на рисунке 1.16.

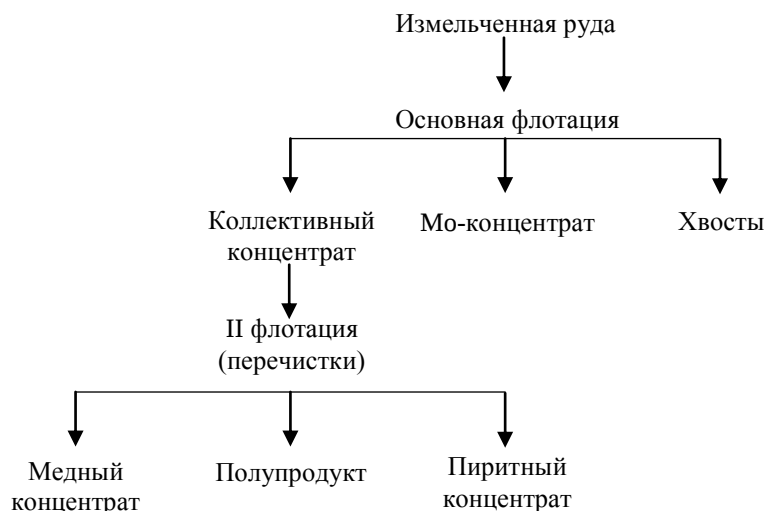


Рисунок 1.16 - Принципиальная схема флотации проб руды Рябинового месторождения

Расход реагентов, подаваемых на флотацию, г/т

	Проба Р 1	Проба Р 2
керосин	30	50
ксантогенат	10-30	150
вспениватель	30-50	70
Na ₂ CO ₃	-	500

Проведение дополнительной очистки коллективного концентрата путем перечисток и выделения пиритного и молибденового концентрата (флотация с керосином) позволили поднять содержание меди до 6,3-8,2%. Однако соотношение Fe:Cu оставалось высоким (Fe:Cu=3-6), вероятно, по причине тесного срастания пирита и пирротина с сульфидами меди. Золото и серебро при флотации переходили в сульфидные концентраты на 55-65 и 46-69% соответственно. Сульфидные концентраты на один-два порядка обогащались, по сравнению с хвостами, платиной и палладием, тогда как содержание МСП в хвостах и концентратах были весьма близки – извлечение спутников платины примерно пропорционально выходам концентратов. Благодаря малому выходу

сульфидных концентратов содержание в них золота повысилось до 5,7-21,7 г/т, серебра – до 28-208 г/т, а суммы МПГ – до 2 г/т. Соответственно, флотационный концентрат можно рассматривать как комплексное сырье, обогащенное медью, золотом, серебром, платиной и палладием.

Флотацией пробы Ыллымахского массива были выделены медные концентраты с выходом 3-5%, содержащие 21,3 % меди (содержание меди в I фракции –17,5%, содержание меди во II фракции –3,8%) при ее суммарном извлечении 45% и концентрирующие благородные металлы в количестве: содержание платины –10,3 г/т, палладия – 0,8 г/т, золота – 1 г/т, серебра – 1000 г/т (рисунок 1.17.).

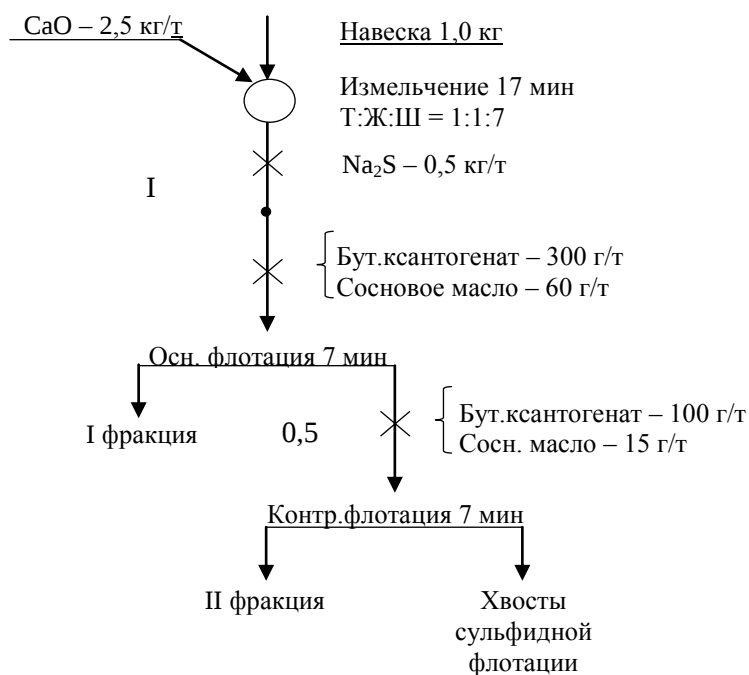


Рисунок 1.17 - Схема проведения открытого опыта флотации пробы Ыллымахского массива

Для проверки возможности снижения потерь меди с хвостами сульфидной флотации они были подвергнуты горячему выщелачиванию 5% серной кислотой при температуре 60°C в течение 1 часа. В твердом остатке после выщелачивания содержание меди снизилось до 0,02%. Это свидетельствует о возможности

переработки медной руды по комбинированной флотационно-гидрометаллургической схеме.

Приведенные данные позволяют охарактеризовать медно-порфировые руды Рябинового месторождения и Иллымахского массива как перспективные медные руды, хорошо обогащаемые флотационным методом. Полученные флотационные концентраты можно рассматривать как комплексное сырье, обогащенное медью, золотом, серебром и МПГ [41, 95].

1.4 Переработка платиносодержащих концентратов, выделенных при механическом обогащении полиметаллических руд

1.4.1 Переработка сульфидных концентратов

Переработка концентратов, отличающихся высокодисперсным характером минералов МПГ, которые представлены природными сплавами, сложными сульфоарсенидами и халькогенидами с применением только обогатительных методов затруднительна. Более целесообразно использование методов химического обогащения.

Комбинированные методы. В работах [13, 73, 34, 38, 40, 89] изучена применение технологии “обжиг-гидрохлорирование” для извлечения МПГ из платиносодержащих концентратов малосульфидных руд, которые содержат от десятых до нескольких десятков процентов суммы МПГ.

Комбинирование операций “окислительный обжиг - гидрохлорирование” обладает заметными преимуществами перед “хлорирующий обжиг - выщелачивание”, за счет отсутствия токсичных и агрессивных хлорсодержащих газов, а также из-за проблем организационно-технологического, экологического и санитарного характера.

Для переработки флотоконцентратов (состав 0,8 Ni; %: 1,4 Cu; 8,2 Fe; 5,9 S; 20,3 MgO; 46,7 SiO₂; г/т: 12,2 Au; 250 Pt; 460 Pd) месторождения "Стиллуотер" была разработана технология, которая включает операции: окислительный обжиг концентрата при температуре 1050°C, предварительное выщелачивание огарка

при 70°C сернокислотными растворами, окислительное выщелачивание смесью пероксида водорода и соляной кислоты при нормальной температуре, чтобы перевести благородные металлы в раствор и осаждение золота и ПМ. Технология позволяет извлечь около 97% Pt и 92% Pd, 99% Au [81].

Компанией North American Palladium была разработана технология в лаборатории Lakefield Research для обработки концентрата МПГ месторождения Lac des Isles, содержащего: 4-6 г/т Au, 4-6 г/т Pt, 50-80 г/т Pd, 2,5-3,0% Cu, 1,8-2,5% Ni, 12-12,5% Fe и 6-8% S [137]. Технология состоит из следующих этапов: частичный окислительный обжиг концентрата, выщелачивание кальцината под давлением (HCl/HNO₃), фильтрация – промывка, восстановление золота и МПГ активированным углеродом. При таких условиях извлечение металлов составляло: 95-98% Au, 94-95% Pt, 87-91% Pd, 78- 96% Cu, 82-92% Ni .

Окислительное азотнокислородное вскрытие. ARSENO-процесс основан на окислении руд и концентратов под давлением с использованием азотной кислоты в присутствии кислорода (120 °C, давлении кислорода от 6-7 атм, 10-20 минут). Недостатком процесса является образование арсенида и элементной серы, которые являются вредными для последующего цианирования. Повышенное давление и температура (180 °C) решают эти проблемы, но увеличивают операционные затраты процесса.

NITROX-процесс разрушает пиритные и арсенопиритные концентраты азотной кислотой при атмосферном давлении, образующийся нитрат железа является одним из выщелачивающих продуктов окисления. Из-за высокого расхода азотной кислоты данный метод не является популярным [46].

Также известен REDOX-процесс, являющийся разновидностью ARSENO-процесса, этот процесс заключается в автоклавном разложении сульфидов при температуре 120-200 °C в атмосфере кислорода или воздуха при давлении. В таких условиях происходит практически полное разложение сульфидов. Однако процесс требует применения специальной аппаратуры [15].

Перспективным методом переработки сульфидных руд является ES-процесс. Данный метод заключается в сульфатизации в растворе азотнокислой

среде. Способ позволяет переводить серу, мышьяк и железо в раствор в виде мышьяковистой и серной кислот, а железо - в виде нитрата и сульфата железа. Данный процесс необходимо проводить в замкнутом технологическом цикле с многократной рециркуляцией нитрозных газов [97].

Интерес также вызывает процесс nitrogen species catalyzed (NSC) pressure leaching процесс, разработанный Montana technical university, для переработки полиметаллических сульфидных концентратов, которые содержат драгоценные металлы. Этот процесс основывается на автоклавном выщелачивании концентратов в сернокислой среде с использованием добавок нитрит-ионов ($125\div 180\text{ }^{\circ}\text{C}$). Достоинством является использование нецианистых растворителей, что весьма выгодно с экологической точки зрения, а также снижены эксплуатационные затраты на реализацию процесса [75, 120].

Окислительное выщелачивание в присутствии хлорид-ионов. Австралийской Фирмой INTEC разработан способ переработки комплексного сырья, который основан на противоточном многостадийном окислительном хлоридном выщелачивании с последовательным увеличением ОБП по стадиям, предусматривающий растворение на конечных стадиях выщелачивания золота и МПГ [81].

Известен процесс Кэшмен (Caschman), заключающийся в обработке смеси тонко-измельченного рудного материала с известью и водой при температуре $100\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $200\text{--}300\text{ кПа}$. Продолжительность процесса составляет $0,5\text{--}2$ часов. Кислород используется в качестве окислителя. Модификацией данного метода является Артек-Кэшмен-процесс, использующий соляную кислоту в качестве окисляющей среды при тех же условиях в присутствии ионов кальция. В данном случае pH пульпы на протяжении всего процесса, с помощью добавки кислоты или извести, поддерживают на оптимальном уровне $4\text{--}5$. При этом происходит практически полное разрушение всех сульфидных минералов и обеспечивается высокое извлечение благородных металлов в раствор при последующем цианировании.

Дочерняя компания Teck Cominco разработала гидрометаллургический процесс рафинирования сульфидных концентратов, характеризующихся сложным минералогическим составом, который называется Cominco Engineering Services Ltd. (CESL) Процесс основывается на автоклавном окислении измельченного концентрата (-45мкм) при 150°C и давлении кислорода 1,5 МПа с добавлением, в качестве катализатора, хлоридов [145, 146].

Автоклавное выщелачивание. Во многих странах используются технологию, которая основана на автоклавном окислении сульфидных руд и концентратов. Наибольшее распространение данная технология получила в США, ЮАР, Канаде и Австралии.

Фирмой «*Phelps Dodge*» (США) была внедрена технология переработки халькопиритовых концентратов методом полного автоклавного окисления. Данный процесс относится к высокотемпературным, его проводят при 225÷235 °С, под давлением кислорода 3,3÷4,0 МПа. Технология основана на раннем разделении серебра от остальных драгоценных металлов и выщелачивании золота с участием нитрата кальция. Реализация технологии позволяет получать товарный продукт, содержащий 99,95% и 99,995% серебра и золота, соответственно. После 2 лет эксплуатации завод Phelps Dodge производит 3,1 млн тройских унций Ag, 86.000 тройских унций Au, 2000 тройских унций Pd и 200 тройских унций Pt [137].

Подобную технологическую схему используют для переработки медно-мышьяковых концентратов месторождения Челопеч в Болгария [125].

Технология PLATSOL™ была разработана компанией SGS в конце 1990-х годов в международной лаборатории технологий обработки МПГ для руд месторождения PolyMet NorthMet (США). Технология основана на высокотемпературном (более 200 °С) окислении под давлением в сернокислой среде с добавкой NaCl (15-20 г/л). В этих условиях цветные и драгоценные металлы (Au, Pt, Pd) переходят в раствор. Затем МПГ извлекают из раствора с использованием гидросульфида NaHS, в то время как для извлечения Cu, Ni и Co применяют обычные методы [137].

Технологию Альбион (Albion Process), представляющая собой процесс переработки упорных сульфидных руд и концентратов, была разработана компаниями Xstrata и Highlands Pacific. Данный процесс включает ультратонкое измельчение минералов с последующим окислительным выщелачиванием в открытых чанах при атмосферном давлении [119].

В таблице 1.7 приведены основные типы автоклавного окислительного вскрытия.

Таблице 1.7 - Основные типы автоклавного окислительного вскрытия

Название	Среда	Параметры	Конструкционный материал
Шеррит-Гордон	$H_2O-H_2SO_4$	230 °С, до 3300 кПа, до 3 час	Титан, футерованная сталь
Нитрокс-	HNO_3	90 °С, атм.давл., 1-2 час	Коррозионностойкая сталь
Арсено-	HNO_3	100 °С, 700 кПа, до 30 мин	Коррозионностойкая сталь
Кэшмен-	$H_2O-CaO-O_2$	120 °С, 300 кПа, 30-60 мин	титан
NSC-	$H_2SO_4-NaNO_2$	170 °С, 975 кПа, 45 мин	титан
НМС-	HNO_3-NaCl	100 °С, 1400 кПа, 60 мин	ПЭ-труба
Артек-Кэшмэн-	$HCl - Ca^{2+}$	110 °С, 350 кПа, 60 мин	титан
Платсол-	$NaCl -H_2SO_4-O_2$	200 °С, 700 кПа, 60 мин	титан

Окислительное вскрытие в присутствии хромат-ионов. Для гидрометаллургического вскрытия осмий-ренийсодержащих промпродуктов переработки сульфидных медных руд была предложена комбинированная технологическая схема для извлечения редких микрокомпонентов [9,11, 102].

Технологическая ветка данной схемы, ориентированная на получение металлического радиогенного осмия (рисунок 1.18), включает в качестве

основных технологических операций гидротермальную отгонку тетраоксида осмия в присутствии оксида хрома (VI) с последующим извлечением осмия из растворов мокрой газоочистки. Сорбционное извлечение рения осуществляется из отработанных растворов осмиевого производства [92, 148].

1.4.2 Переработка железосодержащих концентратов

Гидрометаллургическая переработка железосодержащего сырья, полупродуктов и концентратов может быть реализована как с коллективным извлечением ценных компонентов в производственный раствор и последующим их выделением известными приемами, так и с селективным выщелачиванием железа с использованием различных растворителей. В таблице 1.8 приведены гидрометаллургические методы переработки железистого сырья.

Таблица 1.8 - Гидрометаллургические методы переработки железистого сырья

Метод	Перерабатываемое сырье
Аммиачно-карбонатное выщелачивание	окисленные никелевые руды
Автоклавное сернокислотное выщелачивание	сульфидные полиметаллические промпродукты
Атмосферное сернокислотное выщелачивание	металлургические шлаки
Солянокислотное выщелачивание с применением реагентов-окислителей (Cl_2 , H_2O_2 , FeCl_3)	металлургические шлаки
Восстановительное выщелачивание в присутствии SO_2	металлургические шлаки
Кислотное выщелачивание	титановые концентраты

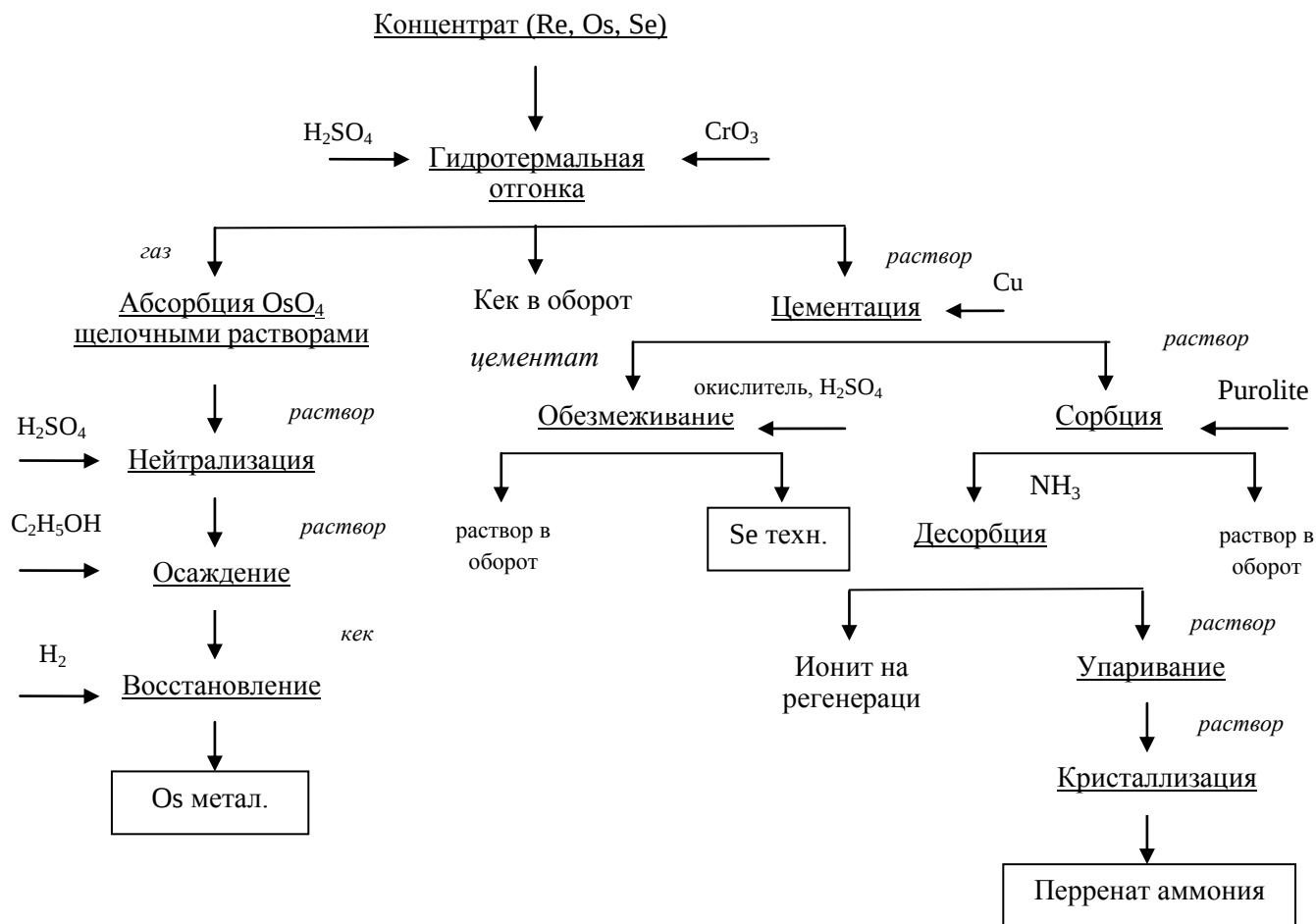


Рисунок 1.18 - Принципиальная технологическая схема получения селена, теллура и осмия из полиметаллических концентратов

Отделение железа в форме твердого продукта. Технологии выщелачивания разнотипного железосодержащего сырья преимущественно ориентированы на количественное отделение железа в форме твердого немагнитного продукта. При значительном выходе хвостов, извлечение благородных металлов не предполагается и они безвозвратно рассеиваются [147].

При переработке окисленных никелевых руд после восстановительного обжига спек, который содержит металлическое железо, поступает на аммиачно-карбонатное выщелачивание (АКВ). Образует метастабильное соединение железа типа $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2]\text{CO}_3$, по общей схеме для кобальта, никеля и железа. Значительное влияние на устойчивость образующегося комплекса оказывает присутствие в аммиачной среде карбонат-иона. Скоростью диффузии кислорода к границе раздела фаз твердое-жидкое определяется суммарная скорость процесса окисления, т.е. в значительной степени определяется интенсивностью аэрации пульпы. Различные авторы, изучающие процесс АКВ составили пределы изменения концентраций для аммиака 50-150 г/л, для CO_2 -30-90 г/л [58, 72, 74, 135, 136].

Технология окислительного аммиачного автоклавного выщелачивания может применяться для переработки пентландитовых концентратов [12, 37, 60, 94, 96, 133]. Технология основана на образовании прочных аммиачно-сульфатных комплексов, при которых идут процессы выщелачивания. Кинетика процесса окислительного аммиачного автоклавного выщелачивания лимитируется внутридиффузионным сопротивлением железо-оксидной пленки, которая осаждается в результате гидролиза аммиачного комплекса трехвалентного железа на поверхностях сульфидных минералов. Однако аммиачное выщелачивание не получило широкого применения из-за низкого извлечения кобальта, ограничений по содержанию меди, платиновых металлов, а также из-за высоких капитальных затрат.

Автоклавное серноокислотное выщелачивание применяют для выщелачивания никель-пирротиновых концентратов, медно-никелевых и

никелевых штейнов, файнштейнов, сульфидных никель-кобальтовых концентратов и других промпродуктов. Например, при АОВ пирротинового концентрата НГМК (состав, масс. %: 2,17 Ni, 0,092 Co, 0,5 Si, 49,5 Fe, 27,9 S, в том числе, 67,7 пирротина, 7,2 магнетита и 17,6 породы, крупностью 83,6% класса -44 мкм) степень разложения пирротина достигает 94,2 %; извлечение в раствор, %: 65,0 Ni, 42,1 Si, 5,1 Fe. Железо и сера, которые содержатся в концентрате, переводятся в твердые продукты за одну операцию выщелачивания, такие как оксиды железа и элементарная сера. Полученные твердые продукты далее отделяются от сульфидов цветных металлов методами механического обогащения (выход 116 %). Благодаря высокой скорости и полноте извлечения металлов процессы серноокислотного выщелачивания получили широкое использование.

Выщелачивание соединений железа. При переработке шлаков, содержащих фаялит (до 80%) и магнетит (13-15%), методом атмосферного серноокислотного или солянокислотного выщелачивания необходимо применение реагентов-окислителей, таких как Cl_2 , H_2O_2 , FeCl_3 . Также известен метод восстановительного выщелачивания в присутствии диоксида серы. Недостатками выщелачивания является невысокое извлечение в раствор цветных металлов, а также распределение железа между твердой и жидкой фазой, трудности при разделении пульпы и промывке осадков.

В металлургии титана, получаемого при переработке сырья с повышенным содержанием железа и кремнезема, наиболее часто встречается вопрос повышения качества титановых концентратов, которые содержат железо в качестве нежелательного макрокомпонента, путем его селективного растворения.

Например, способ солянокислого удаления железа был успешно испытан при переработке шлаков от плавки титано-магнетитовых агломератов при использовании 30% HCl и температуре 425 К. Технология солянокислого выщелачивания железа была предметом изучения также в работе.

Для повышения качества ильменита согласно патенту Финляндии (№32894, 1963 г.) предложено обрабатывать сырье при 390-410 К 7-25 % раствором серной

кислоты. Отмечено, что показатели выщелачивания улучшались в присутствии восстановителей, особенно ионов $Ti(III)$.

Резюмируя, следует отметить, что в настоящее время существует значительное число внедренных и разработанных, но не нашедших практической реализации, методов переработки платиносодержащих концентратов. В то же время, учитывая высокое содержание железа в платиносодержащих концентратах обогащения дунитов урало-алаяского типа, по-видимому, более технологически рациональна и экономически рентабельна предварительная доводка концентратов до требований аффинажа и их последующая переработка на специализированном производстве с получением товарных продуктов МПГ. [8, 63, 111, 115, 116, 141]. В таблице 1.9 приведены Гидрометаллургические методы переработки железистого сырья

Таблица 1.9 - Гидрометаллургические методы переработки железистого сырья

Метод	Перерабатываемое сырье	Основной железистый продукт
Аммиачно-карбонатное выщелачивание	окисленные никелевые руды	кеки, хвосты выщелачивания
Автоклавное сернокислотное выщелачивание	сульфидные полиметаллические промпродукты	кеки, хвосты выщелачивания
Атмосферное сернокислотное выщелачивание	металлургические шлаки	кеки, хвосты выщелачивания
Солянокислотное выщелачивание с применением реагентов-окислителей (Cl_2 , H_2O_2 , $FeCl_3$)	металлургические шлаки	железосодержащие растворы
Восстановительное выщелачивание в присутствии SO_2	металлургические шлаки	железосодержащие растворы
Кислотное выщелачивание	титановые концентраты	железосодержащие растворы

1.5 Постановка задачи исследований

Анализ современного состояния мирового платинометального производства свидетельствует, что Российская Федерация уверенно занимает лидирующие позиции, уступая лишь ЮАР по общему объему поставок на мировой рынок всей

группы платиновых металлов. При этом РФ занимает первое место по производству палладия. Суммарный объем поставок РФ МПГ на мировой рынок превышает пять миллиардов \$/год.

Вместе с тем отечественное производство обладает определенными особенностями, принципиально отличаясь от южноафриканского. Попутный характер извлечения МПГ из медно-никелевых руд определяет не только номенклатуру МПГ, в соответствии с платинометальной минерализацией основных типов сульфидных руд Норильского региона, но и встроенность производства МПГ в технологический цикл выпуска цветных металлов.

Пирометаллургические технологии переработки норильских руд сложны, экологически небезопасны, характеризуются более низкими экономическими показателями по сравнению с ведущими мировыми производствами. Поэтому в последнее время уделяется большое внимание их модернизации с более широким внедрением гидрометаллургических процессов. В настоящее время в цехе электролиза никеля комбината «Североникель» Кольской ГМК на хлорное выщелачивание поступает около 2400 т/год никелевого продукта трубчатых печей (НПТП). При этом извлечение цветных металлов и железа в раствор составляет более 99%, содержание драгоценных металлов в остатке выщелачивания повышается до, %: 0,22-0,25 Pt; 0,9-1,0 Pd. В качестве ближайших задач Кольской ГМК ставятся развитие технологии электроэкстракции никеля из растворов хлорного растворения НПТП на объём производства 145 тыс. тонн/год электролитного никеля и внедрение эффективной технологии для переработки остатка хлорного растворения НПТП с получением селективных концентратов драгоценных металлов, что позволит надежно перерабатывать сырьё, содержащее более 60% драгоценных металлов ПАО «ГМК «Норильский никель». Появление нового продукта-концентрата МПГ, по своим вещественным характеристикам, принципиально отличающимся от традиционных шламов электролиза никеля, ставит под вопрос сохранение шламового производства в нынешнем виде, тем более, что оно трудно адаптируется к переработке широкого спектра драгосодержащих вторичных материалов. По-видимому, следующим шагом будет

создание собственного аффинажного производства для переработки всех видов богатых концентратов благородных металлов.

Вместе с тем, эти меры не позволят, однако, решить задачу расширения номенклатуры МПГ за счет наращивания производства платины, существенно отличающейся по своей стоимости от доминирующего в РФ палладия, и соответственно значительного увеличения валютных доходов государства. Решение этой актуальной задачи возможно за счет активного вовлечения в переработку руд с иной платинометальной минерализацией, прежде всего платиновой.

В последние десятилетия выполнен значительный комплекс исследований, посвященных этой проблематике. Следует отметить работы по разработке технологий концентрирования МПГ из офиолитовых массивов Полярного Урала (Рай-Из, Сыум-Кеу), зональных комплексов Среднего Урала (Нижнетагильское и Светлоборское месторождения), платиносодержащих руд Алданского региона (хромиты Инаглинского и Кондерского месторождений, медно-порфировые руды Рябиновского и Ыллымахского месторождений). Значимое место занимают исследовательские работы по извлечению МПГ из дунитовых массивов Камчатки (Гальмознанский массив). Результаты их свидетельствуют о принципиальной возможности существенного наращивания объема выпуска платины и ее спутников на основе использования современных обогащательных технологий с получением платиносодержащих концентратов.

В то же время следует отметить, что решение задачи предупреждения потерь благородных металлов на стадии обогащения сопровождается повышением сложности обогащательных схем и получением значительного объема промпродуктов. Кроме того, не всегда обогащательные приемы обеспечивают производство концентратов МПГ, отвечающих требованиям аффинажа, несмотря на серьезное снижение входных требований к качеству аффинируемого сырья (с 5 до 1 % МПГ). С этих позиций для повышения качества платиносодержащих концентратов обогащения хромитовых и малосульфидных руд представляется целесообразным применение методов химического

обогащения.

Разнообразие вещественного состава руд и принятые технологии переработки в значительной степени отражаются на содержании МПГ, цветных металлов, железа и силикатов в платиносодержащих продуктах, что определяет принципы их дальнейшей химической переработки.

Современный промышленный опыт и исследования в области переработки сульфидных концентратов, содержащих драгоценные металлы, позволяют отметить, что они в значительной степени ориентированы на коллективный перевод благородных и цветных металлов в раствор с последующим получением их селективных концентратов. Эти методы характеризуются применением сложного, часто автоклавного, оборудования и агрессивной окислительной среды.

При практически мономинеральном характере концентратов, как например, в случае выделения их из хромитовых руд Нижнетагильского дунитового массива, отличающихся высоким содержанием магнетита при сравнительно невысоком содержании остальных компонентов, более целесообразно применение методов, ориентированных на концентрирование МПГ в кеке.

Учитывая, что железо и его соединения являются обязательным компонентом полиметаллического рудного сырья, изучению его поведения в химических процессах посвящен значительный объем работ, прежде всего в окислительных и автоклавных процессах, реализуемых преимущественно в сернокислой среде, в которых ставится задача концентрирования железа в нерастворимом остатке.

Применение кислой среды для атмосферного растворения оксидов железа возможно, однако протекает с крайне низкой скоростью и ориентировано преимущественно на растворение поверхностных железооксидных образований, для чего достаточно низкой концентрации растворителей (рН 1-2). Для ускорения процессов выщелачивания оксидов железа известно применение восстановителей. В этом случае представляется рациональным для очистки платиносодержащего концентрата от соединений железа использование восстановительного сернокислотного выщелачивания при повышенной кислотности. Очевидным

достоинством восстановительного сернокислого выщелачивания является гарантия полного отсутствия перехода металлов платиновой группы в раствор.

В соответствии с этим выбраны следующие направления исследований:

- Изучение химико-минералогических особенностей малосульфидных платиносодержащих руд Среднего Урала и продуктов их гравитационно-магнитного обогащения;
- Изучение электрохимических особенностей катодного восстановления магнетита в сульфатной среде высокой кислотности;
- Изучение кинетических закономерностей процесса восстановительного сернокислотного разложения магнетита;
- Определение оптимальных технологических параметров химического отделения оксидов железа и породообразующих компонентов от минералов платиновых металлов при восстановительной сернокислотной обработке магнитных продуктов обогащения;
- Изучение особенностей термического разложения сульфата моногидрата железа.
- разработка аппаратурно-технологической схемы химического обогащения магнитного платиносодержащего концентрата на основе применения сернокислотного восстановительного выщелачивания железа и породообразующих компонентов.

ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА, ВЫДЕЛЕННОГО ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ХРОМИТОВОЙ РУДЫ НИЖНЕТАГИЛЬСКОГО ДУНИТОВОГО МАССИВА

2.1 Геолого-минералогическая характеристика Нижнетагильского месторождения

Особенности платинометальной минерализации Нижнетагильского массива. Особенностью зональных массивов является их строение: ядро, сложенное дунитами, которое облекается оболочкой клинопироксенитов. Более половины из пятнадцати массивов платиноносного пояса Урала имеют центральные дунитовые части, причем наблюдаются самые различные соотношения дунитов, слагающих ядра массивов, и обрамляющих клинопироксенитов: от преобладания первых, окруженных тонкой каймой клинопироксенитов, до небольших участков дунитов среди поля клинопироксенитов. Размеры зональных массивов по геологическим меркам малы – обычно несколько десятков километров [17, 45, 48, 71, 78].

Нижнетагильский массив является эталонным массивом в Платиноносном поясе Урала, благодаря относительно крупным размерам и большой россыпи. Центральной частью массива является гора Соловьева, которая слагает дунитовое ядро. Площадь ядра составляет около 27 км². Внутри дунитового ядра выделяется хромитовая зона. В ней дуниты насыщены вкрапленностью, шлирами, прожилками и дайками хромшпинелидов. В пределах хромитовой зоны расположен участок «Дунитовый». В отдельных хромитовых жилах участка «Дунитового» концентрация МПГ достигает, г/т: 20-50 Pt; 0,20-0,37 Pd; 0,7-1,2 Ir.

Основными разновидностями горных пород массива являются дуниты, хромиты, клинопироксениты, которые содержат платину в качестве акцессорного минерала. Дуниты Нижнетагильского массива представляют собой породы, состоящие на 98 объемн.% из оливина, 1 % клинопироксена и 1 %

хромшпинелида. В качестве вторичного минерала выступает серпентин до 56% и более.

Хромшпинелид является главнейшим минералом коренных месторождений платины рассматриваемой формации. Узкие и прерывистые каймы хроммагнетита и магнетита наблюдаются вокруг хромшпинелида. Более крупные зерна хромшпинелида являются более хромистыми и магнезиальными. В дунитах зональных массивов Платиноносного пояса Урала содержание хромита в среднем составляет 1 %. Содержание МПГ в дунитах и хромитах Нижнетагильского массива приведено в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Содержание МПГ в дунитах и хромититах Нижнетагильского массива

Элемент	Содержание МПГ, мг/т						
	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Os	Σ ЭПГ
Дуниты	40,0	<20,0	<2,0	<2,0	<7,0	<5,0	>40,0
Хромититы	404	34	31	1	24	3	497

Платинометалльная минерализация Нижнетагильского массива состоит из ранних и поздних типов парагенезисов. К раннему типу относится изоферроплатина, тетраферроплатина, а также осмий, иридий и лаурит. К позднему типу относится туламинит, который содержит примеси платины, палладия, родия, ирарсит, а также пентландит, содержащий рутений и родий. Изоферроплатина является главным минералом раннего парагенезиса. Кристаллы изоферроплатины наблюдаются и внутри индивидов хромшпинелидов и в их интерстициях. Отличительной особенностью состава изоферроплатины Нижнетагильского массива является относительно повышенное содержание иридия, родия, меди и малые содержания рутения, осмия, палладия и никеля. Внутри кристаллов изоферроплатины были также обнаружены включения самородного осмия, платинистый осмирид, осмирид, иридосмин, лаурит и др. «Хромитовую ассоциацию» характеризуют зерна с наиболее полным набором включений. Зерна, в которых отмечаются только включения самородного осмия, характеризуют «дунитовую ассоциацию».

Тетраферроплатина входит в состав позднего парагенезиса, находясь в виде тонких вростков в изоферроплатине. В ее составе относительно высокое содержание иридия, никеля и меди.

Отмечены три ассоциации платиновых минералов [77]. Первая ассоциация является наиболее высокотемпературной с осмиридовыми микровключениями в хромитовой матрице (26,4 осмия, 6,8 платины, 50% иридия и 4,5% палладия). Вторая имеет различный состав в зависимости от принадлежности дунитовому или хромитовому типу руд. Третья ассоциация является сульфидной с невысокими содержаниями палладия и рутения (0,08-0,13%).

В таблице 2.2 представлены данные о содержании МПГ в различных типах руд Нижнетагильского массива, которые свидетельствуют о неравномерном распределении металлов платиновой группы и о существенном преобладании среди них платины примерно 70-95% от суммарного содержания.

Таблица 2.2 – Содержание МПГ в различных типах руд Нижнетагильского массива [70]

Минерал, порода	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Os	Pt/Pd	$\frac{Pt + Pd + Rh}{Os + Ir + Ru}$
Хромшпинелиды: из дунитов	4,1			0,02	0,24	0,065		12,615
	3,15			0,02	0,39	0,07		6,563
	48,8		0,8	0,1	2,35	0,04		19,920
	8,2	0,15			3,25	0,05	54,6	2,530
	9,05			0,11	0,2	0,055		24,795
из бедновкрап- ленных руд	100,95	0,9	0,85	0,12	25,6	0,14	112,16	3,971
	71,7		1,65	0,56	7,25	0,16		9,203
	6,9			0,15	0,7	0,14		6,970
	4,35	1,95	0,75	0,16	0,8	0,09	2,2	6,714
	6,15			0,29	0,5	0,1		6,910
из средне- вкрапленных руд	15,5		0,75	0,1	0,75	0,07		17,663
	34,25	0,15	0,8	0,05	1,05	0,08	1428	29,831
	539,5	4,25	5,45	0,455	6,1	0,1		82,524
из густо- вкрапленных руд	341	1,35	2,55	0,055	17,17,55	0,07		19,569
	64	0,25	0,4	0,03	4,64,6	0,1		13,668
из массивного хромита	2,55	0,15	0,65	0,11	0,1	0,05		12,885
Хромиты*	1000	1	6	6	37	20	1000	
Дуниты*	40	<20	<2	<2	<7	<5		

В акцессорных хромшпинелидах относительное распределение МПГ, как и в рудных. Также типичным является низкое содержание палладия. В дунитах содержится, г/т: 0,009-0,2 и более платины, до 0,046 палладия, до 0,007 иридия, до 0,006 родия, до 0,0008 рутения; 0,04-0,05 г/т платины содержится в верлитах; 0,01-0,02 г/т платины и 0,002-0,4 г/т палладия содержится в магнетитовых клинопироксенитах. В безрудных клинопироксенитах количество платины не превышает 0,004-0,05 г/т при отношении Pt/Pd равном 5-10 и более. Для хромитов массива приводят следующие содержания в г/т: 0-19,4 платины, 0-2,22 палладия, 0-0,043 родия, 0,26-0,41 рутения, 0-0,2 иридия и 0,27-0,56 осмия.

На участке «Дунитовый» платиновая минерализация присутствует в виде кристаллических зерен, размер которых достигает от 5х5 – 50х100 до 500х1000 мкм и более. Наблюдается преобладание мелкой и тонкой платины около 80%. В хромшпинелидах зерна платины находятся около трещинок, пересекая их и цементируя [16].

Следует отметить, что по имеющимся данным потенциальные металлогенические ресурсы МПГ в дунитах Нижнетагильского массива оцениваются 1600-2200 т [70].

2.2 Исследование особенностей вещественного состава магнитного концентрата обогащения хромитовой руды

2.2.1 Методика выделения концентрата МПГ

Согласно данным химико-минералогического анализа исходная проба руды содержит 0,21 г/т Pt; 2,5 г/т Pd; 1,64% Cr; 6,24% Fe; 22,52% Mg; 17,1% SiO₂. Главные минералы – хромит и магнетит (2-3%). Размерность выделений хромитов колеблется от 0,05 до 3,5 мм отдельных кристаллов и до 6-10 мм сегрегаций. Хромит представлен как химически неоднородными агрегатами (40,5-43,9% Cr) и мономинеральными гомогенными зернами (45,0-50,6% Cr), так и в меньшей мере хромшпинелидом (Mg,Fe)(Cr,Al,Fe)₂O₄ (37- 42% Cr). Как показано на рисунках 2.1

и 2.2 основными нерудными минералами являются хлорит, серпентин, магнезит, оливин [70].

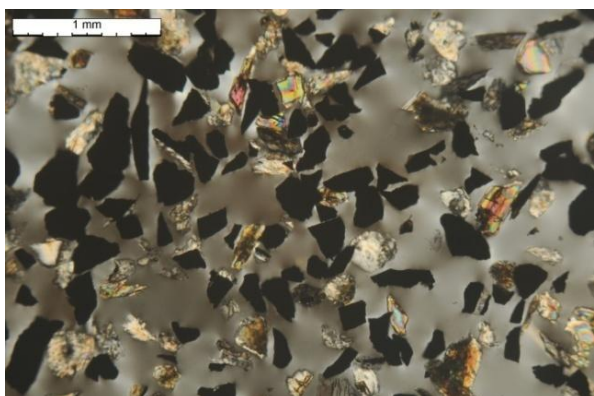


Рисунок 2.1 – Фотография в режиме проходящего света, николи сокращены

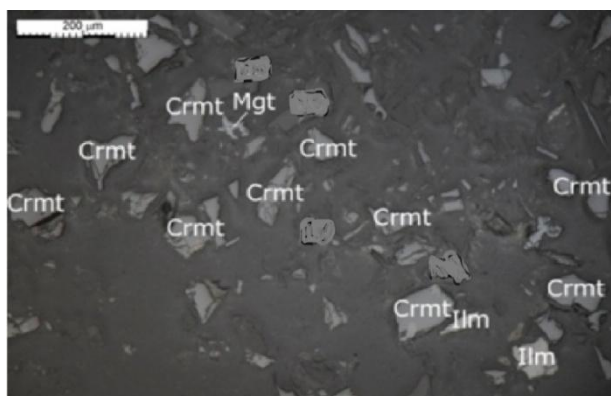


Рисунок 2.2 - Изображение в режиме отраженных электронов (Mgt – магнетит, Crmt – хромит)

С учетом низкого содержания МПГ, вес исходной пробы составляет 152 кг, что необходимо для выделения представительного платиносодержащего концентрата в количестве достаточном для проведения последующих технологических исследований.

Предварительная подготовка руды включала дробление до $-6(-3)+0$ мм в щековой ДЩ 120x200 и в валковой ДГ 200x125 дробилках с промежуточным отсевом готовых по крупности классов на лабораторных ситовых анализаторах LMSM – 300/450, LMSM – 75/200. Схема предварительной подготовки руды представлена на рисунке 2.3.

Магнетитовый концентрат был использован в качестве постели в отсадочных машинах: крупностью $-20+10$ мм для класса $-6+3$ мм руды и крупностью $-10+6$ для класса $-3+1$ мм руды. Использовались лабораторные диафрагмовые машины «ЭНРОФ». Эмпирически были подобраны частота пульсаций диафрагмы и расход подрешетной воды. Для измельчения промпродуктов использовалась лабораторная шаровая мельница емкостью 10л с поворотной осью ($D \cdot L = 0,3 \cdot 0,45$). Соотношение в загрузке шаровой мельнице было руда/вода/шары = 1/0,8/7. Использовались шары диаметров 40 мм, 30 мм, 20 мм в соотношении 30%, 35%, 40% соответственно.

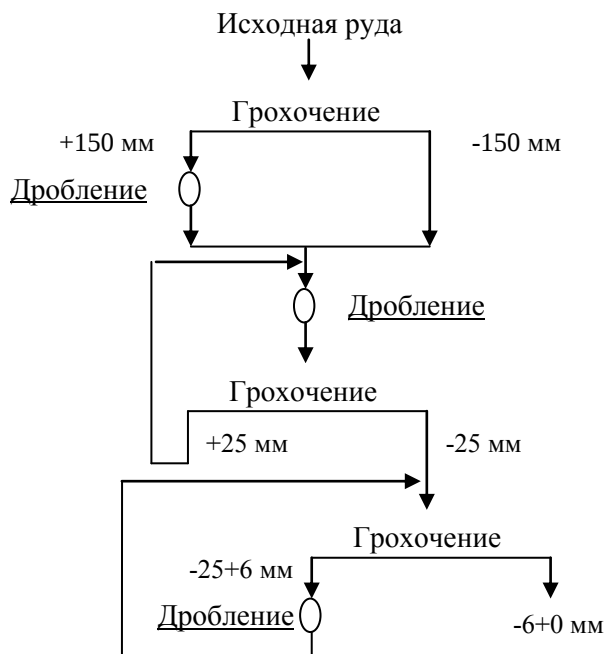


Рисунок 2.3 – Схема предварительной подготовки руды

При дальнейшем обогащении хромитовой руды была использована гравитационная схема, разработанная ЗАО «Механобр-инжиниринг» для руд, содержащих удельно-тяжелые минералы [86, 98]. Количественные показатели всех стадий разделения исходной руды приведены в Приложении А и Приложении Б.

В схему включены операции грохочения с рассевом на конечные классы (1+0,4 мм; -0,4+0,2 мм; -0,2+0 мм) и последующей их отсадки. Далее, полученные фракции подвергались концентрации на столе (concentrating table model 8000 фирма “Holman”) с целью выделения «головки», обогащенной МПГ, хромитовых концентратов, промпродуктов и хвостов [88]. Принципиальная схема подготовки руды к гравитационному обогащению изображена на рисунке 2.4. Количественные показатели гравитационного обогащения руды и доработки гравитационных концентратов представлены на рисунках 2.5 и 2.6 соответственно.

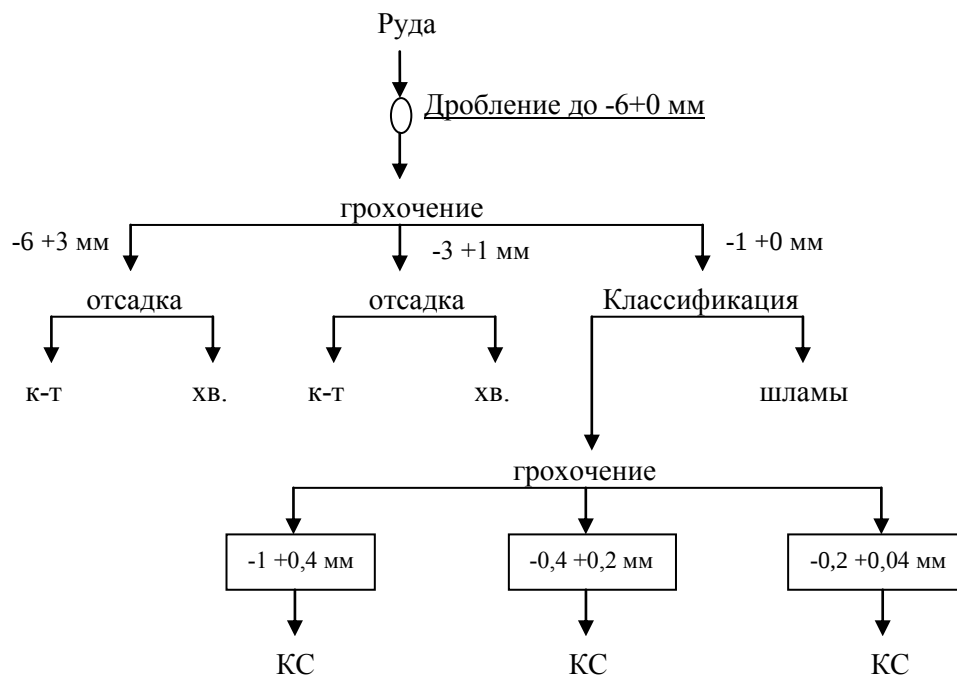


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема подготовки руды к гравитационному обогащению (КС – концентрация на столе)

Для класса $-1+0,4$ мм по схеме, представленной на рисунке 2.7, были выделены магнитные фракции из головки, обогащенной МПГ, промпродуктов, хвостов и хромитовых концентратов, которые были объединены. Для магнитной сепарации применяли лабораторный сепаратор ПБСЦ 40/10.

По аналогичной схеме были выделены магнитные продукты из остальных классов ($-0,4+0,2$ и $-0,2+0,04$ мм). Выделенные магнитные фракции также объединяли для получения коллективной сильномагнитной фракции. Немагнитные фракции подвергались коронно-электростатической сепарации на приборе ПС-1.

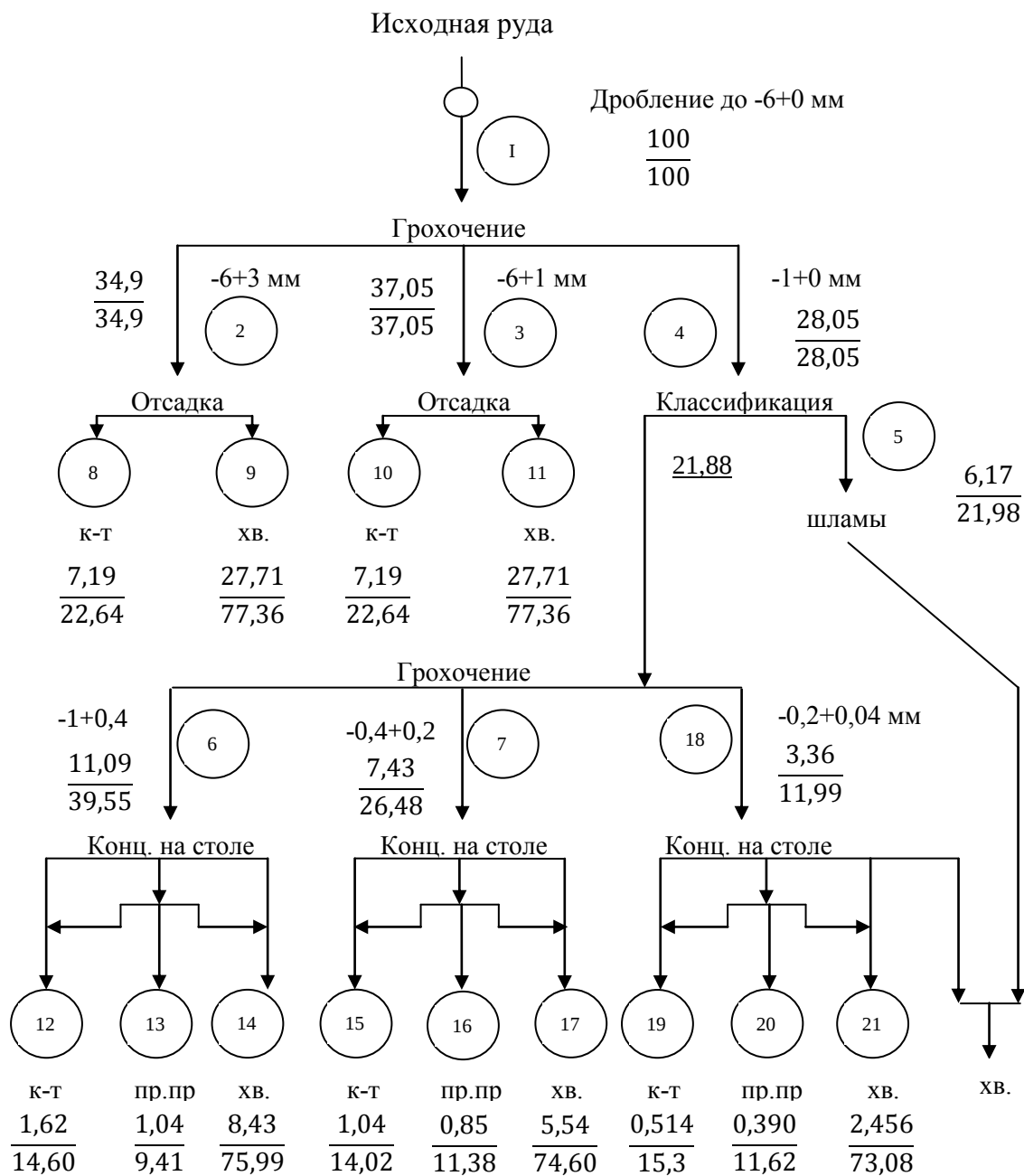


Рисунок 2.5 – Количественные показатели гравитационного обогащения руды
(Выхода продуктов: от исх. руды/от операции)

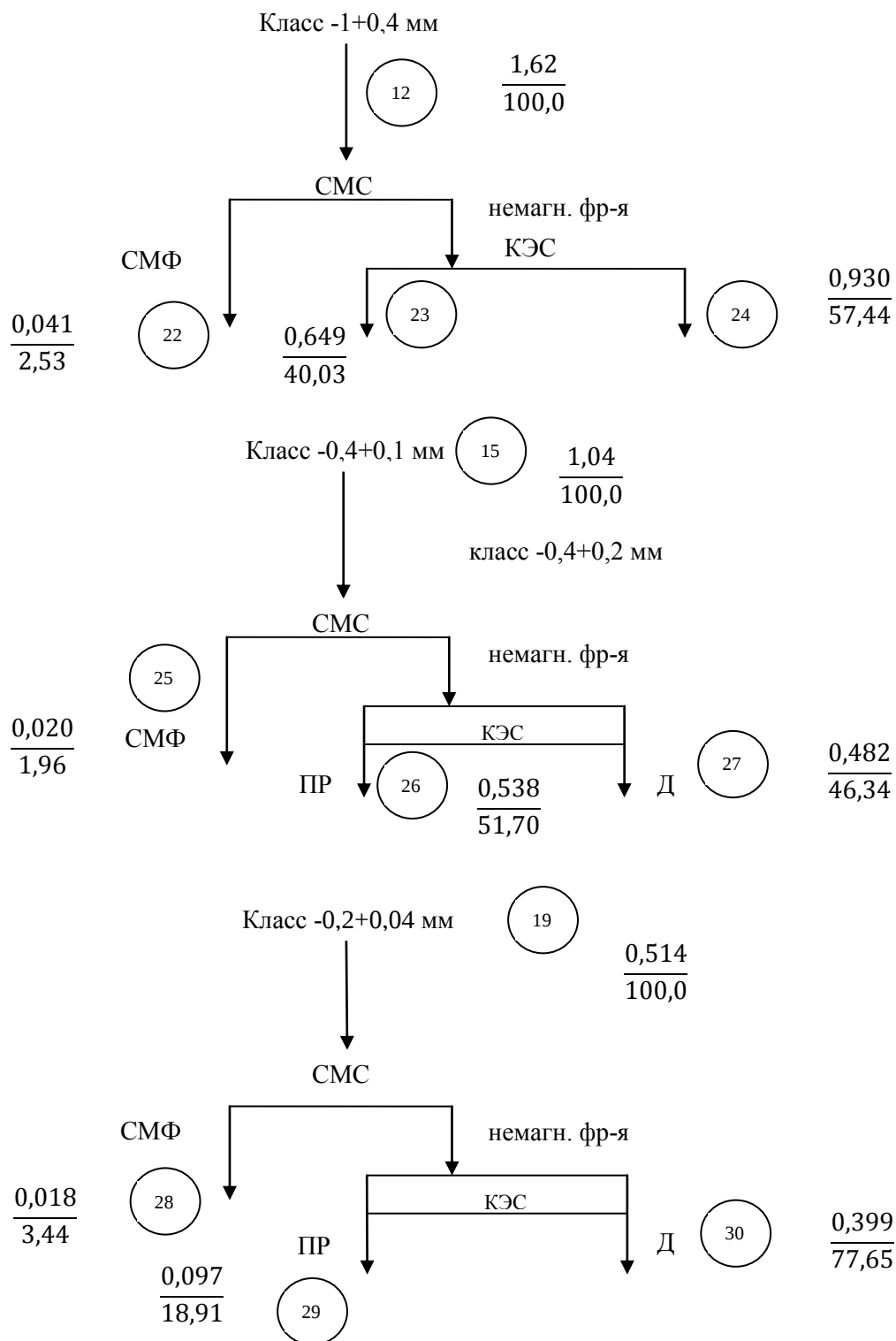


Рисунок 2.6 – Количественные показатели доработки гравитационных концентратов СМС – сухая магнитная сепарация; СМФ – сильномагнитная фракция; КЭС – коронно-электростатическая сепарация; ПР –проводящая фракция; Д - непроводящая фракция (диалектрики); Выхода продуктов: от исх. руды/от операции)

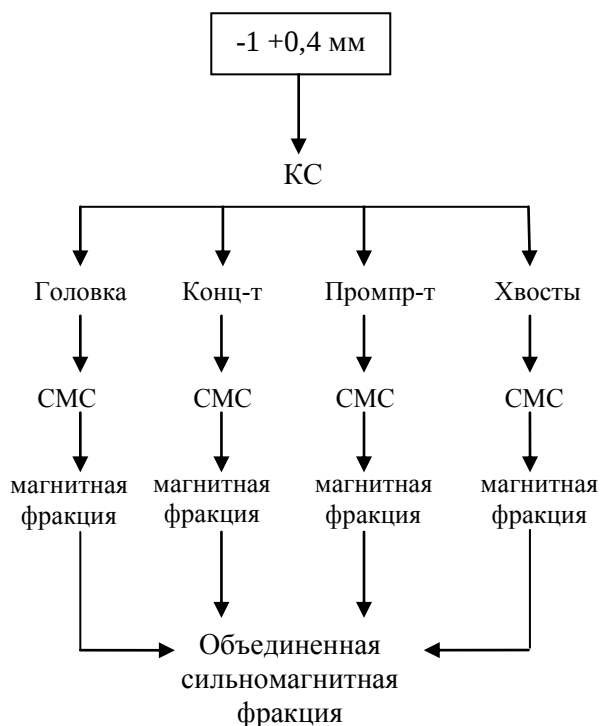


Рисунок 2.7 – Принципиальная схема выделения сильномагнитной фракции из класса -1+0,4 мм, выделенного при грохочении руды (КС – концентрация на столе; СМС – сухая магнитная сепарация)

В результате разделения исходной руды были получены: сильномагнитная фракция с выходом 0,35%, содержащая 22 г/т Pt и 0,45 г/т Rh, 5,96% Cr; 53,8% Fe; 3,54% Mg; 1,8% SiO₂ (Таблица 2.3 - 2.6). Количественные показатели всех стадий разделения исходной руды приведены в Приложении В и Приложении Г.

Таблица 2.3 – Поведение основных компонентов при гравитационном разделении руды

Продукты	Выход, %	Содержание, %				Извлечение, %			
		Cr	Fe	Mg	SiO ₂	Cr	Fe	Mg	SiO ₂
Руда	100,00	1,64	6,24	22,52	17,1	100,00	100,00	100,00	100,00
Грав. к-ты	10,35	10,56	11,28	19,41	13,29	66,47	18,71	8,91	8,05
Пр/пр-ты	9,39	1,61	6,53	23,82	18,24	9,19	9,83	9,93	10,04
Хвосты	64,1	0,38	5,46	22,96	17,5	14,81	56,12	65,34	65,56
Шламы	16,16	0,97	5,92	22,04	17,3	9,53	15,34	15,82	16,35

Таблица 2.4 – Поведение платиновых металлов при гравитационном разделении руды

Продукты	Выход, %	Содержание г/т		Извлечение, %	
		Pt	Rh	Pt	Rh
Руда	100,00	0,21	0,08	100,00	100
Грав. к-ты	10,35	1,20	0,30	58,89	39,22
Пр/пр-ты	9,39	0,24	0,022	10,66	2,64
Хвосты	64,1	0,05	0,008	15,16	6,55
Шламы	16,16	0,2	0,25	15,29	51,59

Таблица 2.5 – Распределение основных компонентов руды в продуктах разделения гравитационных концентратов

Продукты	Выход, %	Содержание, %				Извлечение, %			
		Cr	Fe	Mg	SiO ₂	Cr	Fe	Mg	SiO ₂
Грав. к-ты	10,35	10,56	11,28	19,41	13,29	1,20	н.о.	8,91	8,05
СМФ	0,35	5,96	53,8	3,54	1,8	1,27	3,02	0,05	0,04
ПФ	2,90	28,17	16,0	8,98	3,88	48,85	7,31	1,14	0,65
ДФ	7,10	3,76	7,31	24,34	17,6	16,35	8,38	7,72	7,36

Таблица 2.6 – Распределение платиновых металлов в продуктах разделения гравитационных концентратов

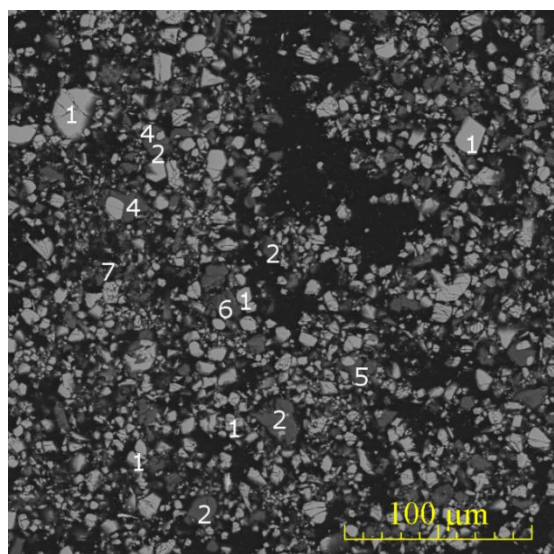
Продукты	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		Pt	Rh	Pt	Rh
Грав. к-ты	10,35	1,20	0,30	58,89	39,22
СМФ	0,35	22	0,45	36,42	2,01
ПФ	2,90	1,29	0,27	17,40	9,83
ДФ	7,10	0,15	24,34	17,6	27,38

2.2.2 Изучение минералогического и гранулометрического состава магнитного платиносодержащего концентрата

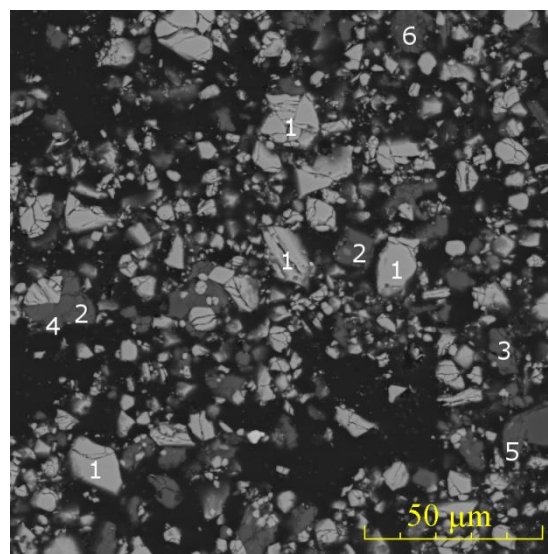
Методика исследования вещественного состава продукта включала в себя следующие операции: фазовый анализ, структурное распределение фаз, определение химического состава фаз осуществлялось методами РЭМ и РСМА на растровом электронном микроскопе TescanVega LMN II LMN (Чехия) с ЭД-спектрометром и системой микроанализа INCA (OxfordInstruments, UK). Минимально определяемая концентрация (чувствительность) определения элементов составляет 0,15-0,2% масс.

Подготовка препарата включала изготовление искусственного полированного шлифа и нанесение углеродной пленки на полированную поверхность образца для создания необходимой электропроводности при исследовании методами РЭМ и РСМА.

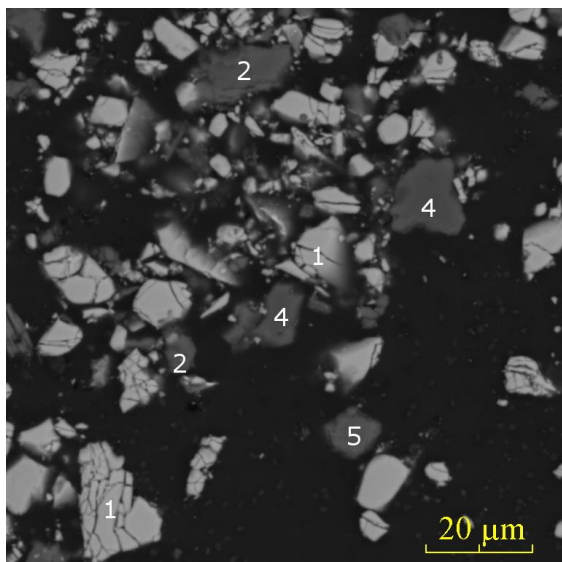
Исследованная проба СМФ содержит 5,96% Cr, 53,8 % Fe, 3,54 % Mg, 1,8 % SiO_2 , 22 г/т Pt, 0,45 г/т Rh. Продукт представлен сыпучим материалом темно-серого цвета крупностью менее 30 мкм. Отобранная проба на 58-63% об. состоит из магнетита. Как показано на рисунке 2.8 (а, б, в), нерудные минералы представлены хромшпинелидом (10%), пироксенами (8%), слюды (4-6%), кварц (5-7%), хлорит (3-4%), калиевые полевые шпаты (2-4%).



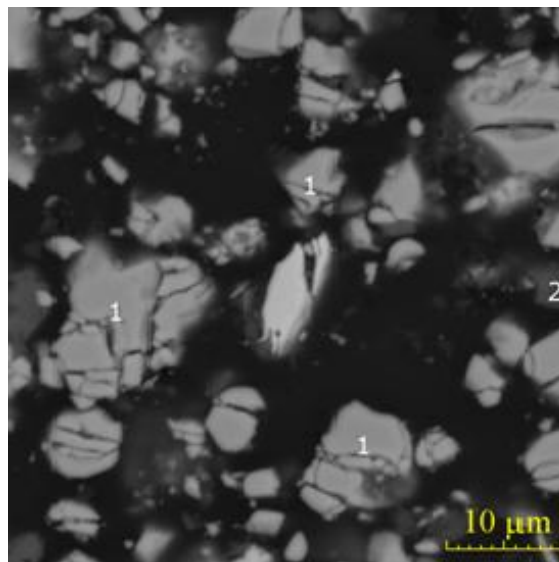
а



б



в



г

Рисунок 2.8 - Укрупненный вид продукта. Изображение в режиме отраженных электронов (1 – магнетит, 2 – хромшпинелид, 3 – пироксен, 4 – кварц, 5 – слюда (биотит), 6 – хлорит, 7 – калиевые полевые шпаты).

Химический состав минералов, составляющих пробу, приведен в таблице 2.7. По данным рентгеноспектрального микроанализа, магнетит содержит примесь ванадия (до 0,4% масс.).

Средний химический состав магнетита (в оксидной форме): FeO – 31,6% масс.; Fe₂O₃ – 69,8% масс.; V₂O₅ – 0,6% масс. Рассчитанная формула для среднего значения химического состава магнетита: (Fe²⁺_{1,00})_{1,00}(Fe³⁺_{1,99}V³⁺_{0,01})_{2,00}O₄.

Таблица 2.7 – Химический состав минералов, составляющих пробу

№ан	Минерал	Хим.элементы, %масс.											Сумма
		O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	V	Fe	
1	Магнетит	26,3			0,2						0,3	74,1	101,0
2	Магнетит	26,1									0,4	73,2	99,7
3	Магнетит	25,6									0,3	74,3	100,2
4	Магнетит	25,6									0,5	74,2	100,3
5	Магнетит	25,7									0,2	74,5	100,5
6	Магнетит	27,3									0,2	72,7	100,3
7	Магнетит	26,1									0,4	74,5	101,0
8	Магнетит	26,6									0,3	74,5	101,4
9	Магнетит	31,8									0,2	69,1	101,1
10	Магнетит	28,2									0,4	71,5	100,2
11	Магнетит	26,2			0,2						0,3	73,8	100,5
12	Магнетит	26,0									0,3	73,6	99,8
13	Магнетит	26,8									0,4	74,1	101,3
14	Магнетит	26,1			0,2						0,3	73,5	100,1
15	Магнетит	26,1									0,3	73,9	100,3
	среднее	26,7									0,3	73,4	
16	КПШ	46,5	0,4		9,8	30,4		14,0				0,4	101,5
17	КПШ	45,4	0,3		9,8	30,4		14,0				0,5	100,3
18	Пироксен (авгит)	45,6	0,5	10,9	2,9	24,5			8,0	0,2		7,4	100,0
19	Пироксен (авгит)	45,5	0,7	10,7	3,0	24,3			7,9	0,3		7,7	100,0
20	Плаггиоклаз	49,2	5,1		12,8	28,2		0,2	5,6			0,2	101,2
21	Плаггиоклаз	48,8	5,1	0,3	12,2	28,1			5,0			0,6	100,0
22	Плаггиоклаз	50,2	6,1		12,1	28,4		0,2	4,8				101,8
23	Плаггиоклаз	48,9	5,2	0,2	13,1	28,1			6,0			0,2	101,7
24	Плаггиоклаз	48,8	6,7		12,9	28,1		0,2	3,3			0,4	100,3
25	Слюда (биотит)	42,8		10,3	8,5	17,3	0,2	6,8		1,3		11,0	98,2
26	Слюда (биотит)	42,9		10,4	7,9	16,8	0,3	5,4		0,8		10,9	95,3
27	Слюда (биотит)	44,9		11,1	8,5	16,6		1,6		0,7		12,0	95,4
28	Хлорит	45,7		13,9	10,4	12,5						10,7	93,2
29	Хлорит	45,5		13,8	9,6	11,2						9,9	89,9

В пробе обнаружены микронные частицы (5-10 мкм) предположительно изоферроплатины, о чем свидетельствует рисунок 2.8 (г). Форма частиц различная: от округлых до вытянутых образований, часто с налипшими агрегатами тонкодисперсных частиц нерудных минералов.

Гранулометрический анализ пробы был проведен на установке Mastersizer 2000. Диапазон размеров варьировался от 0,020 до 2000,00 мк. В таблице 2.8 представлен гранулометрический анализ сильномагнитной фракции.

Пик кривой частоты на графике (рисунок 2.9) показывает модальный диаметр, преобладающих частиц в пробе (примерно от 25,375 мк до 32,757 мк. Объемное среднее значение диаметра составляет 21,162 мк. По кривой, в которой результат представлен в виде % от размера частиц, можно определить, что 90% пробы выше 1,5 микрона.

Таблица 2.8 – Гранулометрический анализ сильномагнитной фракции

Размер, мк	Объем, %	Размер, мк	Объем, %	Размер, мк	Объем, %	Размер, мк	Объем, %
0,425	0,00	1,810	0,42	7,700	2,43	32,757	3,58
0,463	0,00	1,971	0,51	8,384	2,58	35,669	3,45
0,504	0,00	2,148	0,61	9,130	2,72	38,840	3,25
0,549	0,00	2,337	0,71	9,941	2,85	42,293	2,98
0,596	0,00	2,545	0,81	10,825	2,97	46,053	2,65
0,651	0,00	2,771	0,91	11,788	3,08	50,147	2,22
0,709	0,00	3,017	1,01	12,836	3,18	54,606	1,78
0,772	0,00	3,285	1,12	13,977	3,26	59,460	1,39
0,841	0,00	3,577	1,22	15,219	3,34	54,747	0,80
0,916	0,00	3,895	1,33	16,572	3,41	70,503	0,16
0,997	0,02	4,242	1,45	18,046	3,47	76,771	0,04
1,066	0,06	4,619	1,56	19,650	3,54	83,596	0,00
1,182	0,08	5,030	1,69	21,397	3,59	91,028	0,00
1,287	0,14	5,477	1,83	23,299	3,64	99,121	0,00
1,402	0,19	5,964	1,97	25,371	3,67	107,933	0,00
1,526	0,26	6,494	2,12	27,626	3,68	117,529	0,00
1,662	0,34	7,071	2,27	30,082	3,65	127,978	0,00
1,810		7,700		32,757		139,356	0,00

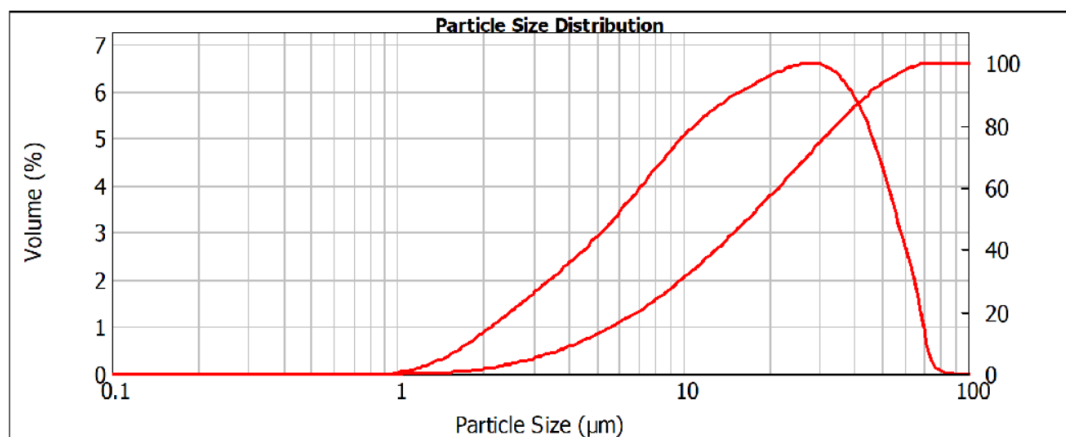


Рисунок 2.9 - Результаты гранулометрического анализа полученной сильномагнитной фракции

2.3 Выводы по 2 главе

1. С использованием гравитационно-магнитной схемы обогащения из исходной хромитовой руды, содержащей 0,21 г/т Pt, выделен сильномагнитный продукт (выход 0,35%) с содержанием МПГ более 22 г/т. Содержание основных компонентов составляет: 5,96 % Cr, 53,8 % Fe, 3,54 % Mg, 1,8 % SiO₂.

2. Результаты гранулометрического анализа пробы СМФ, выполненного на установке Mastersizer 2000, свидетельствуют, что модальный диаметр частиц, преобладающих в пробе, составляет 25-32 мкм.

3. На основании данных изучения фазового состава СМФ методами растровой электронной микроскопии установлено, что проба на 58-63% об. состоит из магнетита. Нерудные минералы представлены хромшпинелидом (10%), пироксенами (8%), слюдами (4-6%), кварцем (5-7%), хлоритом (3-4%), калиевыми полевыми шпатами (2-4%).

4. Рассчитана формула для среднего значения химического состава магнетита: $(\text{Fe}^{2+}_{1,00})_{1,00}(\text{Fe}^{3+}_{1,99}\text{V}^{3+}_{0,01})_{2,00}\text{O}_4$.

5. Установлено присутствие минералов МПГ, в частности, предположительно разнородных зерен изоферроплатины размером 5-10 мкм.

6. Высокодисперсный характер концентрата, субмикронный характер минеральных форм МПГ и их тесное срастание с хромшпинелидом и магнетитом препятствует дальнейшей переработке платиносодержащих продуктов

обогачительными методами с целью концентрирования МПГ без получения богатых промпродуктов.

7. Очистка магнитного платиносодержащего продукта от соединений железа и породообразующих компонентов представляется целесообразной химическими способами, в частности использованием серноокислотного восстановительного выщелачивания.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА ВОССТАНОВЛЕНИЯ МАГНЕТИТА В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ

3.1 Современные представления о механизме и кинетике растворения оксидов железа

3.1.1 Физико-химические свойства оксидов железа

Физико-химические свойства оксидов железа, представленные в таблице 1.3, зависят от исходных продуктов и от условий их образования. Природные оксиды железа по физико-химическим и кристаллографическим свойствам делятся на два структурных ряда: α -модификация и γ -модификация [1, 3, 19, 23, 25, 31, 119, 138, 126, 139].

Таблица 3.1 – Физико-химические свойства оксидов железа

Формула	Название	Цвет	Молекулярная масса	Плотность при 20 °С (г/см ³)	Область стабильности	Тип кристаллической решетки
FeO	вюстит	черный	71,85	5,7-6,05	плавится при 1377°C, ниже разлагается на Fe и Fe ₂ O ₃	Тетрагональная Кубическая
Fe ₃ O ₄	магнетит	черный	231,55	5,18	t плавления = 1600°C	Кубическая
α -Fe ₂ O ₃	гематит	красно-коричневый	159,7	5,24	разлагается при t плавления = 1457°C	Тригональная
γ -Fe ₂ O ₃	магемит	красно-коричневый	159,7	4,59	выше 200°C переходит в α -Fe ₂ O ₃	Кубическая
δ -Fe ₂ O ₃			159,7	4,70		Гексагональная
ϵ -Fe ₂ O ₃			159,7	4,78	при 500°C переходит в α -Fe ₂ O ₃	Моноклинная

Магнетит (Fe₃O₄) – это простейший феррит типа шинели, который был обнаружен в магматических, метаморфических и осадочных горных породах.

Кубическая кристаллическая решетка шпинели, которая представлена на рисунке 3.1, формируется большими анионами кислорода O^{2-} , в междоузлиях которых размещаются катионы Fe^{3+} и Fe^{2+} меньшие по размерам. При этом они также могут быть окружены четырьмя анионами O^{2-} (тетраэдрические или А-позиции) и шестью анионами O^{2-} (октаэдрические или В-позиции). С использованием методов нейтронографии и рентгеновского анализа было установлено, что магнетит при комнатной температуре обладает кристаллической структурой обращенной шпинели: $(Fe^{3+})^A[Fe^{2+} Fe^{3+}]^BO_4$. Согласно этой структуре, в В-позициях размещается в два раза больше катионов железа, чем в А-позициях, при этом, в В-позициях половина катионов железа имеют степень окисления 2+ [Fe^{2+}], а другая половина имеют степень окисления 3+ [Fe^{3+}] [6]. В А-позициях размещаются только катионы (Fe^{3+}) [31, 104]. При температуре больше 120К магнетит имеет кубическую структуру. При высокой температуре магнетит обладает обширной областью гомогенности.

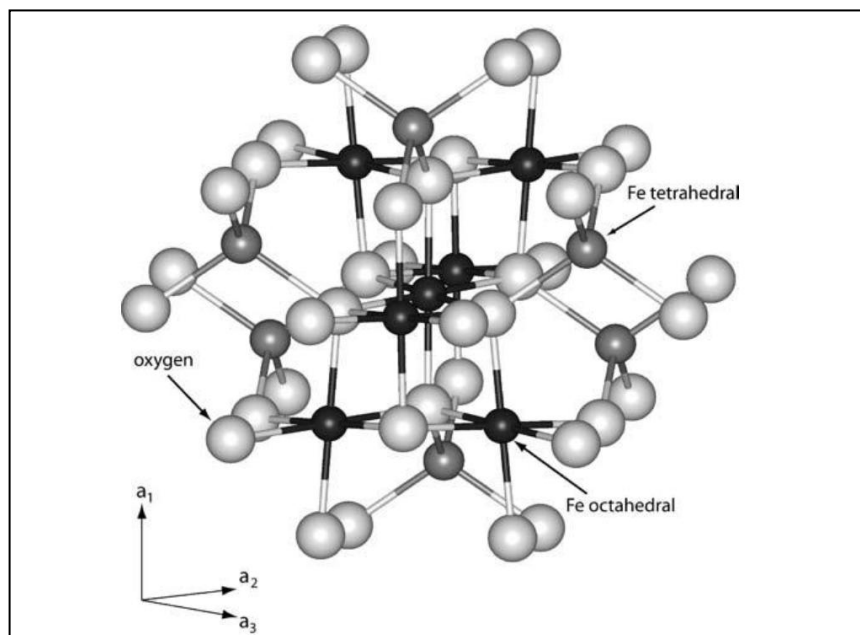


Рисунок 3.1 - Визуализация атомов Fe в октаэдрических позициях (черные) и тетраэдрических (темно-серые), атомов O (светло-серые) в структуре магнетита [151]

Структура γ - Fe_2O_3 стабилизируется наличием гидроксильных групп в кристаллической решетке. Предполагалось, что эта структура обладает тетрагональной симметрией [104].

Таким образом, Fe_3O_4 существует в различных формах, т.к. атомы железа могут располагаться в октаэдрических и тетраэдрических позициях. При высоких давлениях гематит является наиболее стабильным оксидом. В таблице 3.2 приведены основные характеристики магнетита и гематита.

Возможно существование и других форм оксида железа [83, 104].

Таблица 3.2 – Основные характеристики магнетита и гематита

Оксид	Основные характеристики					
	Сингония	Параметры решетки, Å	Число форм, единиц в ячейке	Пространственная группа	$T_{\text{кл}}^{\circ}\text{C}$	ρ , г/см ³
Магнетит Fe_3O_4	Кубическая	$a=8.394$	8	Fd3m P43m	1594	5,18-5,40
Гематит Fe_2O_3	Тетрагональная	$b=5.035$ $c=13.75$	6	R3C	1350	5,24

3.1.2 Особенности растворения оксидов железа в кислых средах

Процесс растворения оксидов начинается на активных центрах поверхности, о чем свидетельствуют фигуры травления [108]. Легирование Fe_2O_3 оксидом TiO_2 с добавлением в раствор кислот восстановителей увеличивает скорость растворения оксида железа (III), так как в объеме оксидной фазы увеличивается концентрация ионов Fe^{3+} [123, 124, 127, 130].

Скорость растворения оксидов, их химические и физические свойства связаны со степенью гидратации поверхности [108, 130]. Установлено, что скорость растворения оксидов растет прямо пропорционально степени гидратации оксидной фазы; кинетические кривые растворения магнетита, представленные на рисунке 3.2 имеют σ или S-образный характер.

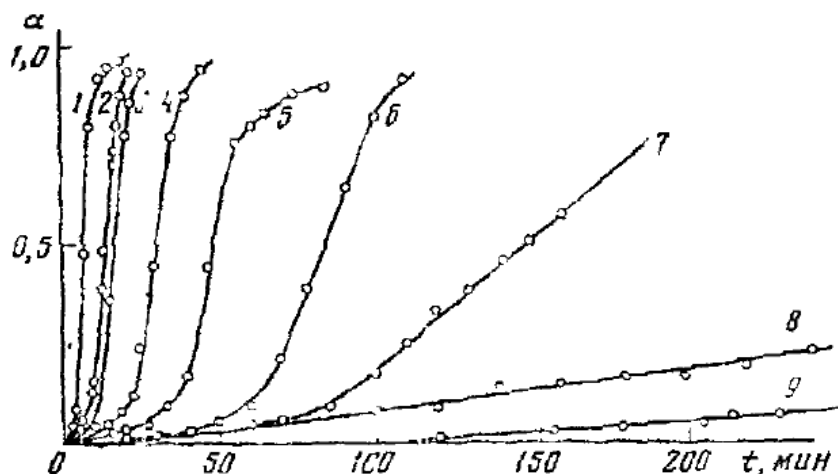


Рисунок 3.2 – Зависимость доли растворенного магнетита (α) от времени при различных значениях pH: 1 – 2,16; 2 – 2,62; 3 – 1,86; 4 – 1,50; 5 – 3,02; 6 – 1,08; 7 – 4,49; 8 – 0,75; 9 – 8,28 [28]

При растворении оксидных фаз в кислой среде величина формального порядка по ионам водорода равна $\sim 0,5$. Величина формального порядка скорости реакции по кислоте принимает различные значения, если растворение сопровождается процессами окисления-восстановления, гидратации, комплексообразования. Величина формального порядка в большинстве случаев не изменяется в интервале значений α от 0,1 до 0,8, что свидетельствует о неизменности морфологии границы раздела оксидная фаза/электролит при различных значениях α , при этом природа лимитирующей в процессе стадии не зависит от концентрации кислоты [4, 24, 27, 32, 33, 43, 122, 131, 142].

Установлено существенное увеличение скорости растворения с повышением температуры электролита [53, 99, 136]. В таблице 3.3 приведены значения энергии активации E_a растворения оксидов металлов в водных растворах минеральных кислот [53].

Таблица 3.3 - Энергии активации E_a растворения оксидов металлов в водных растворах минеральных кислот

Оксид	Кислота	E_a (кДж/моль)
Fe_2O_3	HCl	96,0
Fe_2O_3	HCl	90,5
Fe_2O_3	H_2SO_4	88,0
Fe_2O_3	H_2SO_4	53,6

Продолжение таблицы 3.3

Оксид	Кислота	E_a (кДж/моль)
Fe_2O_3	H_2SO_4	91,6
Fe_2O_3	HNO_3	88,0
Fe_2O_3	HNO_3	76,1
Fe_2O_3	HNO_3	44,4
Fe_2O_3	$HClO_4$	80,4

Химические теории растворения оксидных фаз основаны на использовании математического выражения, которое предложено Нернстом и Нойенсом [130]. Согласно этой теории, скорость растворения твердых веществ лимитируется диффузией ионов на границе раздела фаз оксид/электролит и описывается следующим уравнением:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_{dif} \frac{C_{нас} - C_v}{V\delta}, \quad (3.1)$$

где α – доля растворенного вещества;

t – время;

K_{dif} – коэффициент диффузии ионов;

$C_{нас}$ - концентрация ионов при насыщении раствора;

C_v - концентрация ионов в объеме раствора;

V - объем раствора;

δ - толщина двойного электрического слоя.

Однако уравнение (3.1) не дает полного описания всех кинетических закономерностей растворения, поэтому используют выражение вида [142]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = R(C_{нас} - C_v)^n, \quad (3.2)$$

где R и n – константы, которые не зависят от гидродинамического режима.

Из уравнения (3.2) следует, что движущей силой растворения является разность концентраций при насыщении раствора возле поверхности оксида ($C_{нас}$) и в объеме раствора (C_v). Однако, данная теория не позволяет объяснить высокие экспериментальные значения энергии активации растворения, которые превышают энергию активации процесса при диффузионном режиме. На практике уравнения (3.1) и (3.2) применяются редко, потому что константы,

которые в них входят, зависят от структуры твердой фазы и от времени растворения.

Модифицирование уравнений (3.1) и (3.2) в работе [142] позволило получить:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \frac{j}{j-1} (1 - C_v), \alpha = 1 - \exp(-Kt)^i, \quad (3.3)$$

где j и i - постоянные, которые зависят от состояния и состава системы.

Выражения (3.2) и (3.3) показывают распределение концентрации растворенного вещества на определенном расстоянии от поверхности твердой фазы и не отражают изменения концентрации во времени.

3.1.3 Электрохимические свойства оксидов железа

Согласно современным представлениям при соприкосновении оксида с раствором возникает двойной электрический слой на границе раздела фаз оксид/электролит. Полное падение потенциала в двойном электрическом слое определяется тремя скачками потенциала [5, 7, 39, 40, 42, 52, 142]:

$$E = E_{SC} + E_H + E_{эл}, \quad (3.4)$$

где E_{SC} — величина потенциала в объемной зоне оксида;

E_H — величина потенциала в слое Гельмгольца;

$E_{эл}$ — величина потенциала диффузной части двойного слоя.

Основным фактором для оксидов, который влияет на строение двойного электрического слоя, является рН точки нулевого заряда (pH_0), величина которого зависит от многих условий (например, структура поверхности; ориентация атомов в кристалле и др.) [29, 30, 129, 142].

Формирование поверхностного заряда происходит при соприкосновении оксида с раствором электролита. Поверхностный заряд (q) обусловлен адсорбцией ионов H^+ и OH^- , которые являются потенциалопределяющими, и его можно описать уравнением [29, 30]:

$$q = F \cdot (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}), \quad (3.5)$$

где Γ_{H^+} - количество адсорбированных протонов;

Γ_{OH^-} - количество гидроксид-ионов.

Поверхностный заряд приводит к возникновению скачка потенциала на границе оксид/раствор.

На скорость процесса растворения влияет величина окислительно-восстановительного потенциала. Скорость растворения оксидов железа увеличивается при сдвиге потенциала в катодную область [51, 103, 121]. Большая скорость электрохимических процессов восстановления окислов указывает на участие в них протона как наиболее подвижной частицы [118].

Существуют различные электрохимические модели растворения оксидов. Например, известна теория растворения оксидных фаз [20, 21, 22, 126, 128, 152], которая включает в себя следующие допущения при выводе зависимости тока растворения от потенциала (i-E):

$$\frac{dE}{d \ln i} = \frac{(\beta_M |z_M| - |z_1|)F}{RT}. \quad (3.6)$$

Но эта теория не учитывает: полупроводниковые свойства оксидов, скачок потенциала в слое Гольмгольца, отклонение состава оксида от стехиометрии [128].

Теория сопряженного перехода катионов и анионов [128, 132] гласит, что кинетика растворения оксидов в растворах комплексообразующих агентов определяется электрохимическим процессом, который включает в себя две сопряженные реакции перехода ионов металла и кислорода в раствор. Используя допущения, что процесс растворения необратим, концентрации ионов на поверхности оксидной фазы равны, скорость выхода анионов и катионов из узлов кристаллической решетки одинакова ($i_M = i_A$), он установил зависимость скорости растворения от потенциала:

$$i_M = \frac{2i_{max}}{\exp\left(-\frac{\beta - z - F}{RT}\vartheta\right) + \exp\left(\frac{\beta + z + F}{RT}\vartheta\right)}. \quad (3.7)$$

где ϑ - перенапряжение ($\vartheta = E - E_{max}$, E_{max} - значение потенциала, которое соответствует максимуму скорости);

i_{max} – максимальная скорость растворения.

Но данная теория не может объяснить ряд экспериментальных фактов, в частности [124, 123, 126, 127, 128, 132]:

1. для ряда оксидов (марганца, железа) скорость растворения увеличивается при сдвиге потенциала в катодную область, а не в анодную.
2. отсутствует объяснение ускорения выхода кислорода в присутствии комплексов;
3. растворение оксидов заметно увеличивается при интенсивном комплексообразовании и адсорбции.

3.2 Потенциодинамические исследования катодного поведения Fe_3O_4 в сернокислой среде

3.2.1 Методика работы

Для исследования катодного поведения магнетита в сернокислой среде был выбран метод снятия поляризационных (хроновольтамперометрических) кривых – зависимостей плотности тока от электродного потенциала при его непрерывной линейной развертке во времени.

Исследования выполнены с использованием потенциостата IPC-Pro и электрохимической ячейки, состоящей из: рабочего магнетитового электрода (Fe_3O_4), хлор-серебряного электрода сравнения, вспомогательного платинового электрода. Катодная поляризация магнетита осуществлялась в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 5 мВ/сек. Измерения проводились на магнетитовом электроде, помещенном в электрохимическую ячейку, заполненную раствором серной кислоты, при различных температурах. После установления исходного стационарного потенциала электрода осуществлялась его катодная развертка, а затем анодная.

Подготовка магнетитового электрода включала в себя следующие операции: шлифовка рабочего электрода наждачной бумагой с различными размерами зерен, полировка, обезжиривание электрода водной суспензией Na_2CO_3 , промывка

проточной и дистиллированной водой, обработка спиртом, обработка рабочим раствором.

Электрохимическая ячейка представляла собой стеклянный цилиндрический сосуд, с расположенными внутри электродами: сравнения, вспомогательным и рабочим. Поляризация рабочего магнетитового электрода от внешнего источника тока производилась с помощью вспомогательного платинового электрода. Для измерения потенциала использовали хлор-серебряный электрод сравнения. При проведении экспериментов исследовали влияние температуры (от 25°C до 80°C), концентрации серной кислоты (от 50 г/л до 200 г/л) и катионов двухвалентного железа (от 1 г/л до 15 г/л). Перед каждым опытом электрохимическую ячейку промывали смесью концентрированной серной кислоты и перекиси водорода, далее ополаскивали проточной и дистиллированной водой.

3.2.2 Результаты и их обсуждения

Исследование влияния катодного восстановления магнетита на скорость его растворения позволяет выявить природу лимитирующей стадии и механизм процесса растворения оксида.

Характеристической величиной в хроновольтаперометрическом методе исследования является ток пика i_p и потенциал пика тока E_p .

Плотность тока пика пропорциональна следующим факторам: коэффициенту диффузии окисленной формы вещества $D_{ox}^{0,5}$ (см²/с), скорости развертки потенциала $\vartheta^{0,5}$ (В/с), концентрации деполяризатора в объеме раствора C_{ox} (моль/см³):

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot \vartheta_p^{1/2} C_{ox}^0, \quad (3.8)$$

Уравнение (3.8) справедливо для процессов, контролируемых скоростью линейной диффузии.

Если процесс контролируется скоростью переноса заряда, уравнение для плотности тока пика имеет вид:

$$i_p = 3,00 \cdot 10^5 \cdot n(\alpha n_\alpha)^{1/2} \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot \vartheta_p^{1/2} c_{ox}^0, \quad (3.9)$$

Как видно из уравнений (3.8) и (3.9) ток пика пропорционален квадратному корню из скорости развертки потенциала. Данная зависимость перестает быть линейной, когда процесс контролируется одновременно скоростью переноса заряда и скоростью массопереноса-диффузии. На рисунке 3.3 представлена зависимость тока пика от квадратного тока из скорости развертки потенциала.

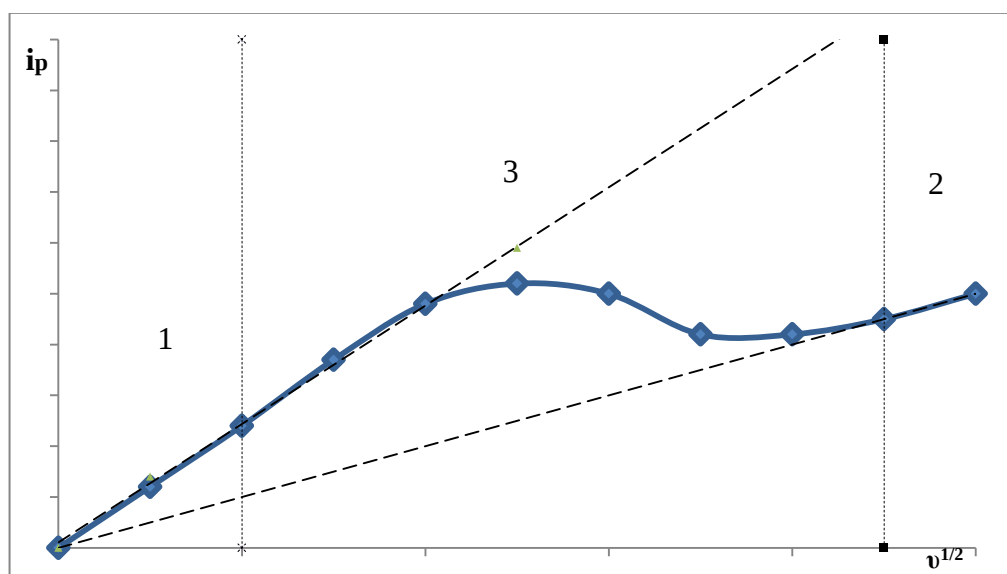


Рисунок 3.3 - Зависимость тока пика от квадратного тока из скорости развертки потенциала:
1-обратимость процесса; 2-необратимость процесса; 3-промежуточная квазиобратимость

Первая область соответствует области обратимости, в которой процесс контролируется диффузией. Вторая – область необратимости, к которой процесс контролируется переносом заряда. Третья область – это область квазиобратимого протекания процесса, когда скорость одновременно контролируется кинетикой переноса электронов и скорости диффузии реагирующих частиц. Наклон прямой в области диффузионного контроля (обл.1) обычно значительно больше, чем в области необратимости, когда процесс контролируется стадией переноса заряда (обл.2), а скорость массопереноса очень велика [18].

Для необратимого электродного процесса потенциал E_p в пике тока:

$$E_p = E_0 - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} (0,78 - \ln k_s + \ln \sqrt{D_{ox} B}), \quad (3.10)$$

где E_0 - величина стандартного потенциала, В;

k_s - стандартная константа скорости электродного процесса;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль·К);

F - число Фарадея $9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль;

T – температура процесса, К;

B – коэффициент, который линейно зависит от $\lg \vartheta_p$, что позволяет по величине наклона прямой определить коэффициент переноса, $B = \frac{\alpha n_\alpha F \vartheta_p}{RT}$.

Для определения коэффициента переноса αn_α воспользуемся следующим уравнением:

$$E_p - E_{p/2} = 1,857 \frac{RT}{\alpha n_\alpha F}, \quad (3.11)$$

Константу скорости электродного процесса k_s рассчитаем с помощью следующего выражения:

$$E_p = -1,14 \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln \frac{k_s}{D_{ox}^{1/2}} - \frac{RT}{2\alpha n_\alpha F} \ln \alpha n_\alpha \vartheta \quad (3.12)$$

где D_{ox} - коэффициент диффузии окисленной формы вещества, $1,838 \cdot 10^{-5}$ см²/сек [101];

ϑ - скорость развертки потенциала, В/сек.

При анализе катодных поляризационных кривых, очевидно, что скорость растворения увеличивается со сдвигом потенциала в катодную область при увеличении кислотности раствора (50-200 г/л H_2SO_4) и повышении температуры (25-80 °С). Рост скорости растворения магнетита при катодной поляризации подтверждает, что кинетика электрохимического процесса лимитируется переходом протонов из раствора на поверхность оксида (рисунок 3.4, рисунок 3.5) [79].

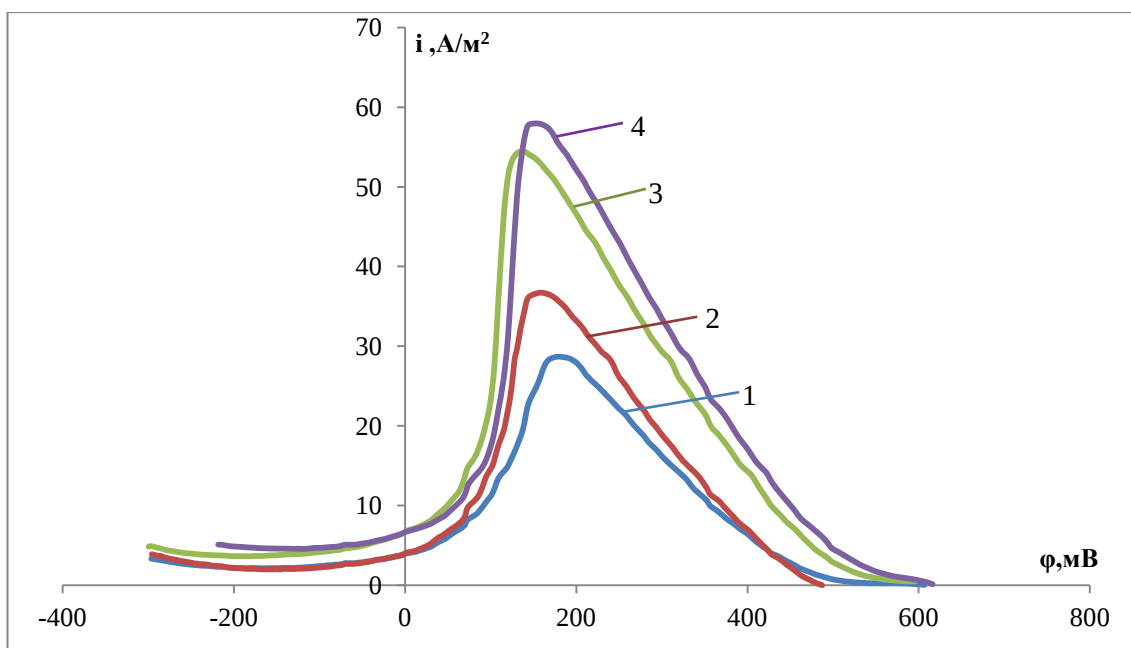


Рисунок 3.4 - Влияние кислотности среды на катодную поляризацию магнетита; 1 кривая – 50 г/л H_2SO_4 , 2 кривая - 100 г/л H_2SO_4 ; 3 кривая - 150 г/л H_2SO_4 ; 4 кривая – 200 г/л H_2SO_4 ; температура 25 °С; скорость развертки 5 мВ/сек

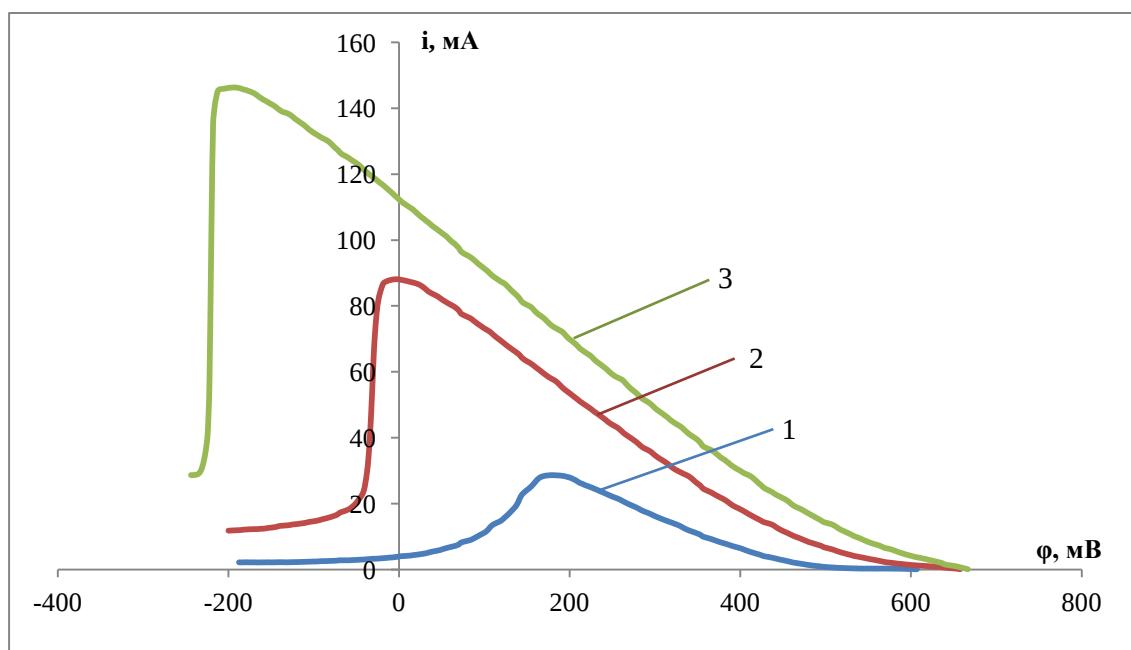


Рисунок 3.5 - Влияние температуры на катодную поляризацию магнетита:
1 кривая - 20°C; 2 кривая - 50°C; 3 кривая - 80°C
Условия: концентрация H_2SO_4 = 50 г/л; скорость развертки 5 мВ/сек

Присутствие в растворе ионов двухвалентного железа минимизирует индукционный период в области низких перенапряжений, придавая процессу

автокаталитический характер, и способствует ускорению растворения магнетита во времени (рисунок 3.6).

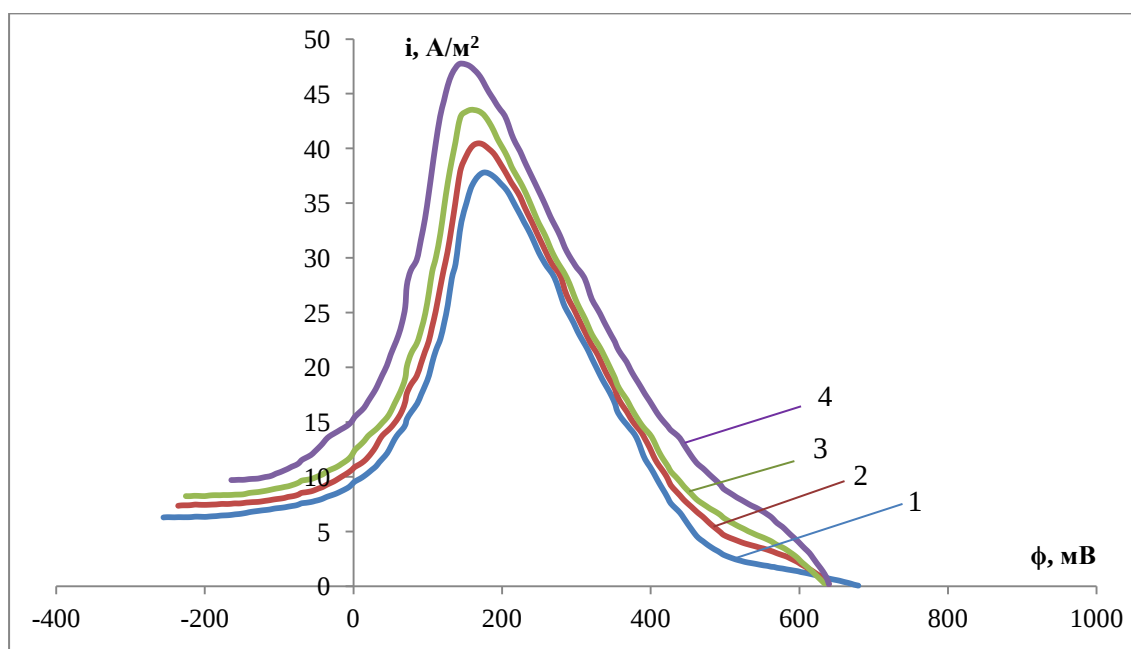


Рисунок 3.6 - Влияние концентрации катионов Fe(II) на катодную поляризацию магнетита; 1 кривая – без Fe^{2+} ; 2 кривая – 5 г/л Fe^{2+} ; 3 кривая – 10 г/л Fe^{2+} ; 4 кривая – 15 г/л Fe^{2+} ; температура 25 °С; концентрация H_2SO_4 = 100г/л; скорость развертки 5мВ/сек

Хроновольтамперометрические зависимости при различных скоростях развертки потенциала представлены на рисунке 3.7.

На основании полученной зависимости тока пика от квадратного корня из скорости развертки потенциала, представленной на рисунке 3.8, можно сделать вывод о том, что процесс происходит в необратимой области.

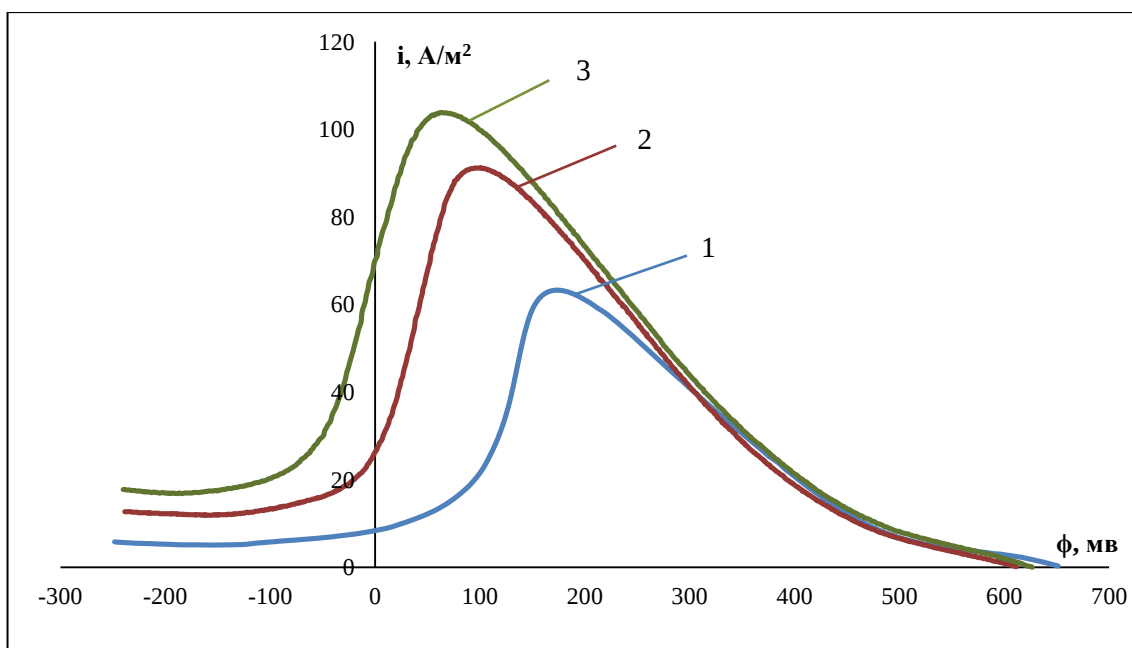


Рисунок 3.7 - Хроновольтамперометрические зависимости тока пика от потенциала тока пика при различных скоростях развертки; 1 кривая – 5 мВ/сек; 2 кривая – 50 мВ/сек; 3 кривая – 80 мВ/сек; температура 25 °С; концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4 = 100$ г/л

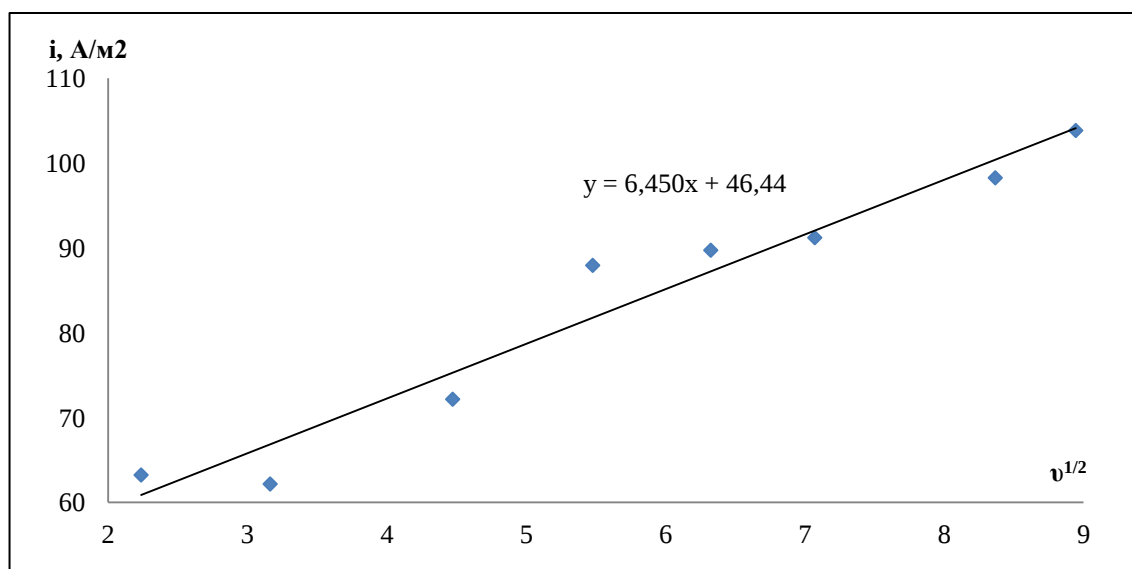


Рисунок 3.8 - Зависимость тока пика от квадратного корня из скорости развертки потенциала

Для определения коэффициента переноса αn_α воспользуемся уравнением (3.11). Коэффициент переноса αn_α при скорости развертки 5 мВ/сек равен:

$$\alpha n_\alpha = 1,857 \frac{RT}{(E_p - E_{p/2}) \cdot F} = 0,52$$

Для расчета константы скорости k_s используем выражение (3.12).

$$E_p = -1,14 \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln \frac{k_s}{D_{ox}^{1/2}} - \frac{RT}{2\alpha n_\alpha F} \ln \alpha n_\alpha \vartheta = 0,028$$

Преобразовав данное выражение, получили, что константа скорости k_s процесса равна 0,028 при скорости развертки 5 мВ/сек. В таблице 3.4 приведены значения коэффициента переноса αn_α и константы скорости k_s при различных скоростях развертки.

Таблица 3.4 – Константы скорости для различных значений скорости развертки

ϑ , мВ/сек	αn_α	k_s
5	0,52	0,028
50	0,45	0,033

Зная константы скорости k_s электродного процесса, можем рассчитать энергию активации. Энергия активации равна 24,6 кДж/моль, что свидетельствует о кинетике протекании процесса электрохимического восстановления магнетита в сернокислой среде в промежуточной области.

3.3 Выводы по 3 главе

1. Показано, что применение кислой среды для атмосферного растворения оксидов железа возможно, однако протекает с крайне низкой скоростью и ориентировано преимущественно на растворение поверхностных железокислотных образований, для чего достаточно низкой концентрации растворителей (pH 1-2).

2. С использованием потенциодинамических методов исследованы кинетические особенности электрохимического восстановления магнетита в сульфатной среде повышенной кислотности (до 200 г/л).

3. Установлено, что скорость растворения увеличивается со сдвигом потенциала в катодную область при увеличении кислотности раствора (50-200 г/л H_2SO_4) и повышении температуры (25-80 °C).

4. Рассчитаны значения коэффициента переноса αn_α и константы скорости k_s катодного процесса при различных скоростях развертки (5-50 мВ/сек).

5. Рассчитано значение кажущейся энергии активации (24,6 кДж/моль), свидетельствующее о протекании процесса в промежуточной области.

6. Выявлено, что кинетика электрохимического процесса восстановления магнетита лимитируется переходом протонов из раствора на поверхность оксида, о чем свидетельствует рост скорости растворения магнетита при катодной поляризации.

7. Установлен автокаталитический характер электрохимического восстановления магнетита в сернокислой среде в присутствии катионов двухвалентного железа (1 – 15 г/л) в области низких перенапряжений, что способствует увеличению скорости процесса.

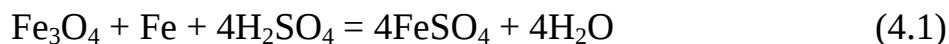
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МАГНЕТИТА

4.1 Методика работы

Эксперименты по изучению закономерностей восстановительного сернокислотного выщелачивания осуществлялись магнетитовом концентрате, содержащем (%): 52,1 Fe₃O₄; 1,2 MgO; 15,1 SiO₂; 24,9 Al₂O₃.

Исследовалось влияние основных технологических параметров выщелачивания на поведение железа: расхода железного порошка (до 3-кратного от теор. необх.), продолжительности 30 – 120 минут, концентрация серной кислоты 50 – 250 г/л, температуры 323-343 К, при Ж:Т=10:1 и навеске материала 20 г.

Расчет молярных соотношений Fe_{пор}/Fe_{к-т} и избытка восстановителя осуществлялся с использованием реакции:



Извлечение железа в раствор определялось как отношение количества железа, перешедшего в сульфатный раствор, к сумме количеств железа в концентрате и железном порошке. Опыты проводились в стеклянном стакане с механическим перемешиванием. Скорость вращения мешалки составляла 400 об/мин. Для поддержания температуры применялся ультратермостат UTU-2 с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

4.2 Результаты и их обсуждение

Предварительный термодинамический анализ и технологическая оценка применимости реагентов-восстановителей магнетита в сернокислой среде свидетельствует о перспективности железного порошка и сульфита натрия [90].

Применение в качестве восстановителя железного порошка обеспечит получение насыщенных сульфатных растворов Fe(II), из которых возможно выделение железистой товарной соли и богатого платинометалльного продукта.

При использовании сульфита натрия (сернистого газа), несмотря на дешевизну и опыт применения его в производственных процессах, необходимо учитывать присутствие в растворе сульфит-ионов и соответственно вероятность образования сульфитных комплексов платиновых металлов, а также возможность выпадения осадка сульфита железа при повышении pH [56].

В таблице 4.1 представлены условия сернокислотного восстановительного выщелачивания магнетитового концентрата. Показатели сернокислотного восстановительного выщелачивания и распределение железа приведены в таблице 4.2 и 4.3 соответственно.

Таблица 4.1 - Условия сернокислотного восстановительного выщелачивания

№ п.п.	Время, мин	t, °C	H ₂ SO ₄ , г/л	Расход Fe _{пор.} , от т.н.
1	30	70	50	1
2	30	70	150	1
3	30	70	50	3
4	30	70	150	3
5	90	70	50	1
6	90	70	150	1
7	90	70	50	3
8	90	70	150	3
9	90	70	250	1
10	90	70	250	2
11	120	70	250	3
12	120	70	150	3
13	90	70	250	3
14	90	50	250	3
15	90	25	250	3
16	30	70	250	3
17	60	70	250	3

Таблица 4.2 - Показатели сернокислотного восстановительного выщелачивания магнетитового концентрата (условия опытов см. таблицу 4.1)

№ п.п.	Раствор выщелачивания		Кек		
	$C_{Fe}, \text{г/л}$	$\varepsilon_{Fe}, \%$	Выход от ших., %	$C_{Fe}, \%$	$\varepsilon_{Fe}, \%$ от $Fe_{\text{общ.}}$
1	28,65	37,62	76,00	н.о.	-
2	46,03	60,4	54,89	н.о.	-
3	23,67	19,02	85,04	н.о.	-
4	70,40	56,57	52,88	47,9	35,91
5	29,76	39,08	85,42	н.о.	-
6	49,76	65,35	63,43	н.о.	-
7	27,86	22,38	93,85	53,3	69,3
8	85,23	68,49	69,32	н.о.	-
9	50,32	66,08	35,56	19,1	11,03
10	80,62	84,38	40,76	14,8	8,92
11	98,98	89,53	20,87	25,4	7,4
12	85,22	68,50	69,31	н.о.	-
13	98,97	89,52	20,86	25,5	7,39
14	84,79	68,13	27,86	н.о.	-
15	43,92	35,29	53,75	н.о.	-
16	49,84	66,1	63,4	н.о.	-
17	79,2	82,3	42,1	н.о.	-

Таблица 4.3 - Распределение железа при сернокислотном восстановительном выщелачивании магнетитового концентрата (условия опытов см. таблицу 4.1)

№ оп.	Выход от шихты, %	$C_{Fe}, \%$	Распределение, %	
			Кек	Раствор
4	52,88	47,9	38,83	61,17
7	93,85	53,3	75,59	24,41
9	35,56	19,1	14,3	85,7
10	40,76	14,8	9,57	90,43
13	20,86	25,5	7,64	92,36

Анализируя полученные результаты экспериментов, можно сделать вывод, что продолжительность процесса оказывает существенное влияние на вскрытие магнетитового концентрата. При увеличении продолжительности процесса с 30 до 120 минут извлечение железа в раствор возросло с 56,7% до 68,5% (кислотность

раствора 150 г/л H_2SO_4). При кислотности раствора 250 г/л H_2SO_4 увеличение продолжительности процесса выщелачивания до 120 минут сопровождается практически полным удалением железа из исходного материала (рисунок 4.1) [57].

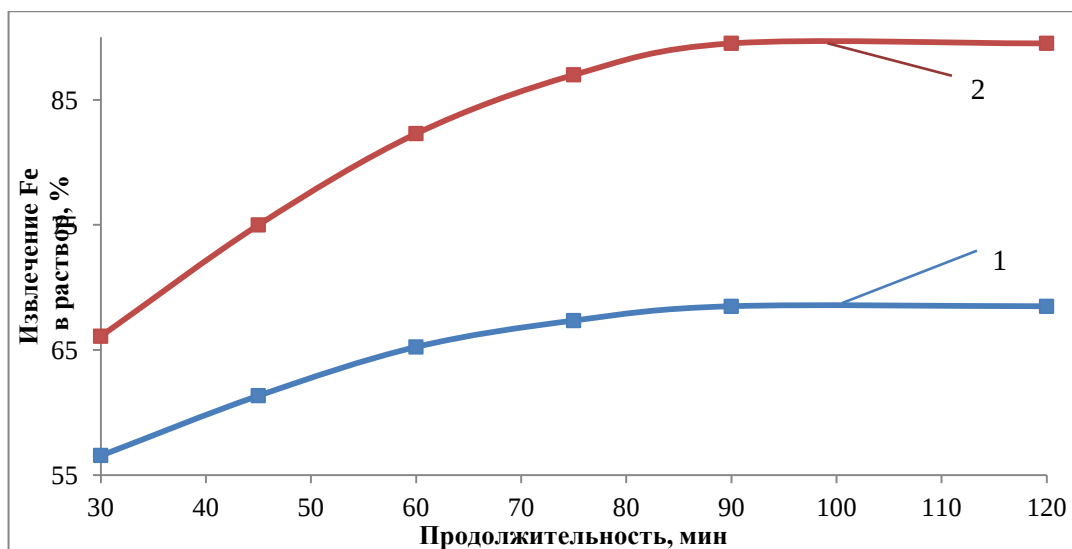


Рисунок 4.1. Зависимость извлечения железа в раствор от продолжительности процесса при концентрации серной кислоты: 1 кривая - 150 г/л; 2 кривая - 250 г/л

Условия: масса навески 20 г, Ж:Т = 10:1, $T = 70^\circ\text{C}$, 3-х кр. расход восстановителя

Результаты экспериментов, представленные на рисунке 4.2, свидетельствуют о том, что в течение 15-20 мин после введения восстановителя, в раствор переходит подавляющая часть железа.

В соответствии с рисунком 4.3 Расход восстановителя имеет значительное влияние на извлечение железа в раствор. При концентрации раствора 250 г/л H_2SO_4 извлечение железа в раствор достигает 90%.

Результаты экспериментов, представленные в виде зависимости степени извлечения железа в раствор (α) и концентрации H_2SO_4 от продолжительности процесса, свидетельствуют, что повышение температуры с 323 до 343К способствует увеличению выщелачивания железа на 21% (с 68 до 89%).

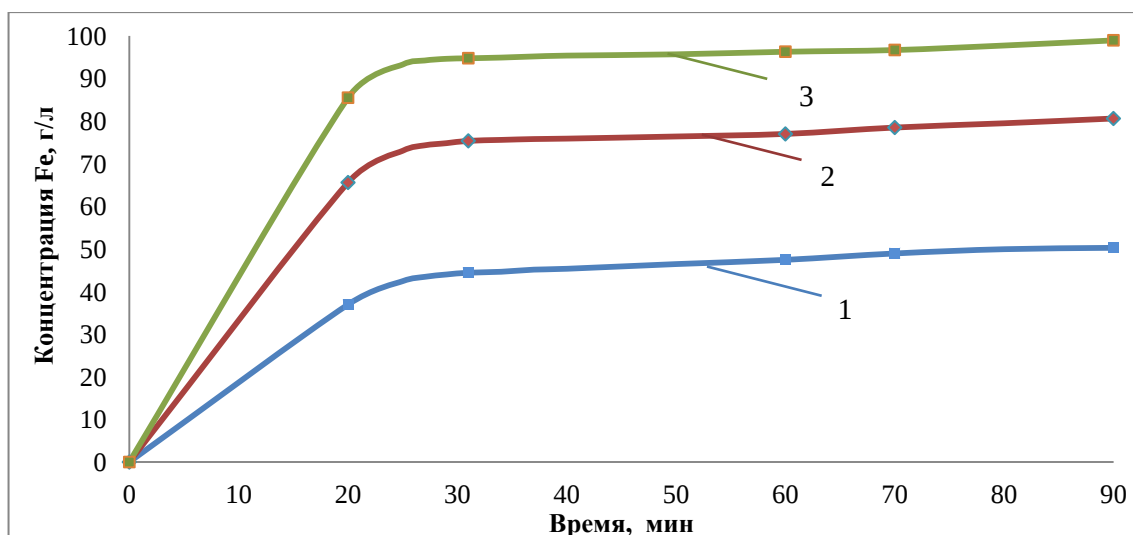


Рисунок 4.2 - Зависимость содержания железа (II) в сернокислом растворе от продолжительности процесса: 1 кривая – 1 кр. расход восстановителя; 2 кривая - 2-х кр. расход восстановителя; 3 кривая - 3-х кр. расход восстановителя

Условия: масса навески 20 г, Ж:Т = 10:1, $T = 70^{\circ}\text{C}$, концентрация H_2SO_4 250 г/л

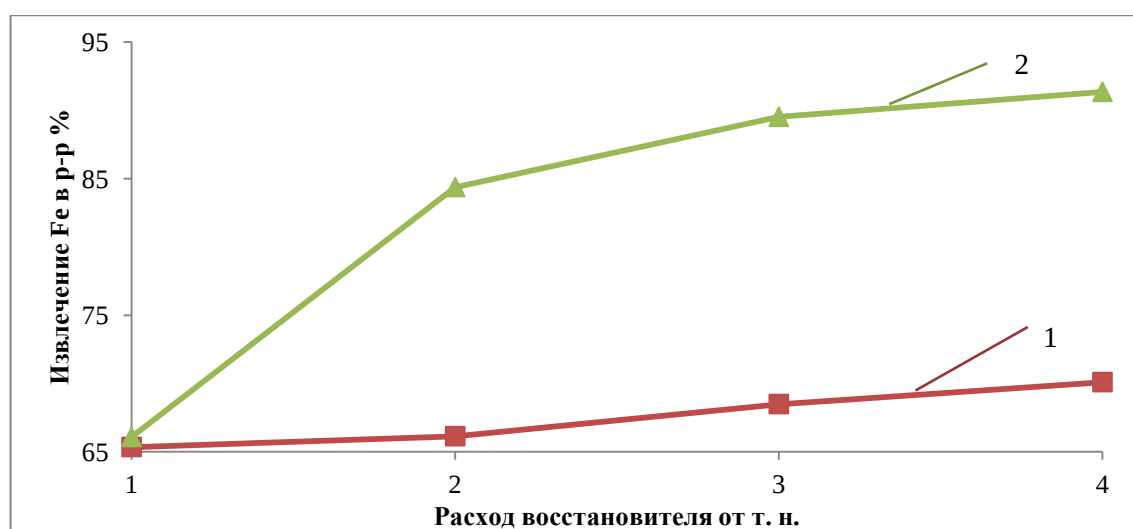


Рисунок 4.3 - Извлечение железа в раствор в зависимости от расхода восстановителя при концентрации серной кислоты: 1 кривая - 150 г/л; 2 кривая - 250 г/л.

Условия: масса навески 20 г, Ж:Т = 10:1, $T = 70^{\circ}\text{C}$

Симбатный вид кинетических кривых с переходом от «параболической» к линейной форме указывает на монотонное затухание скорости процесса после достижения 1 часа выщелачивания, что подтверждается при дифференцировании экспериментальной зависимости доли железа в твердой фазе $(1-\alpha)$ по времени (рисунок 4.4; рисунок 4.5) [93].

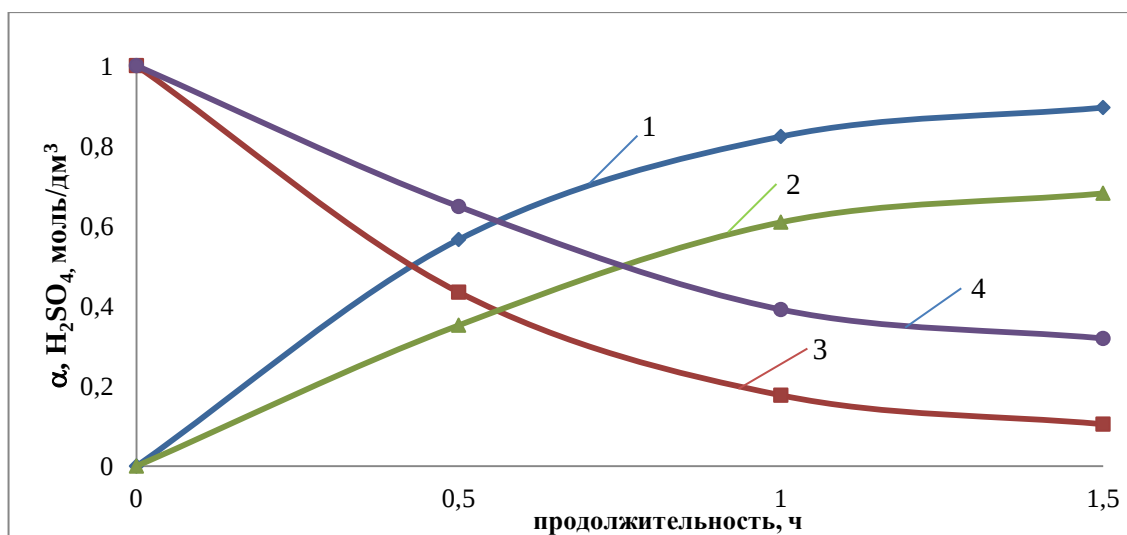


Рисунок 4.4 - Влияние температуры на степень выщелачивания Fe (кривые 1 и 2) и концентрацию серной кислоты (кривые 3 и 4); исходная концентрация серной кислоты в растворе 1,0 моль/дм³, молярное отношение Fe_{мет}/Fe(к) 4,14, величина ж:т=10:1

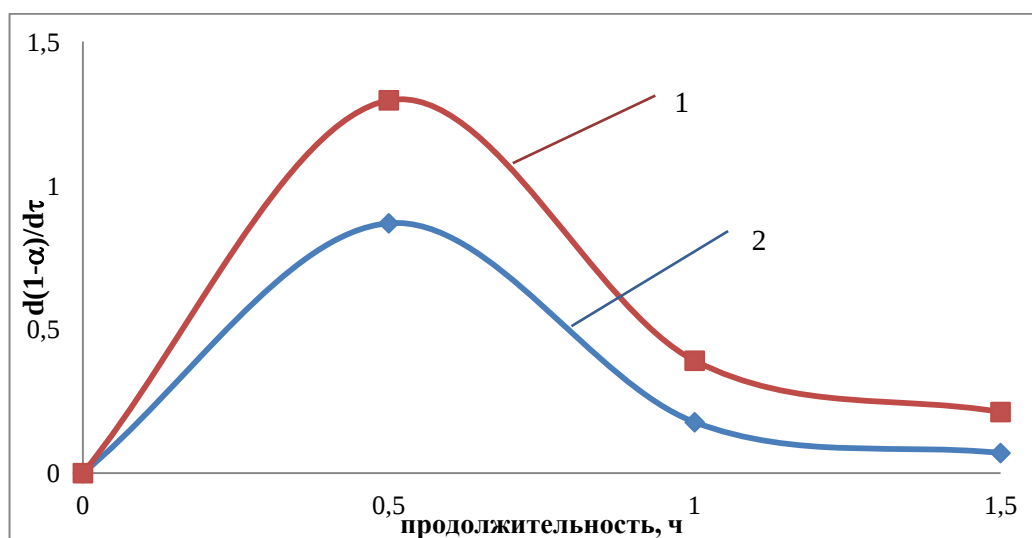


Рисунок 4.5 - Зависимость скорости выщелачивания железа от температуры: 1 кривая - 50 °С; 2 кривая – 70 °С (исходная концентрация серной кислоты в растворе 1,0 моль/дм³, молярное отношение Fe_{мет}/Fe(к) 4,14, величина ж:т=10:1)

В общем виде скорость растворения Fe₃O₄ можно описать уравнением (при $T = const$):

$$\frac{d(1-\alpha)}{d\tau} = -kS[H_2SO_4]^n \cdot [Fe]^m \quad (4.2)$$

где α и $(1-\alpha)$ - соответственно доля железа (III), перешедшего в раствор и оставшегося в твердой фазе;

S - поверхность магнетита, изменяющаяся во времени, дм²/г;

$[H_2SO_4]$ - начальная концентрация серной кислоты, моль/дм³;

n и m - порядок реакции по концентрации кислоты и восстановителю;

$[Fe]$ - показатель, учитывающий расход железа для восстановления, доля от стехиометрии;

k - константа скорости реакции, г·дм/моль·мин.

Для учета изменения поверхности во времени было принято, что в процессе выщелачивания поверхность изменяется пропорционально доле железа (III) в концентрате в степени β :

$$S = S_0(1 - \alpha)^\beta \quad (4.3)$$

Тогда уравнение скорости принимает вид:

$$\frac{d(1-\alpha)}{d\tau} = -kS_0(1 - \alpha)^\beta [H_2SO_4]^n \cdot [Fe]^m \quad (4.4)$$

где S_0 - исходная удельная поверхность навески концентрата.

Принимаем, что при различных температурах и концентрации H_2SO_4 , постоянных в течение опыта, содержание Fe в концентрате уменьшается во времени по экспоненциальному закону:

$$(1 - \alpha) = e^{-CT} \quad (4.5)$$

где C - коэффициент, величина которого зависит от параметров сернокислого вскрытия (температуры, концентрации кислоты и удельной поверхности магнетита).

После логарифмирования и дифференцирования уравнения (4.5) получаем:

$$\frac{d(1-\alpha)}{d\tau} = -C(1 - \alpha) \quad (4.6)$$

Сравнивая выражения (4.4) и (4.6), имеем

$$\beta = 1; C = kS_0 [H_2SO_4]^n \cdot [Fe]^m$$

$$\frac{d(1-\alpha)}{d\tau} = -kS_0(1 - \alpha) [H_2SO_4]^n \cdot [Fe]^m \quad (4.7)$$

Рассчитанные константы скорости процесса для температур 323 и 343 К составляют 4,22 и 6,65 соответственно (рисунок 4.6).

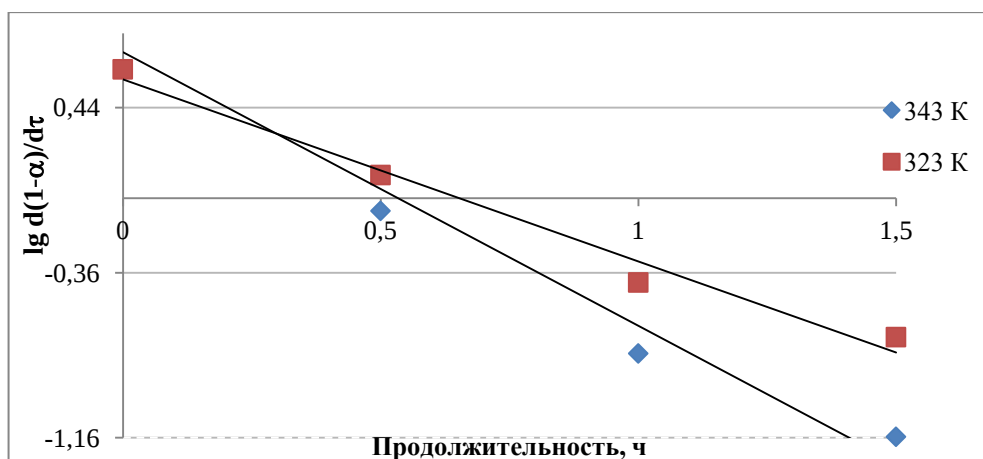


Рисунок 4.6 - Температурно-кинетическая зависимость скорости выщелачивания модельного концентрата

Зависимость константы скорости от температуры можно записать в следующем виде:

$$k = (1,05 \pm 0,02) \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{2525}{T}\right) \quad (4.8)$$

Рассчитанная величина кажущейся энергии активации восстановления магнетитового концентрата железным порошком (21,1 кДж/моль) характерна для процессов, протекающих в промежуточной области [80].

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что увеличение расхода восстановителя ($Fe_{пор}:Fe_{к-м} = 1,4 \div 4,2$) положительно влияет на сернокислотное растворение магнетита (рисунок 4.7).

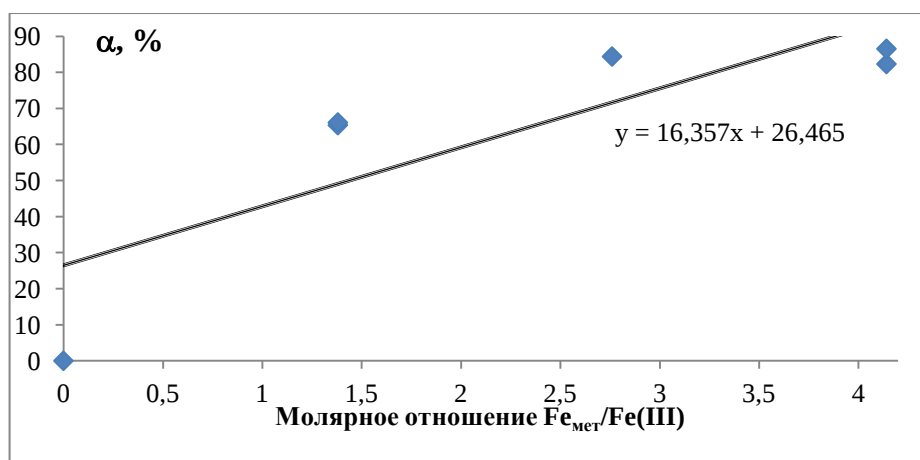


Рисунок 4.7 - Влияние расхода восстановителя на вскрытие магнетита (1,5 часа при температуре 70⁰С и избытке растворителя)

4.3 Выводы по 4 главе

1. Установлено, что при кислотности раствора 250 г/л H_2SO_4 увеличение продолжительности процесса выщелачивания до 120 минут сопровождается практически полным удалением железа из исходного материала.
2. Выявлено, что расход восстановителя имеет значительное влияние на извлечение железа в раствор, особенно при его высокой кислотности. При концентрации раствора 250 г/л H_2SO_4 извлечение железа в раствор достигает 90%.
3. Показано, что повышение температуры с 323 до 343K способствует увеличению выщелачивания железа на 21% (с 68 до 89%).
4. Рассчитаны константы скорости процесса для температур 323 и 343 K, составляющие соответственно 4,22 и 6,65 г·дм/моль·мин.
5. Определено значение кажущейся энергии активации (21,1 кДж/моль) гидрохимического восстановления модельного магнетитового концентрата, свидетельствующее о протекании процесса в области близкой к диффузионной.
6. Установлено, что при оптимальных параметрах процесса восстановления магнетита (концентрация серной кислоты – 180-200 г/л, 2 кратный избыток металлического железа от теор. необх., температура 70°C, продолжительность 90 минут, ж:т=10:1) обеспечивается практически полное выщелачивание железа.

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МЕТОДА ВЫДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ. КОНТУРЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ РАФИНИРОВАНИЯ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ ОТ ЖЕЛЕЗА

5.1 Теория и промышленная практика выделения железа из производственных растворов

5.1.1 Гидролитический метод выделения железа

Основные разновидности методов гидролитического выделения железа.

Наиболее распространенный способ очистки раствора от железа - гидролитический. При этом железо выпадает в осадок в виде нерастворимого гидроксида и отделяется отстаиванием и фильтрацией. Для выведения железа используются гетитная и ярозитная технологии. При применении гетитной технологии железо осаждается в виде FeOOH . К достоинствам этого процесса можно отнести хорошую фильтруемость гетитного осадка, применение недорогих реагентов (например, цинковый концентрат, огарок, отработанный электролит, воздух). При применении ярозитной технологии в раствор вводят поташ, соду или аммиачную воду в зависимости от того, какой ярозит хотят получить ($\text{Me}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-4Fe}(\text{OH})_3$, где $(\text{Me}—\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4)$). При осаждении ярозита происходит очистка раствора от многих примесей, есть возможность регулировать баланс растворов по сульфат - иону и по ионам Na^+ и K^+ .

В работах [59, 134, 143, 144] показано, что железо(II) в водном растворе в зависимости от pH может образовывать гидроксокомплексы $[\text{FeOH}]^+$; $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^0$; $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$, представленные на диаграмме (рисунок 5.1):

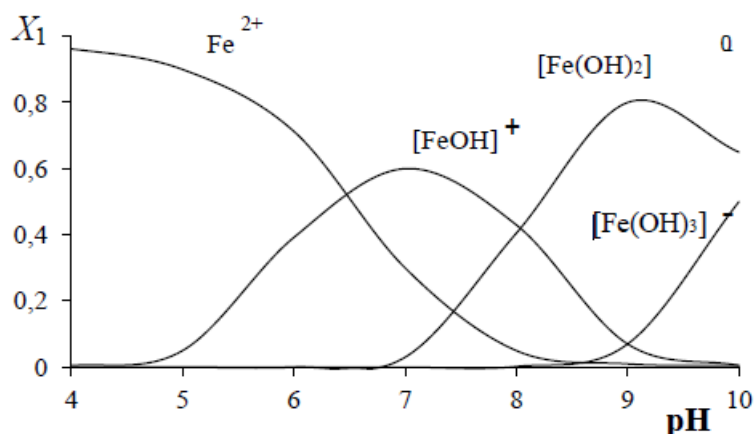
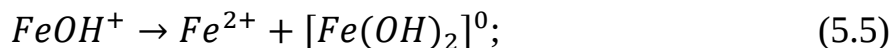
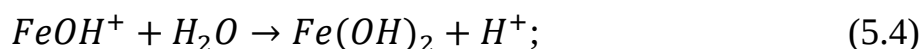
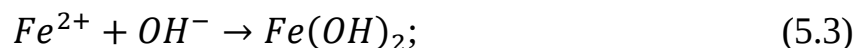
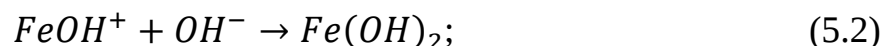
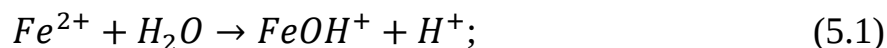
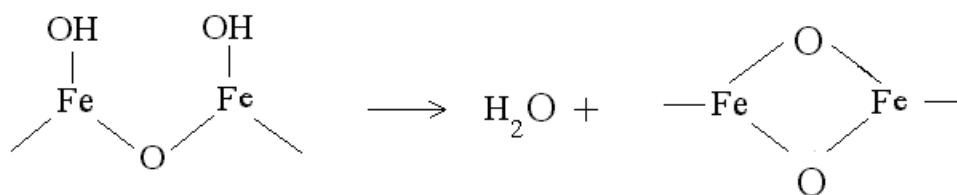


Рисунок 5.1 – Диаграмма доминирующих областей железа(II) в водном растворе

Реакции, протекающие при гидролизе железа(II), описываются следующими уравнениями:



Кинетика растворения гидроокисных соединений в кислой среде находится в прямой зависимости от содержания химически связанной воды [112, 113]. В гидроксидах железа(III) на поверхности и в объеме находятся OH^- группы, которые возникают за счет присутствия хеми- и физисорбированной воды [26, 99, 100, 140]. В результате химического взаимодействия между OH^- группами происходит образование воды и смещение pH среды в кислую область. В результате обезвоживания при 25°C кислого аморфного осадка, образуется кристаллический α -FeOOH, процесс дегидратации которого описывается схемой:



При этом отмечается потеря воды при 180 и 350 °С. При температуре выше 350 °С происходит спекание частиц и образование кристаллического $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Применение гидролиза для обезжелезивания сернокислых электролитов никелевого производства. Вопросы образования железогидратных суспензий в результате окисления и осаждение железа из растворов в гидрометаллургической технологии производства никеля рассмотрены в работе [99].

На комбинате СН при получении железистого кека (рисунок 5.2) в никелевый анолит с высоким содержанием серной кислоты с целью нейтрализации вводят карбонат никеля до значения рН 3,6–3,9 с одновременным пропуском кислорода как окислителя. В результате достигается повышение рН и происходит совместное окисление и гидролитическое осаждение железа (III), содержащегося в анолите. Для полного перевода железа из раствора в осадок пульпу нагревают и проводят термовыдержку с последующим отделением осадка. При железоочистке в среднем получают 160 кг железистого кека (влажность 50 %) в расчете на 1 т выпускаемого никеля.

Выделение железистого кека производится на дисковых фильтрах со скоростью фильтрации $0,4 \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ ч}$. Плотность кека равна 1800 кг/м^3 . Это тонкодисперсный материал золотисто-коричневого цвета с удельной поверхностью $7400 \text{ см}^2/\text{г}$ [85].

Направления переработки гидратного кека. Проблеме переработки железистых кеков посвящено достаточно большое число работ. Проведены исследования по утилизации сернистого газа гидрометаллургическими промпродуктами, в число которых входит железистый кек [61, 117].

Предложено использование железистых кеков при производстве строительных материалов в качестве наполнителей и герметиков, плотных бетонов и отделочных материалов [55, 69].

порошок, может быть получен обезвоживанием кристаллогидратов в токе водорода.

Растворимость в воде в расчете на безводную соль (%): 14,91 (-1,8 °), 21,01 (20 °), 35,03 (56,7 °), 35,57 (64 °), 27,15 (90 °). В присутствии свободной серной кислоты растворимость уменьшается. В водном растворе FeSO_4 гидролизуется с выделением осадка, а в присутствии кислорода окисляется до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Способ получения железного купороса путем растворения металлического железа в серной кислоте в настоящее время утратил свое значение, в связи с тем, что на металлообрабатывающих заводах в числе отходов имеются большие количества травильных растворов, которые могут быть использованы для получения железного купороса. Кристаллический железный купорос может быть выделен из травильных растворов при охлаждении до -5-10 °С или выпариванием с последующей кристаллизацией при охлаждении до 20-25 °С.

Высаливание железного купороса можно также осуществлять ацетоном и бутиловым спиртом. При смешивании 1 л травильного раствора можно выкристаллизовать до 85% железного купороса [50].

Использование железного купороса. Железный купорос применяется для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур, в текстильной промышленности, для приготовления пигментов.

Используется в качестве коагулянта при очистке питьевой и технологической воды. Отбросные растворы сульфатов железа перерабатывают на изоляционный материал феррон или феррыгипс, представляющий собой смесь гидратов железа и гипса с наполнителем [76].

5.1.3 Железооксидные пигменты

В литературе достаточно широко представлена информация железооксидных пигментах. В государственных стандартах определены технические требования для данного класса пигментов.

Цвет железоксидного пигмента зависит от следующих параметров: соотношение в составе пигмента Fe(III) к Fe(II), температура прокаливания, размеры и формы частиц. Выделяют железоксидные пигменты различных групп: желтые, красные, коричневые и черные. Каждая группа пигментов имеет ряд оттенков. С помощью изменений условий синтеза возможно получить целую гамму железоксидных пигментных материалов [53].

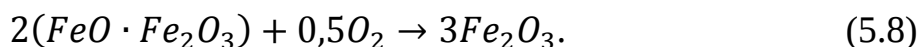
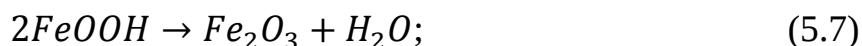
Большое распространение получили красные железоксидные пигменты. Эти пигменты являются α -оксидом железа(III) по химическому составу [66]. Цвет пигмента определяется размерами и формами частиц и меняется от коричневого до ярко-вишневого оттенков.

К красным железоксидным пигментам относится большая группа минеральных пигментов, в состав которых входят: индийская красная, венецианская красная, капут-мартуум светлый и темный, турецкая красная, крокус и др.

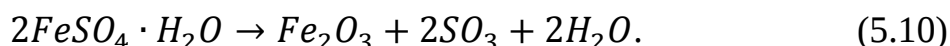
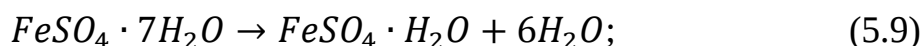
Красные железоксидные пигменты, благодаря их высокой термостойкости в сочетании с хорошей красящей способностью, используют для окрашивания полимерных материалов, независимо от температуры их переработки. Пигменты практически не имеют отражения при длинах волн ниже 400 нм и тем самым защищают от старения полимерную основу различных пластмасс, красок и других материалов. В работе [106] приведена характеристика физических и химических свойств, также указаны основные области, в которых используют данный пигмент. В настоящее время промышленное получение красного железоксидного пигмента возможно тремя основными способами: 1) прокаливание желтых и черных железоксидных пигментов; 2) прокаливание железного купороса; 3) осаждение из раствора соли железа.

Первый способ - прокаливанием желтых и черных железоксидных пигментов (магнетита и гётита) для получения красных железоксидных пигментов заключается в дегидратации, перекристаллизации и окислении продуктов при термообработке. В соответствии с уравнениями реакций

температура процесса составляет 320–400 °С для гётита и 200–500 °С для гематита:



Прокалочный метод получения красного железоксидного пигмента заключается в операциях обезвоживании железного купороса с последующим прокаливанием полученного моногидрата сульфата железа:



Для стабилизации цвета и дисперсности пигмента, в железный купорос вводят добавки фосфатов щелочных металлов или фосфорной кислоты. Добавки, не влияют на кинетику дегидратации, при этом позволяют практически полностью подавить коалесценцию и спекание частиц оксида железа(III) при температуре прокаливания 800–900 °С.

Получение пигментного оксида железа осаждением из растворов соли железа исключает воздействие высоких температур на пигментные частицы, дает возможность управлять формой и размерами, структурой и полидисперсностью частиц пигмента. Варьировать цвет пигмента в широком диапазоне возможно в зависимости от структуры зародышей. При получении зародышей осаждают железо в виде $Fe(OH)_2$ с последующим окислением кислородом воздуха. При этом происходит образование рентгеноаморфного осадка гидроксида железа(III), характеризующегося высокой степенью дисперсности. Частицы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ синтезируются на полученном осадке. В результате происходит монотонный рост частиц, благодаря которому процесс возможно прерывать на любой стадии при достижении нужного размера частиц и их оттенка. Получению мягкого и легко диспергируемого продукта, отличающегося высокой красящей способностью, способствует отсутствие стадии прокаливания.

В настоящее время в отечественной промышленности выпускается три марки красного железоксидного пигмента: К-1, К-2 и К-3. В более широком

ассортименте пигменты производятся за рубежом, число новых марок постоянно увеличивается.

На долю красных железоксидных пигментов в мировом производстве приходится около 15,5 % от общего объема всех минеральных пигментов. В таблице 5.1. представлена структура потребления железоксидных пигментов в мире.

Таблица 5.1 – основные области потребления железоксидных пигментов

Область потребления	Процент потребления
Строительные материалы	6
Лакокрасочные материалы	29
Пластмассы	6
Прочие (искусственная кожа, синтетические волокна, бумага, типографские краски)	5

В целом резюмируя данные исследований и промышленной практики по применению методов выделения железа, следует отметить нецелесообразность применения гидролитического способа к растворам восстановительного выщелачивания магнетитового концентрата. Высокая концентрация двухвалентного железа в растворе, близкая к пределу растворимости, делает предпочтительным применение метода «кристаллизация сульфата железа – прокаливание».

5.2 Утилизация железистых сернокислых растворов методом «кристаллизация сульфата железа – прокаливание»

5.2.1 Методика работы

Для получения ферросульфата моногидрата насыщенный раствор сернокислого железа (150 г/л Fe; 100 г/л H_2SO_4), приготовленный с использованием реактивного сульфата железа (II), подвергался выпариванию при

температуре близкой 100°C . Продолжительность процесса выпарки составляла до 4 часов с последующей кристаллизацией семиводного сульфата железа.

Процесс термического разложения высушенного до моногидрата железного купороса осуществлялся в электрической кварцевой печи. Исследовалось влияние температуры ($660 - 720^{\circ}\text{C}$) и продолжительности (до 2 час) на показатели разложения сульфата моногидрата железа.

Контрольный эксперимент при оптимальных условиях кристаллизации и термической обработки осуществлялся на растворе сернокислотного восстановительного выщелачивания сильномагнитной фракции, выделенной при обогащении хромитовой руды Нижнетагильского массива. Состав раствора, г/л: 90 Fe; 0,85 Al; 3,54 Mg; 200 H_2SO_4 . Содержание в кристаллическом продукте, %: 14,3 Fe; 0,04 Al; 0,23 Mg; 11,5 S.

5.2.2 Результаты и их обсуждение

Кристаллизация ферросульфата моногидрата. В течение 150-160 минут при температуре процесса 100°C из насыщенного раствора сернокислого железа удаляется 76-80% воды от первоначального количества, затем с повышением вязкости раствора скорость отгонки воды снижается. Происходит образование сернокислой пульпы с осадками моногидрата сульфата железа (II).

Раствор с минимальным содержанием сульфата железа (II) образуется после удаления из исходного раствора около 94,5% воды. Из исходного раствора при этом в твердую фазу удаляется 99,29% сульфата железа (II). Конечный раствор содержит примерно 70% серной кислоты, остаточное количество сульфата железа (II) составляет 0,37%, и 29,4% воды.

Термическая обработка ферросульфата моногидрата. Известно, что разложение ферросульфата протекает с частичным образованием промежуточного комплекса $[5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, скорость разложения которого не лимитирует скорость суммарного процесса. Остаточная сера в огарке находится только в

форме сульфата двухвалентного железа. При наличии титана, алюминия и магния в качестве примесей происходит частичное разложение их сульфатов [14].

Результаты экспериментальные данных, приведенные в таблицах 5.2 и 5.3, свидетельствуют, что процесс разложения ферросульфата при температуре 720⁰С заканчивается в основном за 30 мин ($\alpha = 0,934$) и далее идет с затуханием до степени разложения 0,95 (за 120 мин). При температуре 700⁰С степень десульфуризации 0,931 достигается за 75 мин и с течением времени практически не меняется. Конечное содержание серы в огарке при температуре 700 - 720⁰С 1 – 2%.

Таблица 5.2 – Содержание серы в огарке, %

Температура, °С	Время, мин				
	15	30	60	90	120
660	19,1	17,2	10,6	6,9	6,0
680	16,75	12,49	5,82	4,29	3,82
700	12,52	6,49	2,89	2,28	2,06
720	4,39	2,20	1,75	1,42	0,95

Таблица 5.3 - Степень разложения ферросульфата моногидрата

Температура, °С	Время, мин				
	15	30	60	90	120
660	19,1	0,319	0,649	0,804	0,830
680	16,75	0,570	0,869	0,879	0,898
700	12,52	0,810	0,919	0,938	0,947
720	4,39	0,935	0,937	0,943	0,950

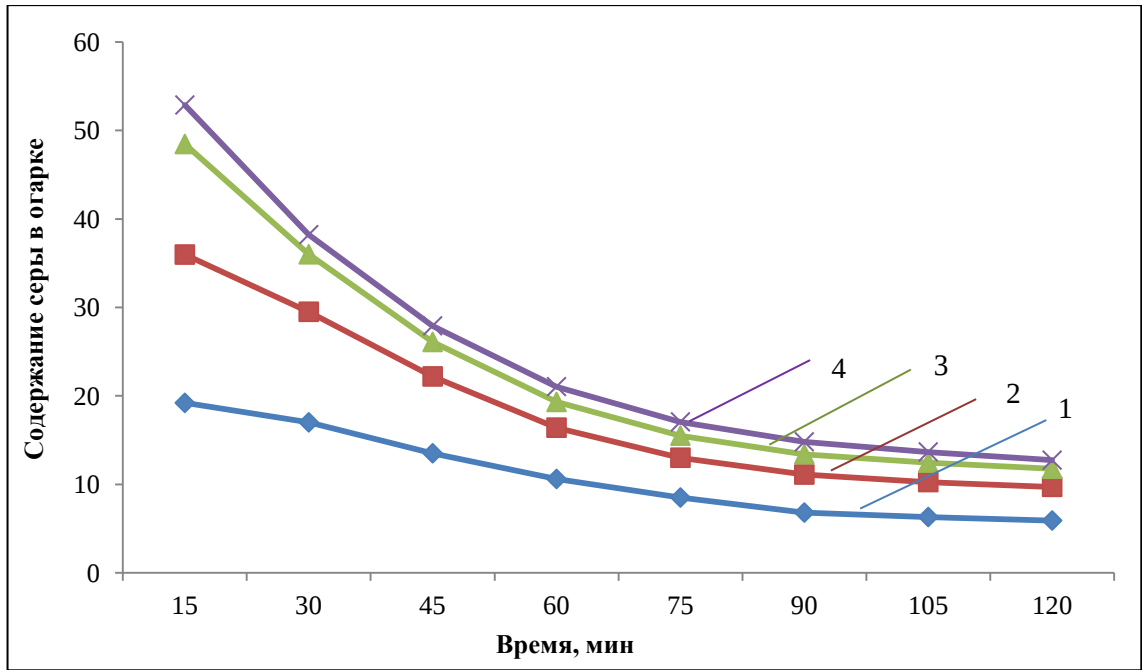


Рисунок 5.3 - Влияние продолжительности процесса на содержание серы в огарке
(1 кривая – 660°C; 2 кривая - 680°C; 3 кривая – 700°C; 4 кривая – 720°C)

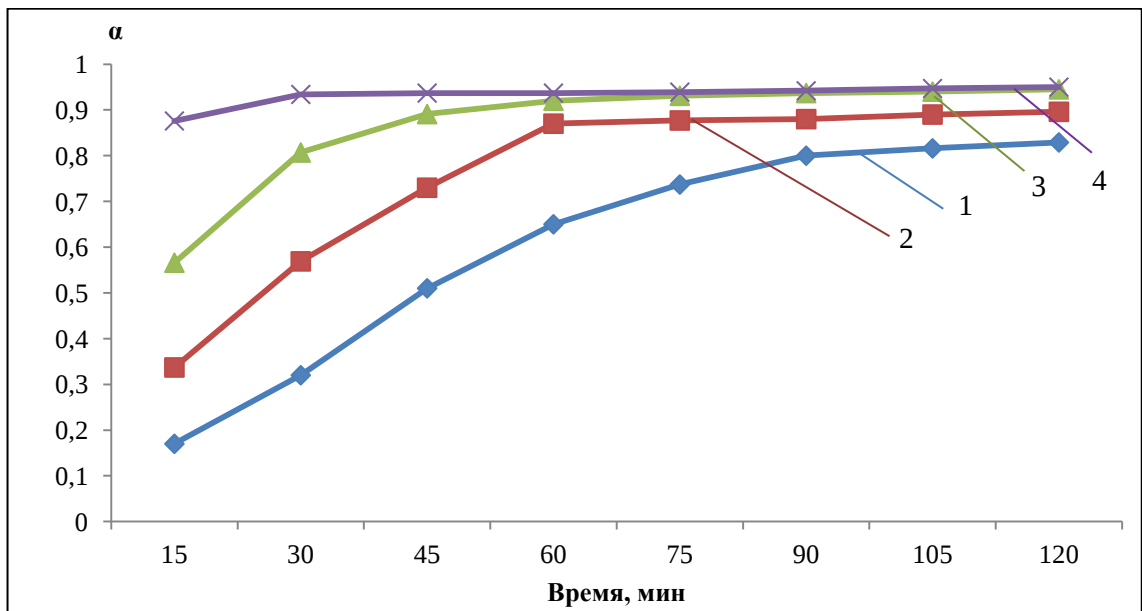


Рисунок 5.4 - Зависимость степени разложения от продолжительности процесса
(1 кривая – 660°C; 2 кривая - 680°C; 3 кривая – 700°C; 4 кривая – 720°C)

Для расчета кинетических параметров было выбрано уравнение, описывающее изменение степени разложения α во времени:

$$\alpha = \frac{kt}{kt+1} \quad (5.1)$$

Характер зависимости $\lg K - \frac{1}{T}$ соответствует уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5.2)$$

где k – константа скорости реакции;

T – температура, К;

R – универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/моль·К;

E – энергия активации, Дж/моль;

K_0 - предэкспоненциальный множитель, мин⁻¹.

Уравнение Аррениуса в логарифмической форме имеет вид:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln k_0 \quad (5.3)$$

Из уравнения 5.2 следует, что зависимости константы скорости химической реакции k от температуры T , построенная в координатах $\ln k - 1/T$, имеет линейный вид. Данная зависимость позволяет определить энергию активации E по тангенсу угла наклона прямой, а также предэкспоненциальный множитель k_0 по отрезку, который отсекает прямая на оси ординат при $1/T=0$ (рисунок 5.5).

Рассчитанные константы скорости реакции k для различных температур приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Константы скорости реакции k для различных температур

T, K	α	k	$1/T \cdot 10^3$	$\ln k$
933	0,32	0,0005	1,072	-5,3
953	0,569	0,0014	1,049	-4,3
973	0,807	0,0043	1,028	-3,1
993	0,934	0,0143	1,007	-1,9

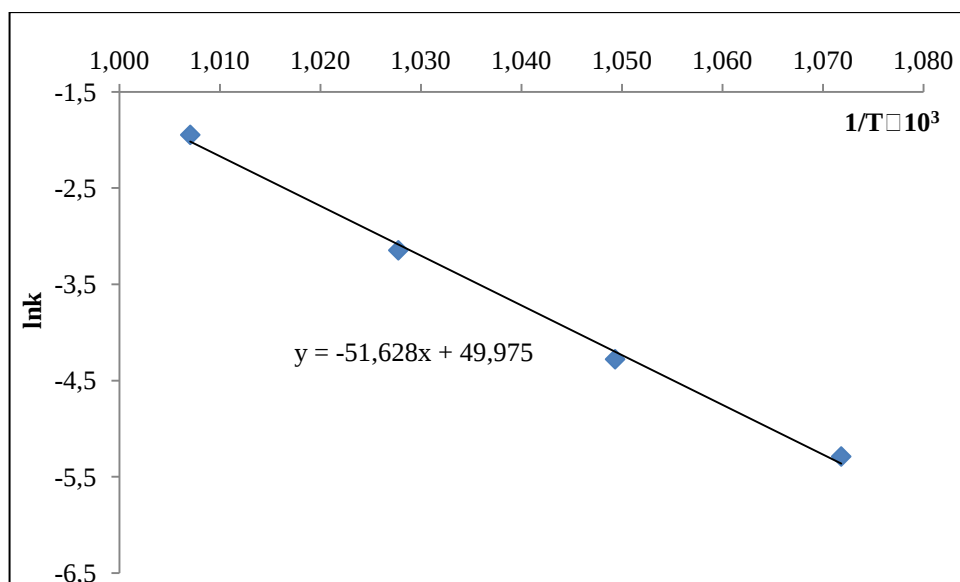


Рисунок 5.5 - Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры

Рассчитанное значение кажущейся энергии активации E равно 429 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель равен $k_0 = 5,3 \cdot 10^4$,

Термообработка кристаллического продукта (14,3% Fe; 0,04% Al; 0,23% Mg; 11,5 % S), выделенного из маточного сульфатного раствора восстановительного выщелачивания платиносодержащего магнитного концентрата, позволила получить огарок (после водной репульпации и сушки), содержащий 69,2% Fe; 0,18% Al; 1,1% Mg. Содержание основных компонентов в обожженном продукте позволяет его рассматривать с учетом технических требований на пигментную продукцию как прекурсор для получения красного железистоокисного пигмента.

5.3 Основные аппаратно-технологические решения

На рисунке 5.6 представлена принципиальная технологическая схема химического обогащения магнитных платиносодержащих концентратов хромитовой руды Нижнетагильского массива.

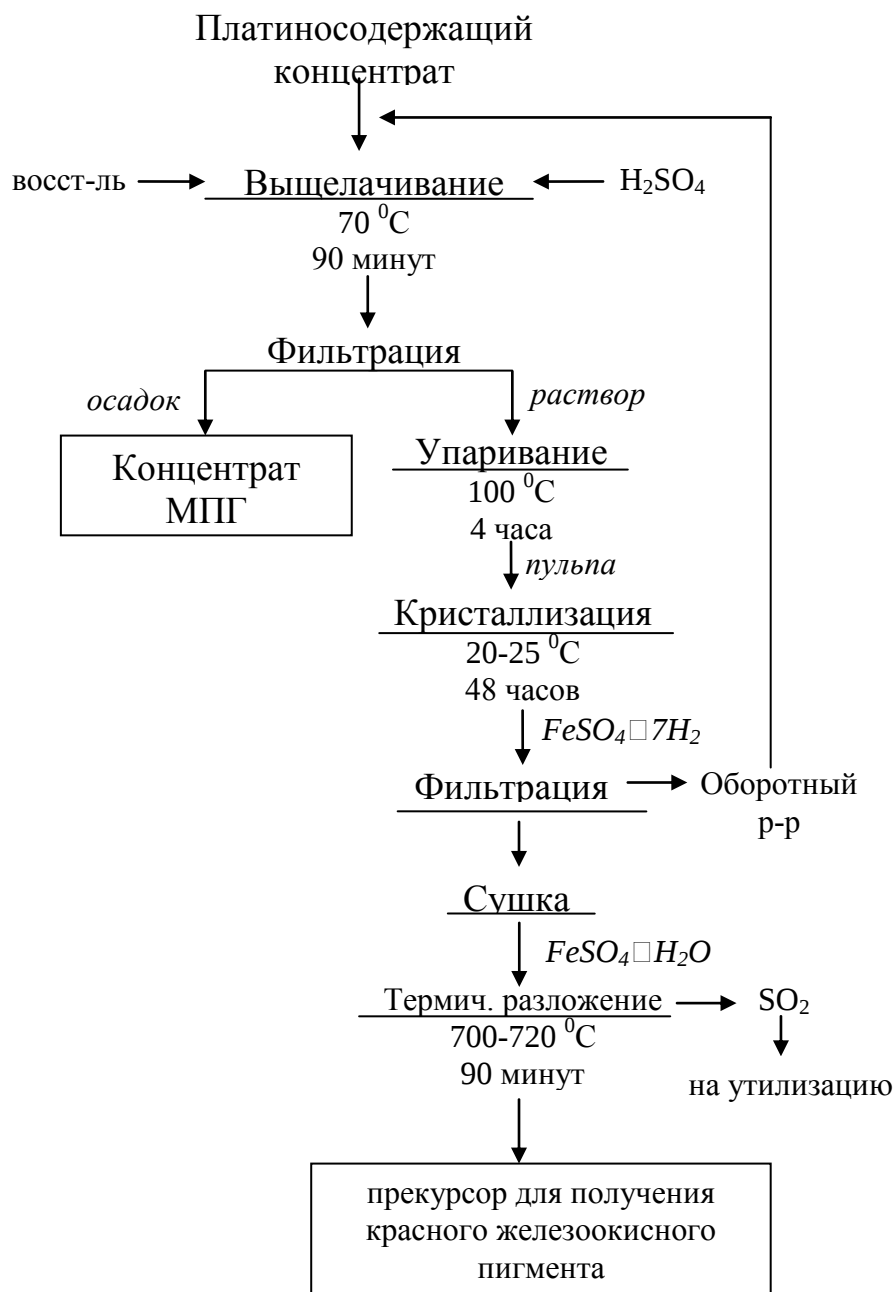


Рисунок 5.6 – Принципиальная технологическая схема химического обогащения магнитных концентратов хромитовой руды Нижнетагильского массива

Годовой объем переработки магнетитового концентрата составляет 700 т/год, при этом производительность одного цикла сернокислотного восстановительного выщелачивания продолжительностью 90 минут составляет 183,7 кг (при 5712 час/год).

В таблице 5. 5 приведены основные технологические параметры и показатели гидрометаллургического передела.

Таблица 5.5 - Основные показатели процесса восстановительного выщелачивания

№	Наименование	Ед.изм.	Диапазон значений
1	Магнетитовый концентрат		состав приведен в таблице 2.5
2	Атмосферное восстановительное выщелачивание		
2.1	температура	°С	70-80
2.2	исходное отношение Ж:Т пульпы	ед.	10:1
2.4	исх. концентрация серной кислоты	г/л	250
2.5	расход восстановителя от теор. необх.	%	200
2.6	продолжительность выщелачивания	мин	90
2.7	выход кека (от массы кон-та)	%	18,5
2.9	извлечение железа в раствор	%	93,0
3	Фильтрация сгущенного продукта		
3.1	температура пульпы	°С	60-70
3.2	производительность по выходу сух. тв.	кг/(м ² ·час)	24

Необходимо использовать 4 реактора для непрерывного процесса выщелачивания. Объемом заполнения реактора составляет 0,77м³. Продолжительность одного цикла работы реактора на стадии выщелачивания составляет 90 минут, при этом слив на фильтр и простой – 30 минут.

Плотность твердого $\rho_{\text{тв}}$ составляет 2200 кг/м³; плотность пульпы $\rho_{\text{п}}$ равна 1400 кг/м³, крупность твердых частиц $d_{\text{ч}}$, подлежащих выщелачиванию не более 1,7 мм, вязкость пульпы μ при температуре ведения процесса выщелачивания 0,007 Па·с.

Атмосферное восстановительное выщелачивание. В расчетах приняты следующие обозначения: $V_{\text{г}}$ – геометрический или полный объем реактора; $V_{\text{з}}$ – объем, заполненный пульпой; D – диаметр реактора; $H_{\text{з}}$ – высота заполнения реактора пульпой; $H_{\text{г}}$ – геометрическая высота. Используя выражения для нахождения объема заполнения, найдем диаметр реактора:

$$D = \sqrt[3]{\frac{V_3}{0,785}} = (0,77/0,785)^{1/3} = 0,99\text{м.} \quad (5.6)$$

Диаметр реактора принимается $D = 1,0$ м (диаметр для стандартного реактора).

Высота заполнения реактора и высота емкости:

$$H_3 = \frac{V_3}{0,785 \cdot D^2} = (0,77 / (0,785 \cdot 1,0^2)) = 0,98 \text{ м,} \quad (5.7)$$

$$H_r = H_3 / \varphi = 0,98 / 0,8 = 1,22\text{м,} \quad (5.8)$$

где φ – коэффициент заполнения равный $0,75 \div 0,85$.

Стандартная высота аппарата $H_r = 1,45\text{м}$ (ГОСТ 20680-2002).

Выбраны следующие параметры для реактора: $D = 1,0$ м; $H_r = 1,45\text{м}$; $V_r = 1\text{м}^3$.

Диаметр турбинной мешалки равен:

$$d = (0,25-0,33)D = 0,3\text{м.} \quad (5.9)$$

Для определения мощности, необходимой для перемешивания воспользуемся критериальным уравнением:

$$\text{Re}_m = C G a^k S_p^l \Gamma_{dq}^m \Gamma_D^n, \quad (5.10)$$

где C, k, l, m, n – коэффициенты для различных типов мешалок; $G a$ – критерий Галилея; S_p , Γ_{dq} , Γ_D , – симплексы подобия, d_q – диаметр наибольшей частицы в выщелачиваемой пульпе.

Величины критериев и симплексов подобия, приведенные в таблице 5.6, рассчитаны по уравнениям (5.10 - 5.14) и соответствуют граничным условиям применимости уравнения: $\text{Re}_m = 7,3 \cdot 10^2 \div 3,8 \cdot 10^5$; $G a = 3,5 \cdot 10^6 \div 7,0 \cdot 10^{10}$, $\Gamma_{dq} = (0,23 \div 8,25) \cdot 10^{-3}$; $\Gamma_D = 2 \div 4$.

$$G a = \frac{d^3 \rho_n^2 g}{\mu^2} \quad (5.11)$$

$$S_p = \rho_q / \rho_n \quad (5.12)$$

$$\Gamma_{dq} = d_q / d \quad (5.13)$$

$$\Gamma_D = D / d \quad (5.14)$$

$$\text{Re}_r = 0,25 G a^{0,57} S_p^{0,37} \Gamma_{dq}^{0,33} \Gamma_D^{1,15} \quad (5.15)$$

Таблица 5.6 - Расчетные значения критериев и симплексов подобия

Коэффициенты для турбинной мешалки					Критерии и симплексы подобия				
C	K	L	M	n	Ga	S _p	Г _{дч}	Г _d	Re _T
0,250	0,57	0,37	0,33	1,15	10,6·10 ⁹	1,57	0,0057	3,33	1,11·10 ⁵

Частота вращения турбинной мешалки:

$$n_T = Re_T \cdot \frac{\mu}{\rho_n d^2} = 1,11 \cdot 10^5 \cdot 0,007 / (1400 \cdot 0,3^2) = 6,2 \text{ с}^{-1} \quad (5.16)$$

Расчетная мощность, затрачиваемая на преодоление сопротивления среды при перемешивании:

$$N_p = K_N \cdot n^3 \cdot d^5 \cdot \rho = 1,32 \cdot 6,2^3 \cdot 3,4 = 0,87 \text{ кВт}, \quad (5.17)$$

где K_N – коэффициент мощности, определяется по зависимости $K_N = f(Re)$ для принятого типа мешалок (для турбинной мешалки $K_{N_T} = 1,1$).

Установочная мощность:

$$N_y = \frac{N_p K_3}{\eta} = 0,87 \cdot 1,5 / 0,8 = 1,64 \text{ кВт}, \quad (5.18)$$

где K_3 – коэффициент запаса, учитывающий потери в процессе перемешивания, $K_3 = 1,2 \div 2$; η – суммарное КПД двигателя и редуктора, $\eta = 0,75 \div 0,85$.

По результатам расчета выбраны четыре стандартных реактора, соединенные в непрерывно действующую технологическую цепь (таблица 5.7).

Таблица 5.7 - Техническая характеристика реактора для выщелачивания

Число реакторов	Емкость			Перемешивающее устройство			
	D, м	H, м	V, м ³	d, мм	n, мин ⁻¹	N _v , кВт	N _p , кВт
4	1,0	1,45	0,96	300,0	369,5	1,64	0,87

Фильтрация. Для разделения пульпы предполагается использовать пресс-фильтры. По данным расчета материальных потоков масса кека составляет 0,034 т/опер. Учитывая плотность осадка $\rho = 1200 \text{ кг/м}^3$ и его объем $0,028 \text{ м}^3$ при нормативной толщине (l) осадка на пластине фильтра равной 0,02 м, суммарная площадь осаждения составит:

$$S=V/l=0,028/0,02=1,42 \text{ м}^2 \quad (5.19)$$

Число реакторов и фильтров, необходимых для осуществления одного цикла выщелачивания, составит соответственно 3 и 3 шт.

При расчетной площади фильтрации одного фильтра $S_{\text{ф}}=S/n=1,42/3=0,47 \text{ м}^2$ выбран пресс-фильтр с пластинами 200х200 мм ($S_{\text{пластины}} = 0,04 \text{ м}^2$) и рабочим объемом $1,5 \text{ м}^3$. Минимальное количество пластин необходимое для улавливания осадка составит:

$$n_{\text{пластин}}=S_{\text{ф}}/S_{\text{пластины}} = 0,47/0,04 = 11,80=12 \text{ шт} \quad (5.20)$$

Выбранное гидрометаллургическое оборудование представлено в таблице 5.8.

Таблица 5.8 - Основное гидрометаллургическое оборудование

Наименование	Кол-во общ./выщ.	Характеристика	Конструкц. материал
Реактор	4/3	оснащен нагревателем	сталь 12Х18Н10Т
Перемеш. устройство	4/3	турбинная мешалка	сталь 06ХН28МДТ
Фильтр-пресс	4/3	$S_{\text{фил.}}=0,48 \text{ м}^2$	сталь 10Х17Н13МЗТ
Барабанная сушилка	-	ширина — 1,1 м, высота — 1,75 м	сталь 06ХН30МДТ

В результате восстановительного выщелачивания магнитного продукта обогащения коренной хромитовой руды, промывки и сушки получен платиносодержащий концентрат (сквозной выход 0,06%), содержащий 16,11% Cr, 38,63 % Fe, 13,39 % Mg, 9,73% SiO₂, 118,92 г/т Pt, 2,43 г/т Rh.

Полученный после фильтрации раствор поступает в кристаллизатор, где при температуре 100°C происходит его выпаривание для получения моногидрата сульфата железа, а затем при температуре 20 – 25°C кристаллизация железного купороса в течение 2 – 3 суток.

Расчет непрерывно действующего шнекового кристаллизатора с водяным охлаждением (ширина корыта 600мм).

Кристаллизуется водный раствор FeSO_4 , охлаждаемый от 100°C до 25°C , выпадающая соль имеет состав $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Производительность аппарата по соли $0,139 \text{ кг/с}$ (500 кг/ч). Следует определить необходимую поверхность F и расход охлаждающей воды $G_{\text{в}}$, если общий коэффициент теплопередачи $K = 150 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$. В расчете нужно учесть, что через открытую поверхность кристаллизатора испаряется $0,8\%$ (от общего количества раствора) воды.

Растворимость FeSO_4 при 25°C составляет 7 части безводной соли на 100 частей воды. Средняя теплоемкость раствора в интервале температур $100 - 25^\circ\text{C}$ равна $3,83 \text{ кДж/кг} \cdot \text{K}$, скрытая теплота кристаллизации $q = 84,5 \text{ кДж/кг}$. Охлаждающая вода поступает в рубашку при температуре 15°C и нагревается в кристаллизаторе до 20°C .

Концентрация соли в маточном растворе (в масс. долях) составляет:

$$\alpha_2 = \frac{7}{107} = 0,065 \quad (5.21)$$

Молекулярный вес FeSO_4 равен $151,9$, а $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – $389,9$, следовательно:

$$K_m = \frac{151,9}{389,9} = 0,4 \quad (5.22)$$

Определяем количество кристаллизирующегося раствора при заданной производительности:

$$G_p = \frac{G_{\text{кр}}(K_m - \alpha_2)}{(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 0,008 \alpha_2} = \frac{0,139 \cdot (0,4 - 0,065)}{(0,16 - 0,065) + 0,008 \cdot 0,065} = 0,49 \text{ кг/с} \quad (5.23)$$

Количество отводимого тепла:

$$Q = 0,49 \cdot 3,83 \cdot (100 - 25) + 0,708 \cdot 84,5 + 0,008 \cdot 0,49 \cdot 2345 = 209,77 \text{ кВт} \quad (5.24)$$

где 2345 кДж/кг – теплота парообразования воды при средней температуре $(100+25) : 2 = 62,5^\circ\text{C}$.

Величину Δt определяем по уравнению:

$$\Delta t_{\text{ср.лог.}} = \frac{\Delta t_{\text{н}} - \Delta t_{\text{к}}}{2,3 \lg \frac{\Delta t_{\text{н}}}{\Delta t_{\text{к}}}} = \frac{(100-20) - (25-15)}{2,3 \lg \frac{100-20}{25-15}} = 33,7 \quad (5.25)$$

Поверхность теплопередачи:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{\text{ср}}} = \frac{209770}{150 \cdot 33,7} = 41,5 \text{ м}^2 \quad (5.26)$$

Для шнековых кристаллизаторов с шириной корыта 600 мм на 1 м длины аппарата теплопередающая поверхность составляет $0,9\text{ м}^2$. Требуемая длина кристаллизатора равна:

$$L = \frac{41,5}{0,9} = 46 \text{ м} \quad (5.27)$$

Таким образом, для обеспечения заданной производительности потребуется 4 шнековых кристаллизатора, каждый из них длиной 12м, собирается из четырех секций (по 3м). Расход охлаждающей воды составляет:

$$G_{\text{в}} = \frac{Q}{c_2(t_{2\text{к}} - t_{2\text{н}})} = \frac{209770}{4190 \cdot (20 - 15)} = 10 \text{ кг/с (36000 кг/ч)} \quad (5.28)$$

В таблице 5.10 приведен материальный баланс получения богатого платиносодержащего и товарного железистого продуктов.

Таблица 5.10 – Материальный баланс получения богатого платиносодержащего и товарного железистого продуктов

№	Название операции	Материалы баланса	Ед. изм-ния	Всего	Fe	Mg	Al	Si
1	выщелачивание	<u>Поступило:</u> 1) магнитная фракция	т	700	269	17,7	4,25	4,2
		2) серная кислота	т	1400				
		3) вода на выщелачивание	т	5600				
		4) восст-ль (от теор. необх)	т	179,5				
		<u>Получено:</u> 1) фильтрат	т	6909,7	426,5	5,9	0,95	0,06
		2) кек (сухой)	т	90,3				
2	упаривание	<u>Поступило:</u> 1) фильтрат	т	6909,7	426,5	5,9	0,95	0,06
		<u>Получено:</u> 1) пульпа	т	2150	426,5	5,9	0,95	0,06

Продолжение таблицы 5.10

№	Название операции	Материалы баланса	Ед. изм-ния	Всего	Fe	Mg	Al	Si
3	кристаллизация	<u>Поступило:</u> 1) пульпа	т	2150	426,5	5,9	0,95	0,06
		2) вода (на промывку)	т	227,6				
		<u>Получено:</u> 1) маточный р-р	т	2505,3	64			
		2) продукт кристаллизации ($\text{FeSO}_{4(\text{т})} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	т	2532,9	362,5	5,9	0,95	0,06
4	сушка	<u>Поступило:</u> 1) продукт кристаллизации ($\text{FeSO}_{4(\text{т})} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	т	2532,9	362,5	5,9	0,95	0,06
		<u>Получено:</u> 1) моногидрат ферросульфата ($\text{Fe}_2\text{SO}_{4(\text{т})} \cdot \text{H}_2\text{O}$)	т	2406,8	360,7	5,9	0,95	0,06
5	Термообработка	<u>Поступило:</u> 1) моногидрат ферросульфата ($\text{Fe}_2\text{SO}_{4(\text{т})} \cdot \text{H}_2\text{O}$)	т	2406,8	360,7	5,9	0,95	0,06
		<u>Получено:</u> 1) прекурсор (на получение пигмента)	т	614	360,7	5,9	0,95	0,06

В качестве попутного товарного продукта получен оксидный продукт (выход 0,3 %), который может рассматриваться как прекурсор для производства красного железокисного пигмента.

1,5 – грохот; 2 - отсадочная машина; 3 – шаровая мельница; 4 – гидравлический классификатор; 6 – концентрационный стол; 8 - двуспиральный классификатор; 9 – сгуститель; 10 - вакуум-фильтр; 11 – реактор для выщелачивания; 12- перемешивающее устройство; 13 - коронно-электростатический сепаратор; 14- фильтр-пресс; 15 – кристаллизатор; 16- туннельная сушилка; 17 – аппарат термического разложения.

5.4 Выводы по 5 главе

1. На основании анализа литературных данных показано, что высокая концентрация двухвалентного железа в растворе, близкая к пределу растворимости, делает предпочтительным применение метода «кристаллизация сульфата железа – прокаливание» для получения товарного железистого продукта.

2. Установлено, что оптимальная температура разложения модельного ферросульфата моногидрата составляет $700 - 720^{\circ}\text{C}$ при продолжительности процесса около 90 мин. Содержание серы в огарке менее 1%.

3. Рассчитаны кинетические характеристики и значение кажущейся энергии активации (429 кДж/моль) процесса термической диссоциации одноводного сульфата железа.

4. Химическое обогащение магнитного продукта обогащения малосульфидной руды с использованием восстановительной серноокислотной обработки позволило получить платиносодержащий концентрат (сквозной выход 0,06%), содержащий около 120 г/т Pt и 2,43 г/т Rh.

5. Выполнена проверка метода «кристаллизация- термическое разложение» на реальном серноокислом растворе, полученном при вскрытии магнитного концентрата обогащения. Содержание основных компонентов в обожженном продукте (69,2% Fe; 0,18% Al; 1,1% Mg) позволяет его рассматривать как прекурсор для получения красного железистоокисного пигмента.

6. Предложены научно обоснованные технические решения по повышению качества платиносодержащих концентратов, выделенных при обогащении малосульфидной хромитовой руды Нижнетагильского массива, на основе применения химического метода очистки от оксидов железа.

7. Выполнены расчеты и произведен выбор необходимого оборудования для аппаратного оформления технологической схемы, рассчитанной на производительность 700 т концентрата в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой поставлена и решена актуальная задача по переработке железистых платиносодержащих продуктов обогащения малосульфидных руд Нижнетагильского массива с получением концентрата минералов платиновых металлов на основе применения химического метода очистки от оксидов железа, что позволит расширить сырьевую базу платиновых металлов.

Выполненные исследования позволили установить, что:

1. Платиносодержащий концентрат, выделенный при гравитационно-магнитном обогащении хромитовой руды Нижнетагильского дунитового массива, содержит более 22 г/т МПГ и состоит из магнетита (58-63%). Минералы МПГ представлены преимущественно зернами изоферроплатины размером 5-10 мкм различной геометрической формы.

2. Электрохимическое восстановление магнетита в сульфатной среде повышенной кислотности сопровождается увеличением скорости растворения со сдвигом потенциала в катодную область при увеличении кислотности раствора (50-200 г/л H_2SO_4) и повышении температуры (25-80 °C). В области низких перенапряжений присутствие катионов двухвалентного железа (1 – 15 г/л) придает электрохимическому процессу автокаталитический характер.

3. Катодной процесс восстановления магнетита протекает в промежуточной области, о чем свидетельствуют рассчитанные коэффициенты переноса αn_α , константы скорости k_s и значение кажущейся энергии активации (24,6 кДж/моль).

4. При оптимальных параметрах процесса гидрохимического восстановления магнетита (концентрация серной кислоты – 180-200 г/л, 2 кратный избыток металлического железа от теор. необх., температура 70°C, продолжительность 90 минут, ж:т=10:1) обеспечивается практически полное разделение железа и минералов платиновых металлов. Список литературы

7. Рассчитанные основные кинетические характеристики восстановления магнетитового концентрата и значение кажущейся энергии активации (21,1 кДж/моль) свидетельствуют о протекании процесса в области близкой к диффузионной.

8. Химическое обогащение магнитного продукта обогащения малосульфидной руды с использованием восстановительной сернокислотной обработки позволило получить платиносодержащий концентрат, содержащий более 122 г/т МПГ.

9. Термическая обработка при температуре 700 – 720 °С в течение 90 мин обеспечивает практически полную диссоциацию ферросульфата моногидрата (остаточное содержание серы менее 1%), выделенного при кристаллизации из сернокислого раствора восстановительного рафинирования. Содержание основных компонентов огарка позволяет его рассматривать как прекурсор для получения красного железистоокисного пигмента.

8. Внедрение разработанных аппаратурно-технологических решений, ориентированных на химическое обогащение 700 т/год платиносодержащего концентрата, позволит получить в зависимости от качества исходной малосульфидной руды не менее 15-20 кг МПГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей [Пер. с англ.] / А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. - 568 с.
2. Аникин, А.В. Современные тенденции мирового рынка платины / А.В. Аникин, Д.А. Аксенов // Вопросы новой экономики. – 2016. – С. 26-31.
3. Архаров, В.И. Физическая химия оксидов / В.И. Архаров, Н.А. Баланаева, В.Н. Богословский, Н.М. Стафеева. - М.: Наука, 1971.-130-141с.
4. Банди, Б. Методы оптимизации / Б. Банди. - М.: Радио и связь, 1988. - 128с.
5. Батраков, В.В. Влияние двойного электрического слоя на кинетику растворения оксидов металлов / В.В. Батраков, И.Г. Горичев, Н.А. Киприянов // Электрохимия. - 1994. - Т. 30. - № 4. - С. 444-458.
6. Белов, К.П. Загадки магнетита / К.П. Белов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. - № 4. С. 71-76
7. Блума, Г. Электрохимия. Прошедшие тридцать и будущие тридцать / Г. Блума, Ф. Гутмана. - М.: Химия, 1982. - 368с.
8. Бодуэн, А.Я. Извлечение благородных и цветных металлов из техногенного сырья Норильского промышленного региона: практика и исследования / А.Я. Бодуэн, Г.В. Петров, И.И. Мардарь, Б.С. Иванов // Успехи современного естествознания. - 2013. - №3. - С. 143-145.
9. Бодуэн, А.Я. Извлечение рения при гидрометаллургической переработке осмийсодержащих полупродуктов сульфидных медных руд./ А.Я. Бодуэн, Г.В. Петров, А.Ю. Спыну, Ю.В. Андреев, И.И. Мардарь // Записки Горного института. – 2013. – Т.202. – С. 161-163.
10. Бодуэн, А.Я. Исследование обогатимости медно-порфировых руд Алданского региона / А.Я. Бодуэн, М.С. Мельничук, Г.В.Петров, С.Б. Фокина // Международный научно-исследовательский журнал. - 2018. - № 3 (69). - С. 68-74.

11. Бодуэн, А.Я. Попутное извлечение редких микроэлементов при комплексной переработке сульфидных медных руд / А.Я. Бодуэн, Г.В. Петров, А.Ю. Спыну, И.И. Мардарь // *Металлург.* – 2014. – №1. – С. 83-85.
12. Борбат, В.Ф. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта / В.Ф. Борбат, И.Ю. Лещ. М.: Металлургия, 1976. - 360 с.
13. Букетов, Е.А. Технологические процессы шахтного обжига в цветной металлургии / Е.А. Букетов, В.П. Малышев // *Алма-Ата: Наука*, 1973. - 352 с.
14. Васеха, М.В. Физико-химические основы сульфитной переработки железогидратных отходов медно-никелевого производства: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Васеха Михаил Викторович. – Мурманск, 2017. - 347 с.
15. Васильев, А.А. Разработка технологии переработки золотосодержащего тонкоизмельченного сырья с использованием атмосферного окисления: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Васильев Андрей Анатольевич – Иркутск, 2011. - 167 с.
16. Волченко, Ю.А. Геохимия платиноидов и генетическое расчленение ультрабазитов. Формационное расчленение, генезис и металлогения ультрабазитов / Ю.А. Волченко, И.И. Неустроева // *Хромтау.* - 1985. -С. 34-35.
17. Волченко, Ю.А. Платиновое оруденение Нижне-Тагильского массива / Ю.А. Волченко. – Екатеринбург: УрО РАН, 1999. -28 с.
18. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. - М.: Изд. «Мир» Москва, 1974. – 552 с.
19. Горичев И.Г., Духанин В.С., Малахов В.П. Влияние плазменной обработки магнетита на скорость его растворения / И.Г. Горичев, В.С. Духанин, В.П. Малахов // *Ч.:ОНИИТЭХИМ*, 1984. -№974. – С.-84.
20. Горичев, И.Г. Влияние pH среды на кинетику растворения магнетита в трилоне Б / И.Г. Горичев, В.С. Духанин // *Ж. Ф. Х.* - 1980. - Т. 54. - № 5. - С. 1341-1346.
21. Горичев, И.Г. Зависимость стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных реакций оксидов / И.Г. Горичев // *Тезисы*

докладов. Московская городская конференция молодых ученых по физической химии. -М.: Наука. - 1972. - С. 73-74.

22. Горичев, И.Г. и др. Комплексообразование на поверхности гидроксидов железа. II. Экспериментальные данные по адсорбции ионов и поверхностному комплексообразованию / И.Г. Горичев // Неорганические материалы. - 1994. - Т. 30. - № 10. -С. 1219-1234.

23. Горичев, И.Г. Исследование перекисных соединений железа / И.Г. Горичев, В.С. Духанин //Ж. Н. Х. - 1971. - Т. 17. - № 9. - С. 2329-2332.

24. Горичев, И.Г. К вопросу о природе Фладе потенциала железа в кислых средах / И.Г. Горичев, Н.Г. Ключников // Электрохимия. - 1971. - Т. 7. - № 7. - С. 1036-1037.

25. Горичев, И.Г. К вопросу об областях устойчивости оксидов железа в системе железо-вода / И.Г. Горичев, Л.В. Малов // Ж. Ф. Х. - 1973. - Т. 47. - № 4. - С. 834-837.

26. Горичев, И.Г. Кинетика и механизм растворения оксидов и гидроксидов железа в кислых средах / И. Г. Горичев. - М. : Изд-во РУДН, 1999. – 121 с.

27. Горичев, И.Г. Кинетика растворения оксидных фаз в кислотах / И.Г. Горичев, Н.А. Киприянов //Ж. Ф. Х. - 1981. - Т. 55. - № 11. - С. 2734-2751.

28. Горичев, И.Г. Кинетические закономерности процесса растворения оксидов металлов в кислых средах / И.Г. Горичев, Н.А. Киприянов // Успехи химии. - 1984. - Т.53. -№ II. - С. 1790-1825.

29. Горичев, И.Г. Комплексообразование на поверхности гидроксидов железа. II. Экспериментальные данные по адсорбции ионов и поверхностному комплексообразованию / И.Г. Горичев, В.В. Батраков, И.С. Шаплыгин // Неорганические материалы. - 1994. - Т. 30. - № 10. - С. 346-352.

30. Горичев, И.Г. Комплексообразование на поверхности гидроксидов железа. I. Методы изучения и модельное описание кислотно-основных свойств на границе раздела оксид железа/электролит / И.Г. Горичев, В.В. Батраков, И.С.

Шаплыгин, Н.М. Дятлова // Неорганические материалы. - 1994. - Т. 30.-№10.-С. 330-346.

31. Горичев, И.Г. Некоторые вопросы термодинамики и кинетики растворения пассивного железа и его оксидов / И.Г. Горичев, Н.Г. Ключников // Тезисы докладов. Ингибирование и пассивирование. - Ростов на Дону. - 1973. - С. 86-87.

32. Горичев, И.Г. Перекисный механизм растворения оксидов железа и меди в серной кислоте / И.Г. Горичев, Н.П. Шевелев // Тезисы докладов. Всесоюзное совещание по химии неорганических перекисных соединений. – Рига. - 1973. - С. 107-108.

33. Горшенева, В.Ф. Поведение окалина и оксидов железа в растворах фосфорной кислоты / В.Ф. Горшенева, И.Г. Горичев, Н.Г. Ключников // Защита металлов. - 1987. - Т. 23.- № 1.-С. 57-62.

34. Грейвер, Т.Н. Гидрометаллургическая технология переработки малосульфидных платиносодержащих концентратов / Т.Н. Грейвер, Г.В. Петров, Я.М. Шнеерсон и др. // Цветные металлы. - 2001. - № 3. - С. 1-5.

35. Грейвер, Т.Н. Изучение хромитовых платинометалльных массивов России / Т.Н. Грейвер, Г.В. Петров, О.Н. Тихонов, А.М. Беленький, А.Я. Бодуэн // Новые технологии в металлургии, химии, обогащении и экологии. – СПб: Записки Горного института. - 2006. - С. 173-177.

36. Грейвер, Т.Н. Никель / Т.Н. Грейвер, И.Д. Резник, Г.П. Ермаков, Я.М. Шнеерсон // М.: Наука и технологии. - 2003. Т. 3. - С. 531-595.

37. Греков, А.П. Органическая химия гидразина / А.П. Греков. – Киев: Техника, 1966. - 325 с.

38. Гурская, Л.И., Платиноиды хромитоносных массивов Полярного Урала / Л.И. Гурская, Л.В. Смелова, Л.Р. Колбанцев и др. – Спб.: Изд-во Картфабрики ВСЕГЕИ, 2004. - 306 с.

39. Дамаскин, Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. - М.: Высшая школа, 1983. - 400с.

40. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. - М.: Химия, КолосС, 2006. - 672 с.
41. Дворник, Г.П. Метасоматизм и золотопорфировое оруденение калиевых щелочных массивов: автореф. дис. ...д-ра геолого-минералогических наук: 25.00.11/ Дворник Геннадий Петрович. - Томск, 2016. - 44 с.
42. Делахей, П. Двойной слой и кинетика электродных процессов / П. Делахей. - М.: Мир, 1967.- 361с.
43. Денисов, Е.Т. Константы скорости гемолитических жидкофазных реакций / Е.Т. Денисов. - М.: Наука, 1971. – 476 с.
44. Дмитриев, И.В. Вовлечение лежалого пирротинового сырья в автоклавную окислительную технологию переработки никель-пирротиновых Концентратов / И.В.Дмитриев, Е.Г. Кудрин, А.Ф. Петров и др. // Цветные металлы. - 2010. - № 6. - С. 70-73.
45. Додин, Д.А. Металлогения платиноидов крупных регионов России / Д. А. Додин, Н. М.Чернышов, О. А. Чередникова. – М.: Геоинформмарк, 2001. - 302 с.
46. Додин, Д.А. Металлогения Таймыро-Норильского региона / Д.А. Додин. – СПб.: Наука, 2002. – 820 с.
47. Додин, Д.А. Платина России. Новые нетрадиционные типы платиносодержащих месторождений. Результаты и направление работ по программе «Платина России» / Д.А.Додин, Н.М. Чернышов. – М.: Геоинформмарк, 2005. - 320 с.
48. Додин, Д.А. Платинометалльные месторождения мира Том II: платиносодержащие хромитовые и титаномагнетитовые месторождения / Д.А. Додин, Э.А. Ланда, В.Г. Лазаренков. – М.: Геоинформцентр, 2003. - 410 с.
49. Додин, Д.А. Платинометалльные месторождения России / Д.А. Додин, Н.М. Чернышов, Б.А. Яцкевич. – СПб.: Наука, 2000. - 755 с.
50. Дыбина, В.П. Технология минеральных солей / В.П. Дыбина. - М.: Госхимиздат, 1949. – 287 с.

51. Дятлова, Н.М. Влияние комплексонов на кинетику растворения оксидов металлов / Н.М. Дятлова, И.Г. Горичев // Координационная химия. - 1986. - Т. 12. - №1. - С. 3-27.
52. Егер, Э. Методы измерения в электрохимии / Э. Егер. - М.: Мир, 1977. - Т. 1. - 470с.
53. Ермилов, П. И. Железооксидные пигменты / П. И. Ермилов, Е. А. Индейкин, И. А. Толмачев. - Л.: Химия, 1987. - 200 с.
54. Ерцева, Л.Н. Особенности вещественного состава остатков хлорного растворения никелевого огарка и продуктов его плавки на штейн / Л. Н. Ерцева, Р. В. Старых, Л. Ш. Цемехман // Цветные металлы . – 2015. – №2 . – С. 36-41 .
55. Заварзина, М. А. Железистые кеки никелевого производства в строительных материалах / М. А. Заварзина // Строительные материалы. - 1999. - № 1. - С.27.
56. Золотов, Ю.А. Аналитическая химия металлов платиновой группы [Текст]: [сборник обзорных статей] / Ю. А. Золотов, Г. М. Варшал, В. М. Иванов. - Москва : Едиториал УРСС, 2003. - 591 с.
57. Иваник, С.А. Переработка железистых платиносодержащих концентратов / С.А. Иваник, М.С. Сидорова // Сборник научных тезисов Научно-практической конференции РИВС-2014. - СПб.: - 2014, - С. 65-67.
58. Изыскание рациональных методов гидрометаллургической переработки окисленных никелевых руд. Т.І. Восстановление руд и выщелачивание огарков в аммиачных растворах: отчет института Гипроникель по теме НИ 385. Д. /Ф.Т. Киреенко и др. – СПб, 1958. – 60 с.
59. Инцкирвели, Л. Н. Изучение гидролиза железа (II) методом ионного обмена / Л. Н. Инцкирвели, И. В. Колосов, Г. М. Варшал // Журнал неорганической химии. - 1975. – Т. 20, № 9. – С. 2388-2391.
60. Иоффе, Б.В. Химия органических производных гидразина / Б.В. Иоффе, М.А. Кузнецов, А.А. Потехин. – Л.: Химия, 1979. - 224 с.

61. Исследование влияния сернистого газа на процесс железоочистки растворов цеха электролиза никеля: отчет комбината “Североникель”. – Мончегорск: [б. и.], 1984. - 58 с.
62. Кайтмазов, Н.Г. Вовлечение в переработку сырья техногенного происхождения / Н.Г. Кайтмазов, Б.С. Пыхтин и др. // Цветные металлы. - 2001. - № 6. - С. 41-42.
63. Каковский, И.А., Поташкинов Ю.М. Кинетика процесса растворения / И.А. Каковский, Ю.М. Поташкинов. - М.: - Metallurgia, 1975. – 224 с.
64. Ковалев, В.Н. Разработка технологии концентрирования благородных металлов из техногенных отходов переработки сульфидных медно-никелевых руд : дис. ... канд. тех. Наук: 05.16.02 / Ковалев Виктор Николаевич. – СПб: СПГИ, 2011. - 112 с.
65. Ковалев, В.Н. Современные технологии концентрирования платиновых металлов из техногенных отходов переработки сульфидных медно-никелевых руд / В.Н. Ковалев // СПб: Записки горного института. - 2011. - Том 189. - С. 284-287.
66. Корсунский, Л. Ф. Неорганические пигменты: справочник / Л. Ф. Корсунский, Т. В. Калинская, С. Н. Степин. – СПб.: Химия, С.-Петербург. отд-ние, 1992. – 334 с.
67. Корякско-Камчатский регион – новая платиноносная провинция России: Сб. науч. работ. – СПб.: Изд-во Картфабрики ВСЕГЕИ, 2002. – 383 с. (66)
68. Котляр, Ю.А. Metallургия благородных металлов: Учебник. В 2-х кН. Кн.2 / Ю.А. Котляр, М.А. Меретуков, Л.С. Стрижко – М.: МИСИС, Издательский дом «Руда и Металлы», 2005. – 392 с.
69. Кухаренко, Л. В., Использование промышленных отходов Норильского региона в строительстве /, Л. В. Кухаренко, Н. В. Личман, И. В. Никитин. – Норильск: Изд. Норильского индустриального института. - 2001. - 48 с.
70. Лазаренков, В.Г. Месторождения платиновых металлов / В.Г. Лазаренков, С.В. Петров, И.В. Таловина. – СПб: Недра, 2002. -297 с.

71. Лазаренков, В.Г. Платинометальная минерализация зональных ультраосновных и коматиитовых массивов / В.Г. Лазаренков, К.Н. Малич, Л.О. Сахьянов. – Л.: Недра, 1992. -217 с.
72. Лапин, А.Ю. Повышение эффективности аммиачно-карбонатной технологии переработки окисленных никелевых руд: дис. ... канд. тех. наук: 05.16.02 / Лапин Александр Юрьевич. - СПб: Гипроникель, 1991. 143 с.
73. Ливингстон, С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины / С. Ливингстон. – М.: Мир, 1978. - 366 с.
74. Лидин, Р.А. Справочник по неорганической химии / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. – М.: Химия, 1987. - 320 с.
75. Лодейщиков, В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. В 2-х томах / В.В. Лодейщиков.- Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999. - 775 с.
76. Лякишев, Н.П. Экологически чистые энерго-плазменнотехнологические комплексы в металлургии будущего / Н.П. Лякишев, Ю.В. Циетков, Р. Лайонс, В.А. Фролов // Международная конференция. Черная металлургия России и стран СНГ в XXI веке. – М.: 1994, - С. 66-73.
77. Малахов, И.А. Платинометалльное оруденение в Нижне-Тагильском зональном массиве и проблема геодинамики его формирования / И.А. Малахов, К.К. Золоев // Металлогения складчатых систем с позиции тектоники плит.- Тез. Докл. 1 Всерос. метал. совещ. – Екатеринбург: УрО РАН, 1994. – С. 258-260.
78. Марин, Ю.Б. Магматические формации и рудоносность / Ю.Б. Марин, В.Г. Лазаренков. – СПб: СПГГИ, 1992. -168 с.
79. Мельничук, М.С. Исследование электрохимических особенностей восстановительного вскрытия магнетита в сульфатной среде / М.С. Мельничук, Б.Ф. Фидаров, И.Е. Зотова, С.Б. Фокина // Вопросы образования и науки: материалы международной научно-практической конференции. – СПб.: - 2017. - С. 83-87.
80. Мельничук, М.С. Попутное извлечение металлов платиновой группы и хрома при переработке бедного дунитового сырья / М.С. Мельничук, С.Б.

Фокина, А.Я. Бодуэн, Г.В. Петров // Обогащение руд. - 2018. - № 1 (373). - С. 50-55.

81. Меретуков, М.А. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт / М.А. Меретуков, А.М. Орлов. – М.: Металлургия, 1991. - 416 с.

82. Нафталь, М.Н. Платиносодержащие пирротиновые концентраты Норильска — новый взгляд на проблему комплексной переработки / М.Н. Нафталь, Р.Д. Шестакова // Цветные металлы. - 2001. - №6. - С. 43-48.

83. Ни, Л.П. Оксиды железа в производстве глинозема / Л.П. Ни, М.М. Гольдман., Т.В. Соленко, Л.В. Бунчук. - Алма-Ата: Изд-во. Наука, 1971. - 136с.

84. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2013 г. – М.: МПР, Госдоклад, 2014, - 380 с.

85. Песков, М. В. Сравнительный кристаллохимический анализ простых сульфитов, селенитов и бинарных соединений / М. В. Песков, В. А. Блатов // Журн. неорган. химии. - 2006. - № 4. – С. 633-641.

86. Петров Г.В. Вовлечение в переработку техногенных платиносодержащих отходов горно-металлургического комплекса / Г.В. Петров, М.Л.Л. Дяките, А.Ю. Спыну // СПб: Обогащение руд. - 2012. - №1. - С. 25-28.

87. Петров, Г. В. Современное состояние и технологические перспективы производства платиновых металлов при переработке хромитовых руд / Г. В. Петров, Т. Н. Грейвер, В. Г. Лазаренков. – СПб. Недра, 2001. - 200 с.

88. Петров, Г.В. Извлечение платиновых металлов при переработке хромитовых руд дунитовых массивов / Г.В. Петров, Ю.В. Андреев, М.С. Сидорова // Проблемы геологии и эксплуатации месторождений платиновых металлов (I научные чтения памяти проф. В.Г. Лазаренкова): материалы Всероссийской конференции с международным участием. Национальный минерально-сырьевой университет "Горный" (Санкт-Петербург). – СПб. - 2016. - С. 140-146.

89. Петров, Г.В. К вопросу о поведении платиновых металлов при вскрытии платиносодержащих концентратов способом «обжиг-хлорное выщелачивание» / Г.В. Петров, Т.Н. Грейвер, Т.В. Вергизова и др. // Цветная металлургия. - 2000. - № 5. - С. 39-42. (86)

90. Петров, Г.В. Концентрирование металлов платиновой группы из хромитовых руд дунитовых массивов / Г.В. Петров, И.В. Фомин, М.С. Сидорова // Сборник научных трудов Комбинированные процессы переработки минерального сырья: теория и практика (19-20 мая 2015 г.). – СПб.: - 2015. - С.136-138.

91. Петров, Г.В. Концентрирование платиновых металлов при переработке традиционного и нетрадиционного платинометального сырья: диссертация ... д-ра техн. наук: 05.16.02 / Петров Георгий Валентинович. – СПб: СПГГИ, 2001. -110 с.

92. Петров, Г.В. Сорбционное извлечение рения из насыщенных сульфатных растворов низкоосновными анионитами Cybber / Г.В. Петров, А.Я. Бодуэн, С.Б. Фокина, М.С. Сидорова // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. - 2015. -№ 4. - С. 9-14.

93. Петров, Г.В. Химическое обогащение платиносодержащего концентрата / Г.В. Петров, М.С. Мельничук // Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование: Материалы Международной научно-практической конференции. – СПб.: - 2018. - С.111-113.

94. Применение автоклавной технологии в цветной металлургии за рубежом. Обзорная информация // Цветметинформация, М., 1975. - 73 с.

95. Разин, Л.В. Минерально-сырьевые ресурсы платиновых металлов; платина в золотодобывающей промышленности / Л.В. Разин // Сборник трудов. Экономические и социальные проблемы развития производительных сил Дальнего Востока на период до 1990 года (глава I в разделах II и III). ред. ак. Н.А. Шилов. Владивосток: ДВНЦ АН СССР. -1978. -С. 27-53.

96. Резник, И.Д. Кобальт, т.2. / И.Д. Резник, С.И. Соболев, В.М. Худяков - М.: Машиностроение, 1995. -470 с.

97. Русалев, Р.Э. Технология и оборудование гидрохимического окисления упорных сульфидных золотосодержащих концентратов / Р.Э. Русалев,

Д.В. Судаков, А.Н. Елшин // Материалы XXI международно научно-технической конференции. – Екатеринбург. - 2016. - С. 141.

98. Сенютина, А.Б. Экономическое обоснование вовлечения в разработку техногенных месторождений металлов платиновой группы: дис. ... канд. экон. Наук: 08.00.01 / Сенютина Анна Борисовна. – М., 2006. -128 с.

99. Сергеева, Н. М. Исследование влияния условий образования на состав и свойства ярозитовых суспензий : дисс. ... канд. техн. наук : 05.17.03 / Сергеева Нина Мефодьевна. – СПб., 2002. - 164 с.

100. Сергеева, Н. С. Самоорганизация осадков при окислительно-гидролитическом осаждении ионов железа / Н. С. Сергеева, В. Г. Корсаков // Журн. прикл. химии. – 2000. – № 6. - С. 888-893.

101. Справочник химика / под общ. ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1966. Т. 1. -1072 с.

102. Спыну, А.Ю. Сорбционная технология извлечения рения из полупродуктов медного производства: автореф. дис. ... канд. техн. наук 05.16.02 / Спыну Александр Юрьевич. – СПб., 2014. - 21 с.

103. Сухотин, А.М. Справочник по электрохимии / А.М. Сухотин. - Л.: Химия, 1981. - 448 с.

104. Третьяков, Ю.Д. Химия нестехиометрических оксидов / Ю.Д. Третьяков. - М.: Изд-во МГУ, 1974. - 354с.

105. Трофимов, Н.Н. Рудно - формационные типы и прогнозные ресурсы платиноносных объектов Карелии / Н.Н. Трофимов, А.И. Голубев, Н.К. Смирнова // Геология и полезные ископаемые Карелии. - 2002. -№ 5. – С. 41-46.

106. Файтнехт, У. Пигменты : введ. в физ. химию пигментов / У. Файтнехт [и др.] ; под ред. Д. Паттерсона ; пер. с англ. В. Г. Бочарова [и др.] под ред. В. В. Верховланцева, И. В. Рискина - Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1971. - 175 с.

107. Фомичев, В.Б. Технология переработки техногенного магнетитового месторождения, содержащего драгоценные металлы / В.Б. Фомичев, Ю.В. Благодатин, С.В. Сухарев и др. // Цветные металлы. - 2000. - № 6. - С. 27-29.

108. Хауффе, К. Реакции в твердых телах и на их поверхности / К. Хауффе. М.: Изд-во Ин. литературы, 1963. - 273с.
109. Хомченко, О.А. Разработка и внедрение хлорной технологии производства никеля и кобальта в ОАО «Кольская ГМК» / О.А. Хомченко, Г.И. Садовская, В.Л. Дубровский, П.В. Смирнов, С.Л. Цапах // Цветные металлы. - 2014. - № 9. - С. 81-88.
110. Храмцова, И.Н. Основные направления совершенствования технологии обогащения сульфидных медно-никелевых руд ЗФ ГМК «Норильский никель» / И.Н. Храмцова, П.М. Баскаев и др. // Цветные металлы. - 2005. - № 10. - С. 58-63.
111. Худякова, Л.Н., Константинова К.К. Физико-химические основы переработки дунитов / Л.Н. Худякова. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 111 с.
112. Чалая, Е.А. Синтез и свойства двойного сульфита меди(І)-никеля(ІІ) / Е.А. Чалая, А.Г. Тюрин, М.В. Васёха, А.И. Бирюков // Журнал общей химии – 2016. - Т. № 7. - С. 1545 – 1551.
113. Чалый, В.П. Гидроокиси металлов / В.П. Чалый. - Киев: Изд-во Наукова Думка, 1972. - 159с.
114. Чантурия, В.А. Дунитовые руды – новый вид платиносодержащего сырья / В.А. Чантурия, А.П. Козлов, Н.Д. Толстых // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2011. Отдел. вып. - № 1. - С. 553-566.
115. Чантурия, В.А. Платиносодержащие дунитовые руды и их обогатимость / В.А. Чантурия, А.П. Козлов. – М.: УРАН ИПКОН РАН, 2009. -148 с.
116. Чантурия, В.А. Технологические перспективы промышленного производства платины из дунитов зональных базит-ультрабазитовых комплексов урало-аляскинского типа / Чантурия В.А., Козлов А.П. // Материалы международного семинара «Платина в геологических формациях мира». – Красноярск.: - 2010. – С. 529-539.

117. Шибанов, В. Н. Влияние сульфит-иона на процесс железоочистки растворов электролиза никеля / В. Н. Шибанов, Г. И. Садовская, Т. Г. Хатеева // Цветные металлы. - 1986. - № 4. - С. 35-37.
118. Яшкичев, В.И. Влияние протонов и гидроксогрупп на скорость растворения оксидов в условиях внешнего напряжения / В.И. Яшкичев, И.Г. Горичев // Электрохимия. - 1991. - Т.27. - № 3. - С. 402-404.
119. Ahmed, S.M. Oxides and Oxide Films / S.M. Ahmed // Marcel Dekker Inc. - 1978. - № 1. - P. 319-517.
120. Anderson, C.G. NSC Pressure Leaching: Industrial and Potential Application, ALTA 2008, Perth, West Australia, June 2008.
121. Azuma, K. Kinetics of Dissolution of Ferric Oxide / K. Azuma, H. Kametani // Trans. Metal. Soc. AIME. - 1968. - № 242. - P. 1025-1034.
122. Balisteieri, L.S. The Surface Chemistry of Goethite α -FeOOH in Major Ion Seawater / L.S. Balisteieri, J.W. Murray // Amer. J. Sci. - 1981. - № 281. - P. 788-793.
123. Beniamin, M.M. Copetitive Adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on Amorphous Iron Oxihydroxide / M.M. Beniamin, J.O. Leckie // J. Colloid Interface Sci. - 1981. - № 83. - P. 410-419.
124. Berche, V. On the Electrochemical Reactivity of the Redox Couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ at the Single Crystal Zinc Oxide Electrode/ V. Berche, F. Cardon, W.P. Jones // Surface Sci. - 1974. - № 3. - P. 368-384.
125. Berezowsky, R.M. Pressure leaching Las Cruces copper ore / R.M. Berezowsky, T. Xue, M.J. Collins, M. Makwana, I. Barton-Jones, M. Southgate, J.K. MacLean // JOM. - 1999. - № 12. - P. 36-40.
126. Bessieres J., Baro R. Determination de la Forme d'Equilibre de Cristaux d'Hematite α -Fe₂O₃//J. Cryst. Growth. - 1973. - V. 18. - P. 225-236.
127. Bijsterbosch, B.N. Electrical Double Layers at Interface Between Colloidal Materials and Ionic Solutions. In Trends in Interfacial Electrochemistry / B.N. Bijsterbosch. - N.Y.: Riedel Publishing Company, 1986. 204 p.
128. Blesa, M.A. Adsorption of EDTA and Iron-EDTA Complexes on Magnetite and the Mechanism of Dissolution of Magnetite by EDTA / M.A. Blesa, E.B.

Boch, A.J.G. Maroto, A.E. Regazzoni // J. Colloid Interface Sci. - 1984. - V. 98. - N. 2. - P. 295-305.

129. Blesa, M.A. Brie Acid Adsorption on Magnetite and Zirconium Dioxide / M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, A.E. Regazzoni // J. Colloid Interface Sci. - 1984. - V. 99. - № 1.- P. 32-40.

130. Blesa, M.A. Dissolution of Metal Oxides / M.A. Blesa, A.J.G. Maroto // J. Phys. Chem. - 1986. - V. 83. - № 11-12. - P. 757-764.

131. Blesa, M.A. Mechanism of Dissolution of Magnetite by Oxalic Acid-Ferrous Ion Solutions / M.A. Blesa, H.A. Marinovich, E.C. Baumgartner, A.J.G. Maroto // Inorg. Chem. - 1987.- V. 26.-P. 3713-3717.

132. Blesa, M.A. The Metal Oxide-Electrolyte Solution Interface revisited / M.A. Blesa, N. Kallay // Adv. Colloid Interface Sci. - 1988. - V. 28. - N 1. - P. 111-134.

133. Boldt, J.R. The Winning of Nickel, Longmans Canada Limited / J.R. Boldt, Jr. and P.Queneau // Toronto, Ontario, 1967. -P. 299-315.

134. Bolzan, J. A. Hydrolytic equilibria of metallic ions-II. The hydrolysis of Fe(II) ion in NaClO₄ solutions / J. A. Bolzan., A. J. Arvia // Electrochimica acta. - 1963. - Vol. 8. - P.375-385.

135. Caron, M. N./ M. N. Caron // Journal of metals, 1950. - №1. -P. 69-70.

136. Castellacios, J. Estudio de la intensificación de la lixiviación carbonato – amoniacal y su introducción en la práctica / J. Castellacios y otr. // Revista Minería y Geología ISMM, 1985. - № 3. -P. 55-70.

137. Cole, S. Review of the Beneficiation and Extractive Metallurgy of the / S. Cole, C.J. Ferron // Platinum-Group Elements, Highlighting Recent Process Innovations. Technical paper. - 2002-03. - P. 43.

138. Cooper, A.R. Mass Transport Phenomena in Ceramics / A.R. Cooper, A.H. Heuer. – New York-London: Plenum Press. - 1975. - № 9. - 489 p.

139. Cornell, R.M. Crystal Morphology and the Dissolution of Goethite / R.M. Cornell, A.M. Posner, J.P. Quirk // J. Inorg and Chem. - 1974. - V. 36. - N 9. - P. 1937-1946.

140. Deng, Yiwei. Formation of iron(III) hydroxides from homogeneous solutions / Yiwei Deng // *Water Research*. – 1997. – V. 31, № 6. – P. 1347-1354.
141. Diakite, M.L.L. Les perspectives d'extraction des métaux de platine et de chrome à partir des dunites / M.L.L. Diakite, G.V. Petrov // *Metallurgical Research and Technology*. – 2011. - № 108: - P 447-450.
142. Diggle J.W. Oxides and Oxide Films. - N. Y.: Marcel Dekker. - 1973.- V. 2. - 481p.
143. Gayer, K. H. The Solubility of Ferrous Hydroxide and Ferric Hydroxide in Acidic and Basic Media at 25° / K. H. Gayer, Leo Woontner // *J. Phys. Chem.* – 1956. – V. 60, № 11. – P. 1569–1571.
144. Gayer, K. The solubility of ferrous and ferric hydroxide in acidic and basic media at 250 / K. Gayer, L. Woontner // *J. Phys. Chem.* - 1956. - № 60. - P. 1569-1571.
145. Jones, D. CESL process for copper sulphides operation of the demonstration plant / D. Jones, J. Hestrin // *Alta 1998 Copper Sulphides Symposium*, October 19, - 1998.
146. Jones, D.L. CESL Copper Process, Presented at the ALTA Copper / D.L. Jones // *Hydrometallurgical Forum*. – Australia.: - 1996.
147. Petrov, G.V. Ferrit-containing technogenic waste of metallurgical production / G.V. Petrov, A. Ya. Boduen, S. B. Fokina, M. S. Sidorova, I.E. Zotova. // *Journal of fundamental and applied sciences*. - 2016, - 8(3S). - P. 2553-2564.
148. Petrov, G.V. Sorption recovery of rhenium from chromium-containing sulfate solutions by cybber low-basic anionites / G.V. Petrov, A. Ya. Boduen, S. B. Fokina, M. S. Sidorova // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. - 2015, - № 5, - P. 500-504.
149. PGM Market Report // Johnson Matthey. - 2012.
150. PGM Market Report // Johnson Matthey. - 2018.
151. Richard A. D. Patrick et al. Cation site occupancy in spinel ferrites studied by X-ray magnetic circular dichroism: developing a method for mineralogists, -2002.
152. Vermilyea, D.A. The Dissolution of MgO and Mg(OH)₂ in Aqueous Solutions / D.A. Vermilyea // *J. Electrochem. Soc.* - 1968. - № 117. - P. 1179-1183.

153. Young, C.A. Leaching and Solution Purification / C.A. Young, A. Alfantazi, C. Anderson, A. James, D. Dreisinger, B. Harris // The Minerals. Metals and Materials Society. - 2003. - № 1. - P. 89 – 104.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

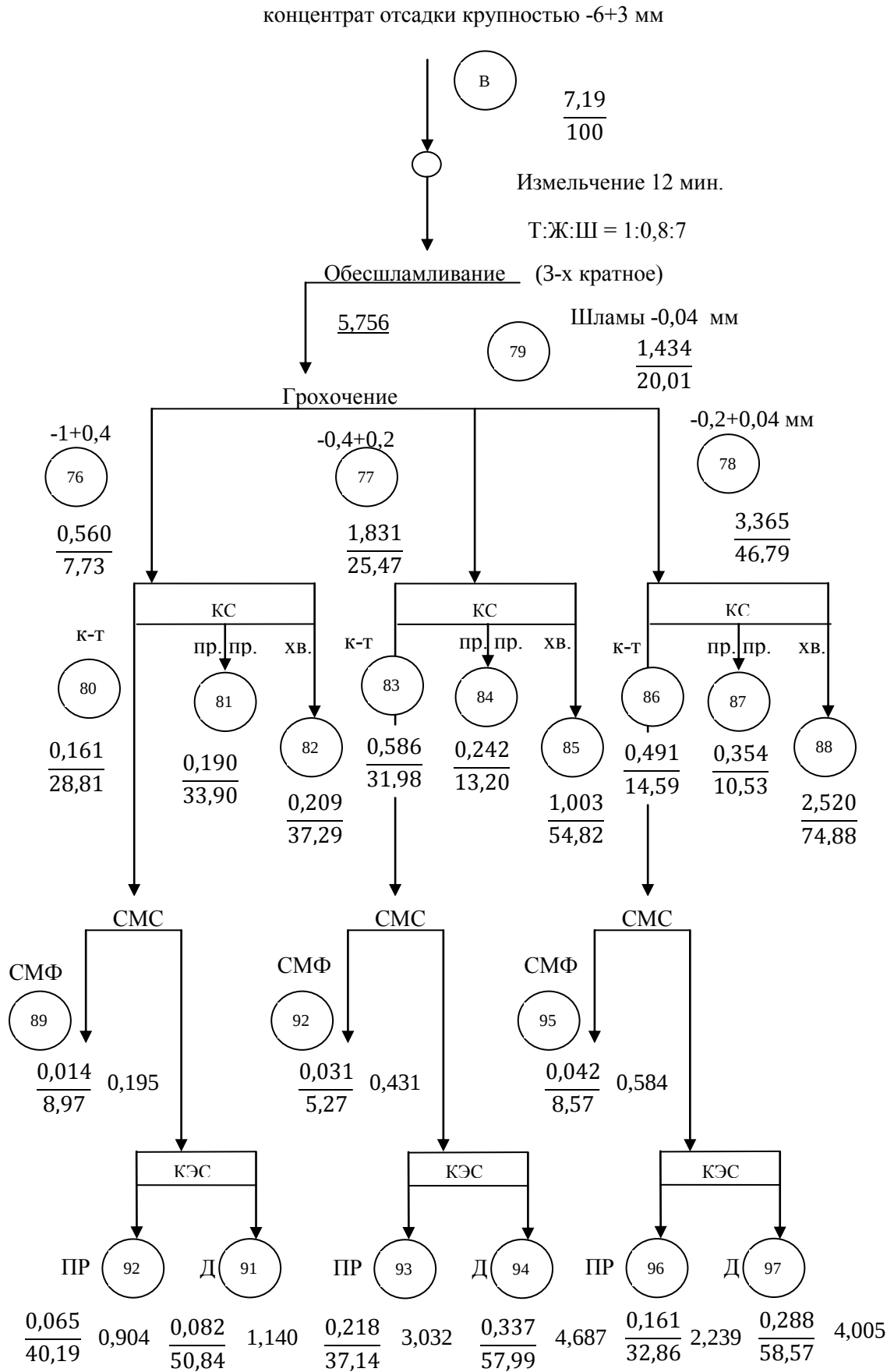


Рисунок А - Доработка концентрата отсадки крупностью -6+3 мм

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

концентрат отсадки крупностью -3+1 мм

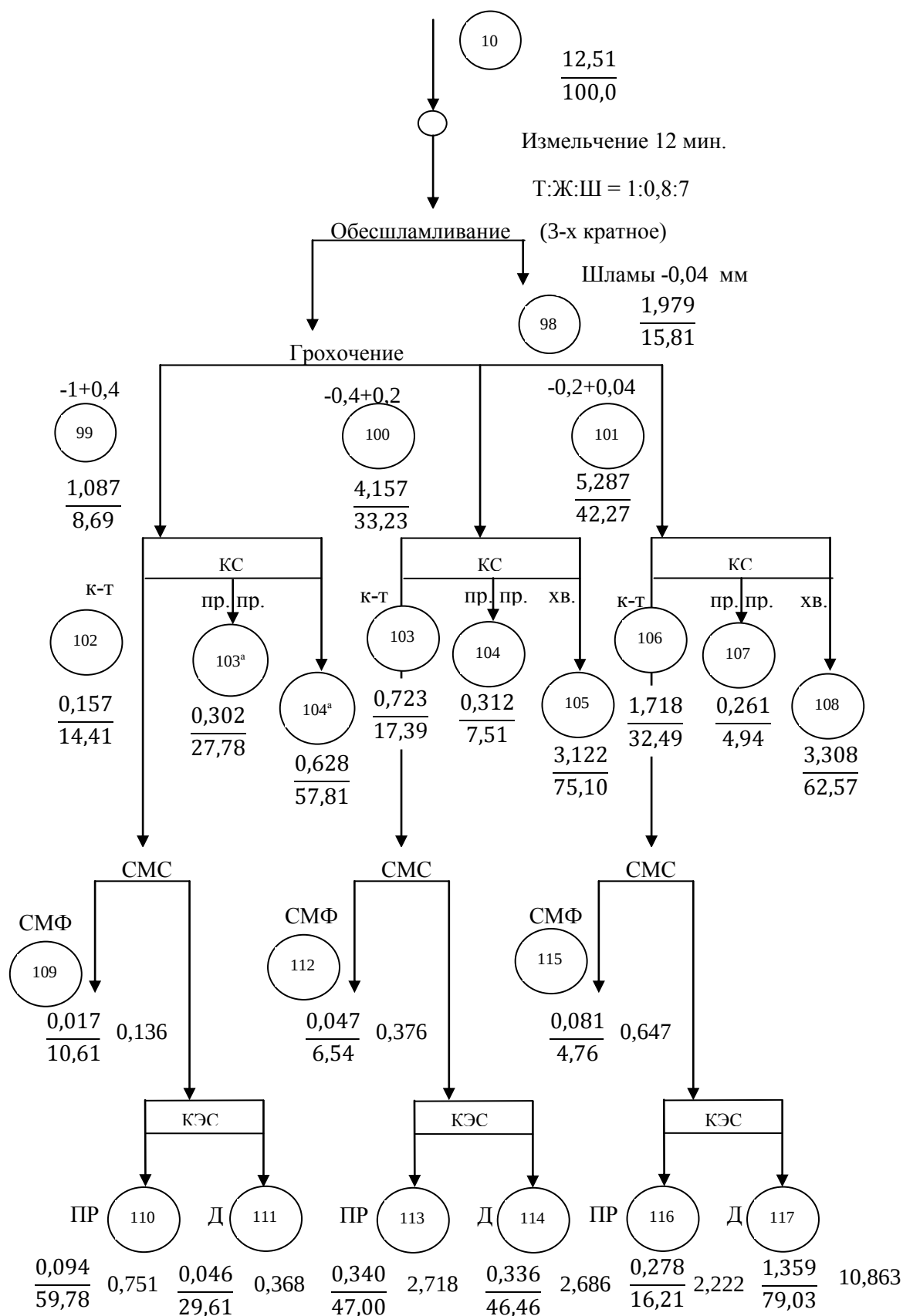


Рисунок Б - Доработка концентрата отсадки крупностью -3+1 мм

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В – Объединение одноименных продуктов I стадии обогащения пробы
коренной руды

Хвосты		Промпродукты		Шламы	
№	Выход, %	№	Выход, %	№	Выход, %
14	8,43	13	1,04	5	6,17
17	5,54	16	0,85	31	1,67
21	2,456	20	0,39	54	4,91
37	2,182	36	0,925	79	1,434
40	7,731	39	1,22	98	1,979
43	11,185	42	0,526		
60	3,041	59	0,575		
63	5,433	62	1,227		
66	7,314	65	0,972		
82	0,209	81	0,190		
85	1,003	84	0,242		
88	2,520	87	0,354		
104 ^a	0,628	103 ^a	0,302		
105	3,122	104	0,312		
108	3,308	107	0,261		
Итого: 64,102		Итого: 9,386		Итого: 16,163	
СМФ		ПР		Д	
№	Выход, %	№	Выход, %	№	Выход, %
22	0,041	23	0,649	24	0,430
25	0,020	26	0,538	27	0,482
28	0,018	29	0,097	30	0,344
44	0,002	45	0,033	46	0,278
47	0,005	48	0,126	49	0,668
50	0,013	51	0,125	52	1,021
67	0,005	68	0,052	69	0,217
70	0,006	71	0,047	72	0,497
73	0,008	74	0,028	75	0,208
89	0,014	90	0,065	91	0,082
92	0,031	93	0,218	94	0,337
95	0,042	96	0,161	97	0,288
109	0,017	110	0,094	111	0,046
112	0,047	113	0,340	114	0,336
115	0,081	116	0,278	117	1,359
Итого: 0,35		Итого: 2,851		Итого: 7,148	

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Таблица Г – Результаты отсадки классов -6+3 мм и -3+1 мм по извлечению
сильномагнитных и проводниковых фракций (после доизмельчения до 60-65% кл. -0,2 мм)

Дорабатываемый продукт	Выход извлекаемой СМФ % от исх.	Извлечение СМФ от класса	Выход ПР % от исх.	Извлечение ПР от Класса
Концентрат кл. -6+3мм	0,087	81,31	0,444	60,99
Хвосты -6+3мм	0,020	18,69	0,284	39,01
Итого: исх.класс -6+3 мм	0,107	100,0	0,728	100,0
Концентрат кл. -3+1мм	0,145	88,41	0,712	84,86
Хвосты кл. -3+1мм	0,019	11,59	0,127	15,14
Итого: исх.класс -3+1 мм	0,164	100,0	0,839	100,0