

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»



На правах рукописи

ВАЛЬЦЕВА АЛЕКСАНДРА ИГОРЕВНА

**ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО
СЫРЬЯ МЕТОДОМ ГИДРО- И ЭЛЕКТРОХЛОРИНАЦИИ**

Специальность 2.8.9 – «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель – доктор технических наук,
профессор Морозов Юрий Петрович

Екатеринбург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХЛОРИНАЦИИ В ГИДРОХИМИЧЕСКОМ ОБОГАЩЕНИИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ.....	10
1.1 Общие сведения о гидрохимических методах обогащения.....	10
1.2 Методы хлоринации.....	16
1.3 Теоретические основы процессов хлоринации.....	18
1.4 Практика использования хлоринации.....	31
1.5 Оценка возможностей повышения комплексного использования продуктов хлоринации.....	34
1.6 Постановка задач исследования.....	36
Глава 2 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ГИДРО- И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ХЛОРИНАЦИИ.....	43
2.1 Структурный анализ процесса гидро- и электрохлоринации.....	43
2.2 Закономерности получения газообразного хлора.....	45
2.3 Закономерности получения хлорной воды.....	49
2.4 Закономерности протекания электрического тока и поляризации частиц в процессах хлоринации.....	63
2.5 Закономерности использования образующихся при хлоринации электро- лизных газов.....	78
2.6 Выводы.....	87
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ЭЛЕКТРО- ХИМИЧЕСКОЙ ХЛОРИНАЦИИ.....	89
3.1 Разработка усовершенствованной конструкции электрохлоринатора.....	89
3.2 Разработка технологии извлечения золота из золотосодержащего сырья электрохимической хлоринацией в присутствии угольного сорбента.....	93

3.3 Разработка решений комплексного использования образующихся при электрохлоринации продуктов.....	98
3.4. Выводы.....	105

ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С МЕТОДАМИ ГИДРО- И ЭЛЕКТРОХЛОРИНАЦИИ.....

107

4.1 Технология переработки золотосодержащей руды месторождения «Ашалы».....

107

4.1.1 Характеристика золотосодержащей руды месторождения «Ашалы» и направления исследования по разработке технологии.....

107

4.1.2 Экспериментальные исследования и разработка технологии переработки руды месторождения «Ашалы».....

108

4.1.3 Исследования электрохимической хлоринации.....

110

4.1.4 Исследования комбинированной гидро- и электрохимической хлоринации.....

118

4.2 Технология переработки хвостов обогащения Карагайлинской обогатительной фабрики.....

122

4.2.1 Характеристика хвостов Карагайлинской обогатительной фабрики...122

4.2.2 Исследования комбинированной гидро- и электрохлоринации.....123

4.2.3 Разработка и продвижение технологии переработки хвостов обогащения Карагайлинской обогатительной фабрики.....127

4.2.4 Техничко-экономические расчеты эффективности технологии переработки хвостов Карагайлинской обогатительной фабрики.....129

4.3 Выводы.....

130

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ ХЛОРИНАЦИОННОЙ УСТАНОВКИ.....

133

5.1 Назначение и состав хлоринационной установки.....

133

5.2 Технологии и схемы гидрохлоринации.....

136

5.3 Технологии и схемы электрохлоринации.....	140
5.4 Технологии и режимы комбинированных процессов гидро- и электрохлоринации.....	148
5.5 Компоновка оборудования опытно-промышленной электрохлоринационной установки.....	150
5.6 Выводы.....	152
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ.....	154
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	156
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	172

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время при добыче золота все большую роль играют технологии извлечения благородных металлов из труднообогатимых упорных руд. Прямое цианирование упорного золотосульфидного сырья не позволяет получить высокие показатели извлечения золота. Является необходимым изыскание более эффективных методов, которыми являются методы хлоринации, отличающиеся более высокой скоростью растворения золота и высокими показателями вскрытия золота в упорных рудах.

Хлоринация золотосодержащего сырья широко применялась в XIX веке. Начиная с 80-ых годов XX века методы хлоринации стали активно развиваться в процессах извлечения золота подземным выщелачиванием. Методы хлоринации нашли свое применение на Гагарском и Маминском золоторудных месторождениях. Исследования хлоринационного извлечения золота проводились на Верхотурском, Богомоловском, Шульгинском месторождениях. Процессы хлоринации активно развиваются за рубежом. Хлоринационные технологии применяют на руднике «Карлин» (США), золотоизвлекательной фабрике «Джеррит Кэньон» (США), рудниках «Дип Лидс» (США), «Монбан», «Ребекка» (Австралия).

Большой вклад в развитие хлоринационных технологий внесли: Плаксин И. Н., Каковский И. А., Лодейщиков В. В., Оспанов Х. К., Оспанов А. Х., Воробьев Е. А., Чекушина Т. В., Фазлуллин М. И. и другие ученые.

Перспективным методом хлоринации является электрохлоринация золотосодержащего сырья, позволяющая наиболее полно раскрывать сульфидные минералы. Исследования электрохимических процессов в обогащении золотосодержащего сырья отражены в работах Чантурии В. А., Шафеева Р. Ш., Максимова В. И., Космухамбетова А. Р., Морозова В. В., Морозова Ю.П., Двойченковой Г. П. и других ученых. Методы гидро- и электрохлоринации являются эффективными в процессе извлечения золота из

упорных золотосодержащих руд. В настоящее время задачей является дальнейшее изучение процессов гидро- и электрохлоринации и развитие на их основе технологии обогащения золотосодержащего сырья.

В процессе электрохлоринации образуются на аноде газообразные хлор и кислород, на катоде – газообразный водород и щелочной католит. Избыточные хлор, кислород, водород и католит практически не используются. Комплексное использование всех получаемых в процессе электрохлоринации продуктов является важным направлением для создания экономически выгодной и экологически безопасной технологии. Работа, направленная на научное обоснование и разработку технологии комплексного использования всех продуктов, образующихся при электрохлоринации золотосодержащего сырья, является в настоящее время актуальной.

Объектом исследования является технология гидро- и электрохлоринации золотосодержащего сырья.

Предмет исследования – закономерности процессов гидро- и электрохлоринации.

Цель работы – повышение экономической эффективности и экологической безопасности переработки золотосодержащего сырья на основе комплексного использования продуктов гидро- и электрохимической хлоринации.

Идея исследования заключается в применении хлоринации для извлечения золота из упорных руд и хвостов обогащения, что позволяет повысить экономическую эффективность и экологическую безопасность процесса извлечения золота.

Задачи исследования:

1. Изучение и обобщение опыта переработки золотосодержащего сырья хлоринационными методами.
2. Изучение и исследование закономерностей гидрохлоринации и электрохлоринации золотосодержащего сырья.
3. Разработка способов и аппаратов для реализации процессов.

4. Экспериментальные исследования и испытания разработанных технологий.

Методология и методы исследований

Методологической основой являлись работы современных отечественных и зарубежных ученых в области обогащения и хлоринационной технологии переработки золотосодержащего сырья. Ведущим методологическим основанием данного исследования является структурный подход, обусловленный необходимостью разработки комплексной технологии с учетом многообразия свойств золотосодержащего сырья. Работа выполнена с применением методов прикладной математики, механики, математического и экспериментального моделирования, методов химического, пробирного и минералогических анализов.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Контактная анодная поляризация электропроводных частиц за счет возбуждения реакций образования хлора непосредственно на частицах приводит к увеличению скорости растворения, повышению технологических и экономических показателей электрохимической хлоринации золотосодержащего сырья.

2. Совмещение процессов гидрохлоринации и электрохлоринации обеспечивает повышение извлечения золота в золотосодержащий сплав на 2,7 %.

3. Применение образующегося в процессе гидро- и электрохлоринации католита для последовательного осаждения ионов тяжелых металлов обеспечивает увеличение экономической эффективности. Использование газов водорода и кислорода для получения электрической энергии повышает экологическую безопасность.

Обоснованность и достоверность результатов работы подтверждается сходимостью теоретических выводов с экспериментальными данными, положительными результатами испытаний процесса гидро- и электрохлоринации на различных золотосодержащих продуктах.

Научная новизна работы заключается в разработке новых технических решений гидрохимической и электрохимической хлоринации труднообогатимого золотосодержащего сырья.

Практическая значимость работы заключается в разработке экономически эффективной и экологически безопасной технологии переработки золотосодержащего сырья с комплексным использованием получаемых побочных продуктов.

Реализация результатов работы: разработанные технологические решения включены в технологический регламент и техно-рабочий проект переработки хвостов обогащения медно-цинковых руд Карагайлинской обогатительной фабрики, в технологический регламент переработки золотосодержащей руды месторождения «Ашалы».

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены и доложены на Международных конференциях: «Проблемы комплексной и экологически безопасной переработки природного и техногенного минерального сырья» Плаксинские чтения – 2021 (г. Владикавказ, 2021 г.); «Современные проблемы комплексной и глубокой переработки минерального сырья природного и техногенного происхождения» Плаксинские чтения – 2022 (г. Владивосток, 2022 г.); «Современные проблемы комплексной и глубокой переработки природного и нетрадиционного минерального сырья» Плаксинские чтения – 2023 (г. Москва, 2023 г.); на Международных научно-технических конференциях: «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (г. Екатеринбург, 2022-2023 гг.); на Международной научно-практической конференции: «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика» Даниловские чтения – 2023 (г. Екатеринбург, 2023 г.).

Публикации

Основные положения диссертации опубликованы в 12 научных работах, в том числе в двух статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и в трех патентах РФ на изобретение.

Личный вклад автора состоит в определении цели и задач исследования, разработке методик исследований, в организации и непосредственном участии в выполнении лабораторных и стендовых испытаний, анализе и обобщении полученных результатов, формулировании выводов.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников информации из 129 наименований, 9 приложений, содержит 202 страницы машинописного текста, 44 рисунка, 32 таблицы.

Глава 1 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХЛОРИНАЦИИ В ГИДРОХИМИЧЕСКОМ ОБОГАЩЕНИИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

1.1 Общие сведения о гидрохимических методах обогащения

Гидрохимические методы широко применяются в технологиях переработки золотосодержащего сырья. В таблице 1.1 приведен перечень известных гидрохимических методов извлечения золота из золотосодержащего сырья.



Рисунок 1.1 – Известные гидрохимические методы извлечения золота из золотосодержащего сырья

Цианидные методы основаны на растворении золота цианид-ионами в присутствии кислорода в щелочной среде в соответствии с реакцией [1]:



Цианидные методы широко используются для переработки золотосодержащих руд. За последние 20 лет в мире добыто более 90 % металла методом цианирования [1]. Большое развитие получили чановое и кучное цианирование [1]. Чановое цианирование производится в реакционных резервуарах. Существует два способа чанового цианирования – перколяционный и с перемешиванием. Чановым цианированием получают золото, например, на золотоизвлекающих фабриках Inspiration, Lakeshore (США) [2]. Кучное цианирование применяют для переработки низкосортных руд и месторождений с содержанием золота 0,6-0,4 г/т. Эта технология получила развитие в Канаде, Австралии, государствах Латинской Америки и Африки, Казахстане, Узбекистане и России [3]. Однако, стоит отметить, что процесс кучного цианирования осложняется присутствием в руде окисленных сульфидов сурьмы, цинка, железа, меди, мышьяка, также глинистых фракций, что значительно затрудняет перколяцию в куче. Кучное выщелачивание производят следующим образом: пласт руды орошают раствором цианида, который со временем просачивается сквозь массив руды. Полученный продуктивный раствор собирается в сборнике продуктивного раствора и направляется на извлечение золота методом сорбции. Современными тенденциями усовершенствования метода цианирования являются сорбционные технологии – «уголь в колонне» и «уголь в пульпе» [2].

Несмотря на свои преимущества, цианирование считается крайне опасным методом, поэтому в настоящее время идет постепенный отказ от этого метода. Проблемы со здоровьем и безопасностью, связанные с использованием цианида в качестве выщелачивающего агента, были подняты после нескольких технологических аварий, которые нанесли серьезный ущерб окружающей среде [4, 5, 6]. Такие инциденты привели к разработке добровольной программы в золотодобывающей промышленности под названием «Международный кодекс обращения с цианидами» с целью безопасного обращения с цианидом и защиты здоровья человека и окружающей среды [7, 8].

Тиоцианатные методы основаны на использовании тиоцианата, который образует два стабильных и растворимых комплекса с золотом [9, 10]:

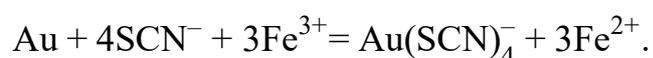
– $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$ по реакции:



– $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$ по реакции:



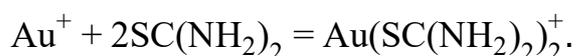
Тиоцианаты обладают низкой растворимостью золота. Для увеличения скорости растворения золота в качестве окислителя используются ионы железа [11]. Растворение золота происходит по реакции:



В качестве окислителя может использоваться перекись водорода.

Концентрация тиоцианата должна постоянно поддерживаться, что создает дополнительные технические трудности. Тиоцианатный метод считается сложным и дорогостоящим [12]. Для его реализации требуются специальные реакторы для работы в высококоррозионных средах. Тиоцианаты, хоть и являются малотоксичными веществами, но способны вызвать тяжелые поражения при утечках [13].

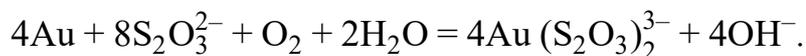
Метод тиомочевинного выщелачивания заключается в растворении золота тиомочевинной $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ с образованием комплекса в кислой среде по реакции [1, 5, 13, 14]:



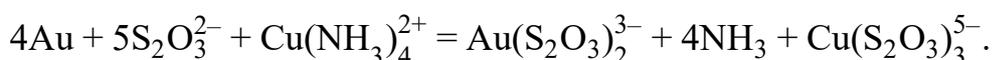
В процессе растворения золота тиомочевинной добавляют сульфат железа в качестве катализатора для усиления растворения золота [1, 4].

Растворение золота тиомочевинной требует больших объемов растворов тиомочевинны [1]. Тиомочевина классифицируется как потенциальный канцероген [4, 13]. Высокие затраты в сочетании с использованием реагентов для регулирования pH и контроля потенциала E_h обеспечивают высокую стоимость тиомочевинных методов растворения золота [9].

Тиосульфатные методы по сравнению с цианидными являются достаточно экологически чистыми [4]. С целью исключения разложения тиосульфата процесс растворения золота осуществляют в щелочной среде в присутствии кислорода в качестве окислителя по реакции [4, 9, 15]:



Скорость растворения золота тиосульфатом низкая. Для увеличения скорости добавляют аммиак и Cu^{2+} [4, 15]. Стабильность комплексов тиосульфата и меди сильно зависит от pH раствора [1]. Растворение золота тиосульфатом с аммиачной медью происходит по реакции [9]:



Преимуществами тиосульфатных методов растворения золота являются низкая токсичность, высокая селективность, более низкая стоимость реагентов [16, 17]. Основными недостатками щелочного тиосульфатного растворения золота являются высокий расход реагентов, низкая скорость растворения золота [15], низкая селективность отделения от тиосульфата меди, высокая стоимость процесса [17].

Микробиологические методы основаны на использовании различных бактерий в качестве естественных растворителей золота.

Микроорганизмы могут использоваться для усиления окисления металлосодержащих минералов, в качестве флотационных агентов, в качестве биосорбентов для извлечения золота [5, 18]. Спектр микроорганизмов включает бактерии, грибы, дрожжи, водоросли, актиномицеты [19].

Биологическое растворение золота основано на процессах солубилизации, при которых бактерии помогают растворить золото, либо на выделении золота из минералов во время окисления сульфидов [20].

По сравнению с химическим окислением сульфидов биологическое окисление требует меньших производственных затрат, невысоких температур и давлений, характеризуется отсутствием загрязнения атмосферы [21].

Известны следующие микробиологические методы: биопреципитация, биоминерализация, биофлотация, биофлокуляция, биосорбция и биоаккумуляция [22, 23, 24].

Все эти методы основаны на золотоизвлекающих микроорганизмах, которые либо выделяются из районов, обогащенных золотом и одомашниваются, либо биоинженерируются штаммами с исключительной эффективностью извлечения золота [25].

В настоящее время микробиологические методы находятся в стадии детального изучения и поиска оптимальных решений.

Царско-водочный метод основан на растворении золота смесью концентрированной азотной (HNO₃) и соляной (HCl) кислот, получившей название «царской водки». Растворение протекает по реакции [15, 26]:

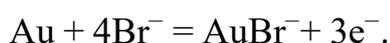


Растворение золота царской водкой является простым, высокоскоростным и эффективным методом. Недостатком его является выделение большого количества NO, который загрязняет воздух [27].

Царско-водочный метод находит применение только для получения растворов с высоким содержанием золота [28]. В связи с чрезвычайно высокой химической агрессивностью царской водки этот метод не нашел применения в промышленном масштабе [15].

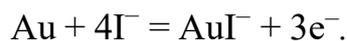
Галогенидные методы основаны на растворении золота галогенами: бромом, йодом, хлором.

Бромидный метод реализует растворение золота бромом по реакции [15, 29]:



Преимуществами данного метода являются высокая скорость растворения золота в широком диапазоне pH. Однако бромидный метод не подходит для использования в крупномасштабных промышленных процессах из-за трудностей обращения с бромом и больших затрат на реагенты [1, 4, 31].

Йодидный метод основан на растворении золота йодом по реакции [13, 15]:



Процесс характеризуется высокой скоростью растворения золота, образованием устойчивых в водных растворах комплексов йодида золота, низкой летучестью и экологической безопасностью [4].

В промышленных масштабах йодидный метод не применяется из-за высокой стоимости и дефицитности йода [1].

Хлоридные методы основаны на применении различных процессов хлоринации, в которых растворяющими агентами являются хлор и его соединения [4, 15]. Растворение золота хлором происходит с образованием отрицательных комплексов AuCl_2^- и AuCl_4^- .

Хлоринация по сравнению с цианированием обеспечивает высокую скорость растворения золота [32], образование устойчивых хлоридных комплексов [15]. Высокая агрессивность хлорсодержащих сред и высокий расход электроэнергии на получение газообразного хлора являются тормозящими факторами развития данной технологии. Положительные примеры использования хлоринации в процессах скважинного подземного растворения золота и в аффинажном производстве благородных металлов свидетельствуют о перспективности развития процессов хлоринации. Возможность растворения методами хлоринации благородных металлов и большого количества минералов открывают широкие возможности вовлечения в переработку различных труднообогатимых руд и хвостов переработки руд. Эффективным может быть использование хлоринации при переработке хвостов обогащения сульфидных руд с комплексным извлечением цветных и благородных металлов.

Основными преимуществами хлоринации по сравнению с цианидной технологией являются [28, 33, 34]:

1. Простота реализации.
2. Высокая скорость выщелачивания золота.

3. Возможность получения богатых по золоту солянокислых растворов, из которых золото может извлекаться прямым электролизом.
4. Возможность применения технологии хлоринации к различным труднообогатимым рудам, например, сурьмянистым, мышьяковистым [35].

1.2 Методы хлоринации

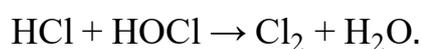
Хлор и его соединения впервые начали применять для извлечения серебра и золота в конце XVIII века.

Существует несколько методов хлоринации: газовая хлоринация, гидрохлоринация, электрохлоринация.

Газовая хлоринация впервые осуществлялась в последовательно расположенных перколяционных чанах при подаче большого избытка хлора. Для обеспечения условия достаточного контакта газа с частицами твердой фазы процесс осуществляли в кипящем или фильтрующем слое при температуре более 225 °С. Процесс не нашел широкого применения.

В настоящее время хлоринация газообразным хлором применяется в операциях аффинажа благородных металлов путем продувки хлора через расплавленное черновое золото. Этот процесс широко применяется в ЮАР [36].

Гидрохлоринация заключается в растворении хлора хлорной водой. При использовании хлорной воды в химических реакциях принимают участие растворенный газ хлор, хлорноватистая кислота ($HClO$), соляная кислота (HCl), ионы ClO^- , концентрация которых зависит от диссоциации $HClO$ и pH раствора. В случае низких значений pH в растворе присутствует главным образом только растворимый хлор в молекулярной форме:



При повышении pH в растворе будет присутствовать хлорноватистая кислота. В щелочных средах преобладает гипохлорит натрия ($NaClO$).

Гидрохлоринация нашла применение при скважинном подземном растворении золота из окисленных золотосодержащих руд [36, 37]. Скважинное подземное растворение золота реализуется следующим образом. В рудном теле пробуривается несколько скважин, в закачные скважины подается хлорная вода, из откачных скважин откачивается продуктивный раствор, который направляется на извлечение растворенного золота методом сорбции на активированный уголь, насыщенный угольный сорбент направляется на озоление и плавку с получением золото-серебряного сплава. Первые испытания данной технологии были проведены на Марджанбулакском руднике. Предварительно руда была подвергнута закислению в течение 53 суток. Закисление проводилось смесью растворов HCl и $NaCl$, после чего была осуществлена подача воды с растворенным в ней газообразным хлором с концентрацией активного хлора 1,5-2 г/л. Также технология была испытана на рудах месторождения «Гагарское», где золото из продуктивных растворов извлекали сорбцией на активированный уголь.

Проводятся работы по применению гидрохлоринации в процессах кучного растворения золота [35]. Такой способ позволяет извлекать золото из бедных руд с содержанием золота 0,5-2 г/т.

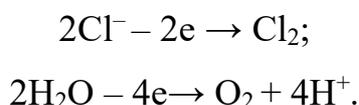
Методы гидрохлоринации перспективны при агитационном и перколяционном извлечении золота из упорного золотосодержащего сырья [35]. Больших масштабов эти методы достигли на фабрике «Mount Morgan» в Австралии, где растворение хлорной водой производилось в открытых перколяционных чанах при извлечении золота в раствор 92-95 %. В ЮАР таким методом производят растворение золота из сурьмяного концентрата [35].

Электрохлоринация заключается в образовании хлорсодержащих растворяющих агентов путем электролиза водного раствора хлорида натрия ($NaCl$) непосредственно в зоне растворения руды. Сам процесс

электрохлоринации по сравнению с процессами гидрохлоринации интенсифицирует вскрытие сульфидов и других упорных минералов.

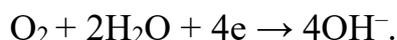
1.3 Теоретические основы процессов хлоринации

Процесс получения хлорной воды основан на электрохимии водных растворов хлоридов щелочных металлов. На аноде при электролизе протекают реакции выделения хлора и кислорода:



Выход хлора по току определяется соотношением долей тока, расходуемых на выделение хлора и кислорода. На катоде протекают реакции образования гидроксида натрия и водорода. По закону Фарадея [38] при прохождении 1 А/ч электричества при электролизе может выделиться 1,232 г хлора, 1,492 г гидроксида натрия и 0,0376 г водорода. Вследствие протекания вторичных электрохимических и химических реакций [38] на электродах и в объеме раствора выход по току продуктов реакции всегда меньше 100 %.

Хлор выделяется на аноде за счет более высокого перенапряжения выделения кислорода, так как обратимый потенциал выделения кислорода в результате окисления молекул воды равен 1,23 В, а обратимый потенциал разряда ионов хлора при тех же условиях равен 1,325 В [38]. Для понижения перенапряжения на электролизере стремятся понизить потенциал выделения водорода на катоде. Снижение потенциала в результате деполяризации катода кислородом или воздухом позволяет снизить потенциал катода до 0,3 – 0,4 В. Реакция разложения воды при подаче кислорода в катодное пространство [39]:



Процесс разложения хлорида натрия можно выразить следующей химической реакцией:



Напряжение разложения в стандартных условиях составляет 2,17 В и теоретический расход электроэнергии на 1 т хлора 1640 кВт·ч [38]. Выход по току зависит от степени разделения катодных и анодных продуктов и от растворимости хлора в анолите. Прослеживается зависимость растворимости хлора в растворе хлорида натрия. Установлено, что растворимость хлора уменьшается с ростом температуры и концентрации NaCl [40]. Исходя из этого, можно сделать вывод, что побочные реакции будут уменьшаться с увеличением концентрации хлорида натрия и температуры.

В [39] показано, что при равных параметрах режимов работы диафрагменного электролизера выход по току «активного хлора» с увеличением исходной концентрации хлорида натрия в растворе незначительно возрастает, а увеличение концентрации выше 10 г/дм³ не влияет на выход по току «активного хлора». Увеличение концентрации хлорида натрия приводит к снижению удельного расхода электроэнергии на получение «активного хлора».

Для получения хлора используется электролиз с ртутным катодом, мембранный и диафрагменный методы электролиза.

Электролиз с ртутным катодом в связи с возрастающими требованиями к экологической безопасности не рекомендуется к использованию в соответствии с требованиями Минаматской конвенции по ртути [4, 15]. В соответствии с Распоряжением Правительства РФ №1242-р от 07 июля 2014 года установлен срок поэтапного вывода из обращения хлорно-щелочного производства электролизеров с ртутными катодами до 2025 года.

В основе *мембранного метода электролиза хлора* лежит явление переноса ионов через ионообменные мембраны под действием электрического тока [41, 42]. Через катионитовую мембрану осуществляется перенос преимущественно катионов, через анионитовую - преимущественно анионов.

Мембранный метод по сравнению с другими методами обладает рядом преимуществ при получении чистого сухого хлора и чистого почти кондиционного раствора NaOH концентрацией 31-33 %.

В процессе хлоринации высокие требования к качественным характеристикам хлора и других побочных продуктов не предъявляются, поэтому предпочтение отдается диафрагменному методу электролиза хлора.

Диафрагменный метод электролиза хлора отличается от мембранного наличием проницаемой для всех ионов диафрагмы, через которую к аноду переходят все катионы, а к катоду – все анионы. Электролиз хлора с фильтрующей диафрагмой не дает возможности осуществления производства хлора и каустической соды со стабильными выходами по току [43]. Это объясняется невозможностью предотвращения диффузии и электропереноса гидроксильных ионов из катодного пространства в анодное, что в дальнейшем приводит к падению выхода хлора по току. Предотвращение таких потерь может быть обеспечено при электролизе с пористой диафрагмой с осуществлением принципа противотока [44], то есть непрерывной подачи электролита в анодное пространство и последующей его фильтрацией через диафрагму в катодное пространство навстречу гидроксил-ионам. Скорость подачи электролита в электролизер (то есть противотока) должна быть равна или больше скорости электролитического переноса и диффузии ионов гидроксила из катодного пространства. Благодаря противотоку, направленному из анодного пространства в катодное, становится возможным раздельное получение щелочи и хлора. Противоток рассчитывается так, чтобы противодействовать диффузии и миграции ионов OH^- в анодное пространство.

Диафрагменный метод получения хлора осуществляется с использованием стойких анодов, выполненных из магнетита, диоксида марганца, угля, графита, платины. Большое распространение получили графитовые электроды, износ которых достигает 3,5 – 6,0 кг/т хлора, срок службы достигает 12-14 месяцев [45]. В современном производстве хлора используются также оксидно-рутениевые титановые аноды ОРТА, выполненные из титана с нанесением на рабочую поверхность активного металлоксидного покрытия на основе диоксида рутения, реже – диоксида

иридия толщиной в несколько микрон. Износ таких анодов составляет 0,1 г/т хлора, что обеспечивает эксплуатацию в течение 4-6 лет [46].

Величина pH прианодного слоя раствора определяет соотношение между выходами по току хлора и кислорода. Выход кислорода по току повышается при $\text{pH} > 3,5$. В случае понижения pH уменьшается износ графитовых анодов и падает растворимость хлора в анолите [46].

Примеси металлов, которые присутствуют в исходном электролите, также влияют на процесс электролиза с фильтрующей диафрагмой, так как в порах диафрагмы происходит взаимодействие растворимых солей кальция и магния со щелочью и карбонатами с образованием нерастворимых осадков, которые в свою очередь забивают поры диафрагмы и, как следствие, скорость противотока уменьшается.

В настоящее время в промышленных электролизерах используется разделение электродных пространств с помощью фильтрующей диафрагмы, которая изготавливается из асбестового волокна, осаждаемого на катодную сетку. Обычно для диафрагмы используется асбестовый минерал хризотил, который представляет собой волокнистый силикат магния. Также в производстве хлора могут применяться модифицированные полимерным веществом асбестовые осажденные диафрагмы, имеющие более длительный срок службы [47].

Получение хлорной воды. Хлорная вода получается в процессе растворения газообразного хлора в воде. Хлор является полярным газом и хорошо растворяется в воде – коэффициент растворимости хлора при 20 °C равен 2,26.

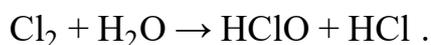
Количество газа, который растворится в воде, будет зависеть от степени насыщения и подчиняется закону Генри:

$$C = k \cdot p, \quad (1)$$

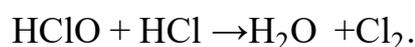
где C – концентрация газа в воде, г/л; k – коэффициент растворимости; p – давление в емкости, Па. Для газов с высокой растворимостью закон Генри справедлив лишь при низких концентрациях, при высоких же концентрациях

растворимость будет ниже, и, следовательно, линия равновесия будет кривой. При получении хлорной воды с высокой концентрацией хлора существует вероятность больших потерь хлора при прохождении хлором толщи воды. Хлорная вода с низкой концентрацией хлора будет неэффективна в процессах хлоринации, следовательно, стоит задача изыскания возможностей получения хлорной воды с высокой концентрацией хлора и с минимальными выбросами газов в процессе хлоринации.

При растворении хлора в воде хлорная вода содержит молекулы хлора, хлорноватистую кислоту и соляную кислоту. Кислоты в хлорной воде образуются по реакции диспропорционирования [48]:



Образующаяся в процессе гидролиза хлора хлорноватистая кислота существует только в растворе. В нейтральной или щелочной среде хлорноватистая кислота подвергается фотохимическому разложению с выделением атомарного кислорода. В кислой среде происходит реакция с соляной кислотой с образованием свободного хлора:

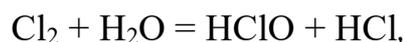


При нагревании хлорноватистая кислота распадается с образованием хлорноватой кислоты:

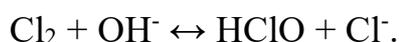


Хлорноватистая кислота является сильным окислителем, она обесцвечивает такие индикаторы как лакмус и индиго [49].

В растворе хлористого натрия (*NaCl*) между молекулярным хлором и водой устанавливается равновесие [50]:



или



Константа равновесия реакции:

$$K = [\text{Cl}_2] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{HClO}] \cdot [\text{Cl}^-] .$$

В случае, когда $[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = \text{const}$,

$$K = ([Cl_2] / [HClO] \cdot [Cl^-] \cdot [H^+]) = \text{const.}$$

Константа гидролиза хлора:

$$K_1 = [HClO] \cdot [Cl^-] / [Cl_2].$$

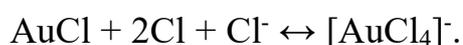
При температуре 25 °С, $K_1 = 3,9 \cdot 10^{-4}$.

В зависимости от pH в кислой среде будут находиться: NaCl, HClO, HCl, HClO₃, Cl₂, O₂; в нейтральной среде: NaCl, NaClO, HClO, O₂; в щелочной среде: NaOH, NaClO, NaClO₃.

Авторы [51] выдвигают предположение, что в качестве окислителя в операциях хлорирования золота в водных растворах выступает атомарный хлор, а не молекулярный. Атомарный хлор образуется в ходе следующей реакции:



Атомарный хлор, являясь сильным окислителем, окисляет золото до Au⁺ с образованием его хлорида, в котором в свою очередь Au⁺ окисляется затем атомарным хлором до Au³⁺ с получением при участии ионов Cl⁻ комплексных анионов:

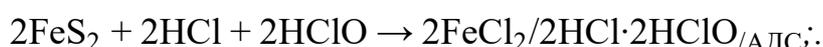
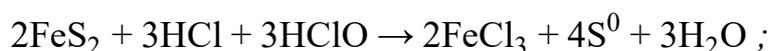


Растворение хлорсодержащими соединениями сульфидных минералов и золота. Растворение сульфидов рассмотрим на примере пирита. Газообразный хлор напрямую участвует в растворении пирита:



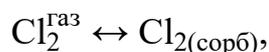
Растворение пирита в солянокислой среде в присутствии хлорноватистой кислоты (HClO) включает стадии:

- сорбция молекул окислителя (HClO) на поверхности пирита;
- образование активного комплекса;
- распад активного комплекса с образованием конечных продуктов.





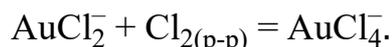
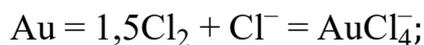
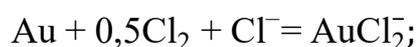
В [52, 53] показано, что в условиях подавленного гидролиза хлора при $\text{pH} < 2$ в результате взаимодействия сорбированного газообразного хлора с ионом хлора образуется трихлорид-ион $(\text{Cl}_3)^-$:



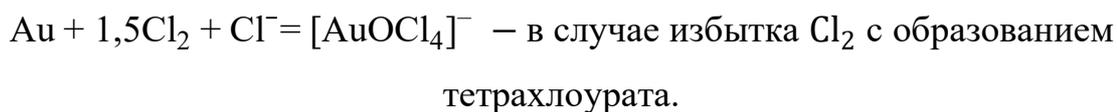
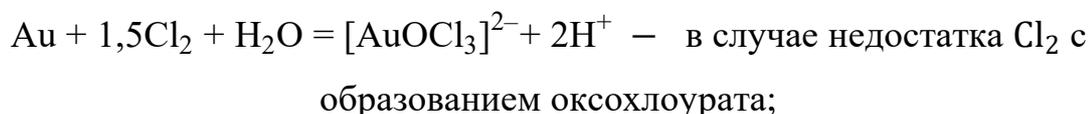
Растворение пирита при взаимодействии с ионом $(\text{Cl}_3)^-$ происходит по реакции:



Растворение золота растворенным хлором идет по реакциям [2, 3]:



Процесс растворения золота в кислой среде происходит по следующим реакциям:



В [54, 55] отмечается многообразие промежуточных реакций, которые протекают с различными скоростями.

Термодинамически золото будет растворяться с образованием стабильных ионов в водных растворах. Необходимы окислитель для растворения золота и комплексообразующий лиганд [56, 57]. Реакция не будет происходить, если в растворе не присутствуют оба комплексоната. Например, золото не растворяется ни в азотной кислоте (окислитель), ни в соляной кислоте (комплексообразующий лиганд), но легко растворяется в их смеси, царской водке. При хлоринации это условие выполняется с образованием комплексного иона $[\text{AuCl}_4]^-$.

Извлечение золота из растворов. Существуют много вариантов извлечения золота из хлоридных растворов: экстракция, восстановление, электролиз, сорбция [58].

Экстракция золота ионообменными смолами, этиловым и диэтиловым эфиром, органическими сульфидами и другими нефтепродуктами характеризуется низким остаточным содержанием золота в растворе (менее 1 г/м³). Достаточно высокая стоимость синтетических ионитов, осложнения по десорбции золота затрудняют широкомасштабное применение технологии [58].

Метод *восстановления золота* из растворов может быть использован благодаря своей простоте, возможности получения высококачественного осадка. Для восстановления золота используют сернистый газ, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Метод не получил широкого применения [59].

Электролиз золота осуществляется только из концентрированных по золоту растворов [59].

Сорбция золота является наиболее распространенным методом извлечения золота из растворов. Для сорбции золота применяются активированные угли, например, типа АГ, имеющие большую термическую стойкость и высокую способность к регенерации. Активированный уголь при большой адсорбционной емкости не дает богатых продуктов и требует для дальнейшей переработки сложного процесса десорбции аммиаком под давлением [59].

Эффективным методом сорбции является сорбция золота на уголь, который после насыщения подвергается озолению и плавке с получением золото-серебряного сплава [59]. Такой метод извлечения золота из растворов активно применяется при скважинном подземном извлечении золота [59].

Электрохлоринация заключается в получении активных хлорсодержащих растворителей в процессе электролиза хлорида натрия в зоне растворения компонентов руды. В массе руды в анодном пространстве

происходит непрерывное образование хлора и кислорода, что создает условия равновесия системы между расходом и поступлением растворителей [60, 61].

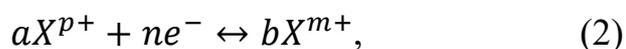
Возможны варианты диафрагменной и бездиафрагменной электрохлоринации.

Диафрагменная электрохлоринация осуществляется при разделении диафрагмой анодного и катодного пространств, что снижает смешивание анодных и катодных продуктов электролиза [61]. В анодном пространстве, в котором помещается обрабатываемое сырье, происходят процессы растворения, аналогичные процессам растворения при гидрохлоринации. В анодном пространстве при исключении попадания католита устанавливается кислая среда, в которой присутствуют растворенный хлор, хлорноватистая кислота, которые обеспечивают активное растворение золота.

Бездиафрагменная электрохлоринация осуществляется без разделения анодного и катодного пространств, когда в пространстве обрабатываемого сырья протекают анодные и катодные процессы. При этом образующиеся на катоде ионы гидроксидов $[\text{OH}^-]$ создают в пространстве щелочную гипохлоритную среду, в которой присутствуют NaOH , NaClO , NaClO_3 [54].

Процесс гипохлоритного растворения золота менее скоростной [31]. Наиболее высокая степень извлечения золота достигнута при концентрации гипохлорита 10 г/л, температуре 10 °С и отношении Ж:Т=2:1. Следует отметить, что переход золота в хлоридные растворы начинается после окисления всех основных поглотителей гипохлорита. Растворение золота гипохлоритом зачастую применяется при скважинном или кучном методах.

Кинетика электрохимической реакции похожа на кинетику химической реакции. Однако, в дополнение к общим параметрам, существует вероятность переноса заряда. Вероятность переноса заряда связана с потенциалом на границе раздела фаз реакции. Для стандартной электрохимической реакции, заданной как [62]:



результатирующее уравнение для скорости реакции имеет вид:

$$R_{electr} = k_b + C^b_{X^{m+}} \exp\left(\frac{\alpha_a FE}{RT}\right) - k_f C^a_{X^{p+}} \exp\left(\frac{-\alpha_c FE}{RT}\right), \quad (3)$$

где a – порядок реакции по отношению к X^{p+} ; b – порядок реакции по отношению к X^{m+} . α_a – коэффициент переноса анодного заряда. α_c – коэффициент переноса катодного заряда; E – электрохимический потенциал; F - постоянная Фарадея.

Плотность тока связана со скоростью реакции через количество электронов, переносимых на моль общей реакции ($i/nF = R_{electr}$), где i – плотность тока, n – число электронов, переносимых на моль реакции. Скорость электрохимической реакции выражается плотностью тока на единицу площади электрода (по уравнению Батлера-Волмера):

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F(E-E_{eq})}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F(E-E_{eq})}{RT}\right) \right], \quad (4)$$

где i_0 является функцией концентрации, температуры и постоянной скорости, представляет собой важный характеристический параметр для определения скорости реакции.

Собирательный термин « $E-E_{eq}$ » часто называют перенапряжением [63]. Отрицательное перенапряжение указывает на потенциал ниже равновесного потенциала. Если потенциал системы E выше E_{eq} , то первый, анодный экспоненциальный член в уравнении Батлера–Волмера имеет большее влияние и протекают анодные реакции. Если потенциал ниже E_{eq} , второй катодный член становится более влиятельным и протекают катодные реакции.

Уравнение Батлера–Волмера обеспечивает плотность тока для одной реакции с половиной ячейки. Полные реакции включают в себя по меньшей мере две связанные реакции полужеек. Связанные реакции должны иметь сбалансированные токи. Другими словами, катодный ток должен уравновешивать анодный ток. Если протекает более двух реакций, сумма токов должна быть сбалансирована.

В качестве примера можно рассмотреть реакцию между ионами водорода H^+ и металлом M . Выделение газообразного водорода представляет собой катодную реакцию, а растворение металла является анодной реакцией.

Реакционные токи водорода и металла должны уравниваться, если не применяется внешний ток. Реакционные токи уравниваются при смешанном потенциале E_{mix} . Смешанный потенциал также известен как потенциал коррозии или реакции. Разница между смешанным потенциалом и равновесным потенциалом ($E_{mix} - E_{eq}$) для каждой реакции с половиной ячейки является «перенапряжением» для соответствующей реакции. В случае реакции с водородом перенапряжение отрицательное. В этом сценарии реакция металла имеет положительное перенапряжение.

Электрохимические реакции происходят на проводящих электродах между ионами и поверхностью. Невозможно измерить отдельные события переноса электронов с помощью датчиков [63]. Однако можно измерить потенциал электрода.

Изменение потенциала электрода от равновесного требует приложенного тока. Можно измерить ток, приложенный для изменения потенциала [64].

Для того чтобы изменить потенциал рабочего электрода, необходимо подать ток. Приложенный ток возникает в результате реакции противоиэлектрода. Потенциал противоиэлектрода изменяется потенциостатом для подачи необходимого тока. Величина необходимого тока определяется потенциалом рабочего электрода и реакциями. Потенциал рабочего электрода можно удерживать на заданном значении, если ток противоиэлектрода соответствует балансу тока рабочего электрода. Необходимый ток, который должен быть приложен к рабочему электроду, составляет:

$$I_{\text{приложенный}} = \sum I_a + \sum I_k. \quad (5)$$

Величина приложенного тока зависит от величин анодных (I_a) и катодных (I_k) токов. Чем дальше потенциал электрода от смешанного потенциала, тем больше потребность в приложенном токе [65].

Реакции на границах раздела начинаются с гидратированного иона в растворе. Этот ион должен быть перенесен на поверхность, чтобы вступить в реакцию [66].

По мере приближения иона к поверхности пограничные слои воды создают значительное сопротивление движущемуся объемному раствору. Сопротивление вблизи поверхности таково, что влияние движущейся объемной жидкости незначительно на определенном расстоянии от поверхности. Это расстояние известно как толщина пограничного слоя. Даже при турбулентном потоке в объеме раствора ионы, находящиеся в пределах нескольких микрометров от поверхности, не подвергаются влиянию объемного потока. Следовательно, ионы вынуждены диффундировать к поверхности между пограничным слоем и границей раздела.

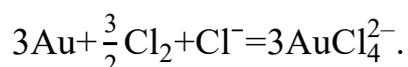
После диффузии через пограничный слой ионы должны дегидратироваться. Процесс дегидратации начинается на границе двойного электрического слоя. Процесс дегидратации также сопровождается переносом заряда. Однако ион должен подойти близко к поверхности, чтобы произошел перенос заряда. На этой стадии реакции теряется только часть гидратационной оболочки [67].

После частичной дегидратации и переноса заряда происходят следующие этапы. Когда ион диффундирует вдоль поверхности, он сталкивается с поверхностными ступенями или выступами. Наличие выступа облегчает дальнейшую дегидратацию, шероховатость поверхности также обеспечивает дополнительную связь с поверхностными атомами. Следовательно, образуются дополнительные связи [68].

Связанные с краем атомы далее диффундируют до тех пор, пока в местах перегиба не могут образоваться дополнительные связи. Миграция в излом позволяет атому металла еще больше дегидратироваться и более полно интегрироваться. Этот общий процесс продолжается с другими ионами по мере роста поверхности. Напротив, процесс растворения происходит в обратном порядке.

Следовательно, растворение, как правило, наиболее распространено по краям дислокаций.

Окисление золота в хлоридных растворах происходит при потенциалах выше 1,2 В, для этого требуются сильные окислители, такие как хлор или озон [69]. Использование кислых растворов во время хлорирования устраняет любые проблемы пассивации, поскольку смешанный потенциал ниже того, при котором в этих условиях на поверхности золота образуются оксидные пленки. Окисление золота в хлоридных растворах протекает через промежуточное образование золота (I), а в присутствии избытка хлора конечным продуктом является золото (III):



Скорость растворения золота при хлоринации примерно на два порядка выше, чем при цианировании, главным образом потому, что растворимость хлора больше, чем растворимость кислорода в водных растворах.

В условиях окисления, используемых при хлоринации, растворение других металлов из руды очевидно. Даже сера в форме сульфидных минералов окисляется до сульфата.

В процессах электрохлоринации важную роль играет поляризация электропроводных частиц. Поляризация бывает *контактной* и *бесконтактной*.

Контактная поляризация возникает при контакте частиц с электродом, потенциал на частице находится в прямой зависимости от потенциала электрода, а электрический ток подводится к частице в виде электронов. Такие электрохимические системы можно представлять в виде электрических схем. В случае контакта электропроводной частицы с электродом площадь контакта во много раз меньше площади электрода и тогда параллельно сопротивлению торможения разряда ионов на электроде включается цепь контактного сопротивления, сопротивления частицы и сопротивления торможения разряду ионов на поверхности частицы [50]. При контакте частицы с электродом происходит перераспределение тока. Часть тока проходит через частицу. Контактное сопротивление зависит от площади контакта и состояния контактируемых поверхностей, а также от природы вещества частицы. От

последней также зависит и сопротивление торможения разряду ионов на частице.

Бесконтактная поляризация характеризуется тем, что подвод тока происходит через ионную среду. Направленная к аноду, поверхность частицы поляризуется катодно, а направленная к катоду поверхность частицы – поляризуется анодно. В следствие того, что ток к частице подводится и отводится в виде ионов, имеются участки, поляризованные анодно и катодно, которые находятся во взаимосвязи. Ток определяется природными свойствами частицы и электрическими свойствами жидкой фазы. При бесконтактной поляризации частица выступает в роли биполярного электрода, увеличение размеров частиц приводит к увеличению тока через них [70].

1.4 Практика использования хлоринации

Хлоринация для извлечения золота из золотосодержащих руд, основанная на образовании комплекса $AuCl_4^-$ впервые применена в 1849 году [71]. В промышленном масштабе хлоринация была освоена на австралийской фабрике «Маут Морган», где этот процесс осуществляли в открытых перколяционных чанах посредством растворения золота хлорной водой.

Открытое в 1887-1889 годах цианирование [72] затормозило развитие хлоринационных технологий. К 1918 году в мире уже не было ни одной установки по хлоринации.

В конце XX века хлоринация нашла применение в процессах подземного скважинного выщелачивания золота [73, 74]. В 1986 году на Маржанбулакском руднике в Узбекистане были проведены впервые в СССР испытания подземного растворения золота методом хлоринации с дальнейшим сорбционно-цементационным извлечением золота из продуктивных растворов.

В 1999-2000 гг. Иргиредмет и УГМК провели испытания по подземному растворению золота методом хлоринации из руд коры выветривания Маминского месторождения. Из руды, содержащей 1 г/т золота достигнуто извлечение золота в раствор 94 – 96 % [75].

Эксперименты по подземному растворению золота из коры выветривания проводились на одном участке месторождения Долгий Мыс [76], где в качестве растворителя использовали гипохлорит натрия, который готовился непосредственно на участке работ. Извлечение золота в раствор достигало 75 %.

Подобные технологии подземного скважинного растворения золота готовятся к реализации на Верхотурском, Богомоловском, Шульгинском месторождениях в Свердловской области, месторождении Васин в Оренбургской области [77].

Процессы хлоринации также активно используются за рубежом. Например, в ЮАР на заводе фирмы «Consolidated Marchison» применяется метод хлоринации для извлечения золота из сурьмяного флотоконцентрата [77].

Газообразный хлор используется на руднике «Карлин» (США), где большая часть рудного тела не может быть переработана прямым цианированием. Применяется двухстадийная хлоринация, которая реализуется в реакторах, обеспечивающих высокую степень диспергирования хлора в пульпе и его полное растворение [78].

В Австралии разработан способ двухстадийной хлоринации с извлечением золота, меди, сурьмы и висмута из сульфидных продуктов и концентратов, по которому более 70 % золота переходит в раствор в виде комплекса $AuCl_4^-$, а 80 % сульфидов окисляются до элементарной серы [77].

Хлоринация на практике использована в технологиях кучного растворения золота оксихлоридными растворами из руд Алтын-Тауского месторождения, Ручей Болотный, Ручей Валунный [77]. В результате экспериментов было показано, что извлечение золота в раствор достигало 70 %.

Авторами [79] были приведены исследования электрохимической хлоринации на руде шахты «Южная» Березовского месторождения с содержанием золота 3,6 г/т. Установка состояла из перколяционного электрохлоринатора, сорбционной колонки и ёмкостей для раствора NaCl и продуктивного раствора. Извлечение золота составило от 66 до 72 %. Проведенные лабораторные исследования извлечения золота из пиритного концентрата Хизоваарского месторождения (республика Карелия) методом агитационной электрохимической концентрации показали извлечение золота в раствор около 78 % [50].

Возможность извлечения золота была исследована на хвостах центробежной сепарации Игуменовского месторождения Магаданской области. Опыты проводили на установке агитационной электрохимической хлоринации. Максимальное извлечение золота в раствор составило 70 % [50].

Проведенные исследования на старогодних хвостах Красноуральской обогатительной фабрики в Свердловской области показали извлечение в раствор золота 49 %, меди 52 %, цинка 53 %, серебра 42 % [80].

На хвостохранилище Семеновской ЗИФ была применена комбинированная гравитационно-гидрохлоридная технология, которая позволила выделить до 75 % золота [81].

Технология, предложенная в [82], заключалась в образовании активного хлора методом электролиза в непосредственной близости к растворяемым минералам и была испытана на золотомышьяковистой руде месторождения Родниковка. Извлечение золота в раствор составило 90 %.

Активно исследуются и разрабатываются различные нетрадиционные энергетические воздействия, направленные на интенсификацию вскрытия золотосодержащих руд, например: энергия ускоренных электронов, СВЧ-нагрев, мощные электромагнитные импульсы [57].

Извлечение золота из продуктивных растворов в процессах хлоринации осуществляется чаще всего сорбцией на активированный уголь, емкость которого по золоту может достигать 4-6 г/кг угля.

Технология извлечения золота на активированный уголь применяется на Артемовской ЗИФ, на которой после озоления угля получается концентрированный по золоту продукт с содержанием золота до 50 %, пригодный для аффинажа. Данная технология применяется также на Корчаковской ЗИФ, Коммунарской ЗИФ, ЗИФ рудника «Рябиновый» и других фабриках [73]. Технология сорбции золота с озолением и последующей плавкой применяется на Гагарском золоторудном месторождении [73].

Такая технология позволяет заменить дорогостоящий активированный уголь на дешевые сорбенты.

1.5 Оценка возможностей повышения комплексного использования продуктов хлоринации

В процессах хлоринации неизбежно образуется ряд продуктов, которые практически не используются. К таким продуктам относятся газообразные кислород и водород, избыточный газ хлор и образующийся в катодном пространстве католит, представляющий собой раствор NaOH и NaCl. Отсутствие утилизации этих продуктов приводит к ухудшению экологической обстановки в районе реализации хлоринационных технологий [84].

В то же время образующиеся при хлоринации побочные продукты могут представлять интерес для их использования в рамках реализуемой технологии.

Так, образующийся католит имеет высокое значение pH и может быть эффективно использован для осаждения тяжелых металлов из продуктивного раствора перед сорбцией золота, наличие которых существенно снижает сорбционную емкость угля по золоту [56].

Образующиеся при хлоринации газообразные водород и кислород могут быть использованы для выработки электроэнергии [84].

Первые энергетические установки с использованием водорода, как топлива, были разработаны во второй половине XX века. В данный момент

водород рассматривается как перспективный, экологически чистый источник энергии, однако, само получение водорода электролизом является достаточно дорогим методом [83]. В процессе хлоринации водород является побочным продуктом, поэтому использование его в целях получения электрической энергии на собственные нужды процесса можно считать перспективным.

Водород имеет высокие энергетические характеристики – низшая теплота сгорания составляет 120 МДж/кг. Водород как энергетическое топливо имеет большие преимущества по сравнению с традиционными топливами: например, широкие пределы воспламенения и горения, высокая скорость распространения пламени, низкие энергии активации при горении в кислороде и воздухе, а тепловая мощность водорода выше, чем у метана в 1,7 раз. Данные характеристики позволяют обеспечивать высокую стабильность работы камеры сгорания в достаточно широком составе топливной композиции, а также обеспечивают относительно небольшие размеры необходимого энергетического оборудования [83]. В результате процесса горения образуется водяной пар. Чистый перегретый пар, который получается в процессе сгорания топливной смеси, может быть использован в качестве рабочего тела для паротурбинных установок, следовательно, можно реализовывать перепад энтальпий водяного пара, который близок к низшей теплоте сгорания водорода [83].

Сложности использования водорода связаны с трудностями транспортировки и большой взрывоопасностью, поэтому целесообразно рассматривать варианты получения электроэнергии на электростанциях, расположенных в непосредственной близости от точек получения газов с выработкой электроэнергии на собственные нужды [84].

Наличие собственной электростанции и использование выделяемых в процессах хлоринации газов на месте их выделения позволит существенно снизить себестоимость переработки и вовлекать в переработку более бедное золотосодержащее сырье.

1.6 Постановка задач исследования

Гидрохимические методы обогащения включают большое количество способов растворения металлов и минералов. Методы гидрохимического обогащения включают цианидные, тиомочевинные, тиосульфатные, микробиологические, царсководочные и гадогенидные методы.

Широкое применение в настоящее время находят цианидные методы, основанные на растворении золота цианид-ионами. Большое развитие получили чановое и кучное цианирование.

В настоящее время цианирование считается нежелательным и крайне опасным методом, поэтому идет постепенный отказ от этого метода.

Поиски замены цианидов на другие растворители золота привели к созданию ряда альтернативных вариантов.

Тиомочевинный метод, основанный на растворении золота тиомочевинной в присутствии сульфата железа, характеризуется большим расходом тиомочевины, высокими затратами на дополнительные реагенты и, как следствие, высокой стоимостью метода. При этом тиомочевина классифицируется как потенциальный канцероген.

Тиосульфатные методы по сравнению с цианидными, являются достаточно экологически чистыми, осуществляются в щелочной среде в присутствии кислорода в качестве окислителя, отличаются низкой скоростью растворения золота, высоким расходом реагентов, высокой стоимостью процесса.

Микробиологические методы, основанные на использовании различных бактерий, в настоящее время находятся в стадии изучения и поиска оптимальных решений.

Царсководочный метод, основанный на растворении золота смесью концентрированных азотной и соляной кислот, является высокоскоростным методом. Метод не находит применения в промышленном масштабе из-за высокой химической агрессивности.

Галогенидные методы основаны на растворении золота галогенидами: бромом, йодом, хлором.

Бромидный метод отличается высокой скоростью растворения золота в широком диапазоне рН. Метод не применяется в промышленном масштабе из-за трудности обращения с бромом и больших затрат на реагенты.

Йодидный метод характеризуется высокой скоростью растворения золота, образование устойчивых комплексов йодида золота, низкой летучестью и экологической безопасностью. Метод не может применяться в промышленных масштабах из-за высокой стоимости и дефицитности йода.

Хлоридные методы основаны на применении различных методов хлоринации, в которых растворяющими агентами являются хлор и его соединения.

Хлоринация по сравнению с цианированием обеспечивает высокую скорость растворения золота, образование устойчивых хлоридных комплексов.

Основными преимуществами хлоринации являются: простота реализации, высокая скорость растворения золота, возможность получения богатых по золоту солянокислых растворов, возможность применения к различным труднообогатимым рудам, в том числе сурьмянистым и мышьяковистым.

Известны методы газовой хлоринации, гидрохлоринации и электрохлоринации.

Газовая хлоринация заключается в растворении золота газообразным хлором в кипящем или фильтрующем слое при температуре более 295 °С. Процесс не нашел широкое применение.

Гидрохлоринация заключается в растворении золота хлорной водой. При использовании хлорной воды в химических реакциях принимает участие растворенный газ хлор, хлорноватистая кислота, соляная кислота и другие хлорсодержащие соединения. В кислой среде основными растворяющими

агентами являются растворенный газ хлор и хлорноватистая кислота, в щелочной среде – гипохлорит.

Гидрохлоринация нашла применение при скважинном подземном растворении золота из окисленных золотосодержащих руд.

Проводятся работы по применению гидрохлоринации в процессах кучного растворения золота.

Методы гидрохлоринации перспективны при агитационном и перколяционном извлечении золота из упорного золотосодержащего сырья.

Электрохлоринация заключается в образовании хлорсодержащих растворяющих агентов путем электролиза водного раствора хлорида натрия непосредственно в зоне растворения руды. При этом процесс электрохлоринации обеспечивает вскрытие сульфидов и других упорных минералов.

Сравнительный анализ существующих методов гидрохимического обогащения показывает существенные преимущества методов хлоринации перед другими методами растворения золота, выгодно отличается своими преимуществами и заслуживает детального изучения и дальнейшего развития теории и практики применения.

Вопросы хлоринации достаточно полно изучены теоретически и практически. Показано, что применительно к хлоринации более предпочтительным методом получения газообразного хлора является диафрагменный метод электролиза раствора хлорида натрия с противотоком электролита через диафрагму из анодного пространства в катодное со скоростью больше скорости электролитического переноса и диффузии ионов гидроксила из катодного пространства.

В процессе получения хлорной воды необходимо обеспечивать максимальную концентрацию растворенного хлора, при которой возникают большие потери хлора. Хлорная вода с низкой концентрацией растворенного хлора является малоэффективной в процессах хлоринации. Нерешенной

остается задача получения максимально насыщенной растворенным хлором хлорной воды с исключением потерь хлора с выходящими анодными газами.

Хлорная вода эффективно растворяет золото и сульфидные минералы. Термодинамически золото растворяется с образованием стабильных комплексных анионов золота. Процесс отличается многообразием промежуточных реакций, протекающих с различной скоростью. Конечным продуктом растворения золота является анион $AuCl_4^-$.

Растворение сульфидных минералов в процессе хлоринации обеспечивает вскрытие золота, ассоциированного в них. Газообразный хлор напрямую участвует в растворении сульфидов с образованием катионов металлов и элементарной серы.

Скорости растворения золота хлорсодержащими растворяющими агентами почти на два порядка выше скорости растворения золота цианидами. Выдвинута гипотеза, что высокая скорость растворения золота при хлоринации обусловлена тем, что в качестве окислителя выступает более активный атомарный, а не молекулярный хлор. Вопрос требует дальнейшего изучения и подтверждения гипотезы.

Из всех методов извлечения золота из хлоридных растворов наиболее эффективным является сорбция золота на уголь, который после насыщения золотом подвергается озолению и плавке с получением золотосеребряного сплава.

Электрохлоринация, заключающаяся в непрерывном получении активных хлорсодержащих растворителей непосредственно в зоне растворения компонентов руды, может быть реализована в диафрагменном и бездиафрагменном варианте.

Диафрагменная электрохлоринация, которая осуществляется при разделении диафрагмой анодного и катодного пространств, обеспечивает протекание процесса растворения в кислой среде. В анодном пространстве, в котором помещается обрабатываемое сырье, происходят процессы растворения, аналогичные процессам растворения при гидрохлоринации. В

анодном пространстве при исключении попадания католита устанавливается кислая среда и активное растворение золота осуществляется растворенным хлором и хлорноватистой кислотой.

Бездиафрагменная электрохлоринация осуществляется без разделения анодного и катодного пространств в щелочной среде, в которой основным растворяющим агентом является гипохлорит. Процесс гипохлоритного растворения является менее скоростным.

Кинетика электрохимических реакций электрохлоринации похожа на кинетику химических реакций хлоринации. Отличительной особенностью является то, что при электрохлоринации происходят поляризации электропроводных частиц и возбуждение на их поверхности электрохимических реакций.

В электрохлоринации возможна контактная и бесконтактная поляризация электропроводных частиц. Контактная поляризация возникает при контакте частиц с электродом. Ток, протекающий через частицу, зависит от контактного сопротивления, сопротивления торможения разряду ионов на частице. Значение этих сопротивлений требуют детального изучения.

Бесконтактная поляризация реализуется при подводе тока к частице через ионную среду. Направленная к аноду поверхность частицы поляризуется катодно, а направленная к катоду – поляризуется анодно. Частицы при бесконтактной поляризации выступают в роли биполярных электродов.

Вопросы протекания электрического тока через частицы при контактной и бесконтактной поляризации требуют дальнейшего изучения.

Многочисленные примеры эффективного использования процессов хлоринации в области экспериментальных исследований, стендовых и промышленных испытаний свидетельствуют о целесообразности дальнейшего развития, совершенствования и промышленного освоения этих методов.

Образующиеся в процессах хлоринации побочные продукты: католит, газообразные водород, кислород и избыточный хлор практически не используются и выбрасываются в атмосферу, ухудшая тем самым экологическую обстановку. В то же время эти продукты могут представлять интерес для их использования в рамках реализуемой технологии.

Образующийся в процессе хлоринации католит, представляющий собой раствор NaOH и NaCl достаточно высокой концентрации, может быть использован для осаждения тяжелых металлов из продуктивных золотосодержащих растворов перед сорбцией золота.

Газообразные водород и кислород могут быть успешно использованы в энергетических установках для выработки электроэнергии. В настоящее время водород, благодаря своим высоким энергетическим характеристикам, рассматривается как перспективный, экологически чистый источник энергии. Трудности транспортировки и высокая взрывоопасность водорода диктуют целесообразность использования вариантов получения электроэнергии на электростанциях, расположенных в непосредственной близости от источника получения газов.

Реализация выработки электроэнергии для собственных нужд в процессе хлоринации позволит существенно снизить себестоимость переработки сырья и вовлекать в переработку более бедные по золоту продукты.

На основании вышеизложенного в настоящей работе поставлены следующие задачи исследования:

1. Теоретический анализ и исследование закономерностей получения газообразного хлора и хлорной воды.
2. Исследование процессов протекания тока и поляризации частиц при электрохлоринации.
3. Исследование закономерностей комплексного использования получаемых при хлоринации католита и электролизных газов.

4. Разработка новых технических решений электрохимической хлоринации золотосодержащего сырья.
5. Экспериментальные исследования электрохлоринации золотосодержащего сырья.
6. Оценка экологической и экономической эффективности технологий электрохлоринации.

Глава 2 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ГИДРО- И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ХЛОРИНАЦИИ

2.1 Структурный анализ процесса гидро- и электрохлоринации

Процесс электрохлоринации можно разделить на несколько технологических операций, которые взаимосвязаны. Схема процесса электрохлоринации представлена на рисунке 2.1.

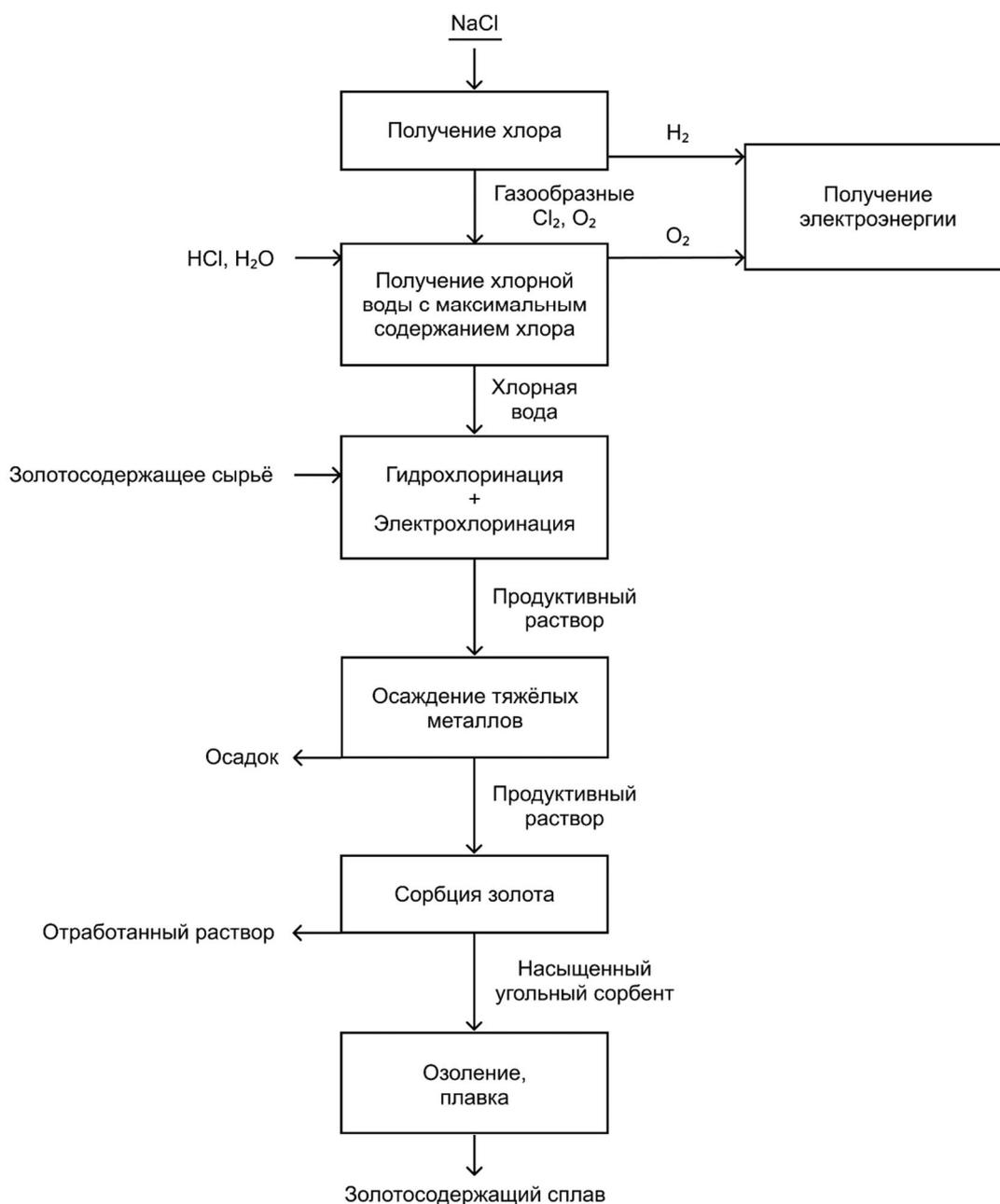


Рисунок 2.1 – Структурная схема процесса гидро- и электрохлоринации

Получение газообразного хлора методом электролиза водных растворов непосредственно в зоне переработки золотосодержащего сырья позволяет не только экономить денежные ресурсы на транспортировку опасного газа, но позволяет уменьшить риски выброса хлора в окружающую среду. Получение хлора производится в диафрагменном электролизере, в который подается насыщенный раствор NaCl, на аноде выделяется газообразный хлор, на катоде – катодный водород, который может отводиться для дальнейшего использования в паросиловом цикле.

Газообразный хлор направляется на получение хлорной воды методом растворения. В предлагаемой технологии для получения хлорной воды с максимальной концентрацией реализуется ступенчатое барботажное растворение хлора в растворных емкостях при встречном движении жидкой фазы и хлора. Возможны варианты с подкислением хлорной воды и без подкисления.

Полученная хлорная вода направляется далее в массив золотосодержащего сырья, где происходит растворение из сырья золота окисленных и сульфидных минералов. Возможна реализация процессов гидрохлоринации и электро-хлоринации отдельно или совместно. Полученный продуктивный раствор и полученный при электролизе католит отправляются в процесс коллективного или избирательного осаждения катионов тяжелых металлов, а очищенный золотосодержащий продуктивный раствор подается в операцию сорбции на угольный сорбент, в результате чего получается насыщенный золотом угольный сорбент и отработанный раствор. Насыщенный угольный сорбент подается на озоление и последующую плавку для получения золотосодержащего сплава. Отработанный раствор направляется в оборот.

Предложенная структурная схема электрохлоринации включает составляющие ее процессы, изучение которых позволит более полно раскрыть закономерности процесса электрохлоринации и открывает новые возможности повышения эффективности и экологической безопасности

процесса хлорного извлечения золота и других ценных компонентов из золотосодержащего сырья.

2.2 Закономерности получения газообразного хлора

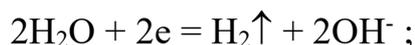
При электролизе хлоридов на аноде выделяются газообразные хлор и кислород. В настоящее время известны несколько способов получения хлора. Наиболее распространенным является электрохимический способ, поскольку обеспечивает высокую селективность и чистоту получаемых продуктов наряду с высоким выходом по току [85, 86, 87].

В ходе электролиза в электролизере протекают следующие процессы:

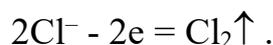
- в электролите происходит диссоциация хлорида натрия и воды на ионы:



- на катоде происходит выделение газообразного водорода за счет восстановления ионов H^+ из молекулы H_2O :



- на аноде протекает реакция окисления ионов хлора с выделением газообразного хлора согласно реакции:



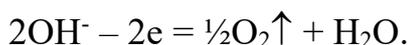
Суммарная реакция, протекающая в электролизере, может быть записана следующим образом:



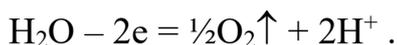
Перенапряжение выделения водорода на катоде невелико, сдвига потенциала катода в отрицательную область даже при высоких плотностях тока будет недостаточно для выделения металлического натрия, поэтому на катоде выделяется газообразный водород.

На аноде, согласно термодинамике, в первую очередь должно проходить выделение кислорода, поскольку он обладает более электроотрицательным электродным потенциалом. Следовательно, хлор на аноде будет выделяться за счет более высокого перенапряжения выделения кислорода.

Выделение кислорода из раствора происходит в результате разряда гидроксильных ионов или молекул воды [88]. В щелочных растворах при умеренных плотностях тока подвод ионов гидроксила к аноду не является лимитирующим процессом, и ионы OH^- разряжаются на аноде по реакции:



В кислых растворах при любых плотностях тока и в щелочных растворах при высоких плотностях тока подвод ионов OH^- является лимитирующей стадией, и разряд ионов осуществляется по следующей реакции:



Таким образом, в зависимости от потенциала на аноде в различном соотношении выделяются газообразные хлор и кислород.

В процессе электролиза в переносе электрического тока принимают участие все находящиеся в электролите ионы. Доли их участия определяются относительной концентрацией и подвижностью. В щелочных растворах электролитов вследствие низкой концентрации ионов водорода перенос тока осуществляется исключительно ионами Na^+ (или K^+) и гидроксилами OH^- .

Потенциал E , необходимый для разряда ионов (как положительных, так и отрицательных), зависит от их активности, которая напрямую связана с концентрацией. Также, как было упомянуто выше, потенциал выделения газа будет зависеть от перенапряжения и ряда других физических факторов. Электродный потенциал выделения ионов определяется в соответствии с уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a, \quad (2.1)$$

где E_0 – стандартный потенциал разряда электронов в растворе, В; R – универсальная газовая постоянная, $8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$; T – температура, К; z –

количество электронов, участвующих в электродной реакции (валентность разряжающегося иона); F – постоянная Фарадея, $96484 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$; a – активность иона в растворе.

Изменяя состав электролита, концентрацию необходимых ионов в нем, температуру, давление, а также подбирая условия, определяющие величину перенапряжения (прежде всего электродный материал), можно изменять протекание электродных процессов в желательном направлении.

Зависимость величины перенапряжения выделения вещества на электроде η от плотности тока i определяется уравнением Тафеля:

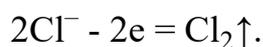
$$\eta = a_m + b \lg i, \quad (2.2)$$

где константа a_m в данном выражении зависит от материала электрода и состояния его поверхности, которое может меняться в зависимости от наличия на поверхности электрода дефектов, а также присутствия в электролите загрязнений и добавок (которые, например, могут частично экранировать поверхность электрода). Константа b практически не зависит от материала электрода и является характеристикой самого электрохимического процесса.

Обратимый потенциал разряда ионов хлора в растворе, содержащем 4,53 моль/л NaCl при температуре 25° С равен $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,325$ В, обратимый потенциал выделения кислорода в результате реакции окисления воды, рассчитанный по уравнению Нернста, равен $E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}} = 1,23$ В [85]. При этом, подобрав материал анода, на котором кислород выделяется с высоким перенапряжением, уже при невысоких плотностях тока анодным продуктом будет хлор. Потенциал выделения хлора сильно зависит от природы материала анода. Наиболее приемлемыми с точки зрения величины анодных потенциалов являются аноды из платины, платинированного титана, оксидно-рутениевые и графитовые аноды. При повышении температуры потенциал выделения хлора снижается на всех электродах за счет уменьшения перенапряжения выделения хлора.

Отмечают [85], что с ростом плотности тока доля тока на выделение кислорода уменьшается, что соответствует повышению выхода по току хлора. Оптимальным для получения хлора является напряжение на электродах 4 В. Снижение выхода по току при достижении определенных значений потенциала связано с возрастанием диффузионных ограничений по доставке ионов хлора к аноду с ростом плотности тока.

Для подтверждения оптимального напряжения на электродах были проведены экспериментальные исследования. В ходе экспериментов исследовано, что оптимальным для получения хлора является напряжение в диапазоне 4–4,35 В, так как при более высоком напряжении начинаются побочные процессы, такие как образование кислорода и гипохлорита. Эксперименты проводились на установке CHLORINSITU®-IV compact кафедры Аналитической химии Уральского Федерального Университета. Результаты показали следующее: при потенциале $E_1 = 1,6$ В токи выделения хлора и кислорода сравниваются, при потенциале $E_2 = 1,75$ В начинает выделяться в основном хлор по реакции:



При дальнейшем увеличении анодного потенциала до 1,8–1,9 В начинается интенсивное выделение кислорода. Это объясняется тем, что процесс выделения кислорода происходит с большим перенапряжением ($\Delta E_{\text{O}_2} = 0,5\text{--}0,7$ В), поэтому скорость образования кислорода резко возрастает при достижении потенциала анода +(1,8–1,9) В. По результатам экспериментов построены поляризационные кривые анодного выделения кислорода и хлора, приведенные на рисунке 2.2

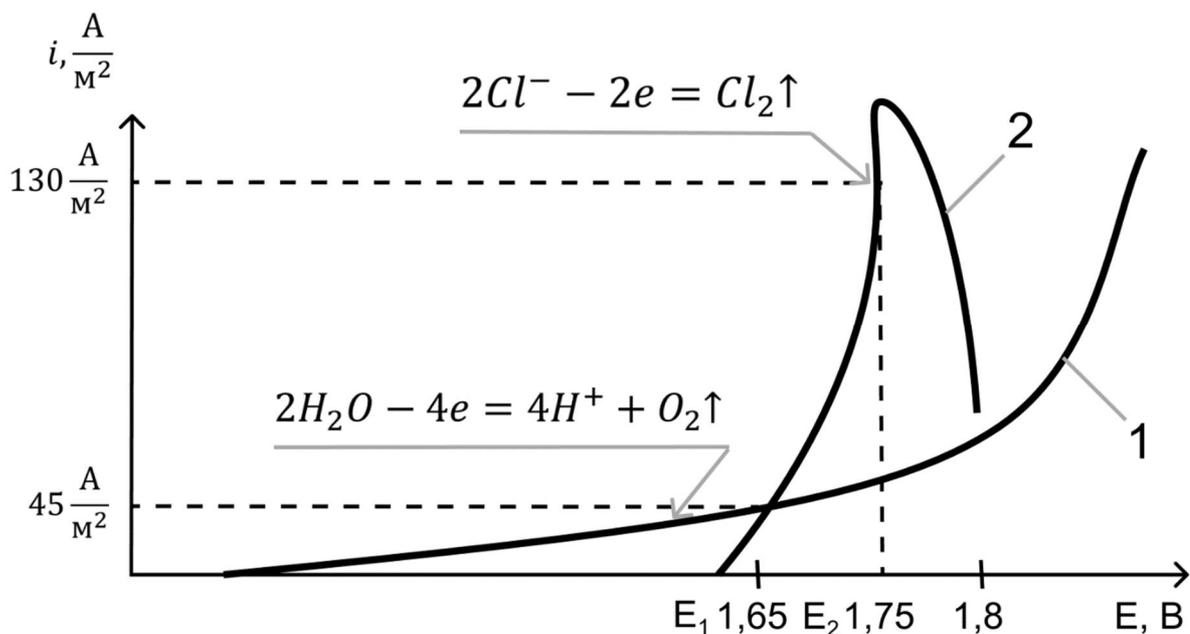


Рисунок 2.2 – Поляризационные кривые анодного выделения кислорода и хлора: 1 – поляризационная кривая выделения кислорода; 2 – поляризационная кривая выделения хлора

В целом, в зависимости от условий проведения электролиза раствора $NaCl$ можно управлять соотношением количества выделяемых на аноде газообразных хлора и кислорода. Так, при потенциале анода $+1,65 V$ ток выделения хлора и кислорода сравнивается, при потенциале анода $+1,75 V$ выделяется главным образом хлор, а при потенциале анода $+1,8 V$ и более резко возрастает скорость образования кислорода.

2.3 Закономерности получения хлорной воды

Получение хлорной воды осуществляется путем растворения газообразного хлора в жидкой фазе. Обычно используется барботаж газовой фазы через жидкую фазу. Важным параметром получения хлорной воды является предельно возможная концентрация растворенного газа в жидкой фазе, которая зависит от температуры и давления газа. Чем выше температура и ниже давление газа, тем ниже значение растворимости газа в жидкой фазе. Из справочной литературы [89] данные по растворимости хлора в зависимости

от температуры при атмосферном давлении ($P = 0,1$ МПа) приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Данные по растворимости хлора в воде (г/л) в зависимости от температуры и давления

Давление, МПа	Температура 20 °С	Температура 40 °С	Температура 60 °С	Температура 80 °С
0,1	7,29	4,77	3,59	2,96
0,159	10,84	6,81	4,92	3,95
0,199	13,23	8,05	5,76	4,58
0,266	17,07	10,22	7,14	5,53
0,333	21,01	12,32	9,48	6,61
0,399	–	14,47	9,93	7,54
0,466		16,62	11,22	8,53
0,533		18,84	12,54	9,52
0,666		23,3	15,26	11,42

По исходным данным [89] построены зависимости растворимости (концентрации) хлора в воде (C_{Cl} , г/л) от давления газовой фазы (P , МПа) при температуре 20, 40, 60 и 80 °С, которые приведены на рисунке 2.3.

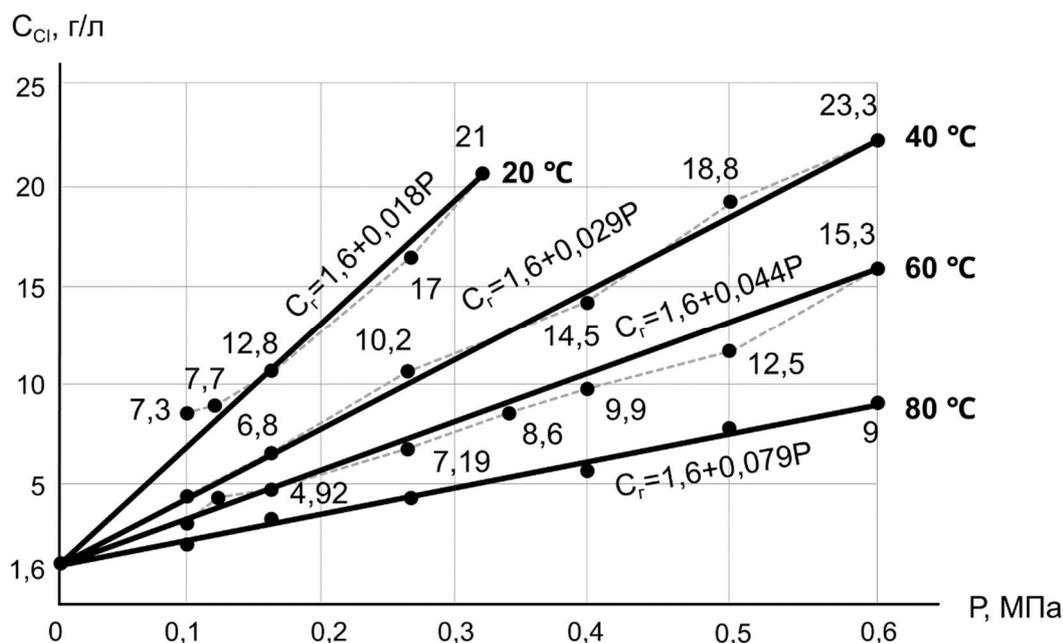


Рисунок 2.3 – Зависимости растворимости хлора в воде C_{Cl} от давления газовой фазы P при разных значениях температуры

Зависимость растворимости хлора от давления газовой фазы адекватно описывается линейным уравнением:

$$C_T = 1,6 + AP, \quad (2.3)$$

где A – коэффициент зависимости от температуры по уравнению:

$$A = 1000T, \quad (2.4)$$

где T – температура среды, °С.

Отклонение приведенных исходных данных от значений, полученных по уравнениям 2.3, 2.4 составляет менее 2,5 % относительных.

Кинетика растворения хлора в воде зависит от площади контакта газовой и жидкой фаз, от концентрации хлора в газовой фазе, от концентрации растворенного хлора в жидкой фазе. Очевидно, что чем больше будет площадь контакта фаз, тем больше будет скорость растворения хлора. При увеличении концентрации растворенного газа в жидкой фазе скорость растворения газа будет снижаться. При достижении максимальной концентрации хлора в жидкой фазе растворение прекращается и весь барботируемый газ выходит из жидкой фазы.

Кинетика растворения хлора в воде исследована экспериментально на установке, общий вид которой приведен на рисунке 2.4.

Установка состоит из электролизера 1, обратного клапана 2, растворной емкости 3, компрессора 4 для создания и поддержания необходимого давления 4, разделительных створок 5, сливного патрубка 6, сигнализатора уровня 7.

Установка работает следующим образом. В растворную емкость 3 заливается жидкая фаза заданного объема $V_{ж}$. Подвижные створки обеспечивают изоляцию газовой фазы от жидкой. Из электролизера 1 через обратный клапан 2 газ хлор подается в емкость 3. При достижении необходимого давления и объема газа створки 5 открываются, и начинается растворение хлора в воде. Компрессором 4 поддерживается заданное давление. Сигнализатор 7 уровня фиксирует уровень газа в емкости 3.

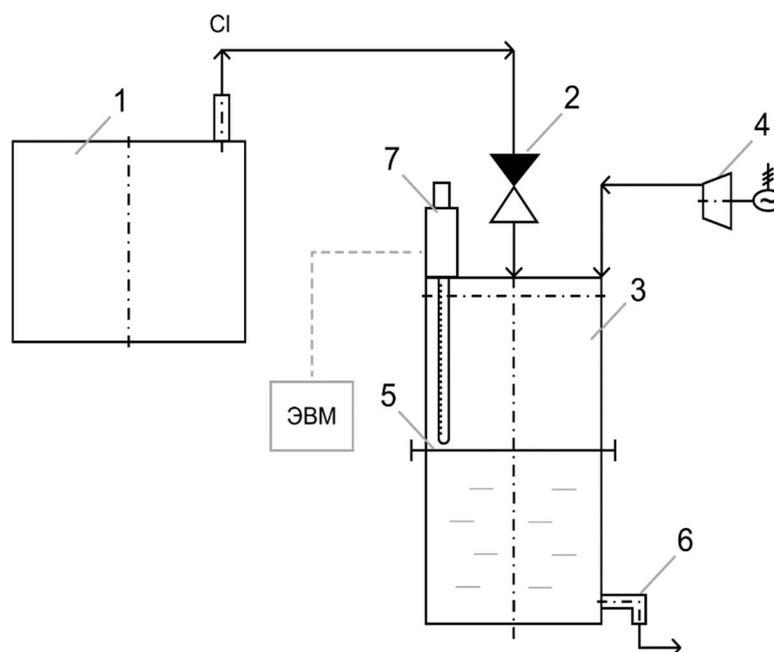


Рисунок 2.4 – Установка для исследования кинетики растворения хлора:
 1 – электролизер; 2 – обратный клапан; 3 – растворная емкость;
 4 – компрессор для создания необходимого давления; 5 – разделительные створки; 6 – сливной патрубок; 7 – сигнализатор уровня

Исследования выполнены при объеме жидкой фазы 1 л, начальном объеме газа 2 л, площади контакта жидкой и газовой фаз 1 дм² при давлениях газовой фазы 0,1 и 0,15 МПа. Результаты замеров приведены в таблицах 2.2, 2.3. На рисунках 2.5 и 2.6 приведены зависимости концентрации растворенного хлора в воде от продолжительности растворения.

Таблица 2.2 – Результаты исследования кинетики растворения газообразного хлора в воде при давлении 0,1 МПа

Время, с	Концентрация хлора, г/л	Скорость растворения, г/с
0	0,00	–
10	2,34	0,234
20	3,42	0,108
40	4,43	0,050
60	5,33	0,045
80	6,05	0,036
100	6,41	0,018
120	6,66	0,013
140	6,84	0,009
160	7,02	0,009
189	7,20	0,009

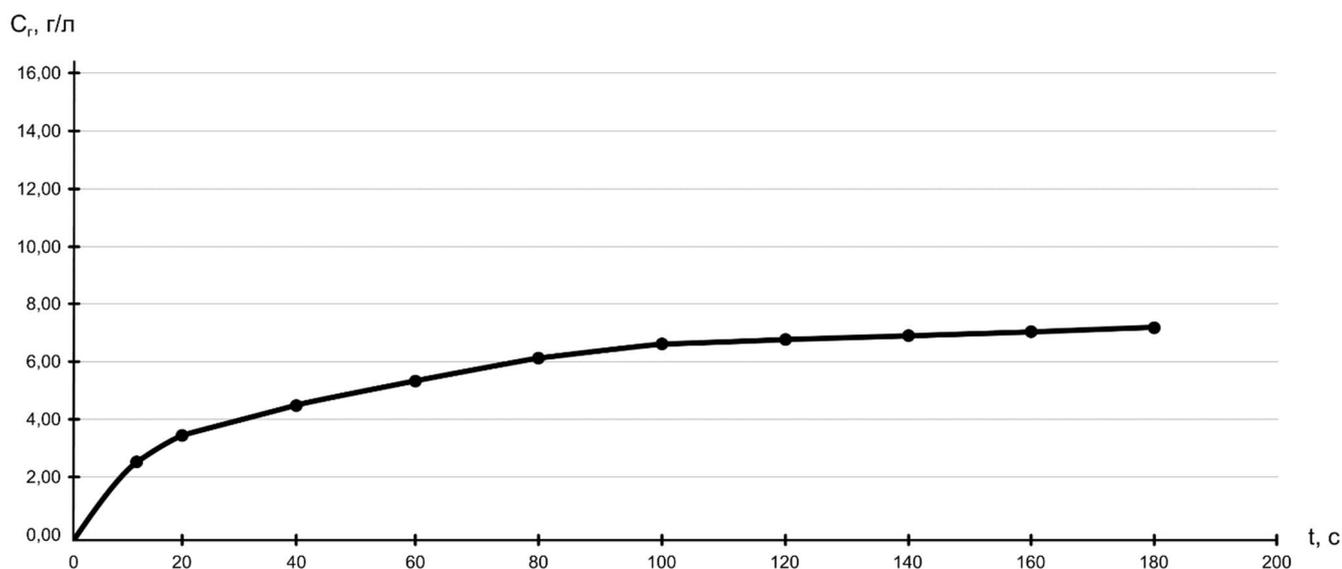


Рисунок 2.5 – Зависимость концентрации растворенного в воде хлора (C_r) от продолжительности растворения (t) при давлении 0,1 МПа

Таблица 2.3 – Результаты исследования кинетики растворения газообразного хлора в воде при давлении 0,15 МПа

Время, с	Концентрация, г/л	Скорость растворения, г/с
0	0,00	1,210
10	4,03	0,403
20	5,82	0,180
40	7,51	0,084
60	8,87	0,068
80	9,74	0,044
100	10,12	0,019
120	10,44	0,016
140	10,66	0,011
160	10,88	0,021

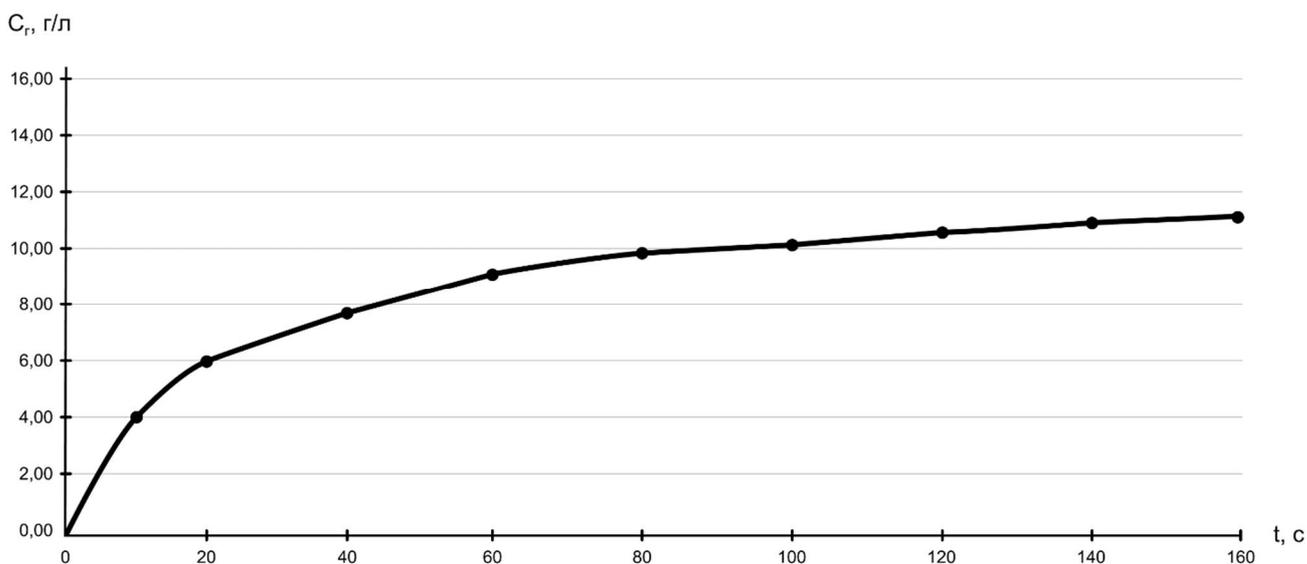


Рисунок 2.6 – Зависимость концентрации растворенного в воде хлора (C_r) от продолжительности растворения (t) при давлении 0,15 МПа

Исследования показали, что при давлении 0,1 МПа максимальная концентрация растворенного хлора в воде 7,2 г/л достигается при продолжительности растворения 180 с, максимальная концентрация растворенного хлора в воде 10,88 г/л при давлении 0,15 МПа достигается при продолжительности растворения 160 с.

Для обеспечения максимальной концентрации хлора в хлорной воде и соответствия требованиям ПДК по концентрации хлора в очищенной от хлора газовой фазе нами предложено использовать ступенчатое растворение хлора в растворных емкостях со встречным движением жидкой фазы [90]. Схема движения жидкой и газовой фаз в случае четырехступенчатого растворения хлора приведена на рисунке 2.7.

Установка работает следующим образом. В растворную емкость 4 при заданном расходе $Q_{ж}^5$ подается жидкая фаза, которая через патрубки в донной части перетекает в следующие растворные емкости и через сливной патрубков в растворной емкости 1 в виде хлорной воды с максимальным содержанием растворенного хлора вытекает из растворной системы.

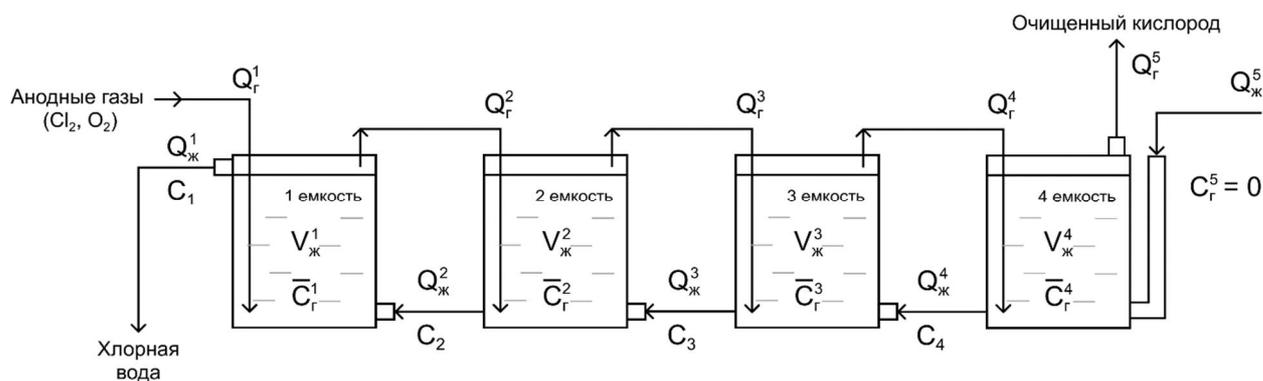


Рисунок 2.7 – Схема движения газовой и жидкой фаз через растворные емкости при ступенчатом растворении хлора и встречном движении жидкой фазы: $Q_{Г}^1, Q_{Г}^2, Q_{Г}^3, Q_{Г}^4, Q_{Г}^5$ – расход газа хлора в первую, вторую, третью, четвертую емкости и на выходе из четвертой емкости соответственно; $Q_{Ж}^1, Q_{Ж}^2, Q_{Ж}^3, Q_{Ж}^4, Q_{Ж}^5$ – расход жидкости из первой, второй, третьей, четвертой емкостей и на входе в четвертую емкость соответственно; $V_{Ж}^1, V_{Ж}^2, V_{Ж}^3, V_{Ж}^4$ – объем жидкости в первой, второй, третьей и четвертой емкостях соответственно; C_0, C_1, C_2, C_3, C_4 – соответственно концентрации хлора в жидкой фазе на входе в четвертую емкость, на выходе из первой, второй, третьей, четвертой емкости; $\bar{C}_{Г}^1, \bar{C}_{Г}^2, \bar{C}_{Г}^3, \bar{C}_{Г}^4$ – соответственно средняя концентрация растворенного хлора в первой, второй, третьей и четвертой емкостях

Во всех емкостях устанавливается уровень жидкой фазы, обусловленный высотой установки сливного патрубка в растворных емкостях. В растворную емкость 1 через подводящий патрубок под давлением подается газ хлор при расходе $Q_{Г}^1$. Газ барботирует через жидкую фазу, происходит его растворение. Не успевшие раствориться пузырьки газа собираются в верхней части емкости 1 и через отводящий патрубок направляются в емкость 2, в которой происходит дальнейшее растворение газа. Аналогично газ переходит в следующие емкости 3 и 4.

В установившемся режиме подачи жидкой и газовой фаз в систему растворения в растворных емкостях 1, 2, 3, 4 устанавливается концентрация растворенного хлора, уменьшающаяся в направлении от четвертой емкости к первой в соответствии с рисунком 2.7. При определенных условиях подачи жидкой и газовой фаз обеспечиваются максимально возможная концентрация

растворенного хлора в хлорной воде и полное растворение хлора из газовой фазы.

Барботаж газовой фазы в жидкой фазе обуславливает образование пузырьков газа. Очевидно, что чем больше площадь границы раздела жидкость-газ, тем выше скорость растворения газа в жидкой фазе.

Барботажное диспергирование газовой фазы реализуется при продавливании газовой фазы через пористые перегородки, в качестве которых используется перфорированная резина, ткань, пористая керамика и другие пористые материалы [91, 92, 93, 94].

При диспергации газа хлора, как химически агрессивного агента, диспергаторы должны быть выполнены из химически стойкого материала.

Известно, что крупность пузырьков при барботаже зависит от диаметра отверстия капилляров. Чем меньше диаметр капилляров, тем меньше будет диаметр отрывающихся от него пузырьков [92]. На практике диаметр диспергированных таким образом пузырьков составляет 5–10 мм [92]. При использовании специальных конструкций диспергаторов и режимов – максимальный диаметр пузырьков может достигать 2 мм.

Для определения кинетики растворения хлора в жидкой фазе в условиях барботажа проведены исследования в условиях пропускания газа хлора через жидкую фазу. Крупность пузырьков в процессе барботажа составляла 5 мм. Эксперименты выполнены при давлении газовой фазы 0,15 МПа при температуре 20 °С. Результаты экспериментов приведены в таблице 2.4 и на рисунке 2.8.

Таблица 2.4 – Результаты исследования кинетики растворения газообразного хлора в воде в барботажном режиме при давлении 0,15 МПа

Время, с	Концентрация хлора в растворе, г/л	Скорость растворения, г/с
0	0	–
10	6,47	0,65
20	8,54	0,21
40	9,41	0,043
60	9,93	0,026
80	10,36	0,022
100	10,67	0,016
120	10,88	0,012
140	10,88	0
160	10,88	0

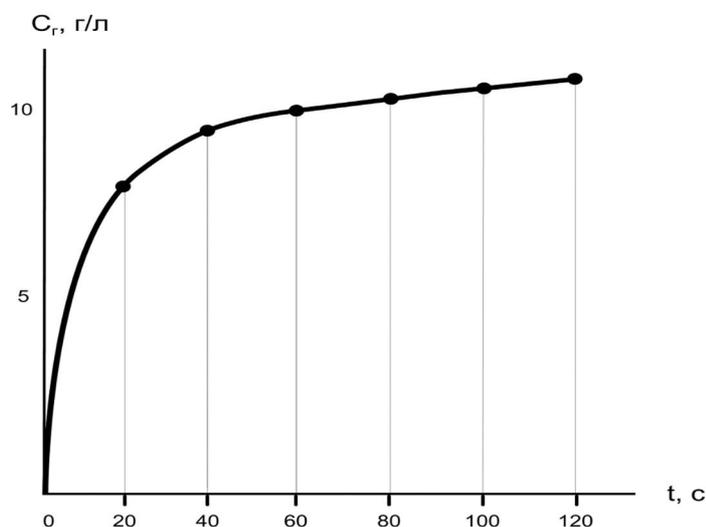


Рисунок 2.8 – Зависимость концентрации растворенного в воде хлора (C_r) от продолжительности растворения (t) при давлении 0,15 МПа в барботажном режиме

Установлено, что в барботажном режиме скорость растворения хлора в жидкой фазе при одинаковых условиях по давлению и температуре существенно выше. Так максимальная концентрация хлора в жидкой фазе при обычном режиме растворения достигается при продолжительности растворения 160 с, а при барботажном режиме растворения при продолжительности растворения 120 с.

Условием получения хлорной воды с максимально возможным содержанием растворенного хлора является подача строго заданного количества хлора в процесс растворения, соответствующего растворимости

(максимальной концентрации хлора в жидкой фазе) при принятых значениях давления и температуры среды. Избыток подаваемого на растворение хлора приведет к выбросу хлора из системы растворения.

При этом должно быть обеспечено необходимое время, достаточное для полного растворения хлора в жидкой фазе. Время растворения определяется производительностью по жидкой фазе и объемом растворных емкостей.

Так при производительности по хлорной воде $Q_{\text{ж}}^1 = 1 \text{ м}^3/\text{ч}$ (0,28 л/с) суммарное время T прохождения жидкой фазы через 4 кубические растворные емкости объемом по 1000 л составляет:

$$T = \frac{4000}{0,28} = 14\ 286 \text{ с.} \quad (2.5)$$

При одинаковых объемах жидкой фазы в растворных емкостях по 1 м^3 время нахождения жидкой фазы в каждой емкости составит 3 571,5 с.

Для оценки кинетики растворения пузырьков хлора выполнены эксперименты растворения в воде при атмосферном давлении 0,1 МПа единичных пузырьков хлора диаметром 2 мм, 5 мм и 10 мм.

В емкость с водой объемом 2 литра с помощью капилляров помещали пузырьки хлора с нижней стороны горизонтальной подложки, засекали время полного растворения пузырьков. Эксперименты для каждого размера пузырьков повторяли по 5 раз. Результаты экспериментов после математической обработки приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Результаты экспериментов по растворению единичных пузырьков хлора в воде

Диаметр пузырьков, мм	Объем пузырьков, л	Масса хлора в пузырьках, г	Время полного растворения, с	Средняя скорость растворения, г/с
2	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$16,75 \cdot 10^{-6}$	45	$0,37 \cdot 10^{-6}$
5	$65,4 \cdot 10^{-6}$	$260,6 \cdot 10^{-6}$	340	$0,76 \cdot 10^{-6}$
10	$523,3 \cdot 10^{-6}$	$2095 \cdot 10^{-6}$	933	$2,24 \cdot 10^{-6}$

Установлено, что с увеличением диаметра пузырьков средняя скорость растворения хлора в свободной от хлора воде возрастает. При этом время полного растворения пузырьков хлора (45–993 с) по сравнению со временем

протекания жидкой фазы через растворную емкость в рассматриваемом примере ($t = 3572$ с) существенно ниже.

Условия полного растворения хлора и исключение выброса хлора в атмосферу из последней растворной емкости исследованы экспериментально в растворной емкости уменьшенной площади основания в 100 раз и той же высоте. Размеры основания составляли $0,1 \times 0,1$ м².

Принципиальная схема опытной однокамерной установки для исследования процесса растворения хлора приведена на рисунке 2.9.

Установка контроля полного растворения хлора состоит из растворной емкости 1 с конической частью 7, патрубка 2 для подачи воды, центробежного насоса 3, патрубка 4 для выпуска хлорной воды, патрубка 5 для подачи газообразного хлора, диспергатора 6, крана 8 с выпускным патрубком 9, клапана 10 регулирования давления.

Установка работает следующим образом. При открытом кране 8 в растворную емкость 1 через патрубок 2 насосом 3 при заданном давлении подается исходная вода. Когда через патрубок 4 начинает вытекать вода перекрывается кран 8. Через патрубок 5 и диспергатор 6 в растворную емкость 1 подается газообразный хлор под давлением. Диспергатор 6 обеспечивает диспергацию сжатого газообразного хлора. Диаметр пузырьков составляет в первом варианте 5 мм, во втором варианте 10 мм.

В процессе всплывания пузырьков хлора происходит их растворение и повышение концентрации растворенного в жидкой фазе хлора по высоте жидкой фазы в растворной емкости 1. Образующаяся хлорная вода выпускается из растворной емкости 1 через патрубок 4 и клапан 10.

В случае, когда при заданных расходах исходной воды и газообразного хлора подаваемый в растворную емкость 1 хлор не полностью растворяется в жидкой фазе в конической части 7 емкости 1 происходит накопление газообразного хлора, которое фиксируется визуально. С целью определения времени с момента подачи газообразного хлора в емкость 1 до момента выделения хлора в конической части 7 (времени запаздывания) выполнены

тестовые эксперименты при подаче заведомо избыточного количества хлора (выше растворимости) при давлениях 0,1 и 0,15 МПа и диспергации газа до крупности 5 и 10 мм.

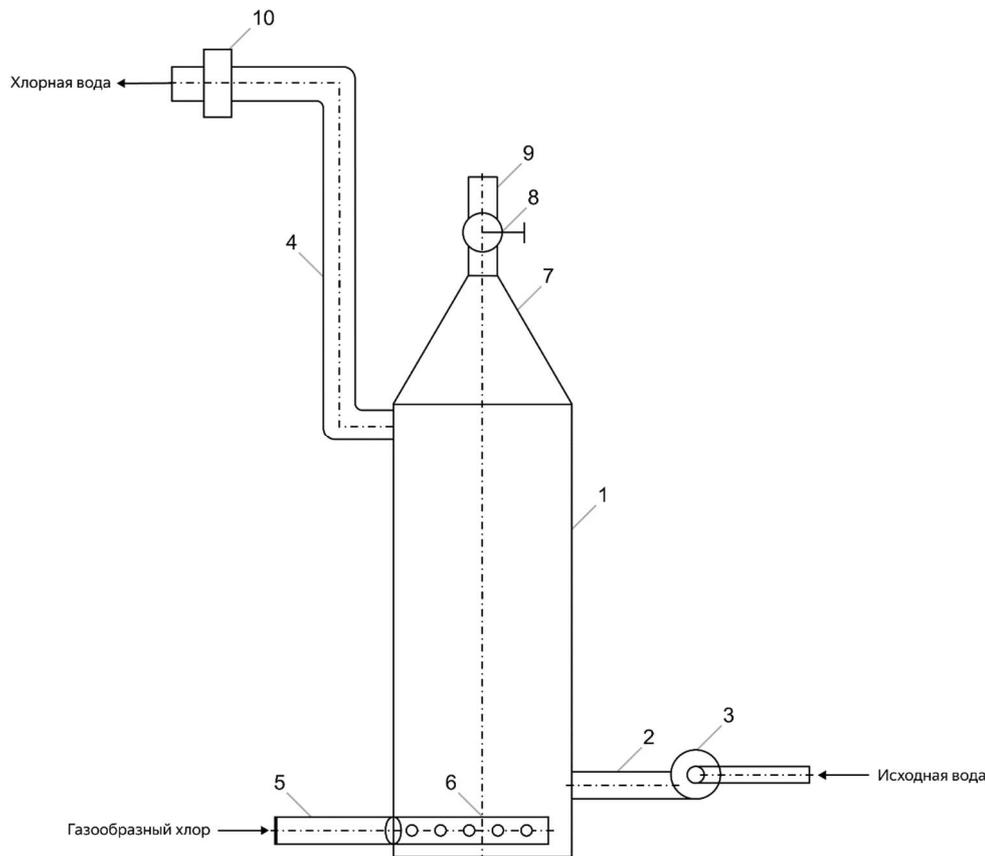


Рисунок 2.9 – Принципиальная схема установки контроля полного растворения хлора: 1 – растворная емкость; 2 – патрубок подачи воды; 3 – насос; 4 – патрубок для выпуска хлорной воды; 5 – патрубок для подачи газообразного хлора; 6 – диспергатор газообразного хлора; 7 – коническая часть корпуса 1; 8 – кран; 9 – выпускной патрубок; 10 – клапан регулирования давления

Результаты замеров времени запаздывания приведены в таблице 2.6.

Установлено, что запаздывание появления выделяющегося хлора составляет при давлении 0,1 МПа для пузырьков хлора диаметром 5 мм – 26 минут, для пузырьков хлора 10 мм – 21 минуту, при давлении 0,15 МПа для пузырьков хлора диаметром 5 мм – 25 минут, для пузырьков хлора диаметром 10 мм – 20 минут.

Таблица 2.6 – Результаты замеров времени запаздывания появления выделенного из раствора в конической части не растворившегося хлора с момента подачи газообразного хлора в растворную емкость

Давление, МПа	Крупность пузырьков, мм	Расход воды, л/ч	Расход газообразного хлора, л/ч	Время запаздывания, мин
0,1	5	10	25	26
	10	10	25	21
0,15	5	10	30	25
	10	10	30	20

Методически исследования полного растворения хлора с учетом запаздывания организованы следующим образом.

При заданном расходе исходной воды газообразный хлор подавали начиная с минимального расхода, при котором выделение хлора из жидкой фазы не наблюдается. С периодичностью 30 минут ступенчато повышали расход газообразного хлора. Фиксировали расход газообразного хлора, при котором начинает выделяться хлор в конической части растворной емкости.

Результаты экспериментов после математической обработки приведены в таблице 2.7.

Установлено, что полное растворение хлора в исследуемой установке наблюдается для пузырьков диаметром 5 мм при расходе исходной воды не более 15 л/ч и расходе газообразного хлора 24 л/ч, для пузырьков диаметром 10 мм при расходе исходной воды не более 10 л/ч и при расходе газообразного хлора 16 л/ч.

Таблица 2.7 – Результаты экспериментов по определению режимов полного растворения газообразного хлора в жидкой фазе

Давление, МПа	Диаметр пузырьков, мм	Расход исходной воды, л/ч	Расход газообразного хлора, л/ч	Выделение газообразного хлора в конической части
0,1	5	5	8	Полное растворение хлора
		10	16	Полное растворение хлора
		15	24	Полное растворение хлора
		20	Выделение газообразного хлора	
		18	Выделение газообразного хлора	
		16	Выделение газообразного хлора	
	10	5	8	Полное растворение хлора
		10	16	Полное растворение хлора
		15	Выделение газообразного хлора	
		12	Выделение газообразного хлора	
11		Выделение газообразного хлора		
0,15	5	5	8	Полное растворение хлора
		10	16	Полное растворение хлора
		15	24	Полное растворение хлора
		20	Выделение газообразного хлора	
		16	Выделение газообразного хлора	
	10	5	8	Полное растворение хлора
		10	16	Полное растворение хлора
		15	Выделение газообразного хлора	
		11	Выделение газообразного хлора	

Расчетами получено, что полное растворение хлора наблюдается, когда в растворную емкость подается газообразный хлор в количестве 85–90 % от растворимости хлора (максимальной концентрации хлора в растворе при заданных значениях давления и температуры среды). Дальнейшее увеличение расхода хлора приводит к его выделению из раствора. Полученные результаты свидетельствуют, что в одной ступени растворения хлора невозможно получить максимальную концентрацию растворенного хлора при отсутствии выделения газообразного хлора.

С коэффициентом запаса можно принять режим, в котором в последней ступени растворения достигается концентрация растворенного хлора в жидкой фазе около 80 % от предельно возможной концентрации.

Технология четырехступенчатого получения хлорной воды испытана на установке с объемом растворных емкостей 10 л при растворении газообразного хлора и воздуха, содержащего 10 % хлора. Испытания

выполнены при давлении 0,15 МПа в режимах полного растворения хлора, исключая выброс хлора в окружающую среду. При растворении газообразного хлора при производительности по воде 10 л/ч и расходе газообразного хлора 20 л/ч в установившемся режиме получена хлорная вода с содержанием растворенного хлора 8,0 г/л. На смеси воздуха с хлором при производительности по воде 10 л/ч и расходе смеси воздуха с хлором 10 л/ч в установившемся режиме получена хлорная вода с содержанием растворенного хлора 4,0 г/л. Анализ очищенного от хлора воздуха показал содержание хлора в воздухе 0,008 мг/м³, что значительно ниже ПДК (0,03 мг/м³).

2.4 Закономерности протекания электрического тока и поляризации частиц в процессах хлоринации

Электрохлоринация относится к процессам электрохимической обработки минеральных суспензий, включающих электрохимическое кондиционирование флотационных пульп, электрохимическое растворение минералов и металлов и многие другие электрохимические процессы [95-100].

Особенностью всех электрохимических процессов является то, что электрический ток через твердую фазу (электроды, электропроводные частицы) протекает в виде электронов, а через жидкую фазу – в виде ионов. В постоянном электрическом поле положительно заряженные катионы движутся к отрицательному катоду, а отрицательно заряженные анионы – к положительно заряженному аноду.

Общий ток (i) через жидкую фазу, обусловленный движением ионов, А:

$$i = i_a + i_k, \quad (2.6)$$

где i_a, i_k – ток, обусловленный движением соответственно анионов и катионов.

Ток, обусловленный движением анионов, А:

$$i_a = \eta_a \cdot \nu_a \cdot F, \quad (2.7)$$

а ток, обусловленный движением катионов, A :

$$i_k = \eta_k \cdot v_k \cdot F, \quad (2.8)$$

где η_a, η_k – соответственно концентрация анионов и катионов гр·экв/см³; v_a , v_k – соответственно скорость движения анионов и катионов в растворе, см/с; F – число Фарадея, равное 26,8 А·ч/гр.экв.

Скорость движения анионов:

$$v_a = \frac{i_a}{\eta_a \cdot F}, \quad \text{см/с}, \quad (2.9)$$

скорость движения катионов:

$$v_k = \frac{i_k}{\eta_k \cdot F}, \quad \text{см/с}. \quad (2.10)$$

При заданной силе тока i чем больше концентрация анионов η_a и катионов η_k в растворе, тем меньше будет скорость движения ионов.

В теоретической электрохимии введено понятие подвижности ионов [101], под которой понимается произведение абсолютной скорости движения ионов при напряжении поля 1 В/см и числа Фарадея.

Анализ данных теоретической электрохимии показывает, что точное определение электрических параметров жидкой фазы (ток I , сопротивление $R_{ж}$) через подвижности ионов не представляется возможным из-за сложности объектов и взаимного влияния факторов. Требуется разработка методического обеспечения для определения электрических параметров жидкой фазы в конкретных условиях электрохимических процессов. Известная методика определения сопротивления жидкой фазы при повышенных значениях частоты тока не может отражать электропроводность жидкой фазы при пропускании постоянного электрического тока, когда ионы в жидкой фазе (переносчики заряда) приводятся в движение за счет создания напряженности электрического поля.

Поскольку электрохимические процессы подчиняются законам электротехники для любой электрохимической системы может быть составлена эквивалентная электрическая схема, позволяющая рассчитывать электрические параметры элементов схемы.

На рисунке 2.10 представлена электрическая схема, эквивалентная простой электрохимической системе двух токоподводящих электродов в жидкой фазе.



Рисунок 2.10 – Электрическая схема, эквивалентная двум токоподводящим электродам в жидкой фазе: R_a и R_k – соответственно сопротивление анода и катода; $R_{та}$ и $R_{тк}$ – соответственно сопротивление торможения разряду ионов на аноде и катоде; $R_{ж}$ – сопротивление жидкой фазы

Для жидкой фазы, как элемента электрохимической системы, предложена методика определения сопротивления $R_{ж}$ для конкретных условий электрохимического процесса путем определения сопротивления жидкой фазы при фиксированных значениях расстояния между рабочими электродами.

Общее сопротивление электрохимической системы по закону Ома, Ом:

$$R_{\text{общ}} = \frac{U}{I}, \quad (2.11)$$

где U – напряжение на электродах, В; I – электрический ток, А.

Увеличение расстояния между токоподводящими электродами при постоянном поперечном сечении жидкой фазы дает прирост общего сопротивления системы на величину сопротивления дополнительного объема жидкой фазы $\Delta R_{ж}$:

$$\Delta R_{ж} = R_{\text{общ}}^2 - R_{\text{общ}}^1, \quad (2.12)$$

где $R_{\text{общ}}^1$, $R_{\text{общ}}^2$ – общее сопротивление системы соответственно при меньшем и большем расстоянии между токоподводящими электродами, Ом.

Экспериментально методика реализована при определении сопротивления $R_{ж}$ раствора NaCl концентрации 50 г/л в электрохимической ячейке шириной 0,036 м, высотой 0,06 м, длиной 0,65 м. Токоподводящие электроды, выполненные из графита, шириной равной ширине электрохимической ячейки, устанавливали в ячейке на различном расстоянии

друг от друга. Расстояние между поверхностями электродов составляло 0,2; 0,4; 0,6 м. В электрохимическую ячейку заливали раствор хлорида натрия до уровня 0,024 м.

При каждом расстоянии между электродами устанавливали ток 0,1 А и определяли напряжение на электродах. Результаты замеров приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Результаты замеров электрических параметров прохождения постоянного электрического тока через электрохимическую ячейку с раствором хлорида натрия концентрации 50 г/л

Расстояние между электродами, мм	Ток через систему, А	Напряжение, В	Общее сопротивление, Ом
200	0,1	3,7	37
400	0,1	6,8	68
600	0,1	9,9	99

Установлено, что с увеличением расстояния между электродами на 200 мм (с 200 до 400 мм и с 400 до 600 мм) напряжение на электродах увеличивается на 3,1 В, а общее сопротивление $R_{\text{общ}}$ на 31 Ом ($\Delta R_{\text{общ}} = 31 \text{ Ом}$).

Удельное сопротивление жидкой фазы, Ом·м:

$$\rho_{\text{ж}} = \frac{\Delta R_{\text{общ}} \cdot (B \cdot H)}{L} = \frac{31 \cdot 0,036 \cdot 0,024}{0,2} = 0,000535 = 5,35 \cdot 10^{-4}. \quad (2.14)$$

Таким образом можно определить общее $\Delta R_{\text{ж}}$ и удельное $\rho_{\text{ж}}$ сопротивление жидкой фазы для любых условий реализации электрохимических процессов.

Важными характеристиками электрохимической системы являются сопротивления торможения разряду ионов на границе раздела твердой и жидкой фаз. Физический смысл сопротивления торможения разряду ионов заключается в преодолении ионами электрического поля двойного электрического слоя. Так, для электрической схемы, приведенной на рисунке 2.10, на границе раздела «анод-жидкая фаза» возникает сопротивление

торможения разряду ионов $R_{\text{та}}$, а на границе раздела «катод-жидкая фаза» – сопротивление торможения разряду ионов $R_{\text{тк}}$.

Раздельно определить $R_{\text{та}}$ и $R_{\text{тк}}$ не представляется возможным, поэтому рассчитывают суммарное сопротивление торможения разряду ионов на аноде и катоде:

$$(R_{\text{та}} + R_{\text{тк}}) = R_{\text{общ}} - R_{\text{а}} - R_{\text{к}} - R_{\text{ж}}. \quad (2.15)$$

При наличии в жидкой фазе электропроводных частиц в постоянном электрическом поле происходит их поляризация [102-104].

Возможны варианты бесконтактной и контактной поляризации частиц.

Электрические схемы, эквивалентные участкам бесконтактной и анодной контактной поляризации частиц, приведены на рисунке 2.11.

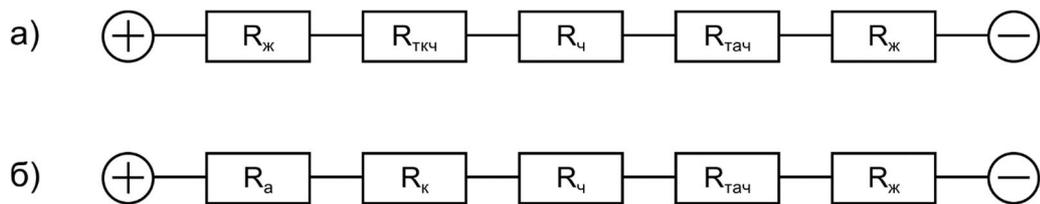


Рисунок 2.11 – Участки электрических схем, эквивалентных бесконтактной поляризации частиц (а) и анодной контактной поляризации частиц (б): $R_{\text{тач}}$ и $R_{\text{ткч}}$ – сопротивления торможения разряду ионов соответственно на анодной и катодной сторонах поляризованной бесконтактно частицы; $R_{\text{к}}$ – сопротивление контакта между анодом и частицей

Бесконтактная поляризация частиц реализуется при отсутствии контакта электропроводной частицы с электродом. Частица в данном случае выступает в роли биполярного электрода. Поверхность частицы, направленная к аноду, поляризуется катодно, а поверхность частицы, направленная к катоду, поляризуется анодно. Для протекания тока через биполярную частицу, согласно закону Ома, необходимо повышение напряжения на рабочих электродах для преодоления сопротивлений торможения разряду ионов на катодной $R_{\text{ткч}}$ и анодной $R_{\text{тач}}$ сторонах биполярной частицы. Бесконтактная поляризация частиц на катодной стороне биполярной частицы может привести

к образованию ионов OH^- и переводу процесса электрохлоринации в щелочную гипохлоритную область.

При контактной поляризации электропроводных частиц в пульпе большое значение для возбуждения электрохимических реакций на поверхности частиц имеет сопротивление контакта между частицей и токоподводящим электродом $R_{кон}$. Чем меньше $R_{кон}$, тем выше ток через частицу и тем выше скорость протекания возбуждаемых на ее поверхности электрохимических реакций. Чем больше будет размер частиц, тем меньше будет контактное сопротивление.

Толщина пленки электролита S_0 для обеспечения туннельного перехода электронов и обеспечения контактной поляризации частиц в пульпе должна быть порядка 0,01 мкм и ниже.

В процессах электрохимической хлоринации значение имеет контактная анодная поляризация частиц. Для ее реализации необходимо использовать диафрагменный электролизер с помещением обрабатываемого материала в анодное пространство электролизера. Наиболее плотный контакт электропроводных частиц с анодом и между собой осуществляется при создании плотной упаковки твердой фазы в перколяционном режиме электрохлоринации. В этих условиях рассматриваемая система представляет собой объемную матрицу, в которой реализуется смешанный механизм передачи заряда частицам.

Моделирование сложных и повторяющихся по структуре систем производят путем декомпозиции с использованием типовых групповых ячеек [105].

Рассмотрим эквивалентную схему типовой ячейки контактной поляризации, включающую рабочий электрод 1 и электропроводные частицы 2.

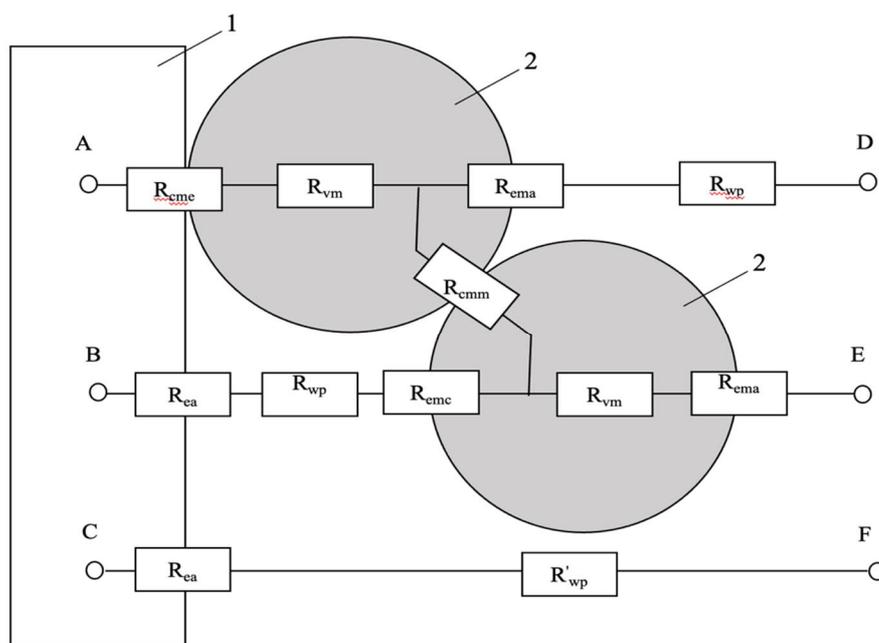


Рисунок 2.12 – Эквивалентная схема типовой ячейки: 1 – электрод, 2 – электропроводные частицы в процессе контактной электрохлоринации. Цепи: AD, AE – прямая передача заряда; BE, BD – объемная поляризация; CF – химическая поляризация продуктами анодной реакции на рабочем электроде. Элементы ячейки: R_{cme} – сопротивление контакта частица–электрод; R_{cmm} – сопротивление контакта частица – частица; R_{vm} - сопротивление в объеме частицы; R_{wp} – сопротивление в объеме водной фазы; R_{ea} – сопротивление анодной реакции на электроде; R_{ema} - сопротивление анодной реакции на частице; R_{emc} - сопротивление катодной реакции на частице

Выполнен предварительный анализ значений элементов эквивалентной схемы, представленной на рис. 2.12. Расчеты проводились для ячейки с электропроводными частицами пирита диаметром 1 мм и площадью электрода 2 мм². Сопротивление частицы 2 диаметром 1 мм составило 384 Ом. Электрическое сопротивление контакта между двумя электропроводными частицами, рассчитанное как удвоенное сопротивление контакта электрод–частица, составляет 1 376 Ом.

Расчет сопротивления электролита в эквивалентной схеме (R_{wp}) проводился по уравнению [106]:

$$R_{wp} = \frac{p \times \rho \times h}{s}, \quad (2.17)$$

где: p – объемный коэффициент пористости ($p = \frac{Ж}{Ж+Т/\delta}$); ρ – удельное сопротивление; h – толщина слоя электролита; S – площадь контакта электрода с ячейкой.

При массовой доле твердого 90 % и плотности твердой фазы $\delta = 5\,600 \text{ кг/м}^3$ объемный коэффициент пористости составляет 0,25. Площадь контакта ячейки с рабочим электродом, принятая при расчетах, составила 2 мм^2 . Толщина слоя электролита звеньев R_{wp} и R'_{wp} в цепях AD, BD, BE и CF составила 1 и 2 мм. Расчет значений сопротивлений электрофизических элементов эквивалентной схемы групповой ячейки в процессе контактной электрохлоринации приведен в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Расчет эквивалентной схемы групповой ячейки в процессе контактной электрохлоринации

Сопротивление	Удельное значение	Измеренное значение	Сопротивление звена в ячейке, Ом
Объемное сопротивление минерала R_{wp} , Ом·м	–	0,384	384,0
Сопротивление контакта минерал-электрод R_{cme} , Ом	–	6550,0	6880,0
Сопротивление контакта минерал-минерал R_{cmm} ; Ом	–	13760,0	13760,0
Объемное сопротивление электролита звеньев AD, BE (10% NaCl по массе) R_{wp} , Ом·м	0,083 (20 °C)	0,085 (25 °C)	85
Объемное сопротивление электролита звена CF (10% NaCl по массе) R'_{wp} , Ом·м	0,083 (20 °C)	0,085 (25 °C)	170

Электрическое удельное сопротивление раствора хлорида натрия по данным справочной литературы составляет 0,083 Ом·м для раствора с концентрацией хлорида натрия 10 г/л при 20 °C [107]. Результаты измерений в специальной ячейке при 25 °C показали близкую величину 0,085 Ом·м, которая использовалась в дальнейших расчетах.

Величина электрического сопротивления электрохимической реакции рассчитывалась как отношение величины перенапряжения электрохимической реакции к плотности протекающего тока [108]. Величина электрического сопротивления электрохимической реакции в моделируемой

групповой ячейке определялась на поперечное сечение электропроводной частицы с диаметром 1 мм, составляющее 1 мм².

При проведении расчетов величин электрических (активных) сопротивлений электрохимических процессов на рабочем электроде принималась площадь контакта электрод – электролит, равная 2 мм².

Расчеты проводились для условий обработки, при которых не происходит электрохимического разложения хлорида натрия (перенапряжение на рабочем электроде +0,6 В) и условий, когда электрохимическое разложение хлорида натрия протекает интенсивно (перенапряжение на рабочем электроде +1,2 В). Результаты расчетов представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Расчет значений сопротивлений электрохимических элементов эквивалентной схемы групповой ячейки

Электрохимическая реакция	Перенапряжение реакции, В	Плотность тока, А/м ²	Удельное сопротивление, Ом·м	Сопротивление элемента в экв. схеме ячейки, Ом
Анодная реакция на рабочем электроде R _{ea}	0,6	0,45	1,35	674157,30
Анодная реакция на рабочем электроде R _{ea}	1,2	188,80	0,01	3177,97
Анодная реакция на частице R _{ema}	0,2	1,55	0,13	129198,97
Анодная реакция на частице R _{ema}	0,4	14,82	0,03	26994,20
Катодная реакция на частице R _{emc}	-0,2	1,47	0,14	135777,33
Катодная реакция на частице R _{emc}	-0,4	14,85	0,03	26936,03

С использованием полученных данных измерений и расчетов с использованием метода суперпозиций [109] было определено соотношение принципиально отличающихся электрохимических процессов, протекающих в элементарной групповой ячейке при проведении процесса контактной электрохлоринации при контакте анода (нержавеющая сталь) с обрабатываемым минералом. Установлено, что при поляризации 0,6 В

наименьшим сопротивлением обладают цепи AD, AE, соответствующие контактному механизму поляризации. При большем перенапряжении существенно снижается сопротивление цепи CF, отвечающей процессу электролиза на рабочем электроде.

Анализ параметров электродных процессов в элементарной групповой ячейке зерен пирита на рабочем электроде показывает, что при небольшой поляризации рабочего электрода (0,6 В), при которой еще не протекает процесс разложения хлорида натрия, основная энергия затрачивается на протекание электродных процессов на пирите (91,09 %). При этом основным процессом является контактная поляризация (77,2 %).

При перенапряжении на рабочем электроде 1,2 В интенсивно протекают процессы окисления хлорид-иона с образованием молекулярного хлора и различных соединений хлора с кислородом (хлоратов, перхлоратов), с которыми связана основная доля общего электродного процесса (75,11 %).

Для проверки результатов моделирования были сняты потенциодинамические кривые на суспензионном пиритном электроде.

Насыпной электрод размещался в стандартной электрохимической ячейке потенциостата П-40-Х по трехэлектродной схеме. Схема трехэлектродной ячейки для вольт-амперометрических измерений приведена на рисунке 2.13.

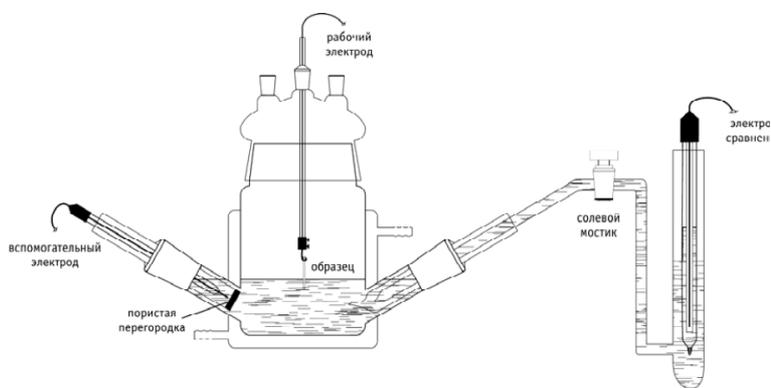


Рисунок 2.13 – Схема трехэлектродной ячейки для вольт-амперометрических измерений потенциодинамических кривых

Принцип действия потенциостата основан на обеспечении заданного закона изменения потенциала или тока при электрохимических измерениях путем формирования регулируемых и стабилизированных напряжения и силы постоянного тока в электрохимической ячейке. Прибор может функционировать в режиме стабилизации и регулирования напряжения (потенциостатический и потенциодинамический) или в режиме стабилизации и регулирования тока (гальваностатический и гальванодинамический). Регулировка выходных напряжения и силы тока осуществляется независимо на основе сигналов обратной связи, поступающих с электродов электрохимической ячейки и обрабатываемых микроконтроллером, который формирует управляющие сигналы для встроенного источника напряжения и тока. Разновидностью амперстатического режима является метод кривых спада потенциала. Изучение кривых спада потенциала позволяет определить характер соединений, образующихся на поверхности.

Перед выполнением экспериментов сначала промывают стеклянные части ячейки водопроводной водой и тщательно ополаскивают их дистиллированной водой. Собирают ячейку и заполняют ее наполовину раствором. Примыкающий к центральной части ячейки капилляр солевого мостика заполняют до крана рабочим раствором, а часть, примыкающую к сосуду электрода сравнения — насыщенным раствором хлорида натрия. В сосуд солевого мостика помещают хлорсеребряный электрод сравнения. Исследуемый образец закрепляют в держателе рабочего электрода так, чтобы он был погружен в раствор на 2–5 мм. Важным условием является неизменность площади исследуемого образца.

Методика исследований включала приготовление раствора хлорида натрия заданной концентрации (10, 50 и 100 г/л), компоновку трехэлектродной измерительной ячейки с пиритным электродом (анодом) и электродом из нержавеющей стали (катодом). При получении потенциодинамических кривых использовались следующие параметры: развертка потенциала от -600 до +1400 мВ, скорость развертки 10 мВ/с, с перемешиванием, температура 24 °С.

Перед каждым измерением пиритный электрод зачищали и выдерживали в рабочей среде в течение 10 минут для установления равновесного потенциала. Обработка результатов измерений проводилась при помощи встроенной программы, позволяющей фиксировать основные параметры системы и рассчитывать величину коррозионного тока при стационарном потенциале. Определение величины анодного тока при поляризации +300 мВ проводилось по полученным поляризационным кривым.

На рисунке 2.14 приведен общий вид электрохимической ячейки потенциостата П-40-Х и насыпного электрода.

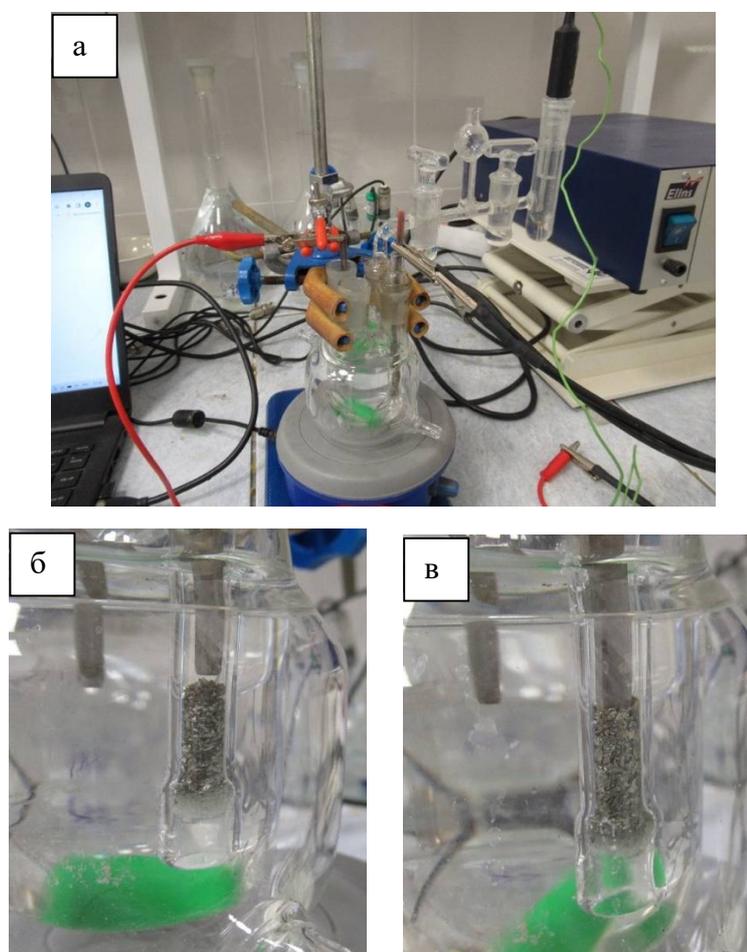


Рисунок 2.14 – Общий вид электрохимической ячейки потенциостата П-40-Х (а) и насыпного электрода в режиме объемной (б) и контактной (в) поляризации

Насыпной электрод представлял собой помещенный в стеклянную трубку внутренним диаметром 7 мм окисно-рутениевый титановый электрод

(ОРТА) с сечением 2x4 мм. Внутренняя полость трубки разделяла прианодное пространство ячейки пористой перегородкой (фильтром Шотта). В нижнюю часть трубки засыпали пирит крупностью 0,5–1 мм. Исходная навеска пирита составляла 0,5 г.

Изучались два режима электролиза. В первом режиме обработка пирита проводилась только в режиме объемной поляризации (рисунок 2.14б). Рабочий электрод размещался над слоем пирита. Толщина слоя пирита составляла 10 мм.

Во втором режиме обработка пирита проводилась в режиме контактной поляризации (рисунок 2.14в). Рабочий электрод размещался внутри слоя пирита. Толщина слоя пирита составляла 13 мм.

Первоначально были сняты поляризационные кривые насыпного электрода в обоих режимах. В качестве электролита использовался 5 %-ный раствор хлорида натрия при $\text{pH} = 6,7$ и при $\text{pH} = 2,5$.

Во второй серии насыпной электрод был подвержен поляризации при потенциале +1,4 В (ток 7–12 мА). После обработки в течение 15 минут ток отключался и производилось взвешивание пирита.

Равновесный потенциал суспензионного электрода заметно отрицательнее потенциала стационарного электрода, что обусловлено влиянием рабочего электрода ($E = -255$ мВ). Результаты анализа потенциодинамической кривой показали, что при малой поляризации (до 70 мВ) зависимость «ток – потенциал» имеет вид Тафелевской кривой и ее вид определяется электрохимической кинетикой (стадией передачи заряда). Измеренный коррозионный ток суспензионного электрода ($14,4 \text{ мА/см}^2$) вдвое ниже аналогичного значения для контактного электрода.

Дальнейшие исследования проводили на лабораторной установке электрохлоринации. Установка состояла из насыпного пиритного электрода и противоиэлектрода из нержавеющей стали.

При проведении электролиза наблюдается существенное подкисление прианодного пространства (от $\text{pH} = 6,7$ до $\text{pH} = 3,5$ – $3,6$). Образовавшиеся при

окислении ионы железа мигрируют через диафрагму и выпадают в виде гидроокиси в прикатодном объеме, окрашивая раствор в коричневый цвет. При подкислении исходного раствора до $\text{pH} = 2,5$ (при помощи соляной кислоты) образования гидроокиси железа в прикатодном пространстве не происходит. В прианодном пространстве достигается $\text{pH} = 2$. Зерна пирита покрываются налетом желто-зеленого цвета, предположительно серой, образующейся при окислении пирита (рисунок 2.15).

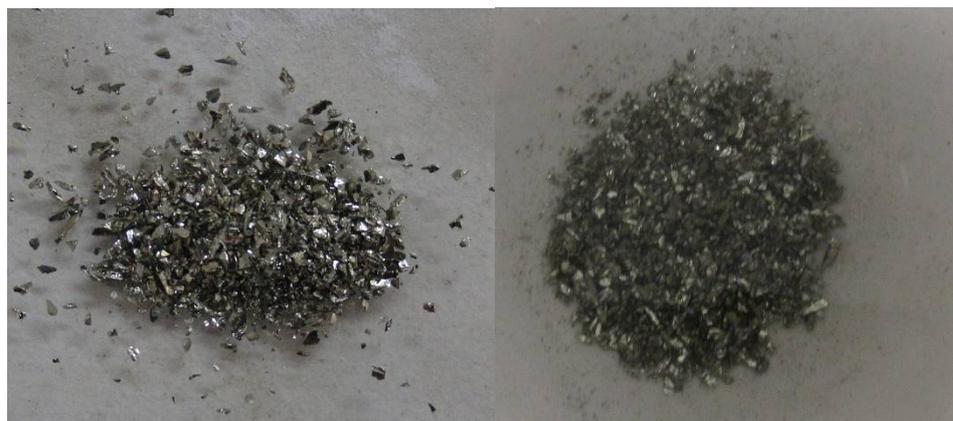


Рисунок 2.15 – Снимки пробы пирита до и после процесса электрохлоринации

Результаты экспериментов по электрохлоринации пирита показали, что при контактной поляризации сила тока практически не возрастает, кинетика процесса определяется образованием газообразных продуктов электролиза, однако скорость окисления пирита возрастает по сравнению с объемной поляризацией в 2,5 раза (таблица 2.11).

Таблица 2.11 – Скорость окисления навески пирита (0,5 г) на насыпном пиритном электроде при обработке в течение 15 минут при напряжении на ячейке 5 В

№	Тип электрода	Ток, А	Конечное рН в прианодном пространстве	Уменьшение массы навески, мг	Уменьшение массы, %
рН = 6,7					
1	Насыпной – объемный режим	0,2	3,5	5,3	0,8
2	Насыпной – контактный режим	0,2	3,6	9,2	2,2
рН = 2,5					
1	Насыпной – объемный режим	0,34	2,0	8,1	1,8
2	Насыпной – контактный режим	0,34	2,0	16,5	4,6

Близкие закономерности прослеживаются и при подкислении рабочей среды. Ток через электролизер при подкислении среды до рН = 2,5 возрастает в 1,7 раза, что обусловлено как снижением омических потерь, так и уменьшением перенапряжения реакций анодного образования газообразных продуктов. Аналогичным образом увеличивается потеря массы пиритным электродом при электрохлоринации.

Результаты расчетов показали, что интенсивность окисления пирита в контакте с анодом в 1,8 – 2,1 раза выше, чем при объемной поляризации. Подкисление среды ведет к росту тока и увеличению убыли массы пирита в 1,7 раза.

Полученные данные экспериментов по электрохлоринации пирита подтверждают данные моделирования и электрохимических исследований и позволяют сделать заключение, что наиболее эффективным режимом является обработка в режиме насыпного электрода с обеспечением непрерывного контакта частиц пирита с поверхностью электрода. Показано, что обработка в режиме насыпного электрода с обеспечением непрерывного контакта твердого с поверхностью электрода позволяет увеличить скорость электрохлоринации пирита в 2,1 – 2,5 раза.

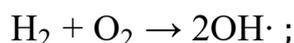
2.5 Закономерности использования образующихся при хлоринации электролизных газов

Электролизные газы водород и кислород, получающиеся в процессах хлоринации, могут быть успешно использованы в энергетических установках.

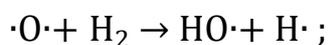
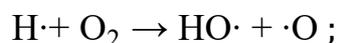
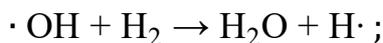
Преобразование энергии водорода в паротурбинной установке происходит путем сжигания водорода в кислороде или в воздухе. В зависимости от окислителя – кислорода или воздуха, применяются различные типы установок. В случае сжигания водорода в кислороде электроэнергия производится в паротурбинных установках, а при сжигании в воздухе – в газотурбинных или парогазовых установках. Важно отметить, что существующую паросиловую и газотурбинную технику при этом не нужно значительно модернизировать. В любом случае КПД таких установок может достигать 60 % [110].

Взаимодействие молекул водорода и кислорода – это сложный химический процесс, происходящий в несколько стадий:

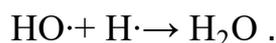
- зарождение активных центров:



- развитие цепи:



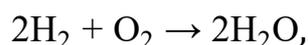
- обрыв цепи:



При горении водорода образуется вода (в случае использования в энергетических установках – водяной пар), однако, все реакции протекают с образованием свободных радикалов, которые приводят к реакции самоподдерживающегося горения.

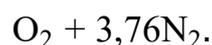
По причине того, что водород – это взрывоопасный, химически активный газ, то смесь его с кислородом или воздухом может образовать взрывчатую смесь в достаточно широком диапазоне концентраций: от 4 % до 74 %, температуры самовоспламенения 580-590 °С. Следовательно, необходимо проводить достаточно серьезные расчеты для безопасного применения водорода как энергетического топлива.

При реакции горения водорода в кислороде:



при нормальных условиях для полного сгорания 1 м³ водорода требуется 0,5 м³ кислорода. Зачастую, в энергетических установках водород сжигают в воздухе, содержащем O₂ и N₂. На 1 м³ кислорода приходится 3,76 м³ азота.

Условная формула воздуха:



Реакция горения водорода в воздухе:



Отсюда следует, что для полного сгорания 1 м³ водорода требуется 2,38 м³ воздуха. В результате процесса горения образуется 1 м³ воды в виде пара и 1,88 м³ азота.

Важным отличием использования водорода в циклах паротурбинных установок является наличие недогоревшего водорода, которое может привести к образованию взрывоопасной смеси, следовательно, необходимо проводить в подобных циклах наиболее полное его смешивание с окислителем при избытке окислителя. Подобная проблема решается применением различного типа форсунок: струйных и центробежных. Центробежные форсунки, которые применяются при подаче одного из реагентов в жидком состоянии, в установках, где используются газообразные компоненты, не применяются. Струйные форсунки, обладая малым углом распыла, обычно используются либо соосно, либо по принципу пересекающихся струй, но в то же время их преимуществом является широкий диапазон мощностей. Использование струйных форсунок целесообразно в установках с камерой

сгорания, которая в свою очередь обеспечивает дополнительное перемешивание компонентов.

Изучению процессов сгорания водорода в кислородно-воздушной смеси посвящены работы [83, 110, 111]. Температура водяного пара, получаемого в процессе сжигания водорода в кислородной среде определяется полнотой сгорания водородного топлива, а также давлением в самом парогенераторе и камере сгорания. В случае увеличения давления наступает смещение кривой равновесного распределения мольных долей компонентов в водяном паре в зону более высоких температур [112]. Данные показывают, что с увеличением давления от 1,1 до 2,5 МПа происходит увеличение скорости сгорания водорода в 7 раз.

Необходимым фактором для стабильной и надежной работы водородной энергетической установки является также скорость охлаждения камеры сгорания. Этот процесс может быть осуществлен отбором влажного пара на выхлопе турбины, либо уже конденсатом из конденсаторной установки, что обеспечивает более полный теплоъем. Наиболее частым способом является комбинированное охлаждение стенок камеры сгорания. Это позволяет понизить концентрацию водяного пара в зоне горения и обеспечивает наиболее длительный ресурс работы металла.

Авторы [110] отмечают, что полнота сгорания зависит от способа подвода компонентов реакции и конструктивных особенностей камеры сгорания. Для расчета применяют модель Зельдовича [111] с непрерывным детонационным зажиганием, которая подходит как для расчета ракетных двигателей, так и для расчета горения водородно-кислородных смесей при постоянном давлении.

Для исследования процессов воспламенения и горения газовых смесей можно использовать системы уравнений Навье-Стокса. В этом случае система будет состоять из уравнения неразрывности и уравнений сохранения импульса энергии. Уравнение можно представить в виде:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho v) = 0. \quad (2.18)$$

а согласно [113], можно вывести систему уравнений:

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + (v \nabla) v \right) = -\text{grad}(p) + \text{div}(\sigma'); \quad (2.19)$$

$$\rho \left(\frac{\partial w}{\partial t} + (v \nabla) w \right) = \text{div} \left(\rho D(T) \frac{w}{Y} \right) + Mr; \quad (2.20)$$

$$\rho \left(\frac{\partial E}{\partial t} + (v \nabla) E \right) = -\text{div}(pv) + \text{div}(\sigma' v) + \text{div}(k \nabla T) + \sum_{k=1}^N h_k \text{div} \left(\rho D_k \frac{w_k}{Y_k} \nabla Y \right) - \sum_{k=1}^N h_k r_k, \quad (2.21)$$

где ρ – плотность, кг/м³; v – скорость, м/с; p – давление, Па; w – массовая доля горючего компонента; Y – объемная доля горючего компонента; σ' – тензор вязких напряжений, компоненты которого выражены в Па; D – коэффициент диффузии, м²/с; M – молярная масса, моль/м³; r – скорость изменения молярной плотности (концентрации) при протекании химических реакций, моль/(м³·с); E – полная энергия единицы массы жидкости, Дж/кг, которую можно выразить через удельную кинетическую энергию и удельную внутреннюю энергию единицы массы газа: $E = \varepsilon + v^2/2$, h_s – молярная энтальпия, Дж/моль; k – коэффициент теплопроводности, Дж/(К·м·с).

Вышеприведенную систему уравнений можно записать следующим образом:

$$p = p(\rho, T), \quad \varepsilon = \varepsilon(\rho, T); \quad (2.22)$$

$$p = cRT = \left(\sum_{s=1}^N \frac{R}{m_s} Y_s \right) \rho T; \quad (2.23)$$

$$d(\varepsilon \rho) = c_v dT, \quad (2.24)$$

где m_s – масса дополнительных компонентов в водородно-воздушной смеси, кг; c_v – теплоемкость при постоянном объеме газовой смеси, Дж/(м³·К).

Реакция кислорода с водородом является реакцией автоокисления. Об этом свидетельствует то, что кислород в этом случае является «бирадикалом», так как имеет два неспаренных электрона. Скорость реакций (2.19)-(2.21) можно выразить [114]:

$$v_i = \frac{d[R]}{dt}; \quad (2.25)$$

$$v_b = \frac{d[R]}{dt} = f_b(a-1)[R]; \quad (2.26)$$

$$v_p = \frac{d[P]}{dt} = f_p[R], \quad \frac{d[R]}{dt} = 0; \quad (2.27)$$

$$v_s = \frac{-d[R]}{dt} = f_s[R]; \quad (2.28)$$

$$v_g = \frac{-d[R]}{dt} = f_g[R], \quad (2.29)$$

где коэффициенты f_b , f_p , f_s , f_g – функции концентраций реагентов (то есть примесей в воздухе), продуктов реакции. Исходя из условий стационарности, можно выделить скорость реакции:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_p [R] = \frac{k_p v_i}{f_s + f_g - f_b(a-1)}. \quad (2.30)$$

В реальных условиях a всегда больше единицы, поэтому условие стационарности не соблюдается, однако условие $f_a(a-1)$ равно $f_s + f_g$ по мнению [114] можно использовать как условие достижения взрывного предела. Скорость горения водорода с воздухом зависит как от концентрации кислорода, так и от давления и температуры. Она колеблется в широких диапазонах от 120 до 1000 см/сек, средняя скорость достигает 260 см/сек.

Скорости реакции водорода с воздухом в присутствии повышенного процента содержания кислорода и других примесей обычно измеряют при температуре не выше 600 °С. Выше этого предела смеси обычно взрываются [114]. При давлении менее 0,13 кПа смесь реагирует медленно, вероятности взрыва нет. Необходимо подчеркнуть, что при выдержке стехиометрической смеси водорода с кислородом при температуре 550 °С и давлении 2 мм рт. ст. ($\approx 0,26$ кПа) будет протекать гомогенная реакция, но с повышением давления скорость реакции будет увеличиваться. В случае дальнейшего повышения давления смесь может взорваться.

В случае давления до 26,6 кПа реакция горения будет идти спокойно, но в диапазоне примерно 12,5–13,0 кПа существует возможность взрыва при повышении температуры до 600 °С. Можно сделать вывод о существовании некоторого интервала давлений, при которых возможен взрыв. Графически это представлено на рисунке 2.16, показывающем зависимость взрывных пределов от давления и температуры.

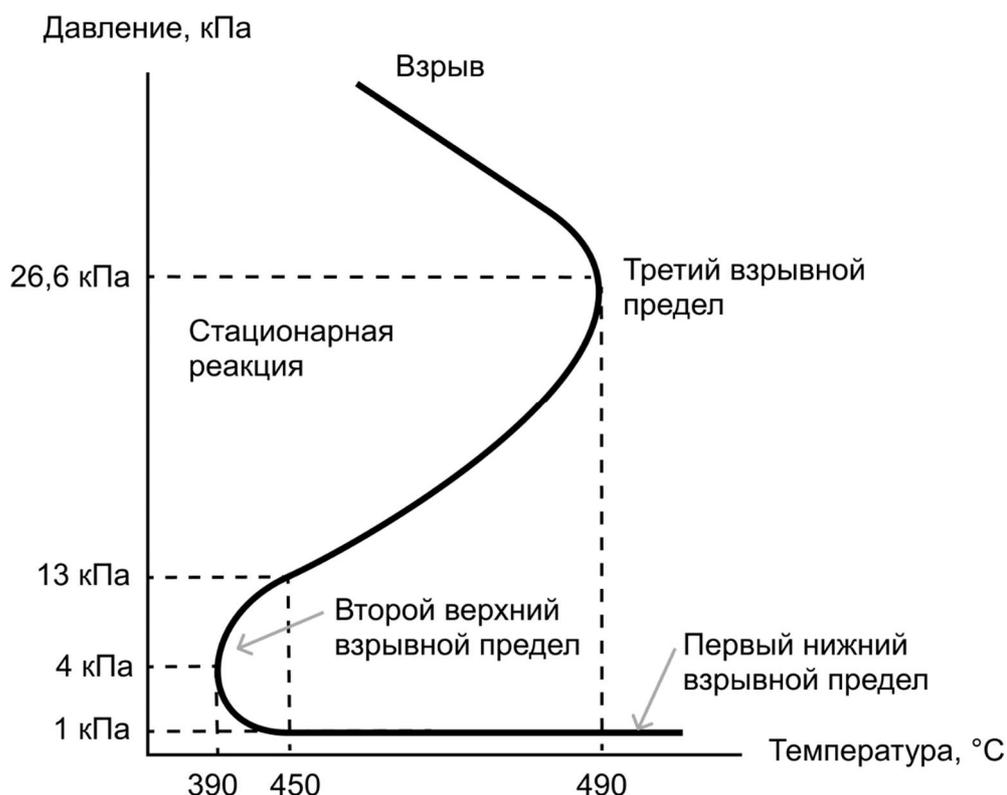


Рисунок 2.16 – Взрывные пределы для реакции водорода с воздухом с повышенным содержанием кислорода

Основываясь на графическом представлении можно сделать вывод, что при температуре выше 600 °C смесь взрывается при всех давлениях, а при температуре в районе 450-490 °C не взрывается в диапазоне давлений 13-26 кПа, что поэтому необходимо уделять особое внимание охлаждению стенок камеры сгорания. При малых давлениях – от 1 до 12,6 кПа число радикалов резко увеличивается и происходит взрыв, это обуславливает существование верхнего и нижнего пределов. Следовательно, даже при низких давлениях (атмосферное давление) и с учетом высокой температуры водородно-воздушной смеси существует вероятность взрыва, поэтому регулятором безопасной работы будет являться компрессор, который способен создавать диапазон безопасного давления.

В [114] даются определения этим диапазонам и пределам. Условия существования пределов объясняются цепным характером реакции и ее особенностями: уход свободных радикалов из системы реакции происходит

обычно за счет рекомбинации на стенках, либо в газовой фазе. При низких давлениях радикалы не сталкиваются с молекулами в газовой фазе, достигая стенок охлаждаемой камеры сгорания, следовательно рекомбинация идет на поверхности. С повышением давления скорость достижения радикалами стенок снижается, а величина f_s падает и становится настолько малой, что $f_s + f_g$ становится сравнимой с $f_b(a - 1)$ и тогда складываются все условия для взрыва. Но при дальнейшем повышении давления гибель свободных радикалов происходит в газовой фазе по причине достаточного количества молекул для возникновения существенной газофазной рекомбинации и для затруднения диффузии радикалов к стенкам камеры сгорания.

Нижний предел зависит от поверхностной рекомбинации, а следовательно, зависит от геометрии и материалов камеры сгорания. Верхний предел в свою очередь не чувствителен к форме и размерам камеры сгорания.

Для реализации процесса безопасного сгорания водорода в воздухе с примесями кислорода необходимо контролировать давление. Поддерживать давление представляется возможным с помощью компрессора.

Приведенные выше данные свидетельствуют в пользу комбинированной технологии, так как в процессе возможно полностью комплексно использовать водород и кислород.

В современных энергетических установках возможно получение высокотемпературного пара посредством стехиометрического сжигания водорода. Современные водородно-кислородные парогенераторы представляют собой относительно компактные устройства и включают в себя следующие необходимые конструкционные узлы: смесительные элементы с запальным устройством, камеру сгорания, камеру испарения, контрольно-измерительную аппаратуру и систему автоматического управления. Смесительный элемент для воспламенения оборудован электросвечой СПН-4-3Т [115]. В свечной блок подается газообразный окислитель (кислород или воздух). Во время работы свечи происходит частичная ионизация окислителя и нагрев от искрового разряда. Через центральное отверстие форсунки

происходит вдув окислителя в камеру сгорания. Через входной штуцер и форсунки водород подается в камеру сгорания, в которой происходит его смешение с окислителем и начинается воспламенение. Расположение форсунок с пересекающимися струями позволяет наиболее полно обеспечить смешение компонентов смеси и повысить в дальнейшем полноту сгорания. Камера сгорания должна иметь внешнее охлаждение водой, для чего оборудована внутренней бронзовой вставкой с внешним оребрением, а также иметь оптимальный объем. В работе [115] оптимальный объем камеры сгорания находится согласно методикам проектирования жидкостных реактивных двигателей. Камера испарения представляет собой толстостенный цилиндрический канал, в котором происходит смешение охлаждающей воды из камеры сгорания с продуктами сгорания, в данном случае с высокотемпературным водяным паром (рисунок 2.17).

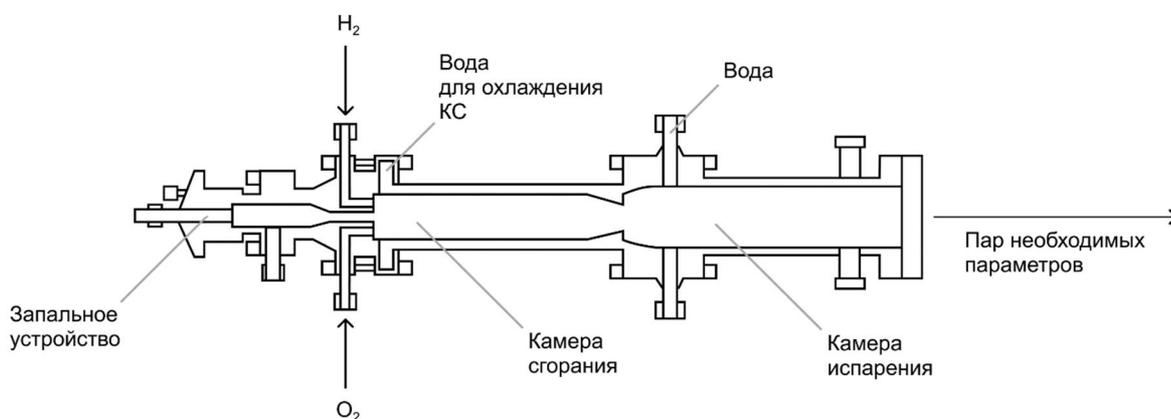


Рисунок 2.17 – Водородно-кислородный парогенератор

Паровая турбина, подключенная к водородно-кислородному парогенератору (рисунок 2.18), может быть любой модернизированной турбиной из паросилового цикла. Классические конденсационные турбины по типу К-100-130, либо К-200-130 имеют запас по номинальной максимальной мощности примерно 10 % и, следовательно, могут быть использованы без существенных изменений с учетом повышения температуры рабочего тела – водяного пара.

Отработавший в турбине пар, как показано на рисунке 2.18, отправляется в конденсатор, где охлаждается и превращается в конденсат, который далее можно использовать для технического водоснабжения.

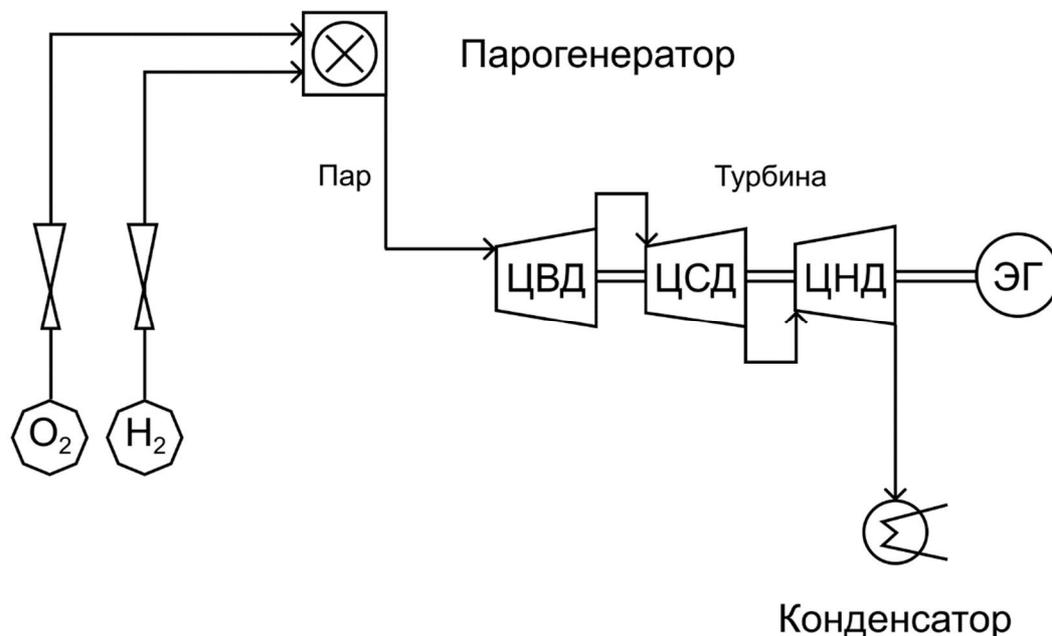


Рисунок 2.18 – Принципиальная схема станции: ЦВД – цилиндр высокого давления турбины; ЦСД – цилиндр среднего давления; ЦНД – цилиндр низкого давления

Получаемая электроэнергия на подобной станции может быть использована для собственных нужд в процессе электрохлоринации, а также может отпускаться внешним потребителям. Преимуществами такого получения энергии является не только его экологичность, но и тот факт, что получение и использование получаемого в процессе водорода исключает значительные затраты на транспортировку и хранение, которые являются небезопасными.

Современные энергетические установки на базе водородно-кислородных парогенераторов характеризуются высокой удельной мощностью, экологичностью и маневренностью [116].

2.6 Выводы

1. Предложена структурная схема процесса электрохлоринации, включающая получение хлора, получение хлорной воды, получение электроэнергии на собственные нужды, гидрохлоринацию и электрохлоринацию, осаждение тяжелых металлов, сорбцию золота, озоление и плавку, теоретический анализ и экспериментальное исследование которых открывает новые возможности повышения эффективности и экологической безопасности процессов хлорного извлечения ценных компонентов из золотосодержащего сырья.

2. Получение газообразного хлора при электролизе NaCl в диафрагменном электролизере сопровождается образованием на аноде газов хлора и кислорода, на катоде водорода и католита (раствора едкого натрия и хлорида натрия). Максимальный выход по току хлора достигается при напряжении на электродах 4–4,35 В. Изменение напряжения (потенциала анода) и плотности тока позволяет управлять соотношением количества выделяемых на аноде хлора и кислорода.

3. Получение хлорной воды с максимальным содержанием растворенного хлора и очищенной от хлора газовой фазы обеспечивается при ступенчатом растворении хлора и встречном движении жидкой фазы через растворные емкости. Экспериментально показано, что технология четырехступенчатого растворения хлора позволяет получать хлорную воду с высокой концентрацией растворенного хлора при исключении выброса хлора в окружающую среду.

4. При изучении закономерностей протекания электрического тока в процессах электрохлоринации и экспериментальных исследованиях жидкой фазы, как элемента электрохимической системы, предложена методика определения общего и удельного сопротивления жидкой фазы для конкретных условий электрохимического процесса путем определения прироста

сопротивления жидкой фазы при увеличении фиксированного значения расстояния между рабочими электродами.

5. Бесконтактная поляризация электропроводных частиц, когда частица выступает в роли биполярного электрода, приводит к возбуждению электрохимических реакций при преодолении суммы сопротивлений торможения разряду ионов на анодной и катодной сторонах биполярной частицы.

6. Контактная поляризация электропроводных частиц зависит от контактного сопротивления между токоподводящим электродом и частицей. Для обеспечения туннельного перехода электронов к частице толщина пленки электролита между электродом и частицей должна быть порядка 0,01 мкм и ниже.

7. Моделированием контактной анодной поляризации электропроводных частиц пирита и экспериментальной проверкой установлено, что интенсивность окисления пирита в контакте с анодом в 1,8-2,1 раза выше, чем при объемной поляризации. Обработка в режиме насыпного электрода с обеспечением непрерывного контакта частиц с поверхностью токоподводящего анода позволяет увеличить скорость электрохлоринации пирита в 2,1-2,5 раза.

8. Исследованием преобразования энергии водорода при сжигании в кислороде или воздухе определена область безвзрывной стационарной реакции горения при температуре 450-490 °С в диапазоне давлений 13-26 кПа, что требует охлаждения стенок камеры сгорания.

9. Для получения электроэнергии для собственных нужд процесса электрохлоринации могут быть адаптированы современные компактные водородно-кислородные парогенераторы, камера сгорания которых должна иметь внешнее охлаждение водой. Паровая турбина, подключенная к водородно-кислородному парогенератору, может быть любой модернизированной турбиной, например, типа К-100-130, либо К-200-130.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ХЛОРИНАЦИИ

3.1 Разработка усовершенствованной конструкции электрохлоринатора

Рассматриваемая конструкция электрохлоринатора обеспечивает повышение извлечения золота в конечный золотосодержащий продукт за счет повышения эффективности удаления комплексных анионов золота $AuCl_4^{-2}$ ускоряющимися потоками продуктивного раствора из зоны растворения золота в зону сорбции. Эта особенность обуславливает преимущество данного электролизера перед остальными конструкциями, общим недостатком которых является низкое извлечение золота в конечный золотосодержащий продукт. В отличие от электрохлоринатора [117] для хлоринации медно-цинковых руд и хвостов их обогащения высокий технический результат в рассматриваемом электрохлоринаторе достигается тем, что в аноде и примыкающей к нему стенке корпуса выполнены вертикальные сужающиеся к сорбционной камере прорезы. На поверхности анода установлены на прорезях вертикальные диафрагмы, разделяющие пространство прорезей и анодной камеры. При этом ширина щелей вертикальных сужающихся прорезей в узкой части b должна быть меньше половины диаметра минимальных кусков сорбента d_{min} , загружаемых в сорбционную камеру:

$$b \leq 0,5 d_{min}. \quad (3.1)$$

На рисунке 3.1 представлены разрезы А-А и Б-Б электрохлоринатора.

Электрохлоринатор состоит из корпуса 1 с установленными напротив друг друга анодом 2 и катодом 3, установленной в корпусе 1 диафрагмой 4, разделяющей внутреннее пространство корпуса 1 на анодный 5 и катодный 6 отсеки, заканчивающиеся внизу пирамидальными частями 7 и 8 с патрубками 9 и 10.

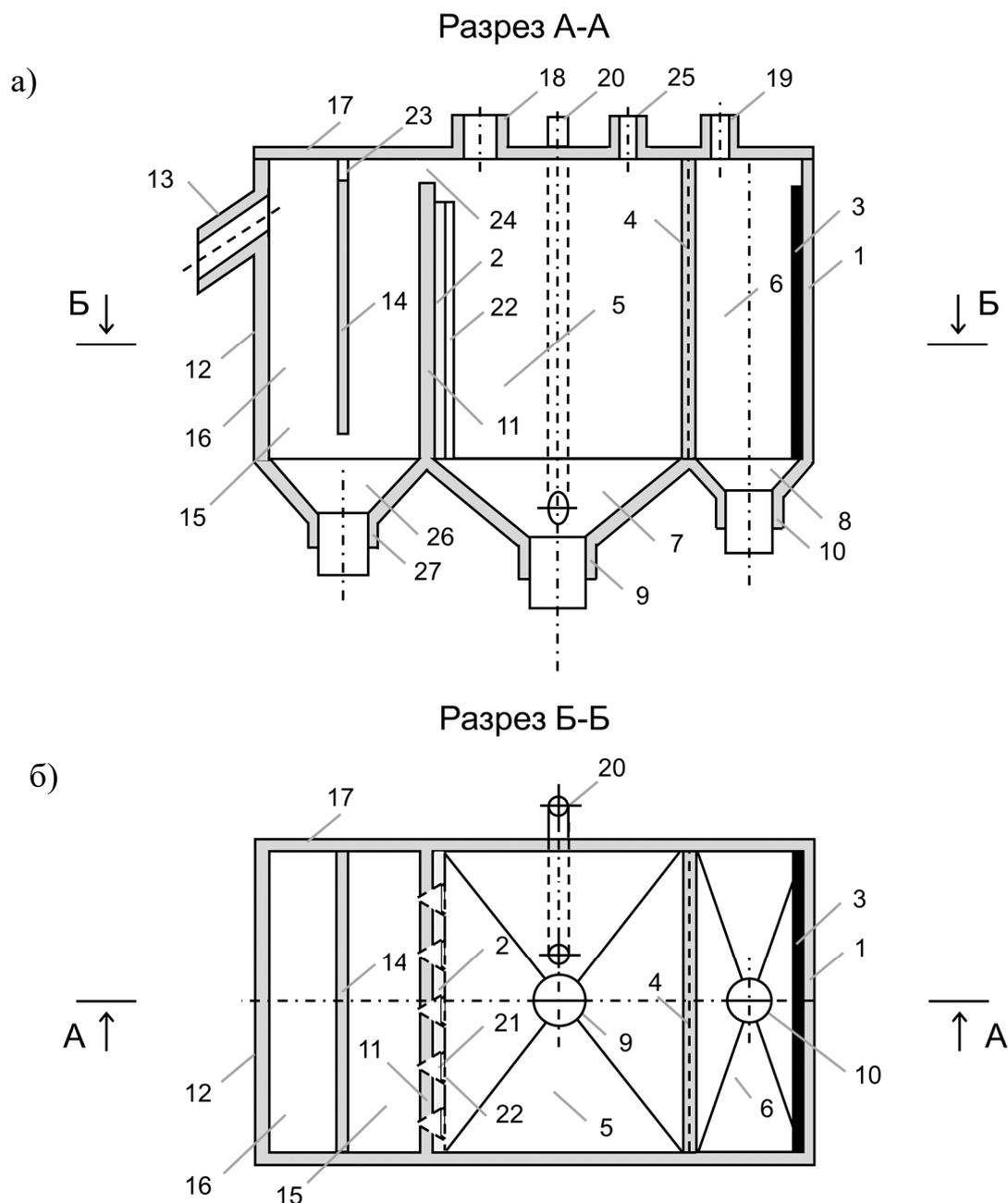


Рисунок 3.1 – Разрезы А-А(а) и Б-Б (б) электрохлоринатора:
 1 – корпус; 2 – анод; 3 – катод; 4 – диафрагма; 5 – анодный отсек;
 6 – катодный отсек; 7, 8 – пирамидальные части; 9, 10 – сливные патрубки пирамидальных частей; 11 – стенка корпуса; 12 – сорбционная камера;
 13 – сливной патрубков сорбционной камеры; 14 – перегородка;
 15, 16 – отсеки сорбционной камеры; 17 – крышка сорбционной камеры;
 18 – патрубок для выпуска анодных газов; 19 – патрубок для выпуска катодных газов; 20 – патрубок для подачи в анодный отсек раствора NaCl и хлорной воды; 21 – сужающиеся к сорбционной камере вертикальные прорези; 22 – вертикальная диафрагма; 23, 24 – отверстия для пропускания анодных газов; 25 – патрубок для загрузки исходного питания

К стенке 11 корпуса 1, примыкающей к аноду 2 снаружи присоединена сорбционная камера 12 со сливным патрубком 13, разделенная открытой снизу перегородкой 14 на два отсека 15 и 16. Сверху корпуса 1 и сорбционной камеры 12 установлена крышка 17 с патрубками 18 для выпуска анодных газов и 19 для выпуска катодных газов.

К пирамидальной части 7 анодного отсека 5 корпуса 1 присоединен патрубок 20 для подачи в анодный отсек 5 раствора NaCl и хлорной воды.

В аноде 2 и примыкающей к нему стенке 11 корпуса 1 выполнены вертикальные сужающиеся к сорбционной камере 12 прорези 21. В корпусе 1 на поверхности анода 2 установлены вертикальные диафрагмы 22, разделяющие пространства прорезей 21 и анодного отсека 5.

Ширина щели вертикальных сужающихся прорезей 21 в узкой части устанавливается меньше или равной половине минимального диаметра загружаемого в сорбционную камеру 12 сорбента.

В верхней части стенки 11 корпуса 1, примыкающей к аноду 2, и перегородке 14 сорбционной камеры 12 выполнены отверстия 23 и 24 для пропускания анодных газов из камеры 12 к патрубку 18 крышки 17.

Принцип работы электрохлоринатора. В анодный отсек корпуса загружается обрабатываемый материал. В отсеки сорбционной камеры производится загрузка сорбента для сорбции золота из насыщенного золотом продуктивного раствора. В пирамидальную часть анодного отсека корпуса подается рабочий раствор и хлорная вода. На электроды подается постоянный электрический ток.

На аноде и на электропроводных частицах обрабатываемого материала возбуждаются анодные электрохимические реакции образования атомарного и молекулярного хлора, кислорода, химические реакции образования хлорноватистой и соляной кислот, хлорного железа, которые активно растворяют в обрабатываемом материале золото, серебро, окисленные и сульфидные минералы. Золото растворяется до отрицательных ионов $AuCl_4^-$.

Окисленные и сульфидные минералы растворяются с образованием катионов тяжелых металлов.

В поле постоянного электрического тока положительно заряженные катионы тяжелых металлов из анодного отсека движутся в сторону отрицательно заряженного катода, проходят через диафрагму в катодный отсек, где вступая в реакцию с образующимися на катоде ионами гидроксила образуют гидроокислы металлов, которые осаждаются в пирамидальной части катодного отсека, из которой выгружаются через патрубок.

Отрицательные ионы $AuCl_4^-$ в поле постоянного тока из анодного отсека корпуса движутся в сторону положительно заряженного анода, проходят через диафрагмы и через сужающиеся вертикальные прорезы с помощью ускоряющихся потоков продуктивного раствора удаляются в сорбционную камеру. Продуктивный раствор в сорбционной камере самотеком перетекает из первого отсека через открытое снизу пространство перегородки во второй отсек сорбционной камеры и удаляется из сорбционной камеры через сливной патрубок. При прохождении продуктивного раствора через сорбент в сорбционной камере золото сорбируется сорбентом.

По окончании процесса электрохимической хлоринации в течение заданного времени обрабатываемый материал промывается водой и разгружается из анодного отсека.

Далее процесс электрохимической хлоринации осуществляется аналогичным образом на следующих порциях обрабатываемого материала.

Замена сорбента в отсеках сорбционной камеры на свежий осуществляется при достижении порога насыщения сорбента золотом. Насыщенный золотом сорбент направляется на переработку с извлечением золота в конечный золотосодержащий продукт.

Электрохлоринатор для электрохимической хлоринации, обеспечивает повышение извлечения золота в конечный золотосодержащий продукт за счет снижения потерь золота при переходе ионов золота из анодного отсека в сорбционную камеру. Данная конструкция защищена патентом РФ № 2775983

(Приложение 1) [118]. По аналогии с [117] конструкция предусматривает также отдельное осаждение тяжелых металлов при разделении диафрагмами катодного пространства на три отсека.

3.2 Разработка технологии извлечения золота из золотосодержащего сырья электрохимической хлоринацией в присутствии угольного сорбента

Предлагаемая технология позволяет увеличить извлечение золота в конечный золотосодержащий продукт за счет повышения эффективности сорбции золота угольным сорбентом. Известные технологии «уголь в пульпе» [119, 120] обладают низким извлечением золота в конечный золотосодержащий продукт по причине не полной сорбции угольным сорбентом растворенного электрохимической хлоринацией золота. Увеличение извлечения золота при использовании технологии «уголь в пульпе» достигается за счет того, что насыщенный золотом угольный сорбент выделяется из обработанного сырья флотацией, а на получение конечного золотосодержащего продукта направляется пенный продукт флотации после переработки одной порцией угольного сорбента одной или нескольких порций золотосодержащего сырья. Технологическая схема переработки представлена на рисунке 3.2.

Угольный сорбент измельчается до флотационной крупности минус 0,5 мм, перемешивается с исходным золотосодержащим сырьем (порция 1). Смесь золотосодержащего сырья с измельченным угольным сорбентом загружается в анодную камеру диафрагменного электролизера и подвергается электрохимической хлоринации с растворением золота и одновременной сорбцией растворенного золота угольным сорбентом.



Рисунок 3.2 – Технологическая схема переработки золотосодержащего сырья по технологии «Уголь в пульпе»

По окончании процесса электрохимической хлоринации порции 1 исходного сырья осуществляется флотация отработанного сырья с получением пенного и камерного продуктов. Камерный продукт флотации направляется в хвосты, а пенный продукт, представляющий собой угольный сорбент с сорбированным золотом, направляется повторно в процесс

переработки порции 2 исходного сырья и далее в процессе переработки последующих порций исходного золотосодержащего сырья.

Количество перерабатываемых порций исходного золотосодержащего сырья с одной порцией угольного сорбента зависит от содержания золота в исходном сырье и степени насыщения угольного сорбента, окончательное количество порций для конкретного вида исходного сырья определяется экспериментально.

Использование в процессе электрохимической хлоринации измельченного до крупности минус 0,5 мм угольного сорбента в смеси с обрабатываемым золотосодержащим сырьем обеспечивает высокую скорость и полноту сорбции растворенного при электрохимической хлоринации золота, за счет большой поверхности частиц сорбента и непосредственного контакта с частицами обрабатываемого сырья. При этом на развитой поверхности частиц угольного сорбента эффективно сорбируются все образующиеся анионные и катионные формы растворенного золота.

Многоразовое использование одной порции угольного сорбента при электрохимической хлоринации нескольких порций исходного золотосодержащего сырья обеспечивает требуемое для дальнейшей переработки содержание золота в угольном сорбенте и позволяет снизить удельный расход сорбента на сорбцию золота.

Таким образом обеспечивается повышение извлечения золота в конечный золотосодержащий продукт (сплав Доре).

Практически способ был реализован в лабораторных условиях на пробе золотосодержащего промпродукта переработки золотосодержащей россыпной руды с массовой долей золота 200 г/т. Золото в промпродукте представлено, главным образом, ассоциированным с пиритом и арсенопиритом.

Электрохимическую хлоринацию промпродукта осуществляли в диафрагменном электролизере. Процесс электрохимической хлоринации реализован следующим образом. Порцию промпродукта массой 5 кг

смешивали с порцией измельченного до крупности минус 0,5 мм угля массой 0,2 кг. Смесь промпродукта с углем загружали в анодную камеру диафрагменного электролизера и подвергали электрохимической хлоринации при напряжении на электродах 6 В и токе 20 А в течение 6 часов, при циркуляции жидкой фазы 10 л/ч. В процессе электролиза в анодную камеру электролизера дополнительно подавали раствор NaCl концентрации 50 г/л в объеме 0,3 л/ч.

По окончании процесса электрохимической хлоринации обработанный промпродукт выгружали из анодной камеры и подвергали флотации насыщенный золотом уголь с помощью керосина при расходе 20 г/т.

Эксперимент повторяли на 5 порциях исходного питания. Пенный продукт (насыщенный угольный сорбент) после обработки пяти порций объединяли, подвергали сушке, озолению в подовой печи и плавке по технологии пробирного анализа на золото. Полученный золотосодержащий сплав после взвешивания подвергали анализу на содержание золота.

Сравнение показателей извлечения золота в конечный золотосодержащий продукт по известному способу «уголь в пульпе» и предлагаемому способу приведено в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты сравнения показателей переработки золотосодержащего промпродукта по известному и предлагаемому способам

Наименование показателя	Значение показателя	
	По известному способу	По предлагаемому способу
Масса перерабатываемого промпродукта, кг	25	25
Содержание золота в исходном продукте, г/т	200	200
Количество золота в исходном продукте, г	0,255	0,255
Напряжение на электродах, В	5	8
Ток, А	20	20
Продолжительность электрохлоринации, час	6	6
Количество полученного золотосодержащего продукта, г	5,09	5,27
Содержание золота в конечном золотосодержащем продукте, %	82	82,3
Извлечение золота в конечный золотосодержащий продукт, %	83,4	86,7

Установлено, что извлечение золота в конечный золотосодержащий продукт в предлагаемом способе по сравнению с известным повышается более, чем на 3 %.

Способ реализован в лабораторных условиях на пробе концентрата центробежной сепарации хвостов обогащения медно-цинковой руды Карагайлинской обогатительной фабрики. Проба концентрата центробежной сепарации на 80 % представлена сульфидами, главным образом, пиритом. Содержание золота в продукте составляло 10,2 г/т.

Электрохимическую хлоринацию проводили аналогично выше приведенному опыту. Отличием являлось, то, что при переработке пяти порций золотосодержащего продукта использовали одну порцию измельченного угольного сорбента, а на озоление и плавку направляли пенный продукт флотации после пятой порции исходного продукта.

Результаты сравнения показателей извлечения золота в конечный золотосодержащий продукт по известному и предлагаемому способу приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты сравнения показателей переработки концентрата центробежной сепарации хвостов Карагайлинской фабрики по известному и предлагаемому способу

Наименование показателя	Значение показателя	
	По известному способу	По предлагаемому способу
Масса перерабатываемого промпродукта, кг	25	25
Содержание золота в исходном продукте, г/т	10,2	10,2
Количество золота в исходном продукте, г	0,255	0,255
Напряжение на электродах, В	8	8
Ток, А	20	20
Продолжительность электрохлоринации, час	6	6
Количество полученного золотосодержащего продукта, г	0,263	0,272
Содержание золота в конечном золотосодержащем продукте, %	80,7	80,5
Извлечение золота в конечный золотосодержащий продукт, %	83,4	85,8

Установлено, что повторное использование одной порции угольного сорбента при переработке пяти порций исходного золотосодержащего продукта также приводит по сравнению с известным способом к повышению извлечения золота в конечный золотосодержащий продукт. В конкретном примере извлечение повышается на 2,4 %.

Таким образом, предлагаемый способ извлечения золота из золотосодержащего сырья обеспечивает увеличение извлечения золота за счет повышения эффективности сорбции золота на угольный сорбент. Предложенное техническое решение защищено патентом РФ № 2799942 (Приложение 2) [121].

3.3 Разработка решений комплексного использования образующихся при электрохлоринации продуктов

В процессе хлоринации золотосодержащего сырья при электролизе раствора хлорида натрия в диафрагменном электролизере образуются на аноде электродные газы хлор и кислород, на катоде газ водород, в катодном пространстве образуется католит. При растворении анодных газов в процессе получения хлорной воды выделяется очищенный от хлора газ кислород.

Получение хлорной воды в рассматриваемой схеме осуществляется ступенчато: путем пропускания анодных газов через ряд герметически закрытых, сообщающихся в донной части емкостей, с подачей анодных газов в первую емкость, подачей воды в последнюю емкость, выпуском хлорной воды из первой емкости и выпуском очищенного от хлора кислорода из последней емкости. Полученная таким образом хлорная вода направляется в массив золотосодержащего сырья (рисунок 3.3).

В растворном баке 2 путем смешивания воды с соляной кислотой готовится подкисленная до $\text{pH}=2,5-3$ вода, подаваемая далее в емкость 1.4 и

через соединительные в донной части патрубки, заполняет сообщающиеся емкости 1.3, 1.2, 1.1.

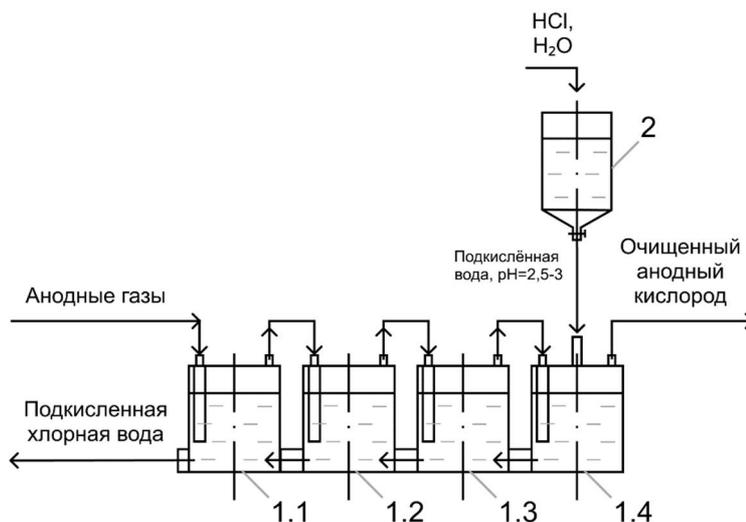


Рисунок 3.3 – Система получения хлорной воды с высокой концентрацией хлора: 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 – сообщающиеся емкости для растворения хлора из анодных газов; 2 – растворный бак

Анодные газы хлор и кислород из анодной камеры электролизера направляются на растворение хлора в емкость 1.1, в которой при барботаже газов через толщу подкисленной воды происходит растворение хлора. Далее анодные газы, выделившиеся из емкости 1.1, последовательно проходят через сообщающиеся емкости 1.2, 1.3, 1.4, в которых происходит дальнейшее растворение оставшегося в анодных газах хлора за счет барботажа через подкисленную воду. Выходящие газы из емкости 1.4 содержат концентрацию по хлору ниже ПДК.

Реализуется непрерывная подача подкисленной воды в емкость 1.4 и непрерывный выпуск хлорной воды из емкости 1.1, скорость протекания жидкой фазы в соединительных патрубках между сообщающимися емкостями устанавливается выше скорости концентрационной диффузии растворенного хлора. Это достигается путем подбора поперечного сечения патрубков и регулированием расхода жидкой фазы.

Концентрация растворенного хлора в емкостях снижается последовательно от первой емкости к четвертой:

$$C_1 > C_2 > C_3 > C_4,$$

где C_1, C_2, C_3, C_4 – концентрация растворенного хлора в первой, второй, третьей и четвертой ступенях растворения, соответственно.

Из емкости 1.4 максимально насыщенная хлором подкисленная хлорная вода направляется в массив золотосодержащего сырья.

Такое решение повышает экологическую безопасность процесса за счет очищения анодных газов от хлора до норм ПДК и позволяет получить хлорную воду с высоким содержанием растворенного хлора.

С целью рационального использования образующихся при хлоринации дополнительных продуктов предложена технология их комплексного использования. Принципиальная схема комплексного использования получаемых продуктов технологии приведена на рисунке 3.4, схема цепей аппаратов – на рисунке 3.5. Схема предусматривает направление получаемого при электролизе католита в операцию осаждения тяжелых металлов, а катодного водорода и анодного кислорода в операцию получения электрической энергии.

Подача раствора едкого натрия в операцию осаждения ионов тяжелых металлов приводит к очистке продуктивного раствора от ионов $Fe^{+2}, Fe^{+3}, Cu^{+2}$ и других металлов за счет образования гидроокислов, выпадающих в осадок, увеличивая тем самым эффективность сорбции золота угольным сорбентом.

Полное растворение хлора позволяет улучшать экологическую обстановку за счет исключения выбросов хлора в атмосферу. Данная технология защищена патентом РФ № 279460 (Приложение 3) [90].

Подача водорода и кислорода в водородно-воздушный парогенератор приводит к выработке электроэнергии на собственные нужды, позволяет снизить затраты на приобретаемую электроэнергию и повысить экологическую безопасность процесса за счет исключения выброса вредных веществ в атмосферу.

Водород, как чистый энергоноситель для производства тепла и электроэнергии, обладает многими привлекательными характеристиками

[122, 123]. Он считается самым чистым и перспективным источником энергии 21 века. Кроме того, водород является важным химическим сырьем, широко используемым в крупномасштабных промышленных процессах, включая синтез аммиака, переработку нефти и реакцию превращения воды в газ.

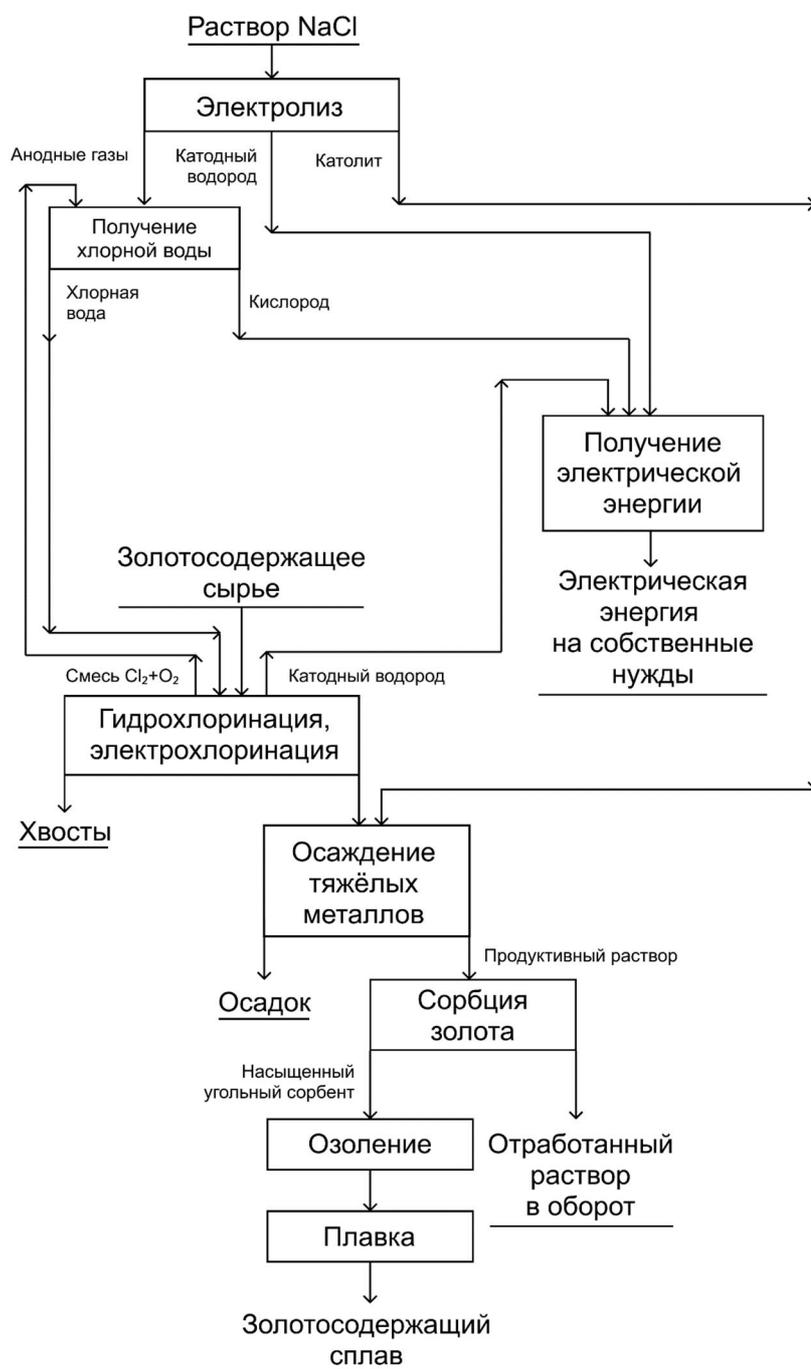


Рисунок 3.4 – Принципиальная схема комплексного использования получаемых продуктов при переработке золотосодержащего сырья

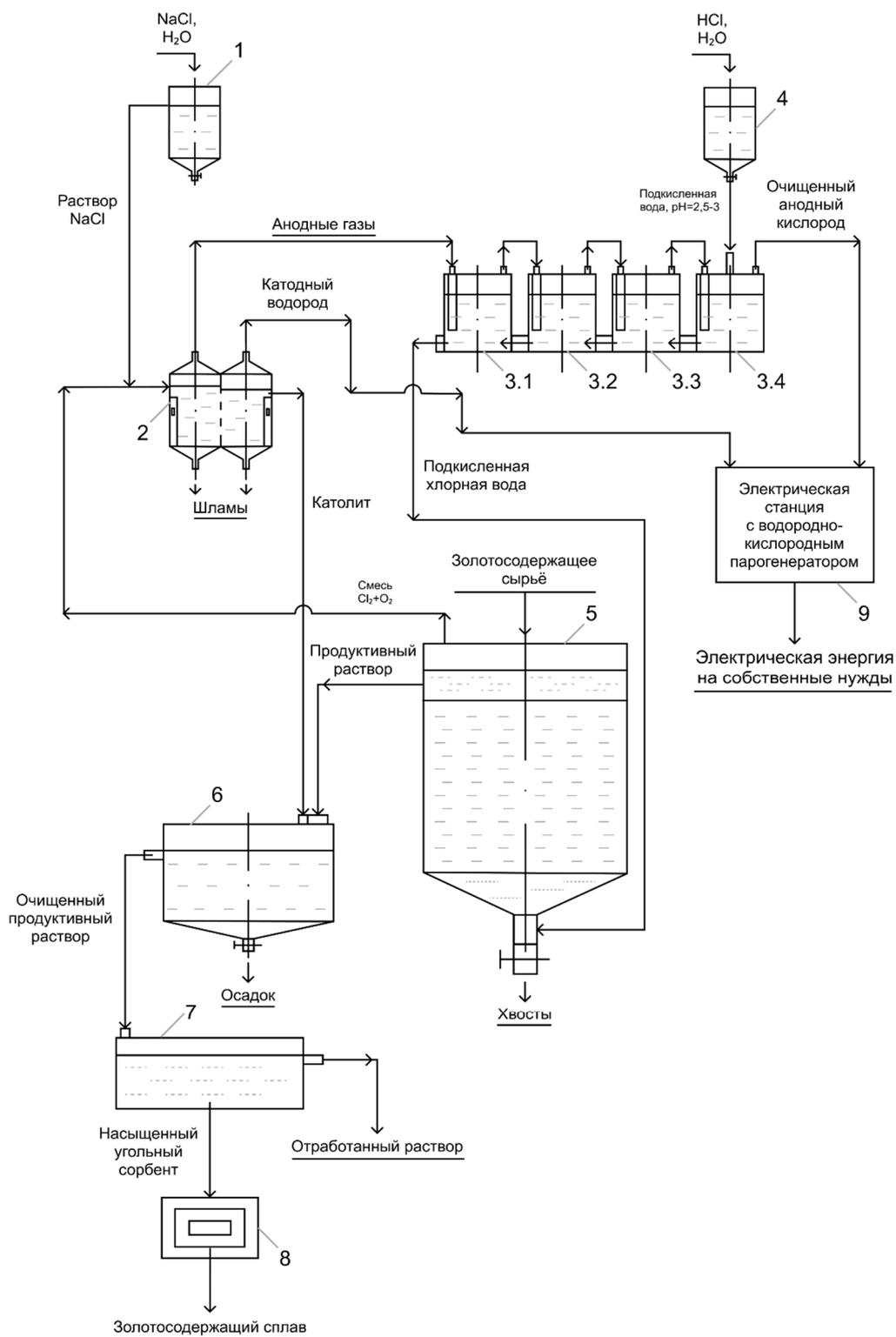


Рисунок 3.5 – Схема цепей аппаратов комплексной технологии переработки золотосодержащего сырья:

- 1 – растворный бак; 2 – диафрагменный электролизер;
- 3.1, 3.2, 3.3, 3.4. – сообщающиеся емкости для растворения хлора из анодных газов; 4 – растворный бак; 5 – емкость гидро- и электрохлоринации;
- 6 – емкость для осаждения ионов тяжелых металлов; 7 – емкость с угольным сорбентом; 8 – печь для озоления сорбента; 9 – электрическая станция с водородно-кислородным парогенератором

Поскольку водород не существует в природе в виде молекулы, он образуется путем преобразования определенных исходных материалов, содержащих водородный элемент (например, воды или углеводов). В настоящее время более 96 % мирового объема водорода производится из традиционных ископаемых источников, из которых 48 % приходится на паровую конверсию метана, 30 % – на риформинг нефти и 18 % – на газификацию угля [124]. К сожалению, большинство традиционных технологий производства водорода из ископаемого топлива связаны с серьезным загрязнением окружающей среды и высоким энергопотреблением. Поэтому все большее внимание уделяется применению новых технологий для производства водорода из возобновляемых и ядерных источников, при этом во всем мире действуют все более строгие и актуальные правила охраны окружающей среды [125]. Процесс производства водорода должен потреблять определенное количество материалов и энергии либо по традиционной, либо по новой технологии, что неизбежно оказывает воздействие на окружающую среду [126].

Несмотря на то, что в мире более 90 % водорода производится из недорогого метана и других ископаемых углеводородных топлив, последующее сжатие, хранение, транспортировка и распространение технологии неизбежно приводят к устойчивому росту отпускных цен для потребителей. Более того, многие базовые вспомогательные средства и технологии на современном этапе не могут удовлетворить требованиям для мелкомасштабного распределения источников водорода в энергоснабжении и других областях, включая транспорт [127, 128].

Для получения 1 м³ водорода необходимо затратить не менее 4,5 кВт/ч электроэнергии, в то время как при сжигании 1 м³ водорода можно выработать 2,8 кВт/ч, что делает водород весьма дорогим топливом для потребителя по сравнению с традиционной генерацией. В таблице 3.1 приведены данные по стоимости 1 кг водорода (1 м³ содержит 89,8 г водорода) в зависимости от различных способов его получения [129].

Таблица 3.3 – Стоимость 1 кг водорода в зависимости от способа его получения

Процесс получения водорода	Исходное сырье	Стоимость (руб/кг)
Электролиз воды	Вода	219 – 292
Паровой риформинг метана	Природный газ	152,0 – 165,7
Газификация угля	Уголь	97,2 – 119,0
Автотермический риформинг метана	Природный газ	108,0
Пиролиз метана	Природный газ	116,0 – 124,1
Пиролиз биомассы	Древесная биомасса	91,25 – 160,6
Газификация биомассы	Древесная биомасса	129,21 – 149,65

Вышеперечисленные способы являются достаточно дорогостоящими, также не учитываются расходы, связанные с получением исходного сырья.

Использование водорода, получаемого попутно в результате электролиза раствора хлорида натрия в энергетическом цикле является экономически оправданным, так как в данной технологии водород является побочным продуктом, который никак не задействован в технологическом процессе, следовательно, полученная электроэнергия может быть дешевле, чем от традиционных источников электрогенерации.

Были произведены расчеты по экономической целесообразности применения водородной энергетической станции (Приложение 4). Сводная таблица расчетов приведена в таблице 3.2.

Таблица 3.4 – Сводная таблица показателей выработки электроэнергии водородной электростанцией

№	Наименование показателя	Единицы измерения	Значение показателя
1	Мощность электростанции	МВт	5
2	Стоимость электроэнергии	руб./кВт·ч	7
3	Капитальные затраты	руб.	356 400 000
5	Суммарная выручка	руб./год	276 500 000
6	Чистая прибыль	руб./год	158 088 000
7	Срок окупаемости	год	2,25

Исходя из расчетных данных чистая прибыль от внедрения в производственный цикл водородной электростанции мощностью 5 МВт и

продажи электроэнергии внешним потребителям составит 158 088 000 рублей в год, срок окупаемости – 2,25 года.

3.4 Выводы

1. Разработана усовершенствованная конструкция электрохлоринатора, которая за счет повышения эффективности направления ионов золота из зоны растворения в зону сорбции золота увеличивает извлечение золота в конечный продукт и позволяет осаждать ионы тяжелых металлов в катодной камере электрохлоринатора.

2. Разработана технология электрохимической хлоринации в режиме «Уголь в пульпе», включающая измельчение угля до флотационной крупности, электрохлоринацию смеси исходного питания с углем, выделение угольного сорбента из обработанного сырья флотацией и направление на получение конечного золотосодержащего продукта пенного продукта флотации после переработки одной порцией угля одной или нескольких порций золотосодержащего сырья. Технология обеспечивает повышение извлечения золота за счет эффективной сорбции углем образующихся при электрохлоринации анионов и катионов золота.

3. Разработана технология получения хлорной воды с высоким содержанием растворенного хлора при очистке анодных газов до концентрации хлора ниже ПДК.

4. Разработана схема комплексного использования получаемых при электрохлоринации золотосодержащего сырья продуктов, позволяющая использовать католит для осаждения тяжелых металлов из рабочего раствора перед сорбцией золота, использовать образующиеся водород и кислород для получения электрической энергии на собственные нужды, что позволяет при увеличении экологичности снизить себестоимость переработки сырья.

5. Экономическими расчетами показано, что водородная станция мощностью 5 МВт, предназначенная для выработки электроэнергии на собственные нужды, а также для продажи излишка электроэнергии в сеть позволит получить прибыль в размере 158 088 000 рублей в год при сроке окупаемости 2,25 года.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ МЕТОДАМИ ГИДРО- И ЭЛЕКТРОХЛОРИНАЦИИ

4.1 Технология переработки золотосодержащей руды месторождения «Ашалы»

4.1.1 Характеристика золотосодержащей руды месторождения «Ашалы» и направления исследования по разработке технологии

Руда месторождения «Ашалы» (Республика Казахстан) является силикатно-карбонатной сульфидной рудой. Минеральный состав руды характеризуется большим количеством гидроокислов железа (гётит и лепидокрокит). Сульфидная часть руды представлена пиритом, арсенопиритом. Содержание золота в руде 1,45 г/т.

Свободное золото в руде представлено золотиными крупностью от 0,3 до 100 мкм. Основная масса золота связана с пиритом и арсенопиритом в виде микровключений.

В таблице 4.1 представлены результаты рационального анализа золота в измельченной руде месторождения «Ашалы».

Таблица 4.1 – Результаты рационального анализа золота в измельченной руде месторождения «Ашалы»

Форма нахождения золота	При измельчении руды до 70 % класса – 0,071 мм		При измельчении руды до 90 % класса – 0,044 мм	
	Распределение			
	г/т	%	г/т	%
Свободное с чистой поверхностью	0,26	17,1	0,26	18,20
Свободное, покрытое пленками	0,05	3,5	0,06	4,10
Ассоциированное с сульфидами	1,07	74,0	1,06	72,60
Ассоциированное с нерудными минералами	0,07	5,4	0,07	5,10
ВСЕГО	1,45	100,0	1,45	100,0

Установлено, что более 20 % золота находится в свободном виде и более 70 % золота представлено золотом, ассоциированным с сульфидами.

4.1.2 Экспериментальные исследования и разработка технологии переработки руды месторождения «Ашалы»

В процессе разработки технологии проведены исследования возможностей предварительного обогащения руды, удаления окисленных минералов, выделение свободного золота в шлиховой продукт и электрохимической хлоринации.

Для предварительного обогащения исследован метод рентгенофлуоресцентной сепарации (РФС). Исследования на классах крупности $-100+60$ мм и $-60+30$ мм выполнены на сепараторе СРФ-100 в режиме «анализ». Для исследования установлена рентгеновская трубка с ренийевым анодом. Принято напряжение на трубке 36 кВ и ток 40мкА. В качестве алгоритма разделения определен аналитический параметр P_{Fe} . Экспериментами установлено, что максимальный выход отвальных хвостов достигается в результате РФС класса крупности $-60+30$ мм. Исходную руду дробили до класса крупности минус 60 мм. На классе крупности $-60+30$ мм реализовали РФС с выделением отвальных хвостов. Концентрат РФС объединяли с классом крупности минус 30 мм и направляли на дальнейшую переработку. Баланс по конечным продуктам приведен в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Баланс по конечным продуктам РФС класса крупности $-60+30$ мм

Наименование продукта	Выход, %	Массовая доля золота, г/т	Извлечение золота, %
Хвосты РФС	35,26	0,23	5,70
Концентрат РФС	25,24	2,54	44,29
Класс крупности минус 30 мм	39,23	1,85	50,01
Итого на переработку	64,44	2,12	94,30
Всего	100,00	1,45	100,00

Таким образом, на дальнейшую переработку направляли продукт, выход которого по отношению к исходному сырью составил 64,44 %, массовая доля в нем золота 2,12 г/т при извлечении в него золота 94,3 %.

Для удаления окисленных минералов железа исследован метод серноокислотного растворения. Исследования выполнены на навесках массой по 10 кг, дробленных до крупности минус 0,7 мм. Реализовано чановое растворение с перемешиванием материала. Растворение осуществляли в течение 1, 2, 3 часов в растворе H_2SO_4 концентрацией 1 % с непрерывным добавлением серной кислоты в процесс растворения. Суммарный расход серной кислоты составил 300 кг/т исходного материала.

В результате экспериментов установлено, что в результате серноокислотного растворения убыль массы исходного питания составила 28,66 %. С продуктивным раствором теряется 0,11 % золота по отношению к исходной руде. На дальнейшую переработку направляется кек серноокислотного растворения с массовой долей золота 2,97 г/т в количестве 94,19 % по отношению к исходной руде.

Выделение свободного золота исследовано на кек серноокислотного растворения методом турбулизационной центробежной сепарации на сепараторе К-200ВЛ при скорости вращения конуса 1100 мин^{-1} и давлением турбулизирующей воды 0,1 МПа. Исследования проведены на порциях исходного питания по 5 кг.

В результате центробежной сепарации получена тяжелая фракция с массовой долей золота 31,23 г/т при выходе 4,19 % по отношению к исходной руде и легкая фракция с массовой долей золота 0,11 г/т при выходе 41,78 % по отношению к исходной руде. Тяжелая фракция подвергнута доводочным операциям турбулизационной центробежной сепарации и ручной доводки. В результате получен золотосодержащий шлик с массовой долей золота 80 % при извлечении в него золота 20,2 % по отношению к исходной руде.

Хвосты доводочных операций направлялись на дальнейшую переработку методом электрохимической хлоринации.

4.1.3 Исследования электрохимической хлоринации

Исследования электрохимической хлоринации выполнены в режимах бездиафрагменной и диафрагменной перколяционной электрохлоринации.

Эксперименты по бездиафрагменной электрохлоринации выполнены в лабораторных условиях на установке, принципиальная схема которой приведена на рисунке 4.1.

Установка включает перколяционный электрохлоринатор, сорбционную колонку (8) и ёмкости для раствора NaCl (1) и продуктивного раствора (9). Перколяционный электрохлоринатор представляет собой цилиндрический корпус 2 с фильтровальной перегородкой 5. Внутри корпуса 2 установлены электроды 3 и загружена навеска руды 4. Сорбционная колонка состоит из корпуса 6 с фильтровальной перегородкой 8, заполненного сорбентом 7.

Эксперименты проводились следующим образом. После загрузки в перколяционный электрохлоринатор навески материала из ёмкости 1 непрерывно подавали раствор NaCl заданной концентрации, на электроды 3 от выпрямителя подавали постоянный электрический ток. Раствор через фильтровальную перегородку 5 самотёком направляется в сорбционную колонку, из которой через фильтровальную перегородку 8 самотёком направляется в ёмкость отработанного продуктивного раствора 9, из которой раствор направляется в ёмкость 1. Таким образом, процесс электрохимической хлоринации осуществляется при постоянной циркуляции продуктивного раствора с добавлением раствора NaCl.

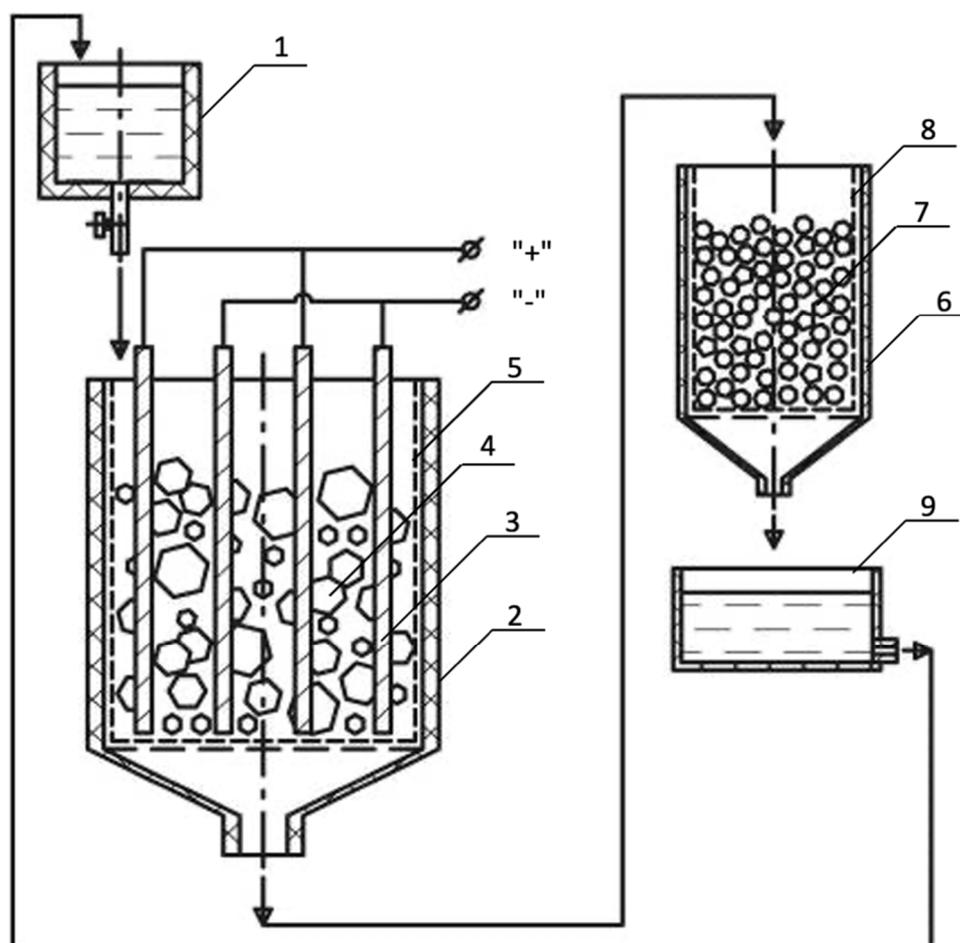


Рисунок 4.1 – Принципиальная схема установки для бездиафрагменной перколяционной электрохлоринации: 1 – ёмкость с раствором NaCl; 2 – корпус перколяционного электрохлоринатора; 3 – электроды; 4 – руда; 5 – фильтровальная перегородка; 6 – корпус сорбционной колонки; 7 – сорбент; 8 – фильтровальная перегородка; 9 – ёмкость для продуктивного раствора

Исследования выполнены на навесках 2 кг. Напряжение на электродах устанавливали 4 В, ток составлял 15 А, продолжительность электрохлоринации 14 часов. По окончании процесса электрохлоринации навеску руды промывали водой, сушили и направляли на пробирный анализ.

Результаты экспериментов по бездиафрагменной перколяционной электрохлоринации приведены в таблице 4.3.

Установлено, что перколяционная бездиафрагменная электрохлоринация хвостов центробежной сепарации при заданных режимах не обеспечивает высокое извлечение золота в раствор, которое составляет 12–32 %.

Таблица 4.3 – Результаты экспериментов по бездиафрагменной перколяционной электрохлоринации руды месторождения «Ашалы»

Наименование показателя	Значение показателя
Масса навески, кг	2
Массовая доля золота в исходном продукте, г/т	22,9
Напряжение, В	4
Ток, А	15
Продолжительность, час	14
Концентрация раствора NaCl, г/л	50
Выход кека, %	98,21
Массовая доля золота в кеке, г/т	20,52
Извлечение золота в кек, %	88,0
Извлечение золота в раствор, %	12,0

Эксперименты по перколяционной диафрагменной электрохимической хлоринации выполнены на навесках 1 кг в электрохлоринационной установке, принципиальная схема которой приведена на рисунке 4.2.

Установка состоит из корпуса 1, внутри которого установлен графитовый анод, в донной части установлен перфорированный катод 3, на поверхности которого установлена диафрагма 4. Корпус 1 в нижней части соединен с приемником 5 продуктивного раствора, в верхней части которого установлен патрубок 7 для выпуска катодных газов.

Сверху корпус 1 соединен с приемником анодных газов, который с помощью воздуховода 10 соединен с емкостями 9 для растворения анодных газов. Для подачи раствора NaCl в корпус 1 в установке предусмотрен расходный бак 8, соединенный патрубком с корпусом 1.

Установка работает следующим образом. Исходную навеску массой 1 кг помещают внутрь корпуса 1 и закрывают приемником анодных газов 6. Из расходного бачка 8 раствор NaCl подают внутрь корпуса 1. На электроды 2, 3 подается постоянный электрический ток.

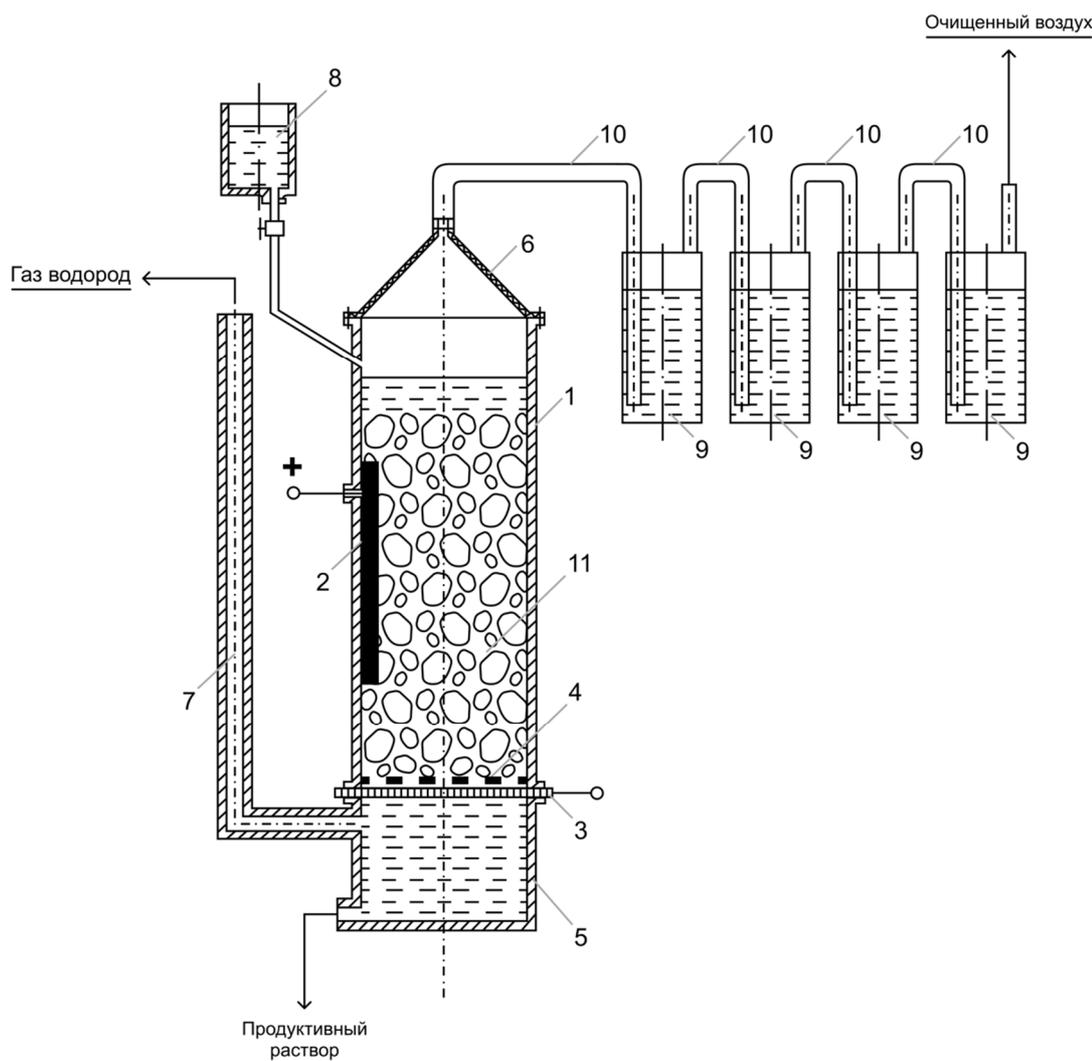


Рисунок 4.2 – Принципиальная схема перколяционной диафрагменной электрохлоринационной установки: 1 – корпус; 2 – графитовый анод; 3 – перфорированный катод; 4 – диафрагма; 5 – приемник продуктивного раствора; 6 – приемник анодных газов; 7 – патрубок для выпуска катодных газов; 8 – расходный бак для хлорсодержащих агентов; 9 – емкости для растворения анодных газов; 10 – воздуховоды; 11 – обрабатываемый материал

На аноде 2 протекают анодные процессы образования хлорсодержащих растворяющих агентов, которые активно взаимодействуют с частицами обрабатываемого материала. Продукты анодной обработки через диафрагму 4 и перфорированный катод 3 самотеком направляются в приемник 5 продуктивного раствора.

Анодные газы, образующиеся в результате электролиза, собираются в приемнике 6 и через воздухопроводы 10 поступают в емкости 9 для растворения газов. Катодные газы удаляются через патрубок 7.

В процессе опыта поддерживали напряжение на электродах 8–10 В и уровень жидкой фазы в корпусе 1. Продолжительность электрохимической хлоринации в каждом опыте составляла 6 часов.

По окончании опыта кек из анодной камеры корпуса 1 промывали, сушили, взвешивали и направляли на пробирный анализ на золото.

Выполнено 10 параллельных экспериментов. После математической обработки результатов, установлено, что перколяционная диафрагменная электрохимическая хлоринация обеспечивает извлечение золота в раствор 68,77 % по отношению к исходной руде.

На продуктивном растворе электрохимической хлоринации проведены исследования сорбции на угольный сорбент. Сорбцию золота осуществляли в сорбционной колонне при продолжительности сорбции от 6 до 24 часов в режимах без осаждения и с осаждением тяжелых металлов.

Осаждение тяжелых металлов осуществляли католизом, образующимся в процессе электрохимической хлоринации. В качестве сорбента использовали активированный уголь марки АГ и древесный уголь. Результаты сорбции золота на активированный уголь представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты сорбции золота на активированный уголь

Условие опыта	Извлечение золота (%) на уголь при продолжительности сорбции, час			
	6	12	18	24
Без осаждения тяжелых металлов	17,09	41,18	58,82	68,24
С предварительным осаждением тяжелых металлов	24,13	50,54	69,96	81,17

Установлено, что предварительное осаждение тяжелых металлов из продуктивного раствора существенно повышает извлечение золота на угольный сорбент.

Также выполнена оценка использования древесного угля в качестве сорбента. Выполнены эксперименты по сравнению сорбционной емкости активированного и древесного углей, результаты эксперимента представлены в табл. 4.5. Установлено, что сорбционная емкость после осаждения тяжелых металлов активированного угля составляет 4 г/кг, древесного угля 2,1 г/кг.

Таблица 4.5 – Результаты сорбции на активированный и древесный уголь

Наименование продукта	Значение показателей сорбции	
	Активированный уголь	Древесный уголь
Продолжительность сорбции, час	48	48
Емкость сорбента, г/кг	4	2,1
Количество сорбента, кг	1,0	2,0
Извлечение золота, %	98,5	99,1

Установлено, что расход древесного угля по сравнению с активированным углем при аналогичных результатах сорбции в два раза больше.

Поскольку цена древесного угля существенно ниже цены активированного угля для технологии озоления сорбента и плавки с получением золотосодержащего сплава можно отдать предпочтение использованию древесного угля.

На основании приведенных исследований разработана и внедрена в технологический регламент схема переработки руды месторождения «Ашалы», включающая процессы дробления и измельчения, рентгенофлуоресцентную сепарацию класса крупности $-60+30$ мм, сернокислотное растворение окисленных минералов, турбулизационную центробежную сепарацию, диафрагменную электрохимическую хлоринацию, осаждение ионов тяжелых металлов, сорбцию золота на уголь, озоление насыщенного угольного сорбента и плавку с получением золотосодержащего сплава. Качественно-количественная схема переработки руды месторождения «Ашалы» приведена на рисунке 4.3.

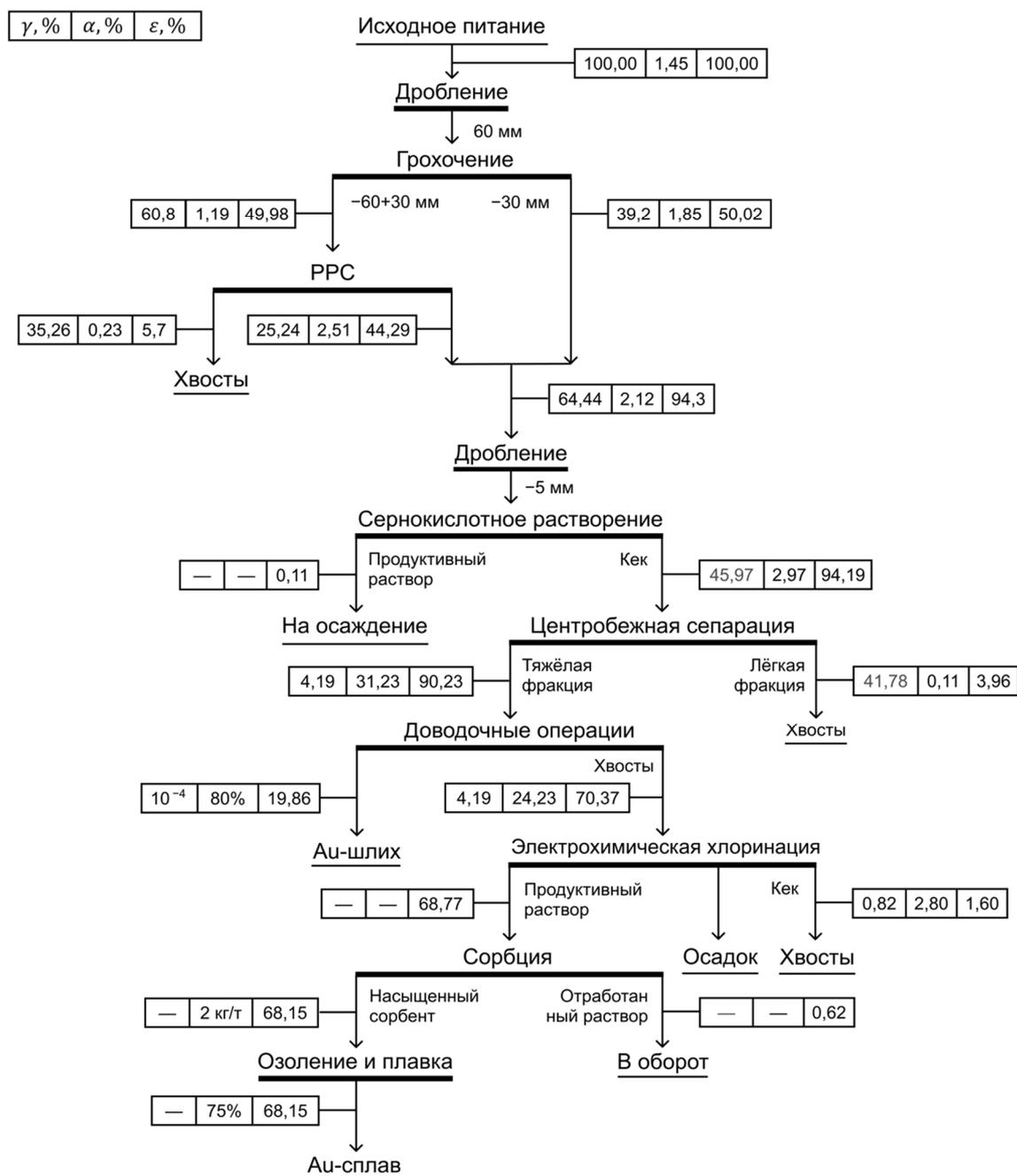


Рисунок 4.3 – Качественно–количественная схема переработки руды месторождения «Ашалы»

В таблице 4.6 приведен баланс по конечным продуктам технологии переработки золотосодержащей руды месторождения Ашалы.

Таблица 4.6 – Баланс по конечным продуктам технологии переработки золотосодержащей руды месторождения «Ашалы»

Наименование продукта	Выход, %	Массовая доля золота, г/т	Извлечение золота, %
Au-шлих	0,000036	800 000	20,2
Золотосодержащий сплав	0,00013	750 000	68,15
Итого Au-содержащие продукты	0,0000166	769 985	88,35
Хвосты РРС	35,26	0,082	5,7
Раствор сернокислотного растворения	–	0,0016 г Au	0,11
Хвосты центробежной сепарации	41,78	0,11	3,96
Хвосты электрохлоринации	0,82	2,80	1,60
Отработанный раствор после сорбции	–	0,012 г Au	0,62
Исходная руда	100,0	1,45	100,000
Убыль массы с раствором	22,14	–	–

Установлено, что предлагаемая технология переработки руды месторождения «Ашалы» обеспечивает получение золотосодержащего шлиха с массовой долей золота 80 % при извлечении в него золота 20,2 % и золотосодержащего сплава с массовой долей золота 75 % при извлечении в него золота 68,15 %.

Для разработанной технологии выполнены расчеты экономической эффективности, которые приведены в приложении 5. Сводная таблица технико-экономических показателей переработки золотосодержащей руды месторождения «Ашалы» по комбинированной технологии с электрохлоринацией приведена в таблице 4.17.

Таблица 4.7 – Сводная таблица технико-экономических показателей переработки золотосодержащей руды месторождения «Ашалы» с электрохлоринацией

№	Наименование показателя	Единицы измерения	Значение показателя
1	Производительность по руде	т/год	816 000
2	Содержание золота в руде	г/т	1,45
3	Количество концентрата шлихового	т/год	0,291
4	Количество золотосодержащего сплава	т/год	1, 041
5	Содержание золота в концентрате шлиховом	%	80,00
6	Содержание золота в золотосодержащем сплаве	%	75,00
7	Стоимость концентрата шлихового	руб./т	2 500 000 000
8	Стоимость золотосодержащего сплава	руб./т	2 000 000 000
9	Капитальные затраты	руб.	663 200 000
10	Себестоимость переработки исходной руды	руб./т	2 997
11	Суммарная выручка	руб./год	2 811 110 048,78
12	Чистая прибыль	руб./год	292 400 707,82
13	Срок окупаемости	год	2,26

Расчетами показано, что технология переработки месторождения «Ашалы» с электрохлоринацией при производительности 100 т/ч при капитальных затратах 663,2 млн рублей обеспечивает получение чистой прибыли от реализации золотосодержащих концентратов 292, 4 млн руб. в год. Срок окупаемости капитальных вложений составляет 2,26 года.

4.1.4 Исследования комбинированной гидро- и электрохимической хлоринации

Эксперименты по гидро- и электрохимической хлоринации выполнены на установке, принципиальная схема которой приведена на рисунке 4.4. Установка для гидро- и электрохлоринации состоит из корпуса 1, в котором установлены анод 2 и катод 3. Анодное и катодное пространство разделены диафрагмой 4. В донной пирамидальной части анодного и катодного пространства установлены разгрузители 5а, 5б. Из анодного пространства

разгружаются хвосты, а из катодного пространства разгружается католит с гидроокислами тяжелых металлов.

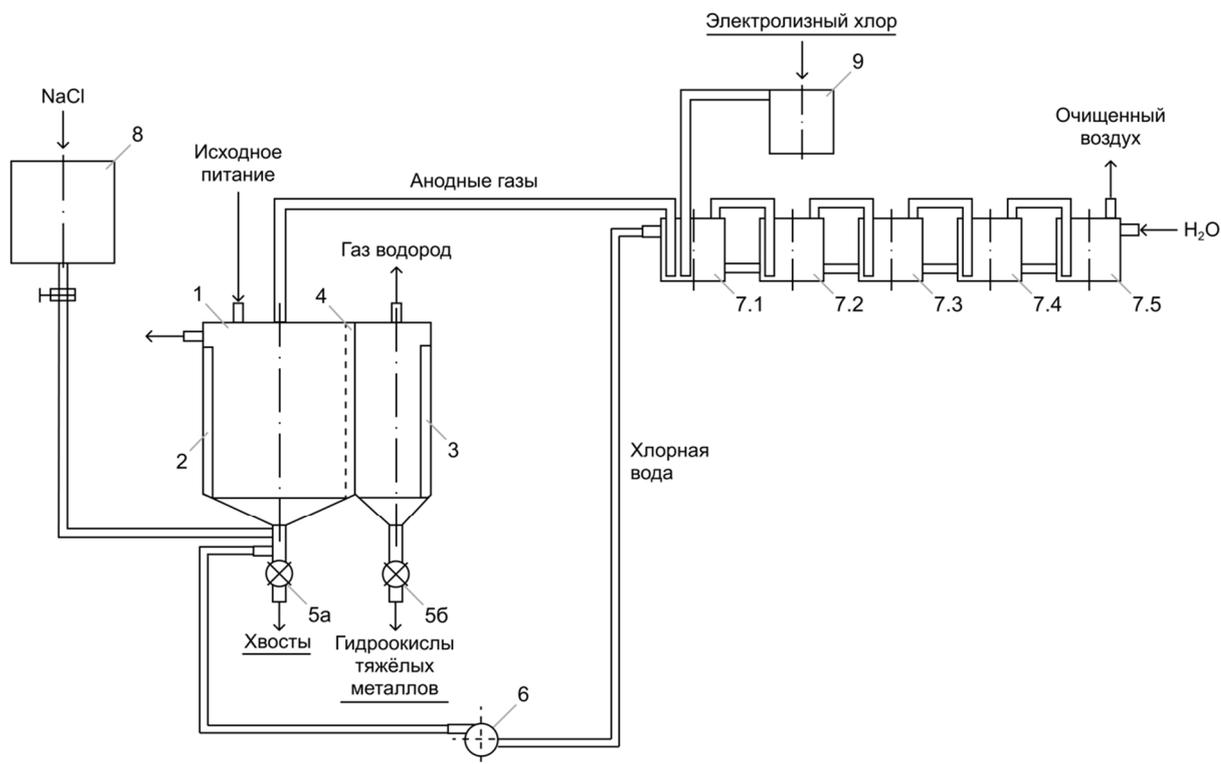


Рисунок 4.4 – Принципиальная схема установки гидро- и электрохлоринации: 1 – корпус диафрагменного электрохлоринатора; 2 – анод; 3- катод; 4 – диафрагма; 5а, 5 б – разгрузители; 6 – насос; 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5 – емкости для растворения анодных газов и хлора; 8 – растворный бак; 9 – ресивер газообразного хлора

В крышке корпуса 1 предусмотрены патрубки для выпуска анодных и катодных газов. Для получения хлорной воды из выделяющегося в электролизере и электрохлоринаторе газообразного хлора предусмотрена система пяти растворных емкостей 7, в которых ступенчато растворяется газообразный хлор при встречном движении жидкой фазы. Получаемая хлорная вода насосом 6 подается снизу в анодное пространство корпуса 1. Из растворного бака 8 в анодное пространство подается раствор NaCl.

Установка для гидро- и электрохлоринации работает следующим образом. В анодное пространство корпуса 1 загружается исходный золотосодержащий продукт. Из растворного бака 8 подается раствор NaCl. В

емкость 7.5 подается вода. При заполнении емкостей 7 из ресивера 9 в емкость 7.1 подается газообразный хлор, который в процессе барботажа в емкостях 7 растворяется и формирует хлорную воду, которая насосом 6 подается в анодную камеру корпуса 1. На электроды 2 и 3 подается постоянный электрический ток. В анодной камере корпуса 1 происходят одновременно процессы гидрохлоринации и электрохлоринации, приводящие к интенсивному растворению окисленных и сульфидных минералов и золота. В жидкой фазе накапливаются катионы тяжелых металлов, которые в электрическом поле движутся через диафрагму 4 в катодное пространство, где за счет взаимодействия с ионами гидроксила выпадают в осадок в виде гидроокислов металлов.

В результате растворения золота в жидкой фазе образуются отрицательные комплексные ионы AuCl_4^{2-} , которые в электрическом поле движутся к аноду 2 и через патрубки в верхней части анодного пространства корпуса 1 направляются на сорбцию золота.

По окончании процесса гидро- и электрохлоринации прекращается подача раствора NaCl в анодную камеру корпуса 1, подача электролизного хлора из ресивера 9. С помощью воды, подававшейся в растворную емкость 7.5 осуществляется промывка водой обработанного исходного сырья. Промытый после обработки материал из анодного пространства корпуса 1 разгружается с помощью разгрузителя 5а и направляется в хвосты. Катодные осадки гидроокислов тяжелых металлов из катодного пространства корпуса 1 разгружаются с помощью разгрузителя 5б. Полученные продукты подвергались анализу на золото.

Выполнена серия из 20 параллельных опытов, в которых продолжительность электрохлоринации составляла 12 часов, напряжение на электродах 8 В, ток 20 А. Продуктивный золотосодержащий раствор всех опытов направлялся в сорбционную емкость с углем. Полученный насыщенный золотом угольный сорбент подвергнут озолению и плавке с

получением золотосодержащего сплава. Результаты опытов после математической обработки приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Результаты экспериментов по комбинированной гидро- и электрохлоринации руды месторождения «Ашалы»

Наименование показателя	Значение показателя
Масса навески, кг	10
Суммарная масса переработанной руды, кг	200
Массовая доля золота в исходном продукте, г/т	22,9
Напряжение, В	6–7
Ток, А	20
Продолжительность, ч	12
Извлечение золота в раствор, %	88,2

Установлено, что комбинированная гидро- и электрохлоринация позволяет извлечь 88,2 % золота в раствор.

После сорбции золота, озоления угольного сорбента и плавки получается золотосодержащий сплав с массовой долей золота 75 % при извлечении в него золота 70,85 % по отношению к исходной руде.

Разработанная технология двухступенчатой переработки золотосодержащей руды месторождения «Ашалы» включена в технологический регламент установки для извлечения ценных компонентов из руды (приложение 10).

Для технологии переработки месторождения «Ашалы» с гидро- и электрохлоринацией выполнены расчеты экономической эффективности, которые приведены в приложении 6. Сводная таблица технико-экономических показателей переработки руды месторождения «Ашалы» по комбинированной технологии с гидро- и электрохлоринацией приведена в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Сводная таблица технико-экономических показателей переработки золотосодержащей руды месторождения «Ашалы» с гидро- и электрохлоринацией

№	Наименование показателя	Единицы измерения	Значение показателя
1	Производительность по руде	т/год	816 000
2	Содержание в руде	г/т	1,45
3	Количество дополнительного золотосодержащего сплава	т/год	0,088
4	Содержание золота в золотосодержащем сплаве	%	75,00

5	Стоимость концентрата после плавки	руб./т	2 000 000 000
6	Дополнительные капитальные затраты	руб.	16 000 000
7	Изменение себестоимости переработки исходной руды	руб./т	+ 33 663 600
8	Суммарная выручка	руб./год	351 857 000
9	Чистая прибыль	руб./год	113 799 400
10	Срок окупаемости	год	0,14

Показано, что технология переработки руды с гидро- и электрохлоринацией обеспечивает более высокие экономические показатели переработки по сравнению с технологией, включающей только электрохлоринацию. Чистая прибыль от реализации усовершенствованной гидро- и электрохлоринационной технологии составляет 113 799 400 рублей, срок окупаемости дополнительных капитальных вложений составляет 0,14 года.

4.2 Технология переработки хвостов обогащения Карагайлинской обогатительной фабрики

4.2.1 Характеристика хвостов Карагайлинской обогатительной фабрики

Карагайлинская обогатительная фабрика перерабатывает медно-цинковые руды. Исследования выполнялись на пробе хвостов массой 540 кг. Проведен химический анализ на медь и цинк, пробирный анализ на золото. Результаты анализов приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Результаты химического и пробирного анализов исходной пробы хвостов обогащения Карагайлинской обогатительной фабрики

Компоненты	Cu	Zn	Au
Массовая доля, % (г/т)	0,70	0,61	0,97

Минералогическим анализом было установлено, что проба на 57 % представлена порообразующими минералами, в том числе на 45 % – кварцем. Рудные минералы представлены сульфидами (пиритом, халькопиритом и сфалеритом) и вторичными минералами железа и меди. Основным рудным минералом является пирит. Массовая доля пирита 36 %,

массовая доля халькопирита – 2,1 %, сфалерита – 1,5 %. Также в незначительных количествах в пробе присутствуют арсенопирит, галенит, пирротин, ковеллин. Минералогический состав пробы представлен в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Минералогический состав пробы хвостов Карагайлинской обогатительной фабрики

Минералы	Массовая доля, %
Кварц	45,00
Пирит	36,00
Халькопирит	2,12
Сфалерит	1,50
Сульфаты меди	0,20
Сульфаты железа	3,40
Полевые шпаты	2,20
Кальцит	0,10
Гипс	4,70
Прочие	5,78
ИТОГО	100,00

На основе анализа характеристик хвостов выполнены исследования процессов сернокислотного растворения окисленных минералов и гидро- и электрохимической хлоринации кека сернокислотного растворения.

Тонкое свободное золото в сульфидах присутствует в крупности от 2 до 6 мкм. Согласно анализу количество частиц золота размером менее 2 мкм в сульфидах составляет около 50 %.

Рациональным анализом пробы хвостов установлено, что в пробе присутствует свободное (амальгамируемое) золото, цианируемое без предварительной обработки, цианируемое после обработки щелочью, соляной и азотной кислотами, тонковкрапленное в породных минералах.

4.2.2 Исследования комбинированной гидро- и электрохлоринации

Исследования хвостов выполнены на навесках по 500 г кека после сернокислотного растворения. На установке, представленной на рисунке 4.5,

реализована диафрагменная перколяционная гидро- и электрохлоринация. В процессе экспериментов поддерживали напряжение на электродах 8–10 В. Ток при этом составлял 3–4 А, продолжительность электрохлоринации 6 часов, концентрация раствора NaCl 50 г/л.

Выполнено 5 параллельных опытов. Продукты гидро- и электрохлоринации подвергнуты химическому анализу на медь и цинк и пробирному анализу на золото. После математической обработки результатов экспериментов установлено, что относительная ошибка значений выходов, массовой доли и извлечений компонентов находится в диапазоне до 3,5 % относительных.

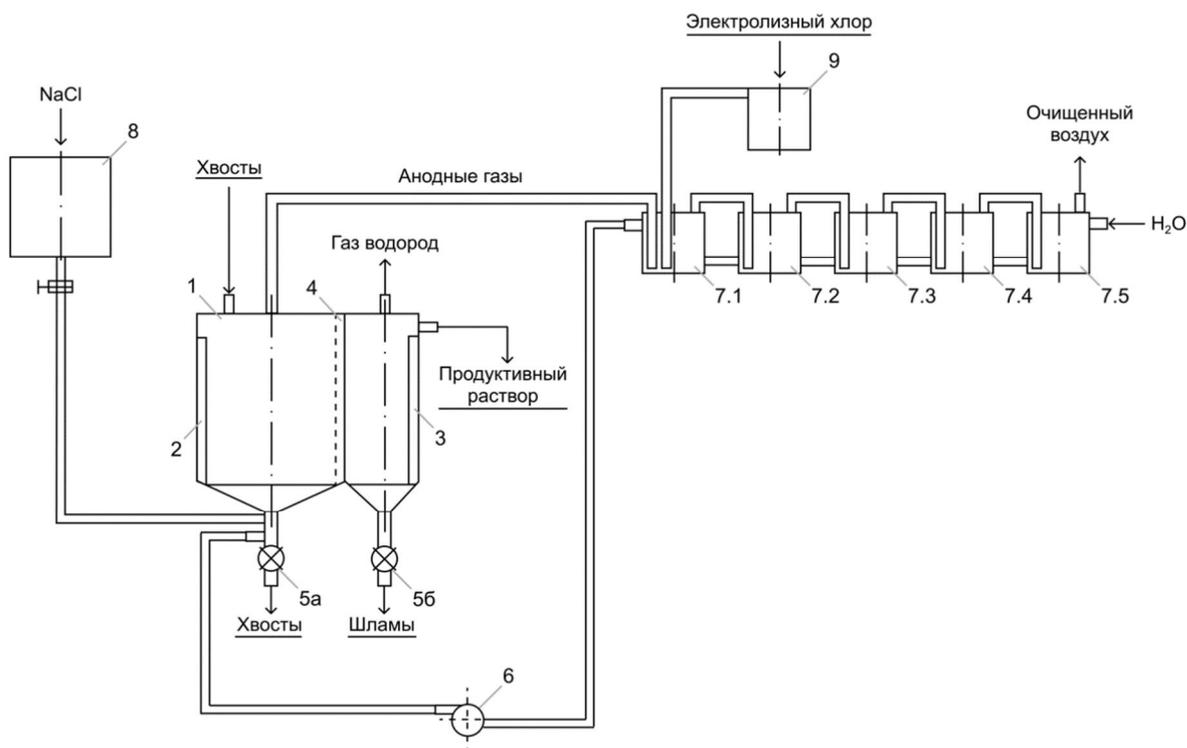


Рисунок 4.5 – Установка перколяционной гидро- и электрохлоринации: 1 – емкость для гидро- и электрохлоринации; 2 – анод; 3 – катод; 4 – диафрагма; 5а, 5б – разгрузители; 6 – насос; 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5 – емкости для растворения анодных газов и хлора; 8 – растворный бак; 9 – электролизер для получения газообразного хлора

Результаты экспериментов приведены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Режимы и результаты перколяционной диафрагменной гидро- и электрохимической хлоринации

Наименование показателя	Значение показателя
Масса навески, г	500
Массовая доля в исходном	
меди, %	0,70
цинка, %	0,61
золота, г/т	0,97
Напряжение на электродах, В	8–10
Ток, А	3–4
Продолжительность процесса, час	6
Выход кека, %	85,74
Массовая доля в кеке	
меди, %	0,04
цинка, %	0,08
золота, г/т	0,17
Извлечение в кек, %	
меди	4,89
цинка	11,21
золота	14,69
Извлечение в раствор, %	
меди	95,11
цинка	88,79
золота	85,31

Экспериментально установлено, что перколяционная диафрагменная гидро- и электрохлоринация обеспечивает извлечение в раствор меди 84 %, цинка 82 %, золота 85 % по отношению к кеку сернокислотного растворения.

В рамках исследования выполнены эксперименты по селективному осаждению металлов из продуктивных растворов. Избирательность осаждения методом нейтрализации кислых растворов обусловлена тем, что ионы имеют свои значения рН гидратообразования. Значения гидратообразования для ионов железа, меди и цинка существенно отличаются, что является предпосылкой их отдельного осаждения при ступенчатом повышении рН продуктивных растворов.

В результате хлоринации хвостов получен продуктивный раствор, который содержал 4,5 г/л меди, 3,8 г/л цинка и 2,6 г/л железа. Значение pH раствора составляло 1,9. опыты проводились на пробах продуктивного раствора объемом 500 мл с предварительной аэрацией раствора в течение 120 минут. В процессе нейтрализации устанавливали значения pH 4,0, 7,0, 10,5. Результаты экспериментов представлены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Результаты экспериментов по осаждению металлов из продуктивного раствора гидро- и электрохимической хлоринации после предварительной аэрации

Наименование продукта	Выход, %	Извлечение, %			pH осаждения
		Fe	Cu	Zn	
Осадок 1	40,5	67,20	9,36	9,29	4,0
Осадок 2	28,8	17,40	86,90	10,61	7,0
Осадок 3	30,7	15,40	3,74	80,10	10,5
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	

Анализ результатов исследования осаждения металлов показал, что аэрация продуктивного раствора в течение 120 минут обеспечивает селективность осаждения металлов из раствора. Извлечение в осадок 1 железа составило 67,2 %, извлечение в осадок 2 меди 86,9 %, извлечение в осадок 3 цинка 80,1 %.

С целью оценки влияния на сорбцию золота ионов металлов, которые содержатся в продуктивном растворе хлоринации, проведены исследования сорбции золота из продуктивного раствора без осаждения и после осаждения ионов железа, меди и цинка. Результаты представлены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Результаты сорбции золота из раствора на активированный уголь

Условия опыта	Извлечение (%) на уголь
Без осаждения ионов металлов	82,24
С предварительным осаждением ионов металлов	91,18

Проведенные исследования сорбции золота из продуктивных растворов показали, что предварительное осаждение ионов металлов позволяет повысить извлечение золота на уголь с 82 % до 91 %.

Установлено, что комбинированная технология сернокислотного растворения гидро- и электрохлоринации позволяет извлекать в насыщенный угольный сорбент более 80 % золота при содержании в нем золота 2,5 г/кг угля, получать при последовательном осаждении ионов тяжелых металлов осадки: гидроокислы железа при извлечении в них железа 67 %, гидроокислы меди при извлечении в них меди 86,9 %, гидроокислы цинка при извлечении в них цинка 80 %.

4.2.3 Разработка и продвижение технологии переработки хвостов обогащения Карагайлинской обогатительной фабрики

На основании проведенных исследований к реализации предложена технологическая схема, приведенная на рисунке 4.6.

Технологическая схема переработки включает сернокислотное растворение окисленных минералов и гидро- и электрохлоринацию кека сернокислотного растворения.

Продуктивный раствор гидро- и электрохлоринации подвергается аэрации и последовательному осаждению ионов железа, меди и цинка. Очищенный от ионов тяжелых металлов золотосодержащий раствор направляется на сорбцию на угольный сорбент. Насыщенный угольный сорбент является товарной продукцией. Отработанный раствор после сорбции золота направляется в оборот в процесс гидро- и электрохлоринации.

Экспериментальными исследованиями предлагаемой технологической схемы в лабораторных условиях показана возможность получения из продуктивного раствора сернокислотного растворения медного концентрата с массовой долей меди 29,7 % при извлечении в него меди 86,4 % и цинкового

концентрата с массовой долей цинка 50,1 % при извлечении в него цинка 84,2 % по отношению к продуктивному раствору.

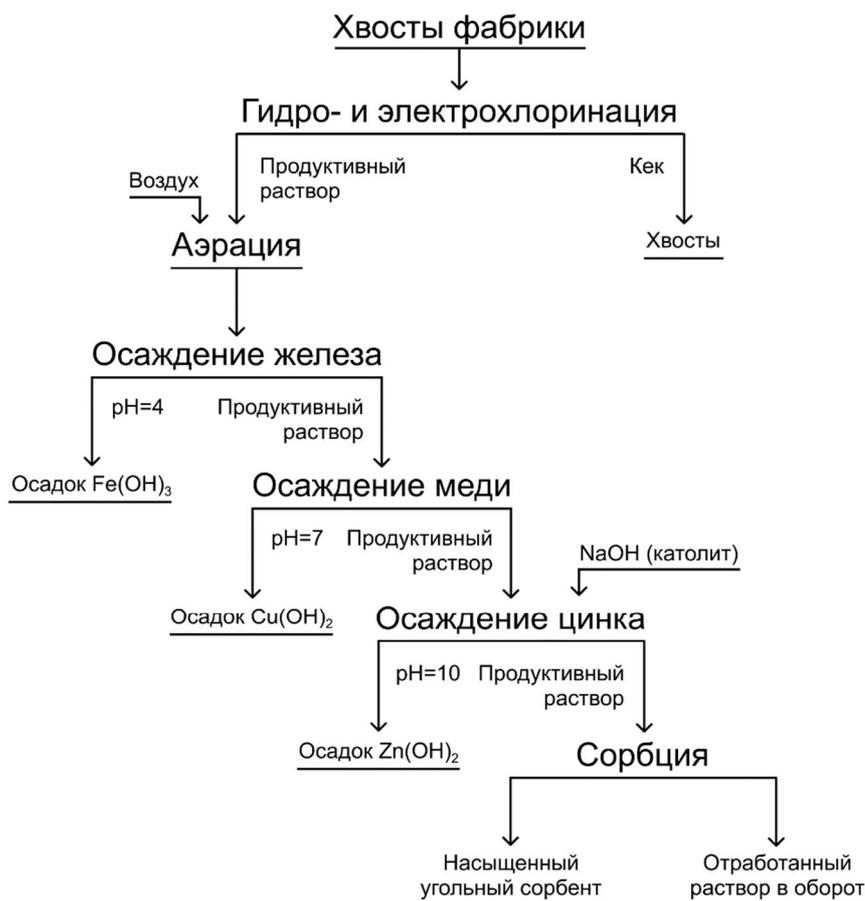


Рисунок 4.6 – Технологическая схема переработки хвостов Карагайлинской обогатительной фабрики

Из продуктивного раствора гидро- и электрохлоринации получен медный концентрат с массовой долей меди 34,2 % при извлечении в него меди 86,9 %, цинковый концентрат с массовой долей цинка 50,22 % при извлечении в него цинка 80,1 %, насыщенный золотом угольный сорбент с массовой долей золота 2,5 кг/т при извлечении в него золота 75,3 % по отношению к продуктивному раствору.

Разработанная технология двухступенчатой переработки хвостов обогащения Карагайлинской обогатительной фабрики включена в технологический регламент и техно-рабочий проект опытно-промышленной

установки для извлечения ценных компонентов из хвостов Карагайлинской обогатительной фабрики (приложение 9).

В технологическом регламенте отражены технологическая схема двухступенчатого сернокислотного и гидро- и электрохлоринационного извлечения ценных компонентов из хвостов, технология извлечения ценных компонентов из продуктивных растворов, компоновочное решение участка переработки хвостов, водно-шламовая схема, условия эксплуатации опытно-промышленной установки, экологические риски организации опытно-промышленного участка.

Обосновано, что разработанная технология в нормальном режиме эксплуатации является безопасной для экосистемы исследуемого объекта. Эффект от внедрения рассматриваемой технологии состоит в комплексном использовании минерально-сырьевых ресурсов за счет вовлечения в переработку минерального сырья, ранее считавшегося непригодным для переработки.

Работы по разработке технологии, технического регламента и техно-рабочего проекта выполнены при поддержке Фонда Науки Республики Казахстан грант № 163-18-ГК «Реализация в производственных условиях инновационной технологии электрохимической хлоринации для прямого извлечения из руды и хвостов обогащения цветных и драгоценных металлов».

4.2.4 Технико-экономические расчеты эффективности технологии переработки хвостов Карагайлинской обогатительной фабрики

Расчеты выполнены для производительности по хвостам 100 т/ч при содержании в хвостах золота 0,97 г/т, меди 0,7 %, цинка 0,61 %.

Технико-экономические расчеты эффективности технологии переработки хвостов Карагайлинской обогатительной фабрики приведены в приложении 7.

В таблице 4.15 приведена сводная таблица показателей переработки хвостов Карагайлинской обогатительной фабрики.

Таблица 4.15 – Сводная таблица показателей переработки хвостов Карагайлинской обогатительной фабрики

№	Наименование показателя	Единицы измерения	Значение показателя
1	Производительность по хвостам	т/год	816 000
2	Содержание в хвостах:		
	меди	%	0,70
	цинка	%	0,61
	золота	г/т	0,97
3	Количество получаемой товарной продукции:		
	медного концентрата	т/год	14 787
	цинкового концентрата		9 956
	золотосодержащий сорбент		316,4
4	Капитальные затраты	руб.	262 000 000
5	Амортизационные отчисления	руб/год	32 750 000
6	Затраты на реагенты и материалы	руб/год	1 139 224 800
7	Затраты на электроэнергию	руб/год	292 504 000
8	Себестоимость переработки хвостов	руб./т	2 812,14
9	Суммарная выручка	руб./год	2 446 209 600
10	Чистая прибыль	руб./год	121 197 340,8
11	Срок окупаемости	год	2,16

Расчетами показано, что при производительности опытно-промышленной установки 100 т/ч хвостов и капитальных затратах 262 млн рублей чистая прибыль от реализации продукции составляет 121,19 млн рублей в год, срок окупаемости капитальных вложений составляет 2,16 года.

4.3 Выводы

1. На золотосодержащей руде месторождения «Ашалы» проведены исследования и разработана технология переработки, включающая рентгено-флуоресцентную сепарацию класса крупности –60+30 мм, сернокислотное растворение окисленных минералов, центробежную сепарацию с выделением свободного золота, гидро- и электрохлоринацию хвостов центробежной сепарации.

2. Разработанная технология позволяет получать золотосодержащий шлик с массовой долей золота 80 % при извлечении в него золота 20,2 % и золотосодержащий сплав с массовой долей золота 75 % при извлечении в него золота 68,15 %.

3. Выполнено развитие технологии в части использования комбинированной гидро- и электрохлоринации. Установлена возможность повышения извлечения золота в золотосодержащий сплав на 2,7 %.

4. Технико-экономическими расчетами показано, что разработанная технология переработки руды месторождения «Ашалы» при капитальных затратах 663,2 млн рублей при производительности по руде 100 т/ч позволяет получить чистую прибыль 294,4 млн в год, срок окупаемости капитальных вложений 2,26 года. Технология с использованием гидро- и электрохлоринации при дополнительных капитальных затратах 16 млн рублей позволяет за счет увеличения извлечения золота на 2,7 % получать чистую прибыль 114 млн рублей в год, срок окупаемости капитальных вложений составляет 0,14 года.

5. На хвостах обогачений Карагайлинской обогатительной фабрики проведены исследования по разработке технологии переработки хвостов, методом гидро- и электрохлоринации с получением из продуктивных растворов медного и цинкового концентратов и насыщенного угольного сорбента.

6. Разработанная технология, позволяющая получить медный концентрат с массовой долей меди 34 % при извлечении в него меди 86,9 %, цинковый концентрат с массовой долей цинка 50,2 % при извлечении в него цинка 80 %, насыщенный золотом угольный сорбент с массовой долей золота 2,5 кг/т при извлечении в него золота 75,3 %, включена в технологический регламент и техно-рабочий проект опытно-промышленной установки для извлечения ценных компонентов из хвостов обогачения Карагайлинской обогатительной фабрики.

7. Технико-экономическими расчетами показано, что при производительности опытно-промышленной установки 100 т/ч хвостов обогащения Карагайлинской обогатительной фабрики и капитальных затратах 262 млн. рублей чистая прибыль от реализации продукции составляет 121 млн рублей в год, срок окупаемости капитальных вложений составляет 2,16 года.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ ХЛОРИНАЦИОННОЙ УСТАНОВКИ

5.1 Назначение и состав хлоринационной установки

Опытно-промышленная установка предназначена для испытания и отработки схем и режимов электрохимической хлоринации различных видов золотосодержащего сырья с целью определения эффективности технологии и технологической схемы процесса. В соответствии с этим на опытном-промышленной установке предусмотрена реализация различных схем и режимов на конкретном виде сырья. Условием вовлечения в переработку сырья является доведение его до требуемой для хлоринации крупности в диапазоне от 2 мм до 0,1 мм. В каждом конкретном случае крупность исходного материала задается в зависимости от минерального состава, крупности вкраплений, форм нахождения благородных металлов.

На опытном-промышленной установке предусмотрено испытание различного вида золотосодержащих материалов методами гидрохлоринации, электрохлоринации и комбинирования этих методов.

Гидрохлоринация предусматривает получение газообразного хлора в отдельном электролизере, получение хлорной воды путем растворения газообразного хлора, обработку исходного материала хлорной водой с растворением компонентов исходного материала и получением продуктивного раствора, выделение из продуктивного раствора компонентов в соответствующие конечные продукты.

Электрохлоринация предусматривает получение газообразного хлора, его растворение и получение активных хлорсодержащих растворителей непосредственно в зоне расположения обрабатываемого материала.

В процессах гидро- и электрохлоринации образуются продуктивные растворы, щелочные растворы (католиты), газы (водород, кислород, хлор) и кек (остаток после обработки исходного материала).

Разработанная хлоринационная установка состоит из следующих элементов: аппарата ЭКОХЛОП-250, источника постоянного тока ДС 400.33М, растворных емкостей для растворения NaCl и HCl, четырехкамерной установки для получения хлорной воды, электрохлоринаторов, емкостей для осаждения тяжелых металлов, емкостей для сорбции золота угольным сорбентом, насосов.

Аппарат ЭКОХЛОП-250 для получения газообразного хлора выпускается ООО «Институт электротехнических систем и технологий Витольда Бахира». Технические характеристики аппарата приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Технические характеристики установки ЭКОХЛОП-250

Наименование показателя	Значение
Производительность по выходу газообразного хлора, г/ч	250
Концентрация рабочего раствора хлорида натрия, г/л	200-250
Мощность, потребляемая установкой при номинальном режиме работы, Вт, не более	1200
Номинальное значение: -тока, А	50
- напряжения, В	6
Расход католита, л/ч	2-3
Номинальное давление газа в анодной камере реактора электрохимического блока, МПа	1,8 – 0,2
Масса установки, кг,	120
Габаритные размеры (высота, ширина и длина), мм	1800x600x800

Электрохимическая установка состоит из четырех проточных модульных элементов МБ-26Т. Устройство ЭКОХЛОП-250 работает следующим образом. Исходный солевой раствор подается в нижний анодный коллектор при помощи дозирующего мембранного насоса. Уровень раствора соли в реакторе поддерживается автоматически контроллером блока установки. Под действием электрического тока в реакторе из раствора NaCl образуются газообразные хлор и водород, а также католит. Газообразный хлор собирается в верхний анодный коллектор, а затем через редуктор направляется в процесс получения хлорной воды. Образующийся католит направляется на стадию осаждения ионов тяжелых металлов. Водород может быть направлен

на иные технологические нужны, например, в цикл получения электрической энергии.

В качестве источника постоянного тока используется сварочный аппарат на ток до 500 А инверторного типа ДС 400.33 М производства ООО «Р96». Аппарат имеет ограничения напряжения холостого хода до 12 В и дистанционное управление током при помощи цифрового или аналогового пульта. Технические характеристики аппарата приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Технические характеристики источника постоянного тока ДС 400.33 М

Наименование показателя	Значение
Напряжение питания сети переменного тока, В	380±10
Количество фаз	3
Частота питающего напряжения, Гц	50
Вид тока	постоянный
Максимальный ток, А	400
Максимальная потребляемая мощность, кВА	Не более 25

В источнике предусмотрено автоматическое отключение при перегреве и отсутствии одной из фаз.

Для реализации процессов растворения реагентов и хлора, процессов электрохлоринации, осаждения ионов тяжелых металлов и сорбции золота предусмотрены химически стойкие емкости серии ЕКБ и ЭВГ объемом от 200 л до 3000 л. Емкости оснащены отводами, трубопроводами из стекловолокна ПН20 ПП размерами 110x15,1, 63x8,8, 40x5,5, 25x3,5, кранами ПНД 63x63, шаровыми кранами 25x25.

В качестве электродов для электрохимической хлоринации предусмотрены электроды из арматурной стали, графитовые электроды различной конфигурации. Для подвода электричества к электродным станциям предусмотрены кабели КГтп-ХЛ 1x50 и кабели КГтп-ХЛ 1x25 – 0.665РЭКС.

5.2 Технологии и схемы гидрохлоринации

Технологии гидрохлоринации включают предварительное получение газообразного хлора путем электролиза раствора NaCl. Процесс электролиза осуществляется в диафрагменном электролизере. В анодной камере электролизера образуется газообразный хлор, в катодной камере выделяется газ водород и образуется щелочной раствор (католит).

Газообразный хлор подвергается растворению в воде с получением хлорной воды. В зависимости от pH раствора хлорсодержащие компоненты хлорной воды в кислой среде представлены растворенным хлором, хлорноватистой и соляной кислотами, в близкой к нейтральной среде, главным образом, растворенным хлором, а в щелочной – гипохлоритом.

Хлорная вода пропускается через массив перерабатываемого материала, происходит растворение растворяемых компонентов исходного сырья.

В процессе растворения образуется продуктивный раствор, содержащий катионы растворенных металлов и комплексные анионы золота AuCl_4^{2-} .

При гидрохлоринации в кислой среде ионы тяжелых металлов подвергаются осаждению из продуктивного раствора с помощью католита, образующегося в процессе электролиза *NaCl*. В процессе ступенчатого повышения pH продуктивного раствора осуществляется последовательное осаждение ионов тяжелых металлов в соответствии с pH их гидратообразования. В первую очередь при pH около 4 в осадок выпадают ионы Fe^{3+} , при pH до 7 ионы Fe^{2+} и Cu^{2+} . Ионы Zn^{2+} выпадают в осадок в щелочной среде при pH 9-10.

Комплексные анионы золота AuCl_4^{2-} остаются в продуктивном растворе и извлекаются из раствора путем сорбции на угольный сорбент.

Технологическая схема гидрохлоринации с подкислением хлорной воды соляной кислотой приведена на рисунке 5.1.

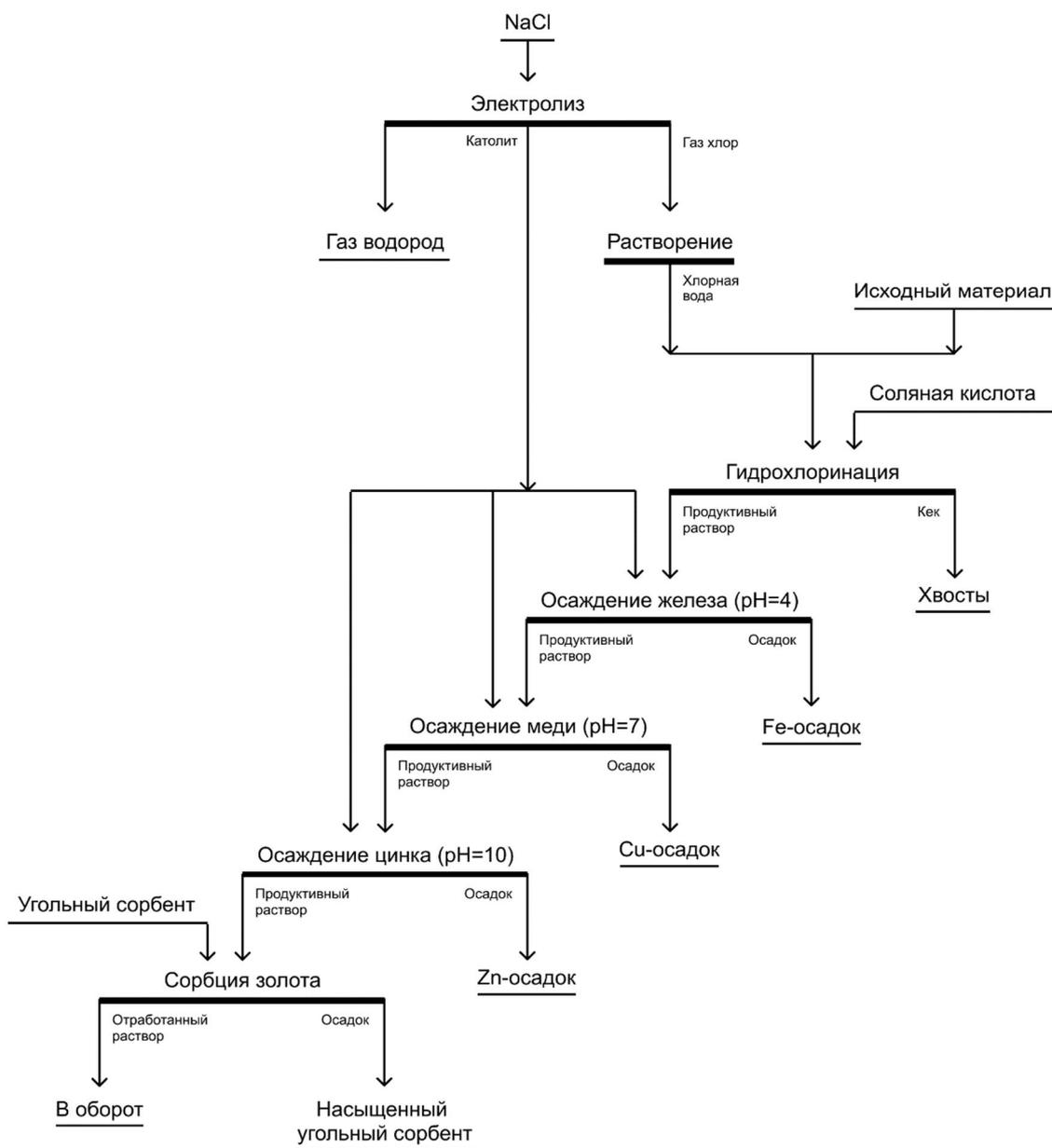


Рисунок 5.1 – Технологическая схема гидрохлоринации с подкислением хлорной воды и последовательным разделением осадением ионов тяжелых металлов

Схема цепей аппаратов технологии гидрохлоринации с подкислением хлорной воды и последовательным разделением осадением ионов тяжелых металлов показана на рисунке 5.2.

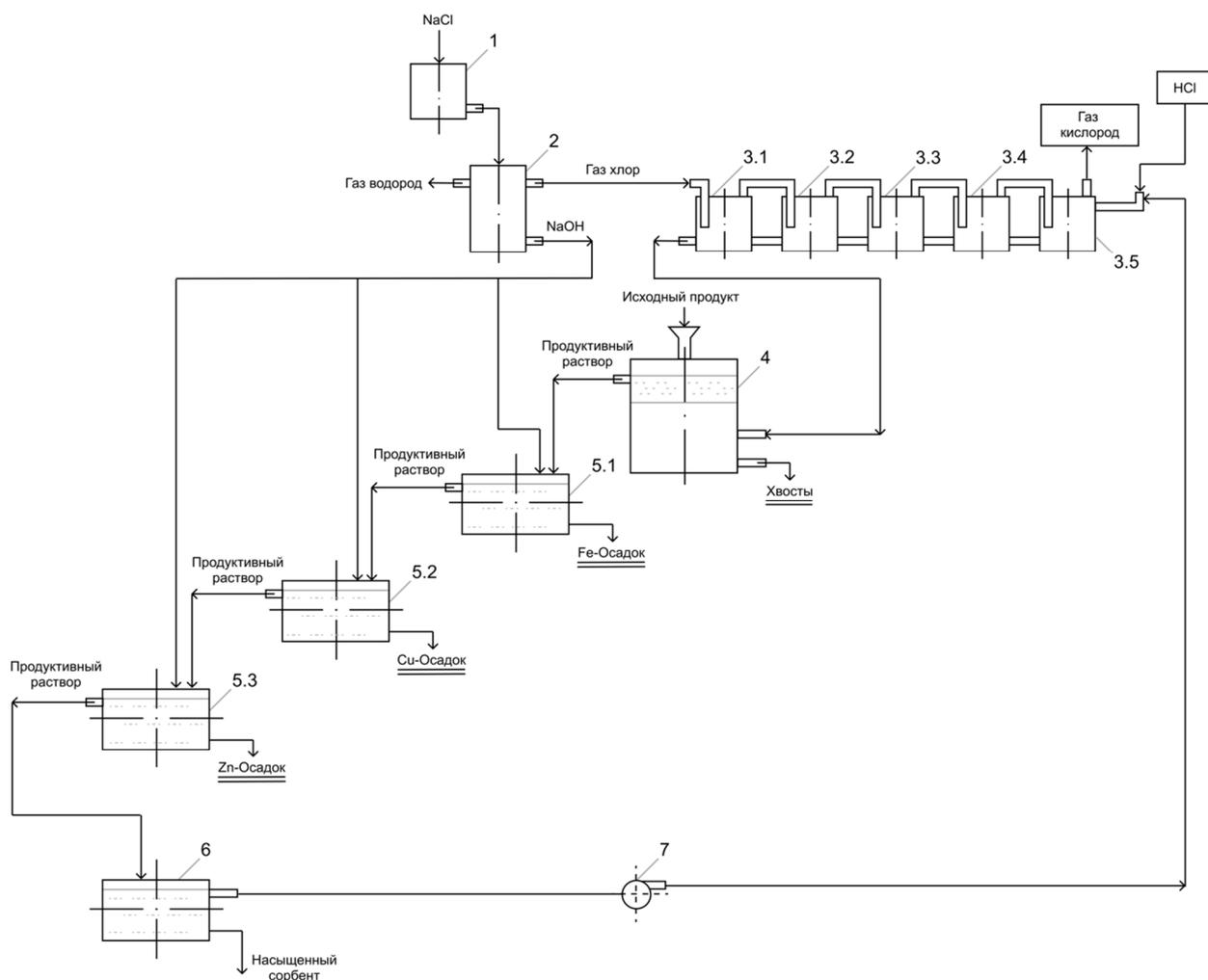


Рисунок 5.2 – Схема цепей аппаратов технологии гидрохлоринации с подкислением хлорной воды и последовательным разделным осаждением ионов тяжелых металлов: 1 – растворный бак; 2 – электролизер; 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 – емкости для растворения хлора из анодных газов; 4 – электрохлоринатор; 5.1, 5.2, 5.3 – емкости для осаждения ионов тяжелых металлов; 6 – емкость с угольным сорбентом; 7 – насос

Вариант гидрохлоринации в щелочной среде приводит к образованию в процессе растворения газообразного хлора хлорной воды, в которой растворяющим хлорным агентом является гипохлорит (хлорная известь).

В процессе растворения компонентов исходного сырья образующиеся ионы тяжелых металлов за счет гидратообразования выпадают в осадок и остаются в кеке.

Технологическая схема щелочной гипохлоритной гидрохлоринации приведена на рисунке 5.3.

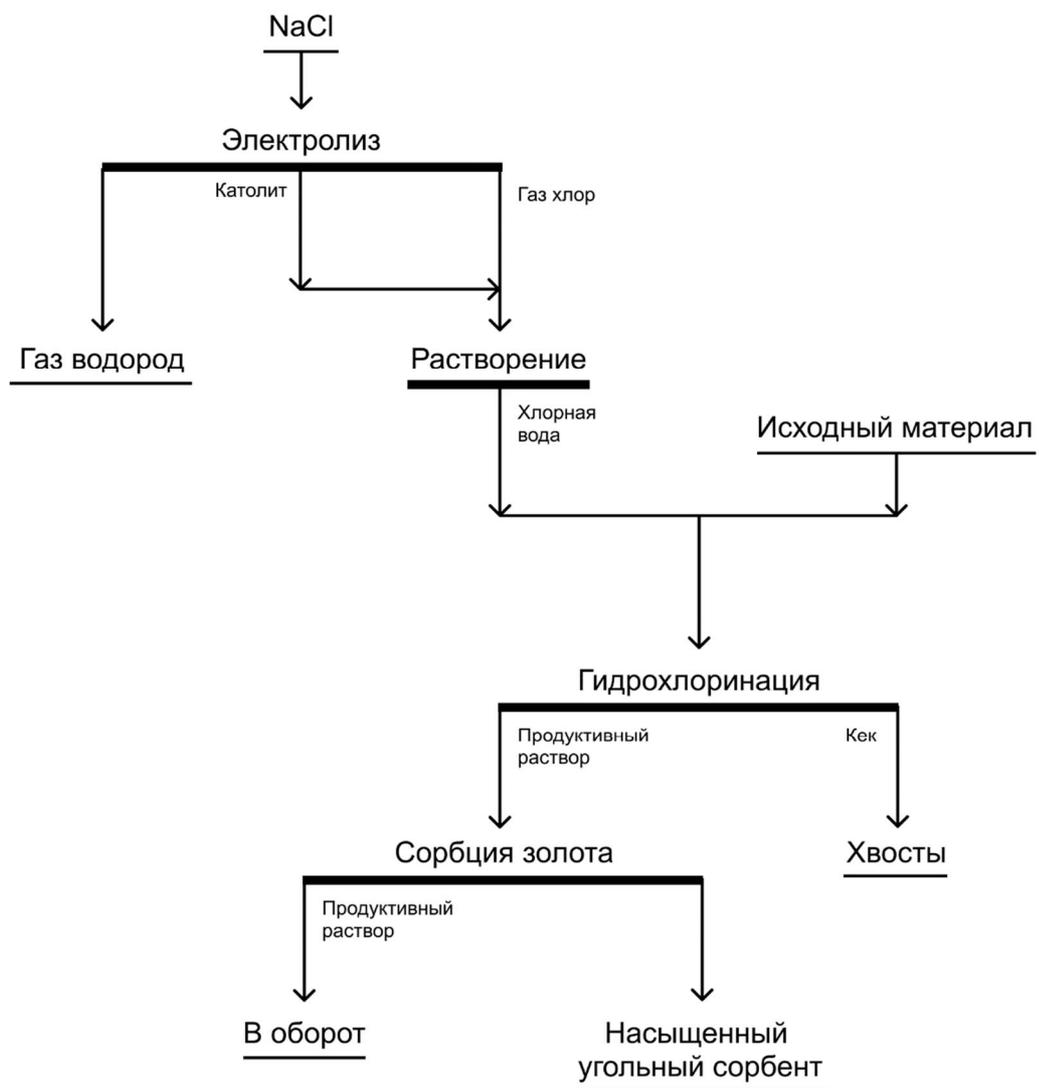


Рисунок 5.3 – Технологическая схема щелочной гипохлоритной гидрохлоринации

На рисунке 5.4 приведена схема цепей аппаратов технологии щелочной гипохлоритной гидрохлоринации.

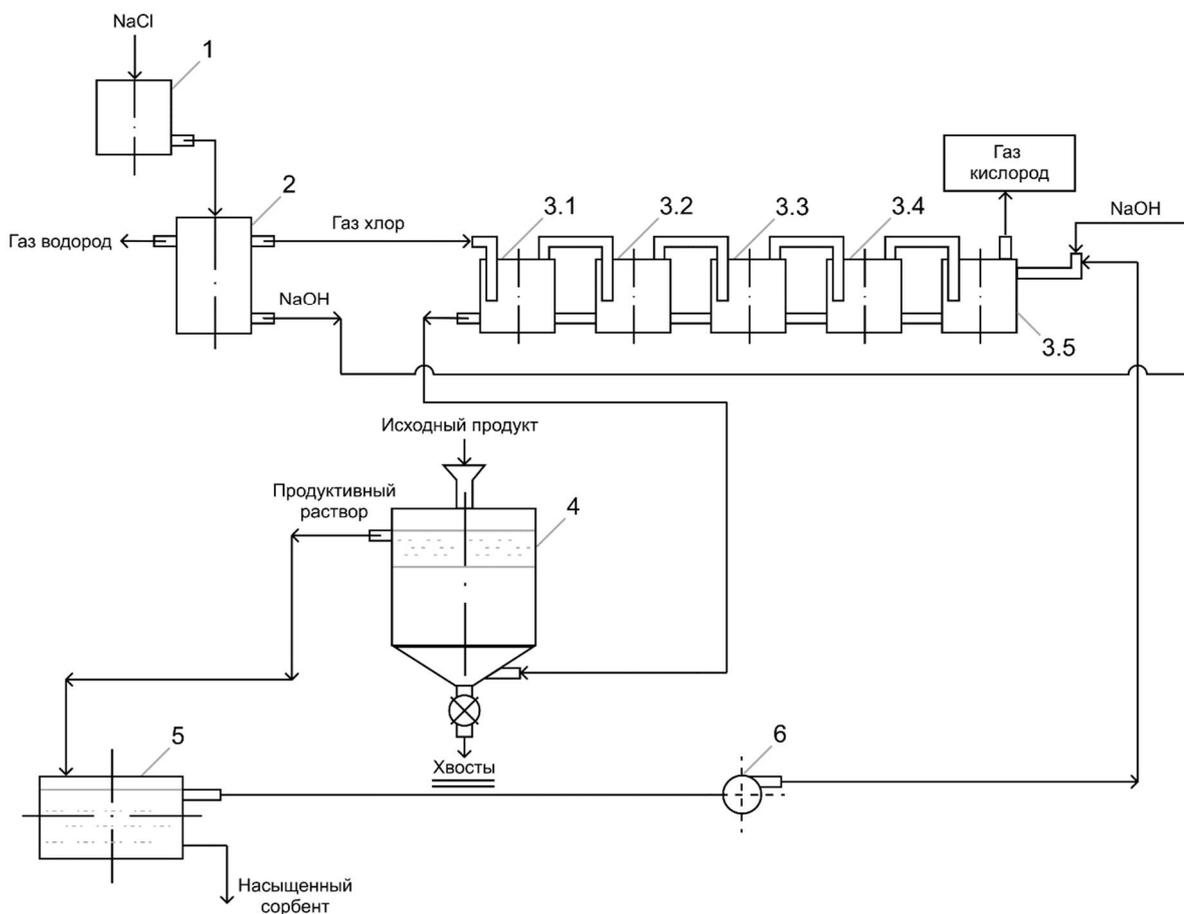


Рисунок 5.4 – Схема цепей аппаратов технологии щелочной гипохлоритной гидрохлоринации: 1 – растворный бак; 2 – электролизер; 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 – емкости для растворения хлора из анодных газов; 4 – емкость для гидрохлоринации; 5 – емкость с угольным сорбентом; 6 – насос

5.3 Технологии и схемы электрохлоринации

Возможны варианты бездиафрагменной и диафрагменной, перколяционной и агитационной электрохимической хлоринации.

Бездиафрагменная электрохлоринация без подачи кислоты на нейтрализацию ионов гидроксила переводит процесс в гипохлоритную область.

Диафрагменная электрохлоринация с выделением из процесса католита обеспечивает протекание анодных процессов растворения компонентов

исходного питания в кислой области, в которой окислителями являются атомарный и молекулярный хлор, хлорноватистая кислота и соляная кислота.

Агитационная электрохлоринация по сравнению с *перколяционной* снижает влияние на процесс диффузионной кинетики, увеличивает скорость растворения компонентов исходного сырья.

Технологическая схема диафрагменной электрохлоринации с совместным осаждением тяжелых металлов приведена на рисунке 5.5.

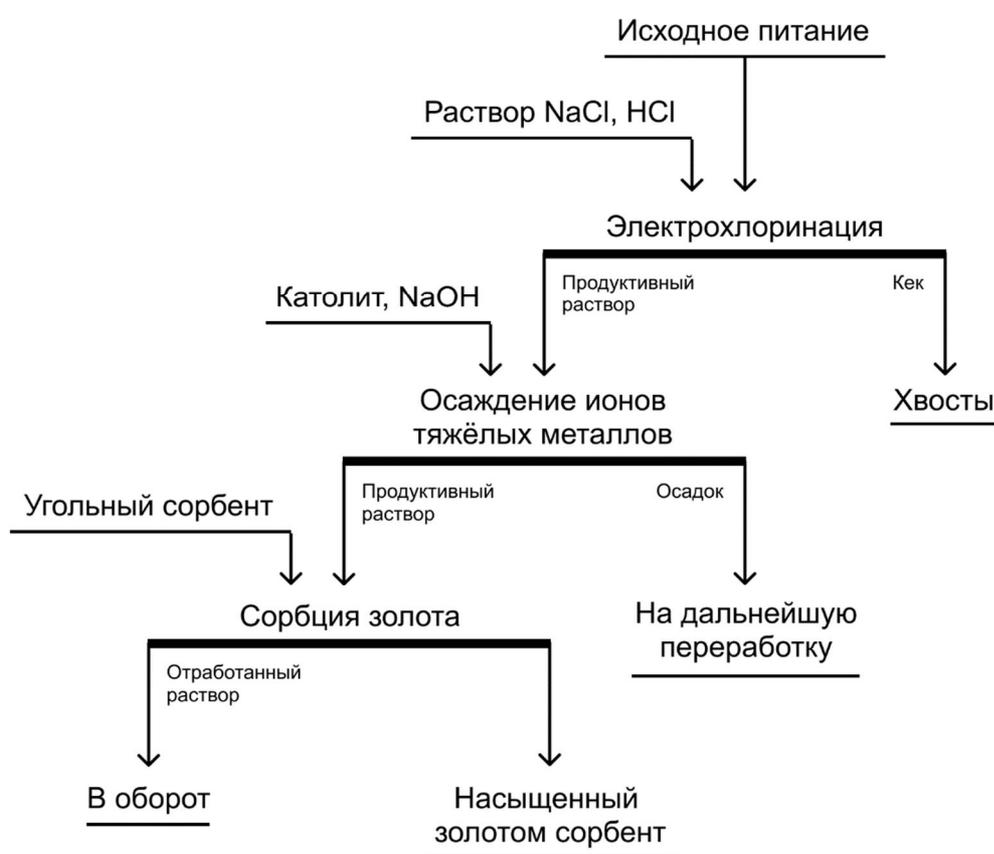


Рисунок 5.5 – Технологическая схема диафрагменной электрохлоринации с совместным осаждением тяжелых металлов

Схема на рисунке 5.5 включает электрохлоринацию исходного продукта при заданном напряжении на электродах при подаче раствора NaCl, HCl в массив обрабатываемого продукта. В процессе электрохлоринации на аноде выделяются газы хлор и кислород. В кислой среде при растворении хлора образуется хлорноватистая кислота. Хлорсодержащие растворяющие агенты

(хлор, хлорноватистая кислота, соляная кислота) растворяют компоненты исходного продукта с образованием продуктивного раствора и кека (остатка после электрохлоринации). Кек после промывки отправляется в хвосты.

Продуктивный раствор смешивается с католитом или щелочью для осаждения ионов тяжелых металлов, которые при попадании в процесс сорбции снижают эффективность сорбции золота и емкость угольного сорбента по золоту. Очищенный от ионов тяжелых металлов продуктивный раствор подвергается сорбции золота на угольный сорбент с получением насыщенного золотом угольного сорбента и отработанного продуктивного раствора, который отправляется в оборот.

Данная технология предназначена для извлечения золота из упорных золотосодержащих руд, в которых золото ассоциировано с пиритом, арсенопиритом, антимонитом. Схема цепей аппаратов данной технологии приведена на рисунке 5.6.

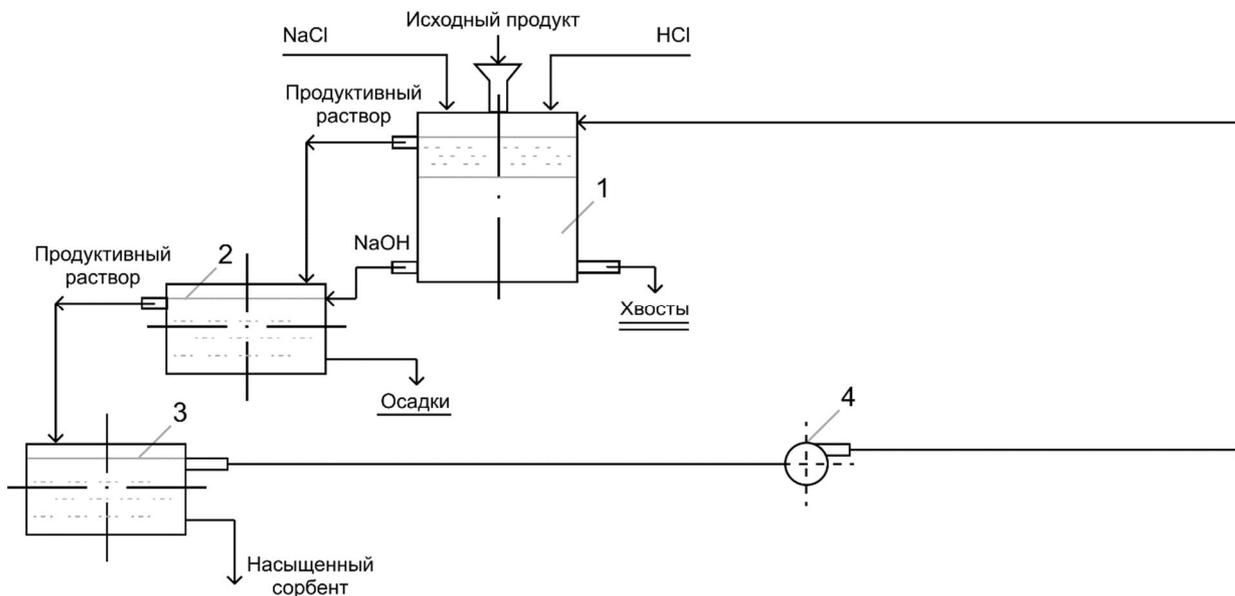


Рисунок 5.6 – Схема цепей аппаратов технологии диафрагменной электрохлоринации с совместным осаждением тяжелых металлов: 1 – диафрагменный электрохлоринатор; 2 – емкость для осаждения ионов тяжелых металлов; 3 – емкость с угольным сорбентом; 4 – насос

На рисунке 5.7 приведена технологическая схема диафрагменной электрохлоринации с отдельным осаждением тяжелых металлов.

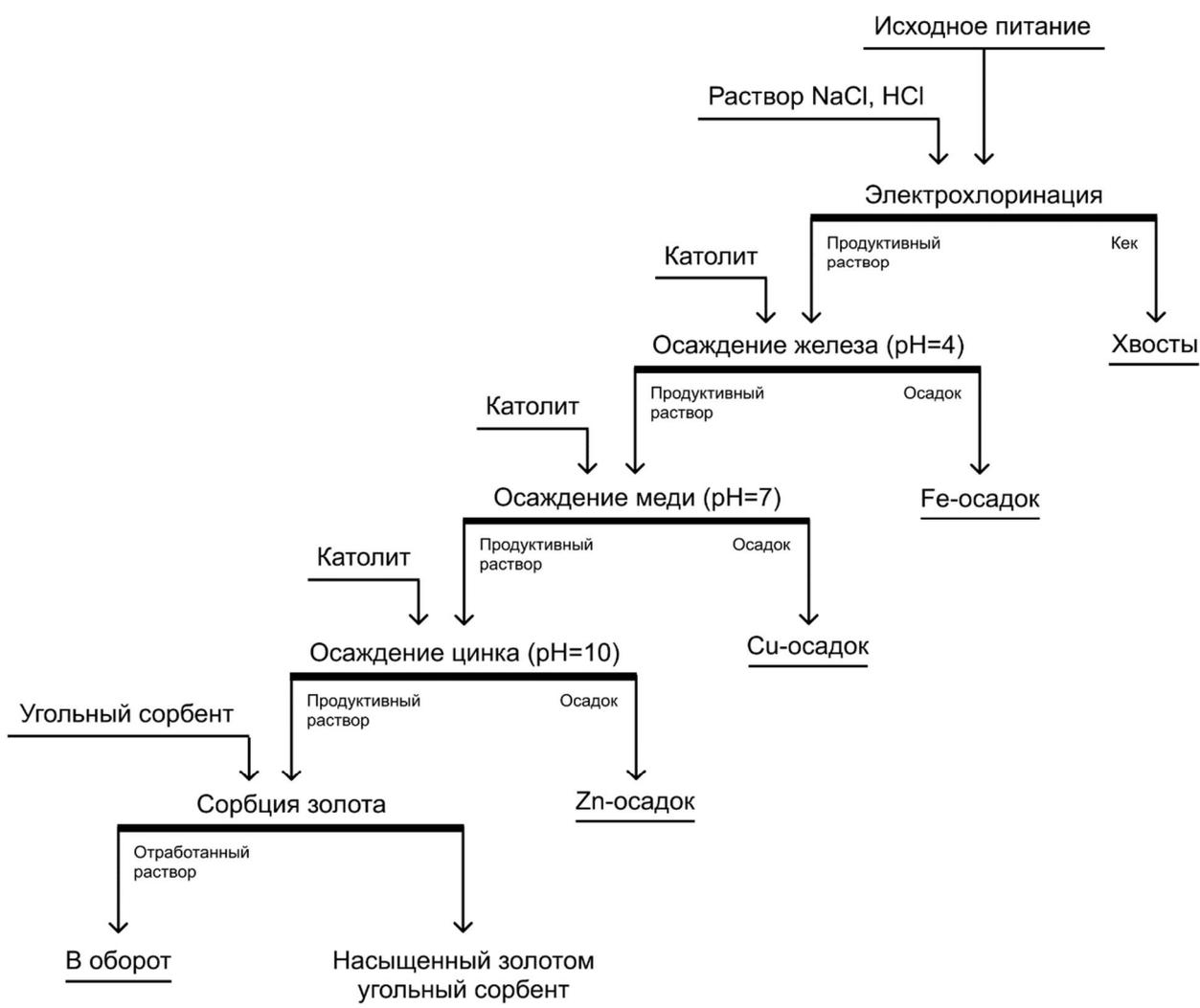


Рисунок 5.7 – Технологическая схема диафрагменной электрохлоринации с отдельным осаждением тяжелых металлов

Схема на рисунке 5.7 включает электрохлоринацию исходного материала при заданном напряжении на электродах при подаче в процесс растворов NaCl, HCl. В процессе электрохлоринации на аноде выделяются газы хлор и кислород. При растворении хлора в жидкой фазе образуется хлорноватистая кислота. Хлорсодержащие растворяющие агенты (молекулярный хлор, хлорноватистая кислота, соляная кислота) и кислород растворяют компоненты исходного питания с получением продуктивного раствора.

На катоде при разложении воды образуются газ водород и католит, представляющий собой смесь NaOH и NaCl.

Продуктивный раствор подвергается последовательному осаждению ионов железа при pH=4, ионов меди при pH=7 и ионов цинка при pH=10. Изменение pH раствора достигается подачей в процесс образующегося в катодном пространстве католита. При недостатке католита может подаваться дополнительно щелочь NaOH.

После отдельного осаждения ионов тяжелых металлов продуктивный раствор подается на сорбцию золота на угольный сорбент. Насыщенный золотом угольный сорбент является товарной продукцией или направляется на озоление и плавку с получением золотосодержащего сплава.

Данная технология может применяться при переработке сульфидных руд и хвостов их обогащения. На рисунке 5.8 приведена схема цепи аппаратов технологии диафрагменной электрохлоринации с отдельным осаждением тяжелых металлов.

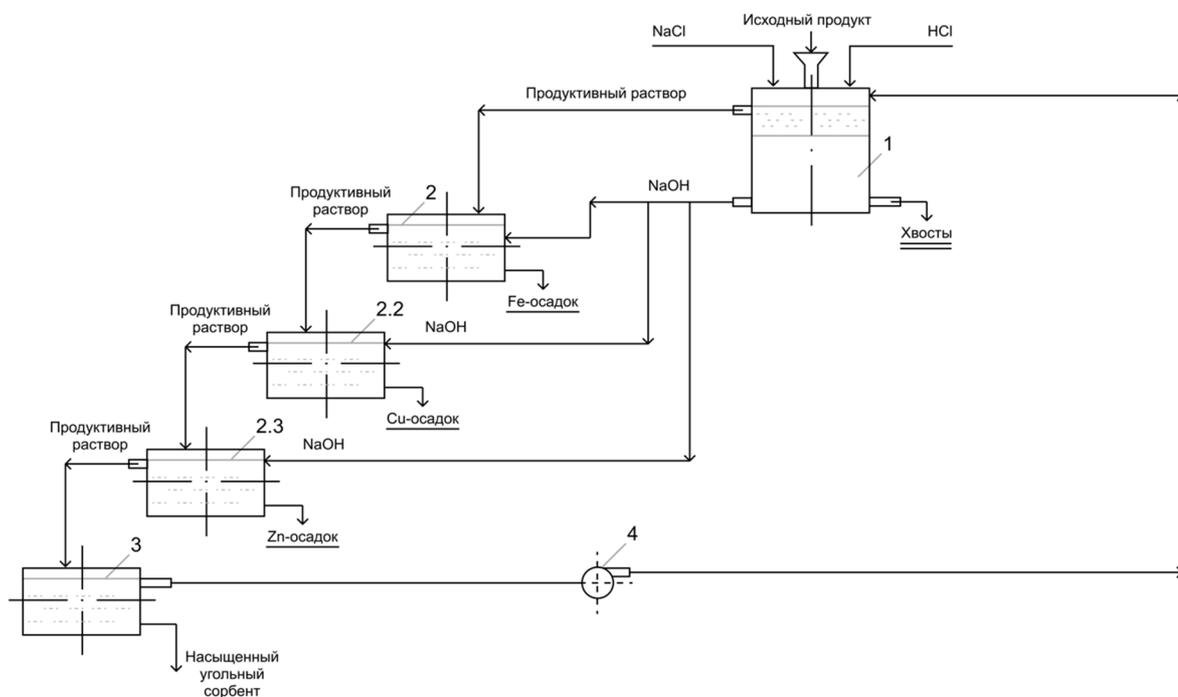


Рисунок 5.8 – Схема цепи аппаратов технологии диафрагменной электрохлоринации с отдельным осаждением тяжелых металлов: 1 – диафрагменный электрохлоринатор; 2.1, 2.2, 2.3 – емкости для осаждения ионов тяжелых металлов; 3 – емкость с угольным сорбентом; 4 – насос

На рисунке 5.9 приведена технологическая схема диафрагменной электрохлоринации с одновременным разделением осадением тяжелых металлов в камерах катодного пространства электрохлоринатора.

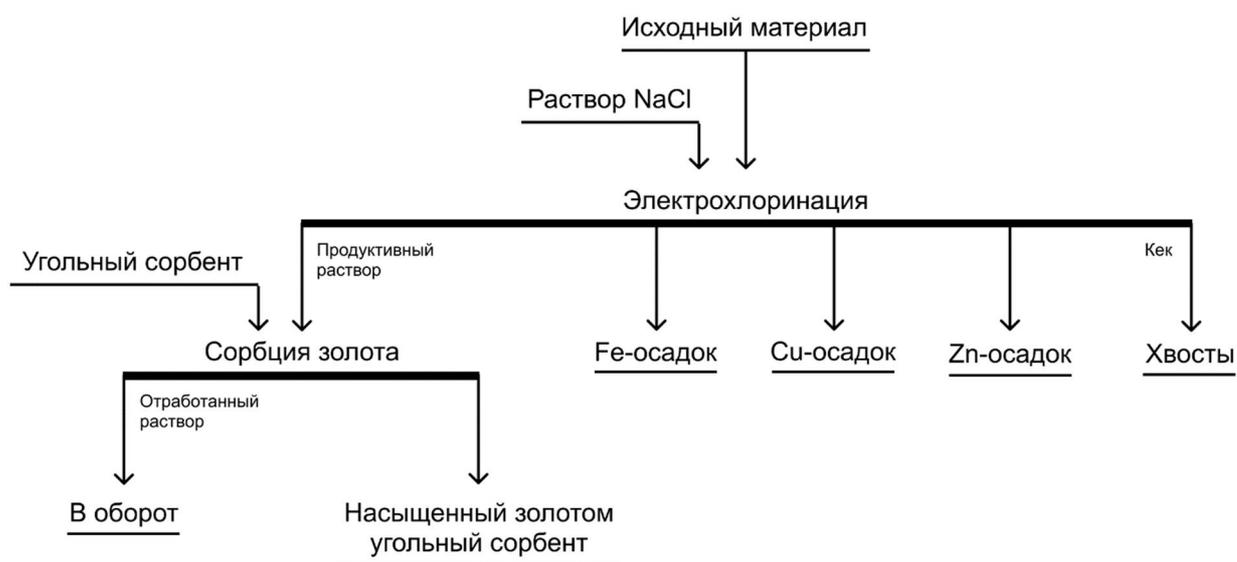


Рисунок 5.9 – Технологическая схема диафрагменной электрохлоринации с одновременным разделением осадением тяжелых металлов в камерах катодного пространства

Схема на рисунке 5.9 включает электрохлоринацию в диафрагменном электролизере, в котором катодное пространство разделено диафрагмами на три отсека.

Исходный материал загружается в анодное пространство диафрагменного электрохлоринатора. В анодное пространство подается раствор NaCl.

При подаче постоянного электрического тока на токоподводящие электроды электрохлоринатора в анодном пространстве происходит растворение компонентов обрабатываемого материала с образованием продуктивного раствора, содержащего катионы тяжелых металлов и анионы золота $AuCl_4^-$. На катоде происходит выделение газа водорода и образование

гидроксил-ионов OH^- , которые в электрическом поле движутся в сторону положительного анода электрохлоринатора.

В электрохлоринаторе устанавливается равновесие значений рН в камерах анодного и катодного пространств. В анодном пространстве устанавливается рН=1-2, в первой камере катодного пространства рН=4, в следующей в сторону катода рН=7 и в последней катодной камере рН=10-12.

Катионы тяжелых металлов движутся к отрицательному катоду. При встречном движении катионов тяжелых металлов и ионов гидроксила в первой катодной камере при рН=4 происходит за счет гидратообразования выпадение в осадок ионов железа, в следующей камере при рН=7 – выпадение в осадок ионов меди и в последней камере при рН=10 – выпадение в осадок ионов цинка.

Избирательность и очередность осаждения других катионов металлов для других обрабатываемых материалов определяется значениями рН их гидратообразования.

Отрицательные ионы золота AuCl_4^{2-} продвигаются к положительному аноду и удаляются в продуктивный раствор, который направляется на сорбцию золота на угольный сорбент.

Данная технологическая схема электрохлоринации и осаждения тяжелых металлов в одном аппарате применима для переработки сульфидных руд и хвостов их обогащения. Схема цепи аппаратов технологии диафрагменной электрохлоринации с одновременным отдельным осаждением тяжелых металлов в камерах катодного пространства представлена на рисунке 5.10.

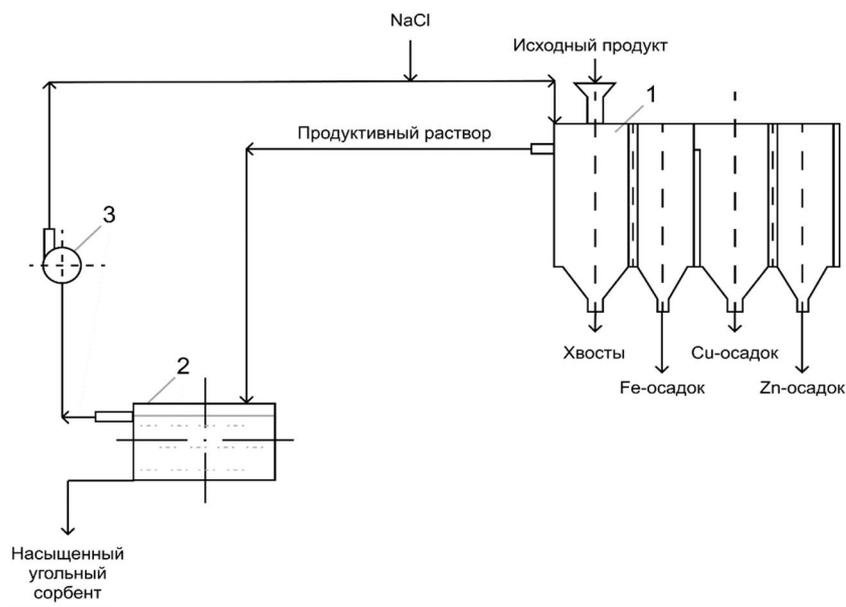


Рисунок 5.10 – Схема цепи аппаратов технологии диафрагменной электрохлоринации с одновременным разделным осаждением тяжелых металлов в камерах катодного пространства: 1 – диафрагменный электрохлоринатор; 2 – емкость с угольным сорбентом; 3 – насос

Для золотосодержащих руд, в которых ионы тяжелых металлов не представляют промышленного интереса, а только мешают сорбции золота на уголь, может быть использована технологическая схема электрохлоринации с одновременным совместным осаждением тяжелых металлов в катодном пространстве электрохлоринатора, приведенная на рисунке 5.11.

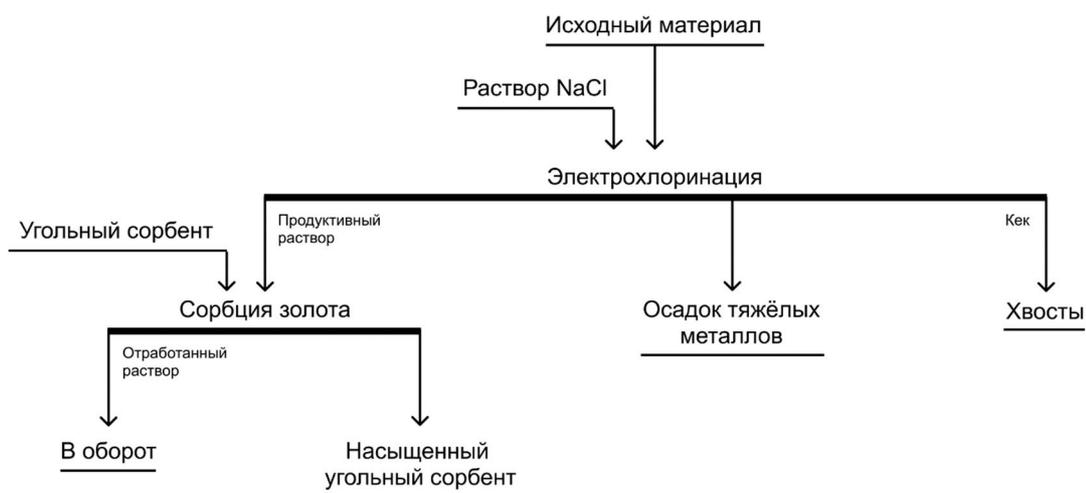


Рисунок 5.11 – Технологическая схема электрохлоринации с одновременным совместным осаждением тяжелых металлов в катодном пространстве электрохлоринатора

Схема цепи аппаратов технологии электрохлоринации с одновременным совместным осаждением тяжелых металлов в катодном пространстве электрохлоринатора приведена на рисунке 5.12.

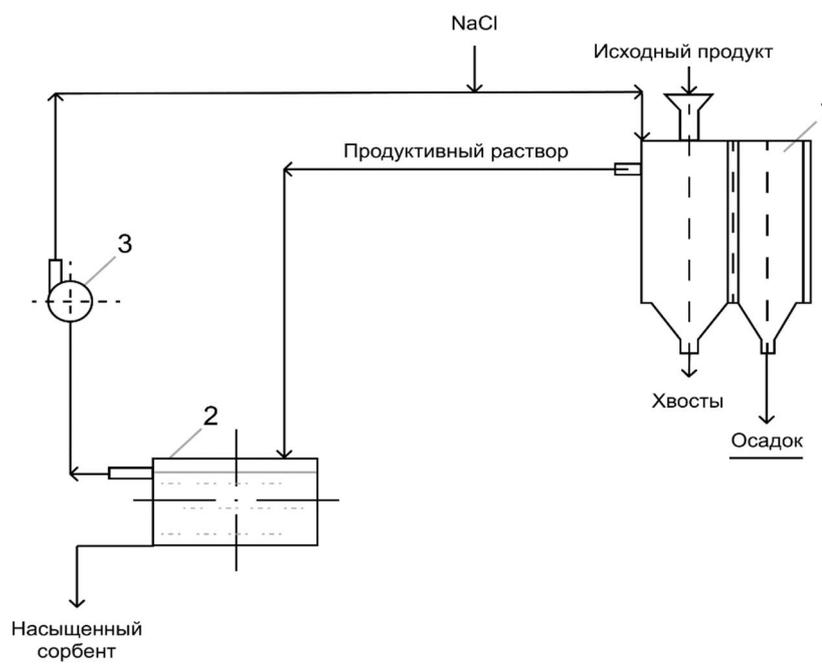


Рисунок 5.12 – Схема цепи аппаратов технологии электрохлоринации с одновременным совместным осаждением тяжелых металлов в катодном пространстве электрохлоринатора: 1 – электрохлоринатор; 2 – емкость с угольным сорбентом; 3 – насос

5.4 Технологии и режимы комбинированных процессов гидро- и электрохлоринации

Комбинирование гидрохлоринации и электрохлоринации предусматривает последовательное или совместное проведение этих процессов. При последовательном проведении гидрохлоринации и электрохлоринации возможна реализация большого количества приведенных выше схем каждого процесса. Обоснование технологии переработки каждого типа перерабатываемого материала должно осуществляться на основе предварительных экспериментальных исследований.

Совместное проведение процессов гидрохлоринации и электрохлоринации предусматривается с целью интенсификации процессов за счет синергетического эффекта.

Принципиальная технологическая схема комбинированной совместной гидро- и электрохлоринации приведена на рисунке 5.13.

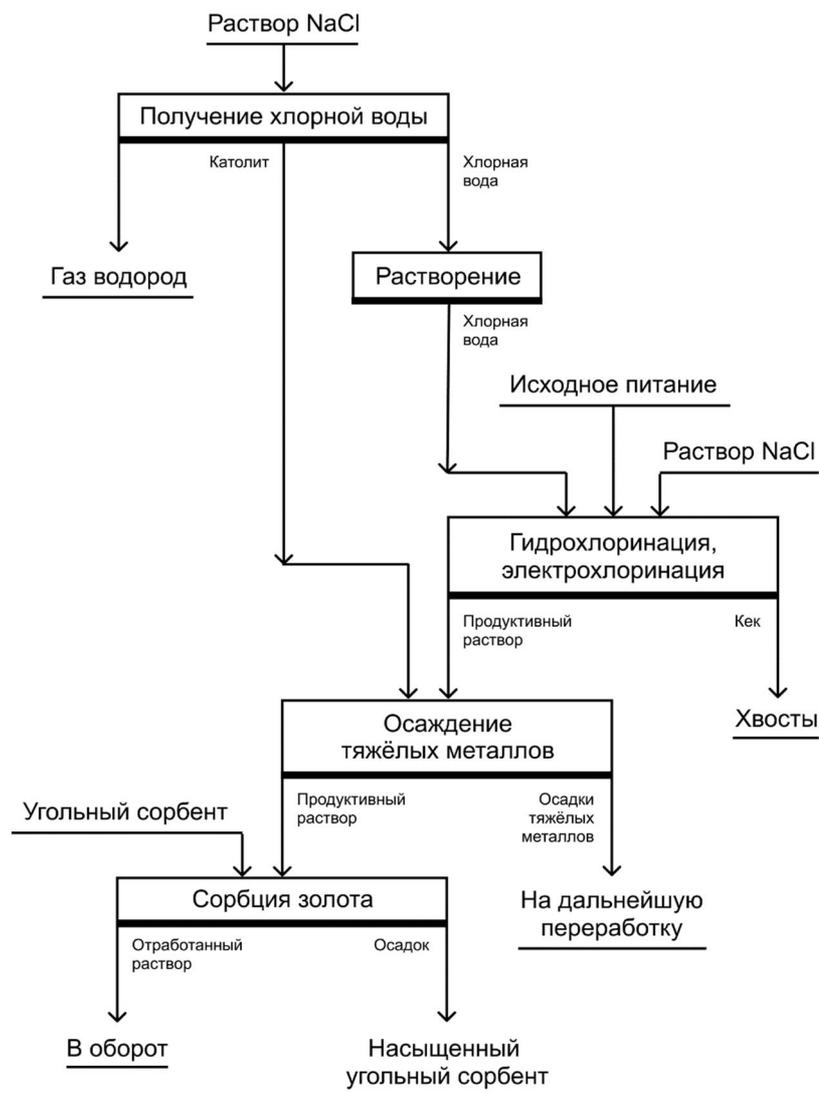


Рисунок 5.13 – Принципиальная технологическая схема комбинированной совместной гидро- и электрохлоринации

Схема на рисунке 5.13 включает получение хлорной воды, подачу ее в процесс гидрохлоринации, совмещенный с процессом электрохлоринации. Получаемый продуктивный раствор направляется на осаждение ионов тяжелых металлов отдельно или совместно. Продуктивный раствор после осаждения тяжелых металлов направляется на сорбцию на угольный сорбент.

5.5 Компоновка оборудования опытно-промышленной электрохлоринационной установки

Для реализации рассматриваемых выше технологических схем гидро- и электрохлоринации разработана схема цепей аппаратов, приведенная на рисунке 5.14.

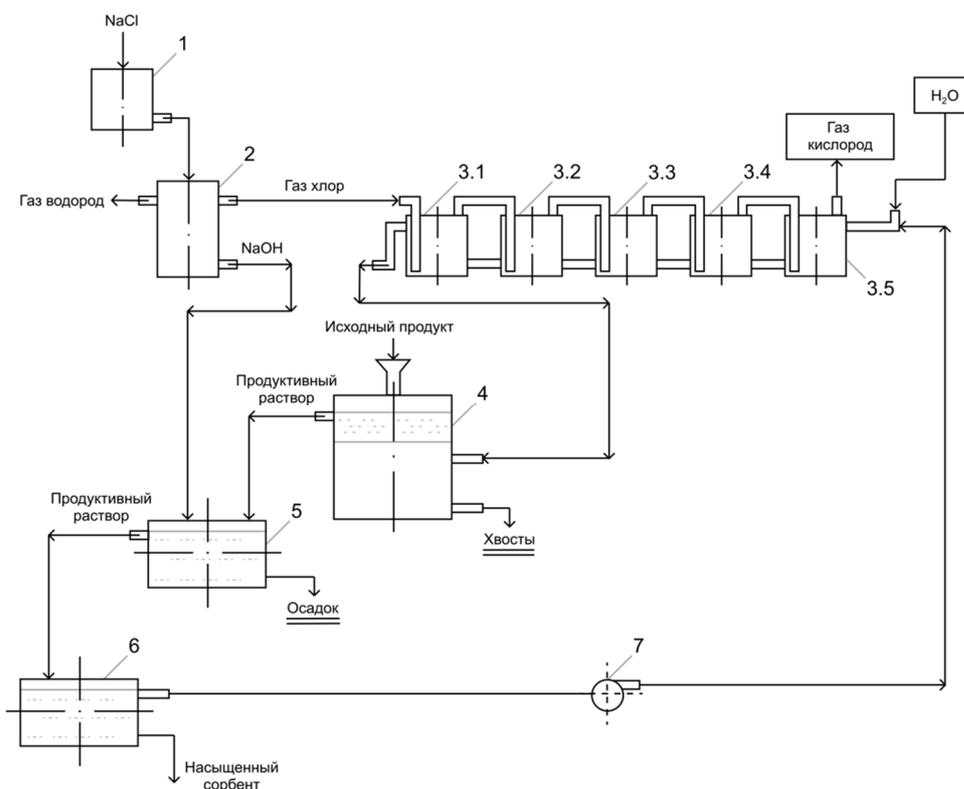


Рисунок 5.14 – Схема цепей аппаратов электрохлоринационной установки:
1 – растворный бак; 2 – электролизер; 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 – емкости для растворения хлора из анодных газов; 4 – электрохлоринаторы; 5 – емкость для осаждения ионов тяжелых металлов; 6 – емкость с угольным сорбентом; 7 – насос

Схема цепей аппаратов электрохлоринационной установки включает растворный бак 1, электролизер 2, емкости для растворения хлора 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, электрохлоринаторы 4 в количестве 4-х штук, емкость для осаждения ионов тяжелых металлов 5, емкость с угольным сорбентом 6, насос 7.

Установка работает следующим образом. В электрохлоринатор 4 загружается порция исходного материала. В растворный бак 1 загружается поваренная соль NaCl. Раствор NaCl подается в электролизер 2. При подаче постоянного тока в электролизере 2 на аноде образуются газообразные хлор и кислород, на катоде – газ водород и католит, представляющий собой смесь NaOH и NaCl.

Анодные газы из электролизера 2 последовательно поступают в пять емкостей для растворения хлора 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5.

В емкость 3.5 непрерывно подается вода, а из емкости 3.1 непрерывно выпускается хлорная вода. При прохождении анодных газов через растворные емкости 3.1 – 3.5 газ хлор за счет барботажа через жидкую фазу растворяется и из емкости 3.5 выпускается полностью очищенный от хлора анодный кислород.

Хлорная вода из емкости 3.1 непрерывно подается в электрохлоринатор 4, в котором осуществляется гидрохлоринация исходного материала. При подаче постоянного тока на электроды электрохлоринатора 4 осуществляется процесс электрохлоринации. Продуктивный раствор из электрохлоринатора 4 подается в емкость 5 для осаждения ионов тяжелых металлов, куда подается католит из электролизера 2.

В емкости 5 осуществляется осаждение гидроокислов тяжелых металлов. Продуктивный раствор из емкости 5 направляется в емкость 6 с угольным сорбентом, на котором осуществляется сорбция золота. Отработанный раствор из сорбционных емкостей 6 насосом 7 направляется в оборот в емкость 3.5.

При достижении насыщения угольного сорбента золотом, насыщенный угольный сорбент выпускается из емкости 6. В зависимости от сорбционной емкости угольного сорбента по золоту, насыщенный угольный сорбент содержит от 2 до 4 кг золота на тонну сорбента и может быть товарной продукцией для озоления и плавки на получение золотосодержащего сплава.

Электрохимические хлоринаторы для каждой предлагаемой к реализации технологии оснащаются индивидуальными электродными станциями, реализующими заданные технологические режимы.

Разработанная опытно-промышленная электрохлоринационная установка позволяет реализовать широкий спектр технологий и технологических схем для реализации переработки различного вида золотосодержащего сырья. Наличие четырех электрохлоринаторов позволяет одновременно реализовать четыре различные технологии электрохлоринации, что существенно сокращает продолжительность испытаний до достижения оптимальных схем и режимов процесса. На опытно-промышленной установке предусмотрена возможность реализации различных технологий и схем гидрохлоринации, электрохлоринации и комбинирования процессов гидро- и электрохлоринации, на слайде представлены технологическая схема и схема цепей и аппаратов данной установки. Предусмотрена реализация диафрагменного и бездиафрагменного, агитационного и перколяционного режимов в кислой, нейтральной и щелочной средах с отдельным и совместным осаждением ионов тяжелых металлов. Подобное компоновочное решение опытно-промышленной установки позволяет реализовывать широкий спектр технологий и разрабатывать технологические режимы переработки различного вида золотосодержащего сырья.

5.6 Выводы

1. С целью определения технологических возможностей вовлечения в переработку методами электрохимической хлоринации различных видов золотосодержащего сырья при поддержке Фонда Науки Республики Казахстан (Грант 163-18-ГК «Реализация в производственных условиях инновационной технологии электрохимической хлоринации для прямого извлечения из руды и хостов обогащения цветных и драгоценных металлов») выполнены работы

по разработке и компоновке опытно-промышленной хлоринационной установки.

2. На опытно-промышленной установке предусмотрена возможность реализации различных технологий и схем гидрохлоринации, электрохлоринации и комбинирования процессов гидро- и электрохлоринации.

3. Предусмотрена реализация диафрагменного и бездиафрагменного, агитационного и перколяционного режимов электрохлоринации в кислой, нейтральной и щелочной средах с отдельным и совместным осаждением ионов тяжелых металлов.

4. Разработаны компоновочные решения опытно-промышленной установки, позволяющие реализовывать широкий спектр технологий и разрабатывать технологические режимы переработки различного вида золотосодержащего сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Представленная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных теоретических и экспериментальных исследований изложены новые научно обоснованные технологические решения по совершенствованию технологии переработки золотосодержащего сырья методом гидро- и электрохлоринации, внедрение которых позволит повысить извлечение золота.

Основные научные и практические результаты заключаются в следующем:

1. . На основе анализа гидрохимических методов переработки золотосодержащего сырья определены преимущества методов хлоринации перед другими методами, включающие высокую скорость растворения золота, возможность применения к различным труднообогатимым рудам.
2. Предложена структурная схема хлоринации, включающая получение газообразного хлора, получение хлорной воды, гидрохлоринацию и электрохлоринацию, осаждение тяжелых металлов, сорбцию золота на уголь, озоление и плавку золы с получением золотосодержащего сплава.
3. На основе экспериментальных исследований предложена технология ступенчатого растворения хлора в растворных емкостях со встречным движением жидкой фазы, обеспечивающая максимальное содержание растворенного хлора в хлорной воде и исключение выброса хлора в атмосферу.
4. Теоретическим анализом эквивалентных электрических схем, исследованием на основе суперпозиции бесконтактной и контактной поляризации электропроводных частиц, экспериментальными исследованиями показано, что контактная поляризация обеспечивает увеличение скорости растворения частиц пирита в 2,1 – 2,5 раза.

5. Определены режимы взрывобезопасного горения водорода и рекомендации по созданию электростанций для выработки электроэнергии на собственные нужды процессов хлоринации.
6. На уровне изобретений разработаны электролизер и способы извлечения золота из сырья, обеспечивающие повышение извлечения золота в конечный золотосодержащий продукт, повышение экономической эффективности и экологической безопасности процесса переработки золотосодержащего сырья.
7. Применение вместо электрохлоринации комбинированного процесса гидро- и электрохлоринации приводит за счет повышения извлечения золота на 2 % к получению прибыли в размере 113 млн рублей.
8. Технология гидро- и электрохлоринации хвостов Каргалинской обогатительной фабрики при получении золотосодержащего сорбента, медного и цинкового концентратов обеспечивает при производительности 100 т/ч получение прибыли в размере 121 млн рублей в год.
9. Разработана опытно-промышленная установка, выполнена ее комплектация, разработано компоновочное решение установки и предложены для испытания технологические схемы и режимы гидрохлоринации, электрохлоринации и комбинированной гидро- и электрохлоринации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Birich A. Kinetic investigation and dissolution behavior of cyanide alternative Gold leaching reagents / A. Birich, S. Stopic, B.Friedrich. – DOI 10.1038/s41598-019-43383-4 // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9, Iss. 1. – Article 7191. – P. [1–10].
2. Repurposing of nickeliferous pyrrhotite from mine tailings as magnetic adsorbent for the recovery of gold from chloride solution / A. R. M. Calderon, R. D. Alorro, B. Tadesse [et al.]. – DOI 10.1016/j.resconrec.2020.104971 // Resources, Conservation and Recycling. – 2020. – Vol. 161. – Article 104971. – P. [1–25].
3. Теория и практика кучного выщелачивания золота / Б. Б. Бейсембаев, Б. К. Кенжалиев, Х. К. Абсалямпов [и др.]. – Алматы : ГЫЛЫМ, 1998. – 199 с.
4. Hilson G. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: What prospects for the future? / G. Hilson, A. J. Monhemius. – DOI 10.1016/j.jclepro.2004.09.005 // Journal of Cleaner Production. – 2006. – Vol. 14, Iss. 12/13. – P. 1158–1167.
5. Syed S. Recovery of gold from secondary sources / S. Syed. – DOI 10.1016/j.hydromet.2011.12.012 // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 115/116. – P. 30–51.
6. Reported tailings dam failures / M. Rico, G. Benito, A. R. Salgueiro [et al.]. – DOI 10.1016/j.jhazmat.2007.07.050 // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – Vol. 152, Iss. 2. – P. 846–852.
7. International Cyanide Management Code for the Gold Mining Industry // The Cyanide Code : site. – URL: <https://www.cyanidecode.org/> (access: 13.01.2023).
8. Johnson C. A. The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective / C. A. Johnson. – DOI 10.1016/j.apgeochem.2014.05.023 // Applied Geochemistry. – 2015. – Vol. 57. – P. 194–205.

9. Book Review: The Chemistry of Gold Extraction / J. O. Marsden, C. I. House. 2nd ed. Littleton : Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME), 2006 // Gold Bulletin. – 2006. – Vol. 39, Iss. 3. – P. 138.
10. Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Pt. 1. Chemical and thermodynamic considerations / J. Li, M. S. Safarzadeh, M. S. Moats [et al.]. – DOI 10.1016/j.hydromet.2011.11.005 // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 113/114. – P. 1–9.
11. Aylmore M. G. Alternative Lixiviants to cyanide for leaching Gold ores / M. G. Aylmore. – DOI 10.1016/b978-0-444-63658-4.00027-x // Gold Ore Processing : Project Development and Operations / Ed. M. D. Adams. – 2nd Ed. – [S. l.] : Elsevier Science, 2016. – Vol. 15. – P. 447–484.
12. Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Pt. 2. The leaching kinetics / J. Li, M. S. Safarzadeh, M. S. Moats [et al.]. – DOI 10.1016/j.hydromet.2011.11.007 // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 113/114. – P. 10–18.
13. Liang C. J. Recovery of gold in iodine-iodide system / C. J. Liang, J. Y. Li. – DOI 10.1080/01496395.2018.1523931 // Separation Science and Technology. – 2018. – Vol. 54, Iss. 6. – P. 1055–1066.
14. Li J. A review of Gold leaching in acid Thiourea solutions / J. Li, J. D. Miller. – DOI 10.1080/08827500500339315 // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2006. – Vol. 27, Iss. 3. – P. 177–214.
15. A review on alternative Gold recovery Re-agents to cyanide / M. Göknelma, A. Birich, S. Stopic, B. Friedrich. – DOI 10.4236/msce.2016.48002 // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 4, Iss. 8. – P. 8–17.
16. Valorization of Mining Waste by Application of Innovative Thiosulphate Leaching for Gold Recovery / S. Ubaldini, D. Guglietta, F. Vegliò, V. Giuliano. – DOI 10.3390/met9030274 // Metals. – 2019. – Vol. 9, Iss. 3. – Article 274. – P. [1–12].

17. A review of thiosulfate leaching of Gold: Focus on thiosulfate consumption and Gold recovery from pregnant solution / B. Xu, W. Kong, Q. Li [et al.]. – DOI 10.3390/met7060222 // *Metals*. – 2017. – Vol. 7, Iss. 6. – Article 222. – P. [1–15].
18. Aitimbetov T. Biological gold recovery from gold-cyanide solutions / T. Aitimbetov, D. M. White, I. Seth. – DOI 10.1016/j.minpro.2004.09.003 // *International Journal of Mineral Processing*. – 2005. – Vol. 76, Iss. 1/2. – P. 33–42.
19. Fashola M. Heavy metal pollution from Gold mines: Environmental effects and bacterial strategies for resistance / M. Fashola, V. Ngole-Jeme, O. Babalola. – DOI 10.3390/ijerph13111047 // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2016. – Vol. 13, Iss. 12. – Article 1047. – P. [1–20].
20. Johnson D. B. Biomining-Biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials / D. B. Johnson. – DOI 10.1016/j.copbio.2014.04.008 // *Current Opinion in Biotechnology*. – 2014. – Vol. 30. – P. 24–31.
21. Kaksonen A. H. The role of microorganisms in gold processing and recovery—A review / A. H. Kaksonen, B. M. Mudunuru, R. Hackl. – DOI 10.1016/j.hydromet.2013.11.008 // *Hydrometallurgy*. – 2014. – Vol. 142. – P. 70–83.
22. Achinas S. A technological overview of biogas production from biowaste / S. Achinas, V. Achinas, G. J. W. Euverink. – DOI 10.1016/j.eng.2017.03.002 // *Engineering*. – 2017. – Vol. 3, Iss. 3. – P. 299–307.
23. Biomineralization of Gold in biofilms of *Cupriavidus metallidurans* / L. Fairbrother, B. Etschmann, J. Brugger [et al.]. – DOI 10.1021/es302381d // *Environmental Science & Technology*. – 2013. – Vol. 47, Iss. 6. – P. 2628–2635.
24. Olson G. J. Bioleaching review part B. progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries / G. J. Olson, J. A. Brierley, C. L. Brierley. – DOI 10.1007/s00253-003-1404-6 // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2003. – Vol. 63, Iss. 3. – P. 249–257.
25. Microbe-mediated sustainable bio-recovery of gold from low-grade precious solid waste: A microbiological overview / S. Rana, P. Mishra, W. Za [et al.]. – DOI

- 10.1016/j.jes.2019.09.023 // Journal of Environmental Sciences. – 2020. – Vol. 89. – P. 47–64.
26. Challenges and opportunities in the recovery of gold from electronic waste / M. D. Rao, K. K. Singh, C. A. Morrison, J. B. Love. – DOI 10.1039/c9ra07607g // RSC Advances. – 2020. – Vol. 10, Iss. 8. – P. 4300–4309.
27. Mooiman M. B. Refining of Gold- and Silver-Bearing Doré / M. B. Mooiman, L. Simpson. – DOI 10.1016/b978-0-444-63658-4.00034-7 // Gold Ore Processing : Project Development and Operations / Ed. M. D. Adams. – 2nd Ed. – [S. l.] : Elsevier Science, 2016. – Vol. 15. – P. 595–615.
28. Ahtiainen R. Cyanide-free gold leaching in exceptionally mild chloride solutions / R. Ahtiainen, M. Lundström. – DOI 10.1016/j.jclepro.2019.06.197 // Journal of Cleaner Production. – 2019ю – Vol. 234. – P. 9–17.
29. BioMinE – Integrated project for the development of biotechnology for metal-bearing materials in Europe / D. Morin, A. Lips, T. Pinches [et al.]. – DOI 10.1016/j.hydromet.2006.03.047 // Hydrometallurgy. – 2006. – Vol. 83, Iss. 1/4. – P. 69–76.
30. Grimalt J. O. The mine tailing accident in Aznalcollar / J. O. Grimalt, M. Ferrer, E. Macpherson. – DOI 10.1016/s0048-9697(99)00372-1 // Science of The Total Environment. – 1999. – Vol. 242, Iss. 1/3. – P. 3–11.
31. Bromine leaching as an alternative method for gold dissolution / R. Sousa, A. Futuro, A. Fiúza [et al.]. – DOI 10.1016/j.mineng.2017.12.019 // Minerals Engineering. – 2018. – Vol. 118. – P. 16–23.
32. Каковский И. А. Каталитическое действие ионов меди при растворении металлов с кислородной деполяризацией / И. А. Каковский, Н. Г. Тюрин // Доклады АН СССР. – 1960. – Т. 130, вып. 4. – С. 812–815.
33. Котляр Ю. А. Metallurgy of noble metals. Textbook. In 2 vols. Vol. 2 / Ю. А. Котляр, М. А. Меретуков, Л. С. Стрижко. – Москва : МИСИС : Руда и металлы, 2005. – 392 с. – ISBN 5-87623-148-7.
34. Investigation on the recovery of gold from pretreated cyanide tailings using chlorination leaching process / H. Li, S. Yin, S. Li. – DOI

10.1080/01496395.2019.1708108 // Separation Science and Technology. – 2019. – Vol. 56, Iss. 2. – P. 1–9.

35. Лодейщиков В. В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. В 2 т. Т. 2 / В. В. Лодейщиков ; Иркут. науч.-исслед. ин-т благород. и редких металлов и алмазов, Иргиредмет. – Иркутск : Иргиредмет, 1999. – 452 с.

36. Романтеев И. С. Металлургия благородных металлов : учеб. пособие для вузов / И. С. Романтеев ; Москов. гос. ин-т стали и сплавов. – Москва : Учеба, 2007. – 259 с.

37. Fagan R. K. Chloride based flooded pit leaching of oxide gold deposits / R. K. Fagan // Metallurgy gold and base metals : proceedings of the International Conference (Kalgoorlie, Oct. 26–28 1992). – Melbourn, 1992. – P. 137–143.

38. Истомина Н. В. Оборудование электрохимических производств : учеб. пособие / Н. В. Истомина, Н. Г. Сосновская, Е. Н. Ковалюк ; Ангар. гос. техн. акад. – 2-е изд., перераб. – Ангарск : АГТА, 2010. – 100 с.

39. Федорова Ю. С. Получение «активного хлора» путем электрохимической обработки растворов хлоридов натрия / Ю. С. Федорова, К. В. Жерякова, Л. И. Нигматуллина // Успехи современного естествознания. – 2014. – № 12. – С. 75–77.

40. Белеванцев В. И. Исследование сложных равновесий в растворе / В. И. Белеванцев, Б. И. Пещевицкий ; Новосиб. гос. ун-т им. Ленин. комсомола. – Новосибирск : Наука, 1978. – 256 с.

41. Зарецкий С. А. Технология электрохимических производств : учебник / С. А. Зарецкий, В. Н. Сучков, В. А. Шляпников ; под общ. ред. В. Н. Сучкова. – Москва : Высшая школа, 1970. – 424 с.

42. Мишурина А. О. Химические превращения кислородсодержащих ионов хлора растворов при различных значениях диапазона рН / А. О. Мишурина, Л. В. Чупрова, Э. Р. Муллина // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 2-2. – С. 43–46.

43. Combined bio-hydrometallurgical process for gold recovery from refractory stibnite / S. Ubaldini, F. Veglio, L. Toro, C. Abbruzzese // Minerals Engineering. – 2000. – Vol. 13. – P. 1641–1646.
44. Производство твердых и других неорганических химических веществ : ИТС 19-2020 : (утв. приказом Росстандарта от 23.12.2020 № 2184) : информ.-техн. справ. по наилучшим доступным технологиям от 23.12.2020 № 19-2020 : введен в действие 01.07.2021 : взамен ИТС 19-2016. – Москва : Бюро НТД, 2020. – 490 с.
45. Будников П. П. Неорганические материалы / П. П. Будников ; Акад. наук СССР, Отд-ние физ.-химии и технологии неорган. материалов. – Москва : Наука, 1968. – 420 с.
46. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ : учеб. пособие для вузов / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева ; под ред. Р. А. Лидина. – 3-е изд., испр. – Москва : Химия, 2000. – 480 с. – (Для высшей школы). – ISBN 5-7245-1163-0.
47. Никитин И. В. Химия кислородных соединений галогенов / И. В. Никитин ; отв. ред. В. Я. Росоловский ; Акад. наук СССР, Ин-т новых хим. пробл. – Москва : Наука, 1986. – 104 с.
48. Самусев А. Л. Влияние параметров химико-электрохимического выщелачивания на извлечение золота из упорного минерального сырья / А. Л. Самусев, В. Г. Миненко // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2016. – № 5. – С. 301–308.
49. Mullina E. R. Chemical aspects of the process of water chlorination / E. R. Mullina // International Journal of Applied and fundamental research. – 2016. – Vol. 12, Iss. 4. – P. 609–613.
50. Киселев М. Ю. Исследование закономерностей и разработка технологии извлечения золота электрохимической хлоринацией из золотосодержащих продуктов : спец. 25.00.13 «Обогащение полез. ископаемых» : дис. ... канд. техн. наук / М. Ю. Киселев. – Екатеринбург, 2012. – 144 с.

51. Зырянов М. Н. Хлоридная металлургия золота / М. Н. Зырянов, С. Б. Леонов. – Москва : Интернет Инжиниринг, 1997. – 288 с. – ISBN 5-89594-002-1.
52. Космухамбетов А. Р. Научные основы оксигидрохлоринационных, электромембранных процессов и их применение в гидрометаллургии цветных, редких и благородных металлов : спец. 05.16.02 «Металлургия чер., цв. и редких металлов» : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / А. Р. Космухамбетов. – Алматы, 2006. – 40 с.
53. Космухамбетов А. Р. Физико-химические особенности окислительного действия систем $Cl_2 - HCl$ и $Cl_2 - Cl^- - Cl_3^-$ при гидрометаллургической переработке сульфидных руд и промпродуктов / А. Р. Космухамбетов, А. А. Петров // Доклад национальной Академии наук Республики Казахстан. – 2004. – № 4. – С. 94–97.
54. Оспанов Х. К. Физико-химические основы переработки золотосодержащего сырья методом мокрого хлорирования / Х. К. Оспанов, А. Х. Оспанов. – Алматы : Казак университеті, 2002. – 211 с.
55. Оспанов Х. К. О механизме окисления золота и золотосодержащих минералов в хлорной воде / Х. К. Оспанов, А. Х. Оспанов // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74, № 8. – С. 1489–1496.
56. Морозов Ю. П. Повышение комплексности использования сульфидных руд на основе дополнительного извлечения золота / Ю. П. Морозов // Международное совещание «Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья» (Алматы, 16–19 сент. 2014 г.) : сб. тр. конф. – Москва : Центр наук о Земле, металлургии и обогащения, 2014. – С. 271–273.
57. Чекушина Т. Н. Интенсификация кучного выщелачивания золота из упорных пирит-мышьяковистых руд на основе их электрохимического вскрытия : спец. 05.15.08 : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Т. Н. Чекушина. – Москва, 1997. – 16 с.
58. Космухамбетов А. Р. Научные основы оксигидрохлоринационных, электромембранных процессов и их применение в гидрометаллургии цветных,

редких и благородных металлов : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / А. Р. Космухамбетов. – Алматы, 2006. – 40 с.

59. Лодейщиков В. В. Ионообменная технология извлечения золота: взгляд из «дальнего зарубежья». Ч. 1 / В. В. Лодейщиков // Золотодобыча для профессионалов: специалистов, руководителей, инвесторов. – URL: <http://zolotodb.ru/articles/placer/other/10375> (дата обращения 22.12.2022).

60. Жучков И. А. Основные процессы гидрометаллургии: теоретические основы процессов выщелачивания / И. А. Жучков. – Иркутск : ИркутПТИ, 1979. – 114 с.

61. Максимов В. И. Электрохлоринация как метод комплексного извлечения металлов / В. И. Максимов. – Москва : Metallurgia, 1955. – 160 с.

62. Kammel R. Electrolytic recovery of precious metals from dilute solutions / R. Kammel, H. Lieber // Journal of Metals. – 1981. – Vol. 33. – P. 45–48.

63. Han K. N. Fundamentals of Aqueous Metallurgy / K. N. Han. – Littleton : SME, 2002. – 212 p. – ISBN 978-0-87335-215-4.

64. Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics / J. F. Zemaitis (Jr.), D. M. Clark, M. Rafal, N. C. Scrivner. – New York : Design Institute for Physical Property Data, 1986. – 877 p. – ISBN 978-0-8 169-0350-4.

65. Jones D. A. Principles and Prevention of Corrosion. – New York : Macmillan Publishing Company, 1992. – 568 p. – ISBN 0 -13-359 993-0.

66. Bailey J. E. Biochemical Engineering Fundamentals / J. E. Bailey, D. F. Ollis. – 2nd Ed. – New York : McGraw-Hill, 1986. – 984 p.

67. Biooxidation of a Refractory Pyrite-Arsenopyrite-Gold Ore Concentrate / S. Nagpal, T. Oolman, M. L. Free [et al.] // Mineral Bioprocessing / Ed. R. W. Smith, M. Misra. – Warrendale : TMS, 1991. – P. 469–483.

68. Wadsworth M. E. Principles of Leaching / M. E. Wadsworth // Rate Processes of Extractive Metallurgy / Ed. H. Y. Sohn, M. E. Wadsworth. – New York : Plenum Press, 1979. – P. 133–197.

69. Электрохимическое выщелачивание металлов. Учебное пособие. Ч. 1 / А. Е. Воробьев, Д. П. Лобанов, Н. Г. Малухин, Т. В. Чекушина. – Москва : МГГА, 1997. – 149 с.
70. Морозов Ю. П. Закономерности поляризации частиц сульфидных минералов при электрохимической обработке / Ю. П. Морозов, М. Ю. Киселёв // Известия вузов. Горный журнал. – 2012. – № 1. – С. 99–103.
71. Плаксин И. Н. Metallургия благородных металлов / И. Н. Плаксин. – Москва :Металлургиздат, 1943. – 420 с.
72. Котляр Ю. А. Metallургия благородных металлов. Учебник. В 2 кн. Кн. 2 / Ю. А. Котляр, М. А. Меретуков, Л. С. Стрижко. – Москва : Руда и металлы, 2005. – 392 с. – ISBN 5-87623-149-5.
73. Докукин Ю. В. Практические результаты добычи золота способом подземного выщелачивания в России / Ю. В. Докукин, А. Г. Самойлов // Золотодобыча. – 2009. – № 133. – URL: <https://zolotodb.ru/article/10346> (дата обращения 22.12.2022).
74. Лодейщиков В. В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. В 2 т. Т. 1 / В. В. Лодейщиков ; Иркут. науч.-исслед. ин-т благород. и редких металлов и алмазов, Иргиредмет. – Иркутск : Иргиредмет, 1999. – 342 с.
75. Панченко А. Ф. Опытнo-промышленные испытания технологии подземного выщелачивания золота хлорсодержащими растворителями / А. Ф. Панченко, О. Д. Хмельницкая, В. В. Лодейщиков [и др.] // III Конгресс обогатителей стран СНГ : : тез. докл. конф. 20–23 марта 2001 г. / Москов. гос. ин-т стали и сплавов (технол. ун-т). – Москва, 2001. – Т. 1. – С. 23–25.
76. Седов Н. П. Подземное выщелачивание золота на месторождении «Долгий Мыс» / Н. П. Седов // Золотодобыча. – 2005. – № 77. – URL: <https://zolotodb.ru/article/376?ysclid=ln4kc2mdyg554159217> (дата обращения 22.12.2022).
77. Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов. В 2 т. Т. 2. Золото / ВНИИ хим. технологии ; под ред. М. И. Фазлуллина. – Москва : Руда и металлы, 2005. – 328 с. – ISBN 5-8216-0064-2.

78. Меретуков М. А. Золото и природное углеродистое вещество : Научное издание / М. А. Меретуков. – Москва : Руда и металлы, 2007. – 112 с. – ISBN 978-5-98191-027-2.
79. Морозов Ю. П. Исследование возможностей извлечения золота из руд и продуктов обогащения обогатительной фабрики Берёзовского рудоуправления методом электрохимической хлоринации : отчёт по НИР / Ю. П. Морозов, Е. Л. Евграфова, М. Ю. Киселёв ; Таилс КО. – Екатеринбург, 2008. – 55 с.
80. Морозов Ю. П. Аннотированный отчёт по оценке возможностей использования электрохимической хлоринации для извлечения ценных компонентов из старогодних хвостов Красноуральской обогатительной фабрики / Ю. П. Морозов, М. Ю. Киселёв ; Таилс КО. – Екатеринбург, 2011. – 35 с.
81. Принципы адаптации ресурсосберегающих технологий переработки вторичного металлосодержащего сырья / И. В. Шадрунова, Н. Н. Орехова, Т. В. Чекушина, О. Е. Горлова // Наукоеведение : интернет-журн. – 2017. – Т. 9, № 6. – URL: <https://naukovedenie.ru/PDF/112EVN617.pdf> (дата обращения 17.01.2023).
82. Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья : Плаксинские чтения (Верхняя Пышма, 19–24 сент. 2011 г.) : материалы междунар. совещ. – Екатеринбург : Форт Диалог-Исеть, 2011. – 582 с. – ISBN 978-5-91128-040-6.
83. Малышенко С. П. Исследования и разработки ОИВТ РАН в области технологий водородной энергетики / С. П. Малышенко // Альтернативная энергетика и экология. – 2011. – № 3. – С. 10–34.
84. Морозов Ю. П. Повышение экологической безопасности при комплексном использовании выделяющихся при электрохимической хлоринации газов / Ю. П. Морозов, А. И. Вальцева // Современные проблемы комплексной и глубокой переработки природного и нетрадиционного минерального сырья :

Плаксинские чтения (Москва, 2–5 окт. 2023 г.) : материалы междунар. конф. – Москва, 2023. – С. 519–522.

85. Прикладная электрохимия : учеб. для вузов / Р. И. Агладзе, Т. А. Ваграмян, Н. Т. Гофман [и др.] ; под ред. А. П. Томилова. – 3-е изд., перераб. – Москва : Химия, 1984. – 520 с.

86. Фиошин М. Я. Электросинтез с получением окислителей и восстановителей / М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Ленинград : Химия, Ленинград. отд-ние, 1981. – 212 с.

87. Электролиз водных растворов без выделения металлов : учеб. пособие / Г. Н. Сосновский, Н. Г. Сосновская, Е. Н. Ковалюк, В. И. Султанова ; Ангар. гос. техн. акад. – Ангарск : АГТА, 2005. – 101 с.

88. Якименко Л. М. Электролиз воды / Л. М. Якименко, И. Д. Модылевская, З. А. Ткачек ; под ред. Л. М. Якименко. – Москва : Химия, 1970. – 264 с.

89. Кульский Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л. А. Кульский. – 3-е изд., перераб. и доп. – Киев : Научкова думка, 1980. – 564 с. – (Процессы и аппараты).

90. Патент № 2794160 Рос. Федерация, МПК С22В 11/00 (2006.01), С22В 11/06 (2006.01). Способ извлечения золота из золотосодержащего сырья : № 2022121536 : заявл. 09.08.2022 : опубл. 12.04.2023 / Морозов Ю. П., Вальцева А. И., Апакашев Р. А., Шевченко А. С. – 13 с.

91. Мещеряков Н. Ф. Новое флотационное и аэрационное оборудование / Н. Ф. Мещеряков. – Москва : ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1984. – 52 с. – (Серия «Обогащение руд цветных металлов» : обзорная информация ; вып. 1).

92. Мещеряков Н. Ф. Флотационные машины / Н. Ф. Мещеряков. – Москва : Недра, 1972. – 250 с.

93. Мигин Л. А. Центробежная отсадочная машина ЦОМ –1 / Л. А. Мигин, В. А. Зиновьев, Г. А. Агафонова // Горный журнал. – 1997. – № 2. – С. 43–45.

94. Черных С. И. Создание нового поколения аэраторов для флотационных пневматических машин / С. И. Черных. – Москва : ЦНИИЦветмет экономики

и информации, 1991. – 28 с. – Вып 1. – (Серия «Обогащение руд цветных металлов» : обзорная информация ; вып. 1).

95. Чантурия В. А. Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации / В. А. Чантурия, В. Е. Видгергауз ; Ин-т проблем комплекс. освоения недр. – Москва : Руда и металлы, 2008. – 272 с. – ISBN 5-02-001791-4.

96. Воган Д. Химия сульфидных минералов / Д. Воган, Дж. Крейг ; пер. с англ. Н. С. Бортникова, Р. М. Минеевой. – Москва : Мир, 1981. – 576 с.

97. Improving Colloidal Stability of Sepiolite Suspensions: Effect of the Mechanical Disperser and Chemical Dispersant / L. Alves, E. Ferraz, M. J. Santarén [et al.] // Minerals. – 2020. – Vol. 10, Iss. 9. – Article 779. – P. [1–20].

98. Sander M. Electrochemical Analyses of Redox-Active Iron Minerals: A Review of Nonmediated and Mediated Approaches / M. Sander, T. B. Hofstetter, C. A. Gorski. – DOI 10.1021/acs.est.5b00006 // Environmental: Science and Technology. – 2015. – Vol. 49, Iss. 10. – P. 5862–5878.

99. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия / В. В. Скорчеллетти. – 4-е изд., испр. и доп. – Ленинград : Химия, 1974. – 568 с.

100. Морозов Ю. П. Перспективы технологии шахтной гидрOMETаллургической добычи цветных и благородных металлов методом электрохимической хлоринации / Ю. П. Морозов, В. Г. Фризен, М. Ж. Битимбаев // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья : материалы Двадцать второй междунар. науч.-техн. конф. (19–20 апр. 2017 г.). – Екатеринбург, 2017. – С. 7–13.

101. High-temperature chlorination of gold with transformation of iron phase / Zheng-Yao Li, Wei-Wei Wang, Kun Yue, Ming-Xing Chen. – DOI 10.1007/s12598-016-0804-6 // Rare Metals. – 2016. – Vol. 35, Iss. 11. – P. 881–886.

102. Pyrite enhanced chlorination roasting and its efficacy in gold and silver recovery from gold tailing / Hong Qin, Xueyi Guo, Qinghua Tian, Lei Zhang. – DOI 10.1016/j.seppur.2020.117168 // Separation and Purification Technology. – 2020. – Vol. 250. – Article 117168. – P. [1–10].

103. Wei-Wei Wang. Recovery and kinetics of gold and iron from cyanide tailings by one-step chlorination-reduction roasting / Wei-Wei Wang, Zheng-Yao Li. – DOI 10.1016/j.mineng.2020.106453 // Minerals Engineering. – 2020. – Vol. 155, Iss. 3. – Article 106453. – P. [1–13].
104. Mechanism and kinetics of gold leaching by cupric chloride / M. Lampinen, S. Seisko, O. Forsström [et al.]. – DOI [10.1016/j.hydromet.2016.12.008](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.12.008) // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 169. – P. 103–111.
105. Zha L. Electrochemical Study of Galena Weathering in NaCl Solution: Kinetics and Environmental Implications / L. Zha, H. Li, N. Wang. – DOI 10.3390/min10050416 // Minerals. – 2020. – Vol. 10, Iss. 5. – Article 416. – P. [1–23].
106. Consolazio N. Hydrolysis and degradation of dazomet with pyrite: Implications for persistence in produced waters in the Marcellus Shale / N. Consolazio, G. V. Lowry, A. K. Karamalidis. – DOI [10.1016/j.apgeochem.2019.104383](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104383) // Applied Geochemistry. – 2019. – Vol. 108. – Article 104383. – P. [1–8].
107. Experimental determination of pyrite and molybdenite oxidation kinetics at nanomolar oxygen concentrations / A. C. Johnson, S. Romaniello, C. Reinhard [et al.]. – DOI [10.1016/j.gca.2019.01.022](https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.01.022) // Geochimica Et Cosmochimica Acta. – 2019. – Vol. 249. – P. 160–172.
108. Li L. The Synergistic Effect of Cu^{2+} Fe^{2+} Fe^{3+} Acidic System on the Oxidation Kinetics of Ag-Doped Pyrite / L. Li, A. Ghahreman. – DOI [10.1021/acs.jpcc.8b06727](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06727) // Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – Vol. 122, Iss. 47. – P. 26897–26909.
109. Voltammetry of Solid Microparticles of Some Common Iron and Copper-Iron Sulfide Minerals / L. Stojanov, H. Vasilevski, P. Makreski [et al.]. – DOI 10.20964/2022.03.46 // International Journal of Electrochemical Science. – 2022. – Vol. 17. – Article 220346. – P. [1–14].
110. Аминов Р. З. Исследование процессов сгорания водорода в кислородной среде / Р. З. Аминов, А. Н. Егоров // Физика высоких температур. – 2018. – № 5. – С. 775–781.

111. Frolov S. M. Experimental Proof of Zel'dovich Cycle Efficiency Gain over Cycle with Constant Pressure Combustion for Hydrogen-oxygen Fuel Mixture / S. M. Frolov, V. S. Aksenov, V. S. Ivanov // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40, Iss. 21. – P. 6970–6975.
112. Lédé J. Production of Hydrogen by Direct Thermal Decomposition of Water / J. Lédé, F. Lopicque, J. Villermaux // International Journal of Hydrogen Energy. – 1983. – Vol. 8, Iss. 9. – P. 675–680.
113. Combustion regimes of hydrogen-based mixtures in gas-fueled reciprocating engines / M. F. Ivanov, A. D. Kiverin, A. E. Smygalina // Advances in nonequilibrium processes: plasma, combustion, and atmosphere / Ed. by A. M. Starik, S. M. Frolov. – Moscow : TORUS-PRESS, 2014. – P. 184–190.
114. Лейдлер К. Кинетика органических реакций / К. Лейдлер ; пер. с англ. И. П. Белецкой, Н. Ф. Казанской. – Москва : Мир, 1966. – 352 с.
115. Борзенко В. И. Эффективность генерации пара в водородно-кислородном парогенераторе киловаттного класса мощности / В. И. Борзенко, А. И. Счастливец // Теплофизика высоких температур. – 2018. – Т. 56, № 6. – С. 946–952.
116. Водородно-кислородные установки для энергетики / А. И. Счастливец, А. О. Дуников, В. И. Борзенко, Д. П. Шматов // Теплофизика высоких температур. – 2020. – Т. 58, № 5. – С. 809–822.
117. Патент № 2721107 Рос. Федерации, МПК С22В 3/00 (2006.01). Электролизер : № 2019133198 : заявл. 18.10.2019 : опубл. 15.05.2020 / Морозов Ю. П., Чантурия В. А., Апакашев Р. А. [и др.] ; заявитель Урал. гос. гор. ун-т. – 3 с.
118. Патент № 2775983 Рос. Федерации, МПК С25В 1/00 (2006.01). Электролизер : № 2021135625 : заявл. 03.12.2021: опубл. 12.07.2022 / Морозов Ю. П., Апакашев Р. А., Афанасьев А. И. [и др.] ; заявитель Урал. гос. гор. ун-т. – 3 с.
119. Патент № 2031189 Рос. Федерации, МПК С25С 1/20 (1995.01). Способ извлечения благородных металлов из руд, отходов и побочных продуктов

- обогащения и гидрометаллургии : № 5050693 : заявл. 02.07.1992 : опубл. 20.03.1995 / Шульгин Л. П., Петрова Е. А., Башин В. И. [и др.]. – 3 с.
120. Патент № 2109076 Рос. Федерации, МПК С22В 7/00 (1995.01), С22В 11/00 (1995.01). Способ переработки отходов, содержащих медь, цинк, серебро и золото : № 96102649 : заявл. 14.02.1996 : опубл. 20.04.1998 / Веревкин Г. В., Денисов В. В., Бузлаев Ю. М. – 3 с.
121. Патент № 2799942 Рос. Федерации, МПК С25С 1/20 (2006.01), С22В 11/00 (2006.01), С22В 11/06 (2006.01). Способ извлечения золота из золотосодержащего сырья : № 2022131795 : заявл. 06.12.2022 : опубл. 14.07.2023 / Морозов Ю. П., Апакашев Р. А., Евграфова Е. Л. [и др.] ; заявитель Урал. гос. гор. ун-т. – 3 с.
122. Sánchez J. M. Bench-scale study of separation of hydrogen from gasification gases using a palladium-based membrane reactor / J. M. Sánchez, M. M. Barreiro, M. Maroño. – DOI 10.1016/j.fuel.2013.02.051 // Fuel. – 2014. – Vol. 116. – P. 894–903.
123. Study of an energy mix for the production of hydrogen / C. A. Pereira, P. M. Coelho, J. F. Fernandes, M. H. Gomes. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2016.07.182 // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42, Iss. 2. – P. 1375–1382.
124. Hydrogen: trends, production and characterization of the main process worldwide / T. da S. Veras, T. S. Mozer, D. da C. R. Messeder dos Santos, A. da S. César. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2016.08.219 // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42, Iss. 4. – P. 2018–2033.
125. Suman S. Hybrid nuclear-renewable energy systems: a review / S. Suman. – DOI 10.1016/j.jclepro.2018.01.262 // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 181. – P. 166–177.
126. Levelized cost of CO₂ mitigation from hydrogen production routes / B. Parkinson, P. Balcombe, J. F. Speirs [et al.] // Energy & Environmental Science. – 2019. – Vol. 12, Iss. 1. – P. 19–40.

127. Solomon B. D. A global survey of hydrogen energy research, development and policy / B. D. Solomon, A. Banerjee. – DOI 10.1016/j.enpol.2004.08.007 // Energy Policy. – 2006. – Vol. 34, Iss. 7. – P. 781–792.
128. The survey of key technologies in hydrogen energy storage / F. Zhang, P.-C. Zhao, M. Niu, J. Maddy. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2016.05.293 // International Journal of Hydrogen Energy – 2016. – Vol. 41, Iss. 33. – P. 14535–14552.
129. Life cycle assessment of technologies for hydrogen production-a review / X.-S. Xie, W.-J. Yang, W. Shi [et al.]. – DOI 10.16085/j.issn.1000-6613.2017-1604 // Chemical Industry and Engineering Progress. – Vol. 37, Iss. 6. – P. 2147–2158.

ПРИЛОЖЕНИЯ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2775983

Электролизер

Патентообладатель: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уральский государственный горный университет" (RU)**

Авторы: **Морозов Юрий Петрович (RU), Апакашев Рафаил Абдрахманович (RU), Афанасьев Анатолий Ильич (RU), Шевченко Александр Сергеевич (RU), Вальцева Александра Игоревна (RU), Битимбаев Марат Жакупович (RU)**

Заявка № 2021135625

Приоритет изобретения **03 декабря 2021 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации **12 июля 2022 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **03 декабря 2041 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 68b85b77e1ced400a94edbd24145d5c7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 05.05.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2799942

Способ извлечения золота из золотосодержащего сырья

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уральский государственный горный университет" (RU)*

Авторы: *Морозов Юрий Петрович (RU), Апакашев Рафаил Абдрахманович (RU), Евграфова Елена Леонидовна (RU), Упорова Ирина Валерьевна (RU), Вальцева Александра Игоревна (RU)*

Заявка № 2022131795

Приоритет изобретения 06 декабря 2022 г.

Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 14 июля 2023 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 06 декабря 2042 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2794160

Способ извлечения золота из золотосодержащего сырья

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уральский государственный горный университет" (RU)*

Авторы: *Морозов Юрий Петрович (RU), Вальцева Александра Игоревна (RU), Апакашев Рафаил Абдрахманович (RU), Шевченко Александр Сергеевич (RU)*

Заявка № 2022121536

Приоритет изобретения **09 августа 2022 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации **12 апреля 2023 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **09 августа 2042 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов



Технико-экономические расчеты эффективности использования водородной электростанции

1. Исходные данные для технико-экономических расчетов

Исходные данные для расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Исходные данные для расчетов экономической эффективности водородной электростанции

№ п/п	Наименование показателя	Ед. измерения	Значение показателя
1.	Мощность электростанции	МВт	5
2.	Количество рабочих дней в году (с учетом ППР)	дней	340
	Количество рабочих часов в году	часов	8 400
3.	Цена электроэнергии	руб./кВт · час	7
4.	Цена воды	руб./м ³	48
5.	Норма амортизации	%	12,5
6.	Стоимость электростанции	рублей	178 200 000

2 Капитальные затраты на реализацию технологии

Капитальные затраты на оборудование при производительности 100 т/час приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Капитальные затраты на оборудование

Поз.	Наименование оборудования	Кол.	Стоимость, руб.	
			Единицы, руб.	Суммарная, руб.
1	Водородно-кислородный парогенератор	1	25 000 000	25 000 000
2	Турбогенератор	1	35 000 000	35 000 000
3	Насос конденсатный К50-32-125	2	5 000 000	10 000 000
4	Конденсатор 50 КЦС 4	1	18 100 000	18 100 000
ИТОГО основного оборудования:				88 100 000
19	Инженерное оборудование, оборудование сетей и систем, транспортное оборудование		100 % от основного оборудования	88 100 000
ВСЕГО оборудования:				178 200 000

Капитальные затраты на строительство зданий и сооружений приняты в объеме 100 % от капитальных затрат на оборудование, т.е. равными 378 600 000 рублей.

Суммарные капитальные затраты приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Суммарные капитальные затраты

Наименование частей, объектов, работ и затрат	Общая сметная стоимость, руб.
Затраты на промышленные здания и сооружения	178 200 000
Затраты на оборудование	178 200 000
ВСЕГО	356 400 000

3. Расчет амортизационных отчислений

При средней норме амортизации 12,5 % амортизационные отчисления составят:

$$356\,400\,000 \cdot 12,5\% = 44\,550\,000 \text{ руб. в год.}$$

4. Расчет затрат на материалы

Расчет затрат на материалы приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Расчет затрат на материалы

Наименование материалов	Годовой расход	Цена единицы, руб.	Сумма руб.
Система очистки подпиточной воды автоматическая	1	5 000 000	5 000 000
Запальники запасные	1	3 000 0000	3 000 0000
Итого			8 000 0000
Неучтенные материалы			5 000 000
Всего			13 000 0000
Оплата услуг по монтажу			5 000 000
Заготовительно-складские расходы			1 000 000
Итого стоимость материалов			19 000 0000

5. Расчет затрат на энергоресурсы

Таблица 5 – Объем потребления и стоимость основных энергоресурсов

№ п/п	Энергоресурс	Ед. изм.	Объем потребления в год	Стоимость, руб.	
				Единицы	Суммарная
1	Электроэнергия	руб./кВт·час	2 500 000	0	0
2	Вода подпиточная	руб./м ³	100 000	48	480 0000
ИТОГО:					480 0000

6. Расчет затрат на заработную плату

С учетом круглосуточной работы электростанции при двухсменной работе по 12 часов штатным расписанием предусмотрено 7 человек.

Калькуляция фонда оплаты труда приведена в таблице 6.

Таблица 6 – Калькуляция фонда оплаты труда

№ п/п	Наименование групп и профессий	Количество человек	ФОТ (с налогами на зарплату) в месяц, руб.	ФОТ (с налогами на зарплату) в год, руб.
1	ИТР	5	120 000	7 200 000
2	Технологический персонал	1	100 000	1 200 000
3	Вспомогательный персонал	1	80 000	960 000
ИТОГО:		7	–	9 360 000

7. Расчет себестоимости выработки электроэнергии

Расчет себестоимости выработки электроэнергии приведен в таблице 7.

Таблица 7 – Расчет себестоимости выработки электроэнергии. Выработка электроэнергии для собственных нужд налогами не облагается.

№ п/п	Статья расходов	Стоимость, руб.
		Годовая
1	Фонд оплаты труда	9 360 000
2	Энергоресурсы	480 0000
3	Амортизационные отчисления	44 550 000
5	Материалы	19 000 0000
6	Неучтенные расходы	5 000 0000
7	Цеховая себестоимость	78 390 000
9	Прочие производственные расходы	500 000
ИТОГО:		78 890 000

8. Расчет выручки от реализации выработанной электроэнергии

Расчет выручки от реализации выработанной энергии представлен в таблице 8.

Таблица 8 – Суммарная выручка от реализации электроэнергии потребителям

№ п\п	Наименование товарной продукции	Количество, кВт·час	Выручка, руб./год
1	Электроэнергия	39 500 000	276 500 000

9. Расчет прибыли и срока окупаемости

Прибыль от реализации технологии определяется разницей между выручкой и годовой себестоимостью:

$$276\,500\,000 - 78\,890\,000 = 197\,610\,000 \text{ руб.}$$

Чистая прибыль (налог на прибыль 20 %):

$$197\,610\,000 \cdot 0,8 = 158\,088\,000 \text{ руб.}$$

Срок окупаемости капитальных вложений:

$$356\,400\,000 : 158\,088\,000 = 2,25 \text{ года.}$$

10. Сводная таблица показателей водородной энергетической станции

Показатели водородной энергетики представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Сводная таблица показателей выработки электроэнергии

№	Наименование показателя	Единицы измерения	Значение показателя
1	Мощность электростанции	МВт	5
2	Стоимость электроэнергии	руб./кВт·час	7
3	Капитальные затраты	руб.	356 400 000
5	Суммарная выручка	руб./год	276 500 000
6	Чистая прибыль	руб./год	158 088 000
7	Срок окупаемости	год	2,25

Технико-экономические расчеты эффективности технологии переработки золотосодержащей руды месторождения «Ашалы» (республика Казахстан) с электрохимической хлоринацией

1. Исходные данные для технико-экономических расчетов эффективности технологии

Исходные данные для расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Исходные данные для расчетов экономической эффективности технологии переработки золотосодержащей руды месторождения «Ашалы»

№ п/п	Наименование показателя	Ед. измерения	Значение показателя
1	Производительность по руде	т/ч	100
		т/год	816 000
2	Содержание золота в руде	г/т	1,45
3	Режим работы:		
	3.1. Количество рабочих дней в году		340
	3.2. Количество часов в сутках		24
	3.3. Количество смен в сутках		2
	3.4. Количество часов в смене		12
4	Цена электроэнергии	руб./кВт · ч	7
5	Цена воды	руб./м ³	48
6	Норма амортизации	%	12,5
7	Количество концентрата шлихового	т/год	0,291
8	Количество золотосодержащего сплава	т/год	1,041
9	Стоимость концентрата шлихового	руб./т	2 500 000 000
10	Стоимость золотосодержащего сплава	руб./т	2 000 000 000

2 Капитальные затраты на реализацию технологии

Капитальные затраты на оборудование при производительности 100 т/ч приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Капитальные затраты на оборудование

Поз.	Наименование оборудования	Кол.	Стоимость, руб.	
			Единицы, руб.	Суммарная, руб.
1	Приемный бункер	1	2 500 000	2 500 000
2	Вибропитатель	1	3 000 000	3 000 000
3	Дробилка КМД 1750 Т	1	13 000 000	13 000 000
4	Грохот ГИЛ-32	1	3 000 000	3 100 000
5	PPC	2	20 000 000	40 000 000
6	Дробилка ДЦ - 1,25	1	15 000 000	15 000 000
7	Агитационный чан, 10м ³	4	1 600 000	6 400 000
8	Центробежный сепаратор К-760	4	5 000 000	20 000 000
9	Осадительная емкость	2	1 000 000	2 000 000
10	Центробежный сепаратор К-200ВЛ	2	1 200 000	2 400 000
11	Электрохимический хлоринатор	5	7 000 000	35 000 000
12	Сорбционная емкость	2	1 500 000	3 000 000
13	Подовая печь	1	2 500 000	2 500 000
14	Плавильная печь	2	2 500 000	5 000 000
ИТОГО основного оборудования:				165 800 000
15	Инженерное оборудование, оборудование сетей и систем, транспортное оборудование		100 % от основного оборудования	165 800 000
ВСЕГО оборудования:				331 600 000

Капитальные затраты на строительство зданий и сооружений приняты в объеме 100 % от капитальных затрат на оборудование, т.е. равными 331 600 000 рублей.

Суммарные капитальные затраты приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Суммарные капитальные затраты

Наименование частей, объектов, работ и затрат	Общая сметная стоимость, руб.
Затраты на промышленные здания и сооружения	331 600 000
Затраты на оборудование	331 600 000
ВСЕГО	663 200 000

3. Расчет амортизационных отчислений

При средней норме амортизации 12,5 % амортизационные отчисления составят:

$$663\,200\,000 \cdot 12,5\% = 82\,900\,000 \text{ руб./ год.}$$

4. Расчет затрат на реагенты и материалы

Расчет затрат на реагенты и материалы приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Расчет затрат на реагенты и материалы

Наименование материалов	Годовой расход на весь объем, кг	Цена единицы, руб.	Сумма руб.
Реагенты			
Технический NaCl	40 800	6	244 800
H ₂ SO ₄	95 000 000	9	855 000 000
Угольный сорбент	396 000	50	19 800 000
Материалы			
Графит для анодов	5 000	1 000	5 000 000
Фильтро-ткань	1 200	200	240 000
Нержавеющая сталь для катодов	1 920	250	288 000
Итого			880 572 800
Неучтенные материалы			50 000 000
Всего			930 572 800
Оплата услуг			3 500 000
Транспортные расходы			10 000 000
Заготовительно складские расходы			200 000 000
Итого стоимость реагентов и материалов			1 144 072 800

5. Расчет затрат на энергоресурсы

Расчет затрат на энергоресурсы приведен в таблице 5.

Таблица 5 – Объем потребления и стоимость основных энергоресурсов

№ п/п	Энергоресурс	Ед. изм.	Объем потребления в год	Стоимость, руб.	
				Единицы	Суммарная
1	Электроэнергия	руб./кВт·час	22 048 320	7	154 338 240
2	Вода	руб./м ³	2 448 000	48	117 504 000
ИТОГО:					271 842 240

6. Расчет затрат на заработную плату

С учетом круглосуточной работы опытно-промышленной установки при двухсменной работе по 12 часов штатным расписанием предусмотрено 73 человека. Калькуляция фонда оплаты труда приведена в таблице 6.

Таблица 6 – Калькуляция фонда оплаты труда

№ п/п	Наименование групп и профессий	Количество человек	ФОТ (с налогами на зарплату) в месяц, руб.	ФОТ (с налогами на зарплату) в год, руб.
1	ИТР	13	120 000	18 720 000
2	Технологический персонал	40	100 000	48 000 000
3	Вспомогательный персонал	20	80 000	19 200 000
ИТОГО:		73	-	85 920 000

7. Расчет себестоимости переработки золотосодержащей руды месторождения «Ашалы»

Расчет себестоимости переработки руды приведен в таблице 7.

Таблица 7 – Расчет себестоимости переработки хвостов

№ п/п	Статья расходов	Стоимость, руб.
		Годовая
1	Фонд оплаты труда	85 920 000
2	Энергоресурсы	271 842 240
3	Амортизационные отчисления	82 900 000
4	Исходная руда	285 600 000
5	Транспортные расходы	42 840 000
6	Реагенты и материалы	1 144 072 800
7	Неучтенные расходы	530 560 000
8	Платежи и налоги	1 124 124
9	Цеховая себестоимость	2 444 859 164
10	Прочие производственные расходы	750 000
ИТОГО:		2 445 609 164

8. Расчет выручки от реализации товарной продукции

Расчет суммарной выручки от реализации товарной продукции приведен в таблице 8.

Таблица 8 – Суммарная выручка от реализации товарной продукции

№ п/п	Наименование товарной продукции	Выручка, руб./год
1	Золотосодержащий шлик	728 678 048,78
2	Золотосодержащий сплав	2 082 432 000
ИТОГО:		2 811 110 048,78

9. Расчет прибыли и срока окупаемости

Прибыль от реализации технологии определяется разницей между выручкой и годовой себестоимостью:

$$2\,811\,110\,048,78 - 2\,445\,609\,164 = 365\,500\,884,78 \text{ руб.}$$

Чистая прибыль (налог на прибыль 20 %):

$$365\,500\,884,78 \cdot 0,8 = 292\,400\,707,82 \text{ руб.}$$

Срок окупаемости капитальных вложений:

$$663\,200\,000 : 292\,400\,707,82 = 2,26 \text{ года.}$$

10. Сводная таблица показателей переработки золотосодержащей руды месторождения «Ашалы»

Экономические показатели переработки представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Сводная таблица показателей переработки золотосодержащей руды месторождения «Ашалы»

№	Наименование показателя	Единицы измерения	Значение показателя
1	Производительность по руде	т/год	816 000
2	Содержание золота в руде	г/т	1,45
3	Количество концентрата шлихового	т/год	0,291
4	Количество золотосодержащего сплава	т/год	1,041
5	Содержание золота в концентрате шлиховом	%	80,00
6	Содержание золота в золотосодержащем сплаве	%	75,00
7	Стоимость концентрата шлихового	руб./т	2 500 000 000
8	Стоимость золотосодержащего сплава	руб./т	2 000 000 000
9	Капитальные затраты	руб.	663 200 000
10	Себестоимость переработки исходной руды	руб./т	2 997
11	Суммарная выручка	руб./год	2 811 110 048,78
12	Чистая прибыль	руб./год	292 400 707,82
13	Срок окупаемости	год	2,26

Технико-экономические расчеты эффективности технологии на руде месторождения «Ашалы» с гидро- и электрохлоринацией

1. Исходные данные для технико-экономических расчетов эффективности технологии

Исходные данные для расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Исходные данные для расчетов экономической эффективности технологии переработки золотосодержащей руды месторождения «Ашалы»

№ п/п	Наименование показателя	Ед. измерения	Значение показателя
1	Производительность по руде	т/ч	100
		т/год	816 000
2	Содержание золота в руде	г/т	1,45
3	Режим работы:		
	3.1. Количество рабочих дней в году		340
	3.2. Количество часов в сутках		24
	3.3. Количество смен в сутках		2
	3.4. Количество часов в смене		12
4	Цена электроэнергии	руб./кВт · ч	7
5	Цена воды	руб./м ³	48
6	Норма амортизации	%	12,5
7	Количество дополнительного золотосодержащего сплава	т/год	0,088
8	Стоимость золотосодержащего сплава	руб./т	2 000 000 000

2. Дополнительные капитальные затраты на реализацию технологии гидро- и электрохлоринации

Дополнительные капитальные затраты на оборудование приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Дополнительные капитальные затраты на оборудование

Поз.	Наименование оборудования	Кол.	Стоимость, руб.	
			Единицы, тыс. руб.	Суммарная, руб.
11	Установка Экохлор для получения газообразного хлора	1	1 000 000	1 000 000
12	Установка получения хлорной воды	5	500 000	2 500 000
13	Система улавливания избыточного хлора	5	100 000	500 000
ИТОГО основного оборудования:				4 000 000
19	Инженерное оборудование, оборудование сетей и систем, транспортное оборудование		100 % от основного оборудования	4 000 000
ВСЕГО оборудования:				8 000 000

Капитальные затраты на строительство зданий и сооружений приняты в объеме 100 % от капитальных затрат на оборудование, т.е. равными 8 000 000 рублей.

Суммарные капитальные затраты приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Суммарные капитальные затраты

Наименование частей, объектов, работ и затрат	Общая сметная стоимость, руб.
Затраты на промышленные здания и сооружения	8 000 000
Затраты на оборудование	8 000 000
ВСЕГО	16 000 000

3. Расчет амортизационных отчислений

При средней норме амортизации 12,5 % амортизационные отчисления составят:

$$16\,000\,000 \cdot 12,5\% = 2\,000\,000 \text{ руб. в год.}$$

4. Расчет затрат на дополнительные реагенты и материалы

Расчет затрат на дополнительные реагенты и материалы приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Расчет затрат на дополнительные реагенты и материалы

Наименование материалов	Годовой расход на весь объем, кг	Цена единицы, руб.	Сумма руб.
Реагенты			
Технический NaCl	9 200	6	55 200
Угольный сорбент	7 920	50	396 000
Итого			451 200
Неучтенные материалы			25 000
Всего			476 200
Оплата услуг			1 800
Транспортные расходы			5 000
Заготовительно-складские расходы			100 000
Итого стоимость материалов			583 000

5. Расчет затрат на энергоресурсы

Расчет затрат на энергоресурсы приведен в таблице 5.

Таблица 5 – Объем потребления и стоимость основных энергоресурсов

№ п/п	Энергоресурс	Ед. изм.	Объем потребления в год	Стоимость, руб.	
				Единицы	Суммарная
1	Электроэнергия	руб./кВт·час	3 000	7	21 000 000
ИТОГО:					21 000 000

6. Расчет изменения себестоимости переработки золотосодержащей руды месторождения «Ашалы»

Расчет изменения себестоимости приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Расчет изменения себестоимости переработки хвостов

№ п\п	Статья расходов	Стоимость, руб.
		Годовая
2	Энергоресурсы	21 000 000
3	Амортизационные отчисления	2 000 000
5	Транспортные расходы	10 000 000
6	Реагенты и материалы	583 600
9	Прирост цеховой себестоимости	33 583 600
10	Прочие производственные расходы	80 000
ИТОГО:		33 663 600

7. Расчет выручки от реализации дополнительной товарной продукции

Таблица 7 – Суммарная выручка от реализации товарной продукции

№ п\п	Наименование товарной продукции	Выручка, руб./год
2	Золотосодержащий сплав (0,088 т)	175 912 850
ИТОГО:		175 912 850

8. Расчет прибыли и срока окупаемости

Прибыль от реализации технологии определяется разницей между выручкой и годовой себестоимостью:

$$175\,912\,850 - 33\,663\,600 = 142\,249\,250 \text{ руб.}$$

Чистая прибыль (налог на прибыль 20 %):

$$142\,249\,250 \cdot 0,8 = 113\,799\,400 \text{ руб.}$$

Срок окупаемости капитальных вложений:

$$16\,000\,000 : 113\,799\,400 = 0,14 \text{ года.}$$

9. Сводная таблица повышения показателей переработки золотосодержащей руды месторождения «Ашалы» с гидро- и электрохлоринацией

Экономические показатели переработки представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Сводная таблица повышения показателей переработки золотосодержащей руды месторождения «Ашалы» с гидро- и электрохлоринацией

№	Наименование показателя	Единицы измерения	Значение показателя
1	Производительность по руде	т/год	816 000
2	Содержание в руде	г/т	1,45
3	Количество дополнительного золотосодержащего сплава	т/год	0,088
4	Содержание золота в золотосодержащем сплаве	%	75,00
5	Стоимость концентрата после плавки	руб./т	2 000 000 000
6	Дополнительные капитальные затраты	руб.	16 000 000
7	Изменение себестоимости переработки исходной руды	руб./т	+ 33 663 600
8	Суммарная выручка	руб./год	351 857 000
9	Чистая прибыль	руб./год	113 799 400
10	Срок окупаемости	год	0,14

2 Капитальные затраты на реализацию технологии

Капитальные затраты на оборудование при производительности 100 т/час приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Капитальные затраты на оборудование

Поз.	Наименование оборудования	Кол.	Стоимость, руб.	
			Единицы, руб.	Суммарная, руб.
1	Приемный бункер	1	2 500 000	2 500 000
2	Питатель вибрационный	6	500 000	3 000 000
3	Бутара	1	6 000 000	6 000 000
4	Агитационный чан	1	1 600 000	1 600 000
5	Тонкослойный сгуститель	1	600 000	600 000
6	Контактный чан с аэрацией	2	800 000	1 600 000
7	Осадительная емкость	6	1 000 000	6 000 000
8	Бак растворной для NaCl	2	100 000	200 000
9	Установка Экохлор для получения газообразного хлора	1	1 000 000	5 000 000
10	Установка четырехступенчатого получения хлорной воды	5	500 000	2 500 000
11	Гидро- и электрохлоринатор	5	7 000 000	35 000 000
12	Сорбционная емкость	5	300 000	1 500 000
ИТОГО основного оборудования:				65 500 000
13	Инженерное оборудование, оборудование сетей и систем, транспортное оборудование		100 % от основного оборудования	65 500 000
ВСЕГО оборудования:				131 000 000

Капитальные затраты на строительство зданий и сооружений приняты в объеме 100 % от капитальных затрат на оборудование, т.е. равными 131 000 000 рублей.

Суммарные капитальные затраты приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Суммарные капитальные затраты

Наименование частей, объектов, работ и затрат	Общая сметная стоимость, руб.
Затраты на промышленные здания и сооружения	131 000 000
Затраты на оборудование	131 000 000
ВСЕГО	262 000 000

3. Расчет амортизационных отчислений

При средней норме амортизации 12,5 % амортизационные отчисления составят:

$$262\,000\,000 \cdot 12,5\% = 32\,750\,000 \text{ руб. в год.}$$

4. Расчет затрат на реагенты и материалы

Расчет затрат на реагенты и материалы приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Расчет затрат на реагенты и материалы

Наименование материалов	Годовой расход на весь объем, кг	Цена единицы, руб.	Сумма руб./год
Реагенты			
Технический NaCl	40 800	6	244 800
H ₂ SO ₄	95 000 000	9	855 000 000
Угольный сорбент	300 000	50	15 000 000
Материалы			
Графит для электродов	5 000	1 000	5 000 000
Фильтро-ткань	2 400	200	480 000
Итого			875 724 800
Неучтенные материалы			50 000 000
Всего			925 724 800
Оплата услуг			3 500 000
Транспортные расходы			10 000 000
Заготовительно складские расходы			200 000 000
Итого стоимость реагентов и материалов			1 134 224 800

5. Расчет затрат на энергоресурсы

Расчет затрат на энергоресурсы приведен в таблице 5.

Таблица 5 – Объем потребления и стоимость основных энергоресурсов

№ п/п	Энергоресурс	Ед. изм.	Объем потребления в год	Стоимость, руб.	
				Единицы	Суммарная
1	Электроэнергия	руб./кВт·час	25 000 000	7	175 000 000
2	Вода	руб./м ³	2 448 000	48	117 504 000
ИТОГО:					292 504 000

6. Расчет затрат на заработную плату

С учетом круглосуточной работы опытно-промышленной установки при двухсменной работе по 12 часов штатным расписанием предусмотрено 50 человека.

Калькуляция фонда оплаты труда приведена в таблице 6.

Таблица 6 – Калькуляция фонда оплаты труда

№ п/п	Наименование групп и профессий	Количество человек	ФОТ (с налогами на зарплату) в месяц, руб.	ФОТ (с налогами на зарплату) в год, руб.
1	ИТР	10	120 000	14 400 000
2	Технологический персонал	30	100 000	36 000 000
3	Вспомогательный персонал	10	80 000	9 600 000
ИТОГО:		50	-	60 000 000

7. Расчет себестоимости переработки хвостов обогащения Карагайлинской обогатительной фабрики

Расчет себестоимости переработки хвостов приведен в таблице 7.

Таблица 7 – Расчет себестоимости переработки хвостов

№ п/п	Статья расходов	Стоимость, руб.
		Годовая
1	Фонд оплаты труда	60 000 000
2	Энергоресурсы	292 504 000
3	Амортизационные отчисления	32 750 000
4	Исходные хвосты	205 200 000
5	Транспортные расходы	32 620 000
6	Реагенты и материалы	1 139 224 800
7	Неучтенные расходы	530 560 000
8	Платежи и налоги	1 124 124
9	Цеховая себестоимость	2 239 962 924
10	Прочие производственные расходы	750 000
ИТОГО:		2 294 712 924

8. Расчет выручки от реализации товарной продукции

Расчет себестоимости товарной продукции приведен в таблице 8.

Таблица 8 – Суммарная выручка от реализации товарной продукции

№ п/п	Наименование товарной продукции	Выручка, руб./год
1	Насыщенный сорбент	474 600
2	Медный концентрат	1 848 375 000
3	Цинковый концентрат	597 360 000
ИТОГО:		2 446 209 600

9. Расчет прибыли и срока окупаемости

Прибыль от реализации технологии определяется разницей между выручкой и годовой себестоимостью:

$$2\,446\,209\,600 - 2\,294\,712\,924 = 151\,496\,676 \text{ руб.}$$

Чистая прибыль (налог на прибыль 20 %):

$$151\,496\,676 \cdot 0,8 = 121\,197\,340,8 \text{ руб.}$$

Срок окупаемости капитальных вложений:

$$262\,000\,000 : 121\,197\,340,8 = 2,16 \text{ года.}$$

10. Сводная таблица показателей переработки хвостов Карагайлинской обогатительной фабрики

Экономические показатели переработки представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Сводная таблица показателей переработки хвостов Карагайлинской обогатительной фабрики

№	Наименование показателя	Единицы измерения	Значение показателя
1	Производительность по хвостам	т/год	816 000
2	Содержание в хвостах:		
	меди	%	0,70
	цинка	%	0,61
	золота	г/т	0,97
3	Количество получаемой товарной продукции:		
	медного концентрата	т/год	14 787
	цинкового концентрата		9 956
	золотосодержащий сорбент		316,4
4	Капитальные затраты	руб.	262 000 000
5	Амортизационные отчисления	руб./год	32 750 000
6	Затраты на реагенты и материалы	руб./год	1 139 224 800
7	Затраты на электроэнергию	руб./год	292 504 000
8	Себестоимость переработки хвостов	руб./т	2 812,14
9	Суммарная выручка	руб./год	2 446 209 600
10	Чистая прибыль	руб./год	121 197 340,8
11	Срок окупаемости	год	2,16

2 Капитальные затраты на реализацию технологии

Капитальные затраты на оборудование при производительности 100 т/час приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Капитальные затраты на оборудование

Поз.	Наименование оборудования	Кол.	Стоимость, руб.	
			Единицы, руб.	Суммарная, руб.
1	Приемный бункер	1	2 500 000	2 500 000
2	Питатель вибрационный	6	500 000	3 000 000
3	Бутара	1	6 000 000	6 000 000
4	Агитационный чан	1	1 600 000	1 600 000
5	Тонкослойный сгуститель	1	600 000	600 000
6	Контактный чан с аэрацией	2	800 000	1 600 000
7	Осадительная емкость	6	1 000 000	6 000 000
8	Бак растворной для NaCl	2	100 000	200 000
9	Установка Экохлор для получения газообразного хлора	1	1 000 000	5 000 000
10	Установка четырехступенчатого получения хлорной воды	5	500 000	2 500 000
11	Гидро- и электрохлоринатор	5	7 000 000	35 000 000
12	Сорбционная емкость	5	300 000	1 500 000
13	Водородно-кислородный парогенератор	1	25 000 000	25 000 000
14	Турбогенератор	1	35 000 000	35 000 000
15	Насос конденсатный К50-32-125	2	5 000 000	10 000 000
16	Конденсатор 50 КЦС 4	1	18 100 000	18 100 000
ИТОГО основного оборудования:				153 600 000
13	Инженерное оборудование, оборудование сетей и систем, транспортное оборудование		100 % от основного оборудования	153 600 000
ВСЕГО оборудования:				307 200 000

Капитальные затраты на строительство зданий и сооружений приняты в объеме 100 % от капитальных затрат на оборудование, т.е. равными 307 200 000 рублей.

Суммарные капитальные затраты приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Суммарные капитальные затраты

Наименование частей, объектов, работ и затрат	Общая сметная стоимость, руб.
Затраты на промышленные здания и сооружения	307 200 000
Затраты на оборудование	307 200 000
ВСЕГО	614 400 000

3. Расчет амортизационных отчислений

При средней норме амортизации 12,5 % амортизационные отчисления составят:

$$614\,400\,000 \cdot 12,5\% = 76\,800\,000 \text{ руб. в год.}$$

4. Расчет затрат на реагенты и материалы

Расчет затрат на реагенты и материалы приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Расчет затрат на реагенты и материалы

Наименование материалов	Годовой расход на весь объем, кг	Цена единицы, руб.	Сумма руб./год
Реагенты			
Технический NaCl	40 800	6	244 800
H ₂ SO ₄	95 000 000	9	855 000 000
Угольный сорбент	300 000	50	15 000 000
Материалы			
Графит для электродов	5 000	1 000	5 000 000
Фильтро-ткань	2 400	200	480 000
Система очистки подпиточной воды автоматическая	1	5 000 000	5 000 000
Запальники запасные	1	3 000 0000	3 000 0000
Итого			883 724 800
Неучтенные материалы			50 000 000
Всего			933 724 800
Оплата услуг			3 500 000
Транспортные расходы			10 000 000
Заготовительно складские расходы			200 000 000
Итого стоимость реагентов и материалов			1 147 224 800

5. Расчет затрат на энергоресурсы

Расчет затрат на энергоресурсы приведен в таблице 5.

Таблица 5 – Объем потребления и стоимость основных энергоресурсов

№ п/п	Энергоресурс	Ед. изм.	Объем потребления в год	Стоимость, руб.	
				Единицы	Суммарная
1	Электроэнергия	руб./кВт·час	25 000 000	0	0
2	Вода	руб./м ³	2 448 000	48	117 504 000
ИТОГО:					117 504 000

6. Расчет затрат на заработную плату

С учетом круглосуточной работы опытно-промышленной установки при двухсменной работе по 12 часов штатным расписанием предусмотрено 50 человека.

Калькуляция фонда оплаты труда приведена в таблице 6.

Таблица 6 – Калькуляция фонда оплаты труда

№ п/п	Наименование групп и профессий	Количество человек	ФОТ (с налогами на зарплату) в месяц, руб.	ФОТ (с налогами на зарплату) в год, руб.
1	ИТР	10	120 000	14 400 000
2	Технологический персонал	30	100 000	36 000 000
3	Вспомогательный персонал	10	80 000	9 600 000
ИТОГО:		50	-	60 000 000

7. Расчет себестоимости переработки хвостов обогащения Карагайлинской обогатительной фабрики

Расчет себестоимости переработки хвостов приведен в таблице 7.

Таблица 7 – Расчет себестоимости переработки хвостов

№ п/п	Статья расходов	Стоимость, руб.
		Годовая
1	Фонд оплаты труда	60 000 000
2	Энергоресурсы	117 504 000
3	Амортизационные отчисления	76 800 000
4	Исходные хвосты	205 200 000
5	Транспортные расходы	32 620 000
6	Реагенты и материалы	1 147 224 800
7	Неучтенные расходы	530 560 000
8	Платежи и налоги	1 124 124
9	Цеховая себестоимость	2 171 032 924
10	Прочие производственные расходы	750 000
ИТОГО:		2 171 782 924

8. Расчет выручки от реализации товарной продукции

Расчет себестоимости товарной продукции приведен в таблице 8.

Таблица 8 – Суммарная выручка от реализации товарной продукции

№ п/п	Наименование товарной продукции	Выручка, руб./год
1	Насыщенный сорбент	474 600
2	Медный концентрат	1 848 375 000
3	Цинковый концентрат	597 360 000
4	Электроэнергия	276 500 000
ИТОГО:		2 722 709 600

9. Расчет прибыли и срока окупаемости

Прибыль от реализации технологии определяется разницей между выручкой и годовой себестоимостью:

$$2\,722\,709\,600 - 2\,171\,782\,924 = 550\,926\,676 \text{ руб.}$$

Чистая прибыль (налог на прибыль 20 %):

$$550\,926\,676 \cdot 0,8 = 440\,741\,340,8 \text{ руб.}$$

Срок окупаемости капитальных вложений:

$$614\,400\,000 : 440\,741\,340,8 = 1,39 \text{ года.}$$

10. Сводная таблица показателей переработки хвостов Карагайлинской обогатительной фабрики

Экономические показатели переработки представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Сводная таблица показателей переработки хвостов Карагайлинской обогатительной фабрики

№	Наименование показателя	Единицы измерения	Значение показателя
1	Производительность по хвостам	т/год	816 000
2	Содержание в хвостах:		
	меди	%	0,70
	цинка	%	0,61
	золота	г/т	0,97
3	Количество получаемой товарной продукции:		
	медного концентрата	т/год	14 787
	цинкового концентрата		9 956
	золотосодержащий сорбент		316,4
4	Капитальные затраты	руб.	262 000 000
5	Амортизационные отчисления	руб./год	76 800 000
6	Затраты на реагенты и материалы	руб./год	1 147 224 800
7	Затраты на электроэнергию	руб./год	0
8	Себестоимость переработки хвостов	руб./т	2 661,4
9	Суммарная выручка	руб./год	2 722 709 600
10	Чистая прибыль	руб./год	440 741 340,8
11	Срок окупаемости	год	1,39

Руководитель темы,
Доктор технических наук



Битимбаев М.Ж.

Настоящий акт составлен о том, что разработанные Вальцевой Александрой Игоревной в рамках диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук принципиальные технические и технологические решения включены в технологический регламент и технологический проект опытно-промышленной установки для извлечения ценных компонентов из хвостов Карагайлинской обогатительной фабрики.

**АКТ О ВКЛЮЧЕНИИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ И
ТЕХНОРАБОЧИЙ ПРОЕКТ**

Утверждаю
Главный ученый секретарь
Президиума РОО
«Национальная инженерная
академия РК»
Иманташев Е.И.



2023 г.

Утверждаю
Главный ученый секретарь
Президиума РОО
«Национальная инженерная
академия РК»
Имангалиев Е.И.



24» декабря 2023 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

Настоящий акт составлен о том, что разработанные Вальцевой Александрой Игоревной в рамках диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук принципиальные технические и технологические решения включены в технологический регламент обогатительной фабрики по переработке руды месторождения «Ашалы».

Руководитель темы,
Доктор технических наук



Битимбаев М.Ж.