

УДК 669.213.63

DOI 10.17073/0021-3438-2015-3-34-39

## КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ: АВТОКЛАВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОБЖИГОМ

© 2015 г. С.Ю. Полежаев, О.В. Черемисина

Национальный минерально-сырьевой университет (НМСУ) «Горный», г. Санкт-Петербург

*Статья поступила в редакцию 01.11.13 г., доработана 16.01.14 г., подписана в печать 30.01.14 г.*

Объектом исследования являлся автоклавный кек упорного золотосодержащего флотоконцентрата, который был получен на полупромышленной пилотной установке. На данном материале было изучено влияние на химический состав и извлечение золота термической обработки (ТО) в диапазоне температур 100–500 °С. Благодаря ТО возможно получение высоких показателей извлечения золота — до 98 %. Это достигается за счет глубокого удаления при ТО органического углерода, который в ходе автоклавного окисления пассировал золото. На стадии ТО во всем исследуемом интервале температур мышьяк находится в устойчивой нетоксичной форме арсената железа, который не претерпевает изменений в содержании и остается в кеке. Показана принципиальная возможность переработки флотоконцентрата двойной упорности с помощью комплексной технологии автоклавного окисления и последующей ТО.

**Ключевые слова:** автоклав, автоклавное окисление, упорное золото, углистое вещество, арсенат железа, термическая обработка, полупромышленная пилотная установка.

The object of the investigation was an autoclave cake of the refractory gold-containing flotation concentrate, which was prepared using a pilot plant. The influence of heat treatment (HT) on the chemical composition and recovery of gold was investigated for this material in a temperature range of 100–500 °C. Due to the HT, high indices of recovery of gold up to 98 % can be attained. This is attained due to deep removal during the HT of organic carbon, which passed gold during the autoclave oxidation. Arsenic is situated in a stable nontoxic form of iron arsenate, which does not undergo the variations in the content and remains in the cake, at the HT stage overall the temperature range under study. The possibility in principle to process the double-refractoriness concentrate with the help of a complex technology of autoclave oxidation and subsequent HT is shown.

**Keywords:** autoclave, autoclave oxidation, refractory gold, carbonaceous material, iron arsenate, heat treatment, semiindustrial pilot plant.

### Введение

Автоклавная технология широко применяется на золотоизвлекательных предприятиях как метод вскрытия упорных золотосодержащих руд и концентратов, в том числе сырья двойной упорности [1]. В России работают две компании, использующие данную технологию — ОАО «Полиметалл» (г. Амурск, Приморский кр.) и ОАО «Южуралзолото. Группа Компаний» (Березняковская ЗИФ, Еткуль-

ский р-н, Челябинская обл.). Планируется запуск автоклавного комплекса в ОАО «Покровский рудник», входящем в ОАО «Петропавловск» (Амурская обл.).

Автоклавное вскрытие упорных концентратов позволяет достаточно полно окислять сульфиды. Из-за присутствия органического углерода не достигаются высокие показатели извлечения Au —

*Полежаев С.Ю. — аспирант кафедры металлургии НМСУ «Горный» (199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2). E-mail: polezhaev\_sergey@bk.ru.*

*Черемисина О.В. — докт. техн. наук, зав. кафедрой общей и физической химии НМСУ «Горный». E-mail: ovcheremisina@yandex.ru.*

требуются дополнительные технологические мероприятия, способные повысить извлечение до ~94 %. С 1990-х годов за рубежом успешно работают заводы «Twin Creeks» (США) [2–4] и «Macraes» (Новая Зеландия) [5, 6], в 2008 г. компания «Agnico-Eagle Mines Limited» (Канада) ввела в эксплуатацию завод в г. Киттила (Финляндия) [7, 8]. Данные предприятия работают на сырье двойной упорности с содержанием органического углерода 0,3–1,5 %, который проявляет пассивирующие свойства при автоклавном окислении (АО), снижая извлечение. Решением данной проблемы может стать комплексный метод переработки, предполагающий сначала вскрытие сульфидов в автоклаве, а затем доокисление (или деструкцию) органического углерода термической обработкой (ТО) автоклавных кеков. В настоящей работе рассмотрены результаты исследований в данном направлении. Ее цель — изучение влияния термической обработки автоклавных кеков упорного золотосодержащего концентрата на изменение химического состава, извлечение золота и определение оптимальной температуры ТО.

Использование комплексных методов переработки золотосодержащих концентратов (сочетание бактериального окисления с автоклавным) применялось в Бразилии на заводе «Sao Bento» [9]. Эта же технология выбрана компанией «Kinross Gold Corp.» (Канада) [10]. В ЗАО «Полюс» (г. Москва) также ведутся работы в этом направлении [11]. Сочетание технологий позволяет снизить недостатки и повысить достоинства каждой из них. Очевидный минус совместного использования — это общее удорожание переработки.

К каждому месторождению, уникальному по своему химическому и минеральному составу, необходимо подбирать свою технологию извлечения с оптимальными экономическими затратами, экологической нагрузкой и т.д.

## Методика исследований

Объектом исследования служил кек автоклавного окисления, полученный на пилотной автоклавной установке в опытном цеху по обогащению руд ОАО «Покровский рудник» (г. Благовещенск) [12]. Исходным концентратом для АО являлся концентрат флотационного обогащения золотосульфидной руды месторождения, расположенного в Амурской области.

Таблица 1  
Химический состав флотоконцентрата и продукта АО

Материал	Содержание основных компонентов, мас. %					
	Au, г/т	S <sub>общ</sub>	S <sub>сульфид</sub>	Fe	As	C <sub>орг</sub>
Флотоконцентрат	28,0	24,0	23,5	25,6	10,1	1,1
Автоклавный кек	61,3	4,6	2,6	10,3	4,4	1,9

Состав флотоконцентрата и автоклавного кека приведен в табл. 1.

Основные сульфидные минералы концентрата — пирит (от 30 до 40 %) и арсенипирит (от 15 до 20 %). Извлечение золота при его прямом цианировании не превышает 10 %, т.е. затруднено из-за наличия органического углерода, — такие материалы принято называть концентратами «двойной» упорности.

Автоклавный кек представлен остаточным содержанием сульфидной серы, железо и мышьяк находятся в виде арсенатов железа и основных сульфатов. Основная часть сульфидов перешла в раствор при АО. Не претерпели изменений в условиях автоклавного окисления, в силу своей инертности, Au и C<sub>орг</sub> — их содержание увеличилось только за счет уменьшения доли других элементов концентрата.

Непрерывное окисление концентрата осуществляли на пилотной автоклавной установке, схема которой приведена на рис. 1.

В проведенном опыте использовали дистиллированную воду для исключения влияния примесей хлора, содержащихся в водопроводной воде. Установлено, что совместное присутствие в автоклавной пульпе хлорид-иона и органического углерода приводит к снижению извлечения золота [13]. Естественный хлоридный фон в автоклавной пульпе находился на уровне 7 мг/л.

Флотационный концентрат измельчали в шаровой мельнице до 90 %-ной крупности — 40 мкм. Размер частиц измеряли на лазерном анализаторе крупности «Analizette 22». Измельченный концентрат распульповывали в воде до содержания твердого 30 % и проводили кислотную обработку концентрированной серной кислотой до достижения pH = 1,8–2,0. Полученную пульпу фильтровали, кек промывали водой на фильтре для удаления хлорид-иона, растворившегося из концентрата в ходе кислотной обработки. Промытый кек распульповывали водой до содержания твердого 45 % и загрузили

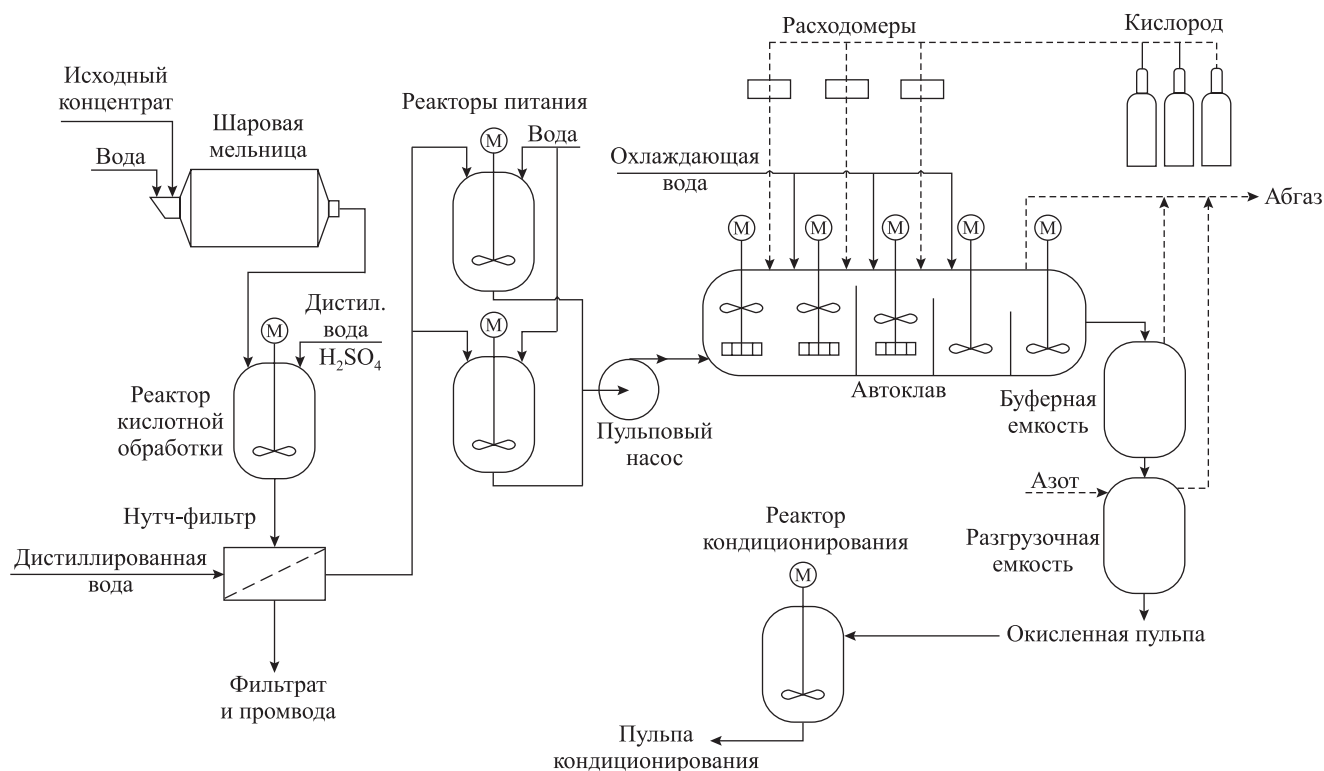


Рис. 1. Схема пилотной автоклавной установки

в реакторы питания пилотного автоклава. Подачу пульпы в автоклав осуществляли непрерывно насосом высокого давления фирмы «Netzsch» (Германия). Окисление проводили в непрерывном режиме в титановом 4-секционном автоклаве емкостью 50 дм<sup>3</sup>, снабженном 5 мешалками с регулируемым числом оборотов. Температуру пульпы поддерживали постоянной (225 °С) путем подачи в автоклав охлаждающей «острой» воды. Для регулирования расхода кислорода использовали расходомер фирмы «Bronkhorst» (Нидерланды). Общее давление в автоклаве поддерживали на уровне 3250 кПа путем непрерывного сброса абгаза. Окисленную пульпу охлаждали до температуры 95 °С и проводили кондиционирование в течение 2 ч.

Полученную пульпу фильтровали, кек просушивали при комнатной температуре до влажности 3 %. Далее его загружали в шаровую мельницу для разрушения образовавшихся агломератов после сушки и усреднения материала. Подготовленный автоклавный кек служил исходным материалом для дальнейшего исследования.

Автоклавный кек подвергали термической обработке (ТО), для этого навеску кека в фарфоровой тарелке помещали в муфельную печь. По достижении заданной температуры начинали отсчет време-

ни опыта. Температуру в экспериментах варьировали от 100 до 500 °С, время обработки составляло 3,0 ч с периодическим перемешиванием через каждые 15 мин. По окончании ТО навеску охлаждали, измеряли массу кека (для учета выхода твердого), анализировали на содержание компонентов ( $Fe_{общ}$ ,  $As_{общ}$ ,  $S_{общ}$ ,  $S_{сульфат}$ ,  $C_{орг}$ ). Долю углерода в органической форме и  $S_{общ}$  определяли на приборе «Leco SC-114DR». По разнице  $S_{общ}$  и  $S_{сульфат}$  рассчитывали долю сульфидной серы  $S_{сульфид}$ . Содержание  $Fe_{общ}$  и  $As_{общ}$  анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) на приборе «ICAP 6300 Thermo Scientific». Сульфатную серу ( $S_{сульфат}$ ) определяли методом гравиметрии.

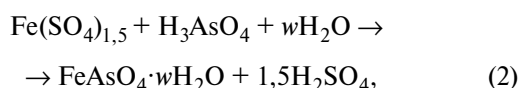
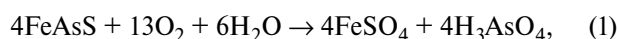
Часть кека отбирали для определения извлечения Au цианированием. Навеску доизмельчали до крупности  $-0,044$  мм (90 %) и подвергали цианированию по стандартному методу RIL. Условия цианирования были следующие: Ж : Т = 4 : 1; рН = 10,5±11,0; сорбент — смола АМ-2Б; концентрация анионита в пульпе — 5 %; концентрация CN — 0,1±0,12 %, продолжительность — 24 ч. По окончании цианирования из пульпы RIL выделяли твердую фазу и подвергали ее пробирному анализу на золото.

## Результаты и их обсуждение

Основной причиной невысокого извлечения золота (87,4 %) из кеков после автоклавной обработки являлись наличие органического углерода в концентрате и содержание в пульпе хлорид-иона. Их совместное присутствие при АО может приводить к безвозвратному снижению извлечения золота на стадии цианирования [14]. Было установлено [13], что содержащееся в концентрате углистоое вещество практически не проявляет сорбционной активности по отношению к золотоцианистому комплексу.

Для изучения влияния ТО на извлечение золота и изменение химического состава кеков автоклавного окисления углистого концентрата был поставлен ряд опытов, результаты которых представлены в табл. 2.

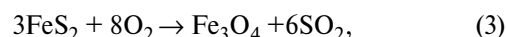
Как видно из табл. 2, увеличение температуры обработки на содержании  $As_{\text{общ}}$  никак не отразилось. Это объясняется тем, что при АО арсенопирит, окисляясь по реакциям (1), (2), образует соединения арсената железа [15], которые устойчивы до температуры 927 °С (1200 К) [16]:



где  $w = 2$  для скородита.

Остальные компоненты ( $S_{\text{сульфид}}$ ,  $S_{\text{сульфат}}$ ,  $C_{\text{орг}}$ ) до  $t = 300$  °С также остаются без изменений в содержаниях. Начиная с 400 °С остаточные содержания сульфидной серы, недоокисленной в автоклавных условиях, представленные соединениями  $FeS_2$ , начинают доокисляться и переходить в газовую фазу.

Арсенопирит отсутствует, так как он более химически активный и в автоклавных условиях окисляется в первую очередь, в отличие от пирита. Органический углерод при данной температуре начинает окисляться. Реакции окисления пирита и  $C_{\text{орг}}$  (соответственно (3) и (4)) показаны ниже:



Для наглядного понимания динамики изменения состава кеков при термической обработке и извлечения Au из кеков АО представлен рис. 2. Приведены кривые для основных компонентов  $S_{\text{сульфид}}$  и  $C_{\text{орг}}$ , уменьшение которых может способствовать увеличению извлечения Au. Условно на рис. 2 можно выделить три зоны:

$t = 0 \div 200$  °С — изменений в содержаниях  $S_{\text{сульфид}}$  и  $C_{\text{орг}}$  не наблюдается, извлечение Au также практически не меняется, составляя ~ 87 %;

$t = 200 \div 400$  °С — незначительное изменение химического состава происходит только в сторону

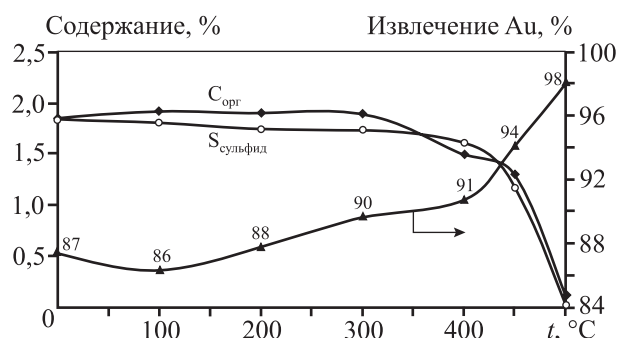


Рис. 2. Динамика изменения состава флотоконцентрата при термической обработке и извлечении Au из кеков АО

Таблица 2  
Результаты термической обработки материала

№ опыта	ТО		Состав кека, мас. %					Извлечение Au, %
	t, °С	$\gamma$ , %	$As_{\text{общ}}$	$Fe_{\text{общ}}$	$S_{\text{сульфид}}$	$S_{\text{сульфат}}$	$C_{\text{орг}}$	
1	0	100	4,4	10,3	1,8	2,6	1,9	87,4
2	100	100	4,5	10,3	1,8	2,9	1,9	86,4
3	200	99	4,4	10,5	1,7	2,8	1,9	87,8
4	300	98	4,4	10,2	1,7	2,8	1,9	89,7
5	400	96	4,4	10,3	1,6	2,8	1,5	90,8
6	450	95	4,7	11,3	1,2	2,8	1,3	94,1
7	500	91	4,3	10,3	0,05	1,6	0,2	98,1

Примечание.  $\gamma$  — выход кека после ТО.

уменьшения доли  $S_{\text{орг}}$ , количество  $S_{\text{сульфид}}$  остается прежним. Извлечение Au возросло почти на 4 %, а именно до 90,8 %;

$t = 400\div 500$  °C — отмечается резкое снижение содержаний обоих компонентов, пропорционально которому повышается извлечение Au, достигая 98 %.

Таким образом, при ТО ( $t = 500$  °C) максимальное извлечение золота составило 98 %, что обусловлено наибольшим удалением в газовую фазу  $S_{\text{сульфид}}$  и  $S_{\text{орг}}$ , при том что доля As остается в кеке неизменной.

В работе [17] для данного материала было показано, что даже полное окисление (степень вскрытия сульфидов — 99 %) пирита и арсенопирита не позволяет максимально извлечь Au, и это связано с органическим углеродом. Поэтому с уверенностью можно утверждать, что главным фактором повышения извлечения Au при термической обработке (500 °C) является удаление в газовую фазу органического углерода.

## Заключение

Предложенная комплексная технология автоклавного окисления и последующей термической обработки позволяет получать высокие показатели извлечения золота (98 %) из флотоконцентрата двойной упорности. Это на 11 % больше, чем в случае применения только автоклавного окисления. Такие показатели достигаются за счет глубокого удаления органического углерода, который в ходе АО пассировал золото. На стадии ТО во всем исследуемом интервале температур мышьяк находится в устойчивой нетоксичной форме арсената железа, который не претерпевает изменений в содержании и остается в кеке.

Данная комплексная технология позволяет получить высокие показатели извлечения Au даже для таких «трудных» материалов, как концентраты двойной упорности. В сравнении с технологией прямого обжига снижается экологическая нагрузка за счет отсутствия образования высокотоксичных соединений оксида мышьяка. Относительно невысокая температура обработки не приводит к появлению легкоплавких соединений, которые, оплавляясь, обволакивают вскрытое золото и снижают его извлечение.

Предложенный метод, скорее всего, будет рационален для переработки упорных золотосодержащих

руд и концентратов с содержанием значительного количества As в неустойчивой для технологии обжига форме и присутствием органического углерода. На первой стадии (автоклавное окисление, вскрытие сульфидов) As будет частично связываться в нетоксичное устойчивое соединение, а остальная его часть — переходить в раствор. На второй стадии (ТО) будет происходить глубокое доокисление органического углерода.

Рассмотренный метод может быть использован как один из вариантов технологий при выборе потенциального способа переработки высокомышьяковистых концентратов с присутствием органического углерода.

*Авторы статьи выражают благодарность руководству ОАО «Петропавловск» за возможность проведения данной работы.*

## Литература

1. *Dunne R.* Challenges and opportunities in the treatment of refractory gold ores // Key note address ALTA 2012 Gold Conf. (31 May—1 June 2012). Perth, Australia: ALTA Metallurgical Services, 2012.
2. *Yernberg W.R.* Santa Fe Pacific Gold targets million ounces/year production // Mining Eng. 1996. Vol. 48, № 9. P. 39—43.
3. *Simmons G.L.* Pressure oxidation process development for treating carbonaceous ores at Twin Creeks // Proc. Randol Gold Forum'96 (21—24 April 1996). Olympic Valley, California: Randol International, 1996. P. 199—208.
4. *Simmons G.L., Baughman D.R., Gathje J.C., Oberg K.C.* Pressure oxidation problems and solutions: Treating carbonaceous gold ores containing trace amounts of chloride (halogens) // Mining Eng. 1998. Vol. 50, № 1. P. 69—73.
5. *Giraud T.S., Cadzow M.D., Lunt D.J., Quaiße T.W.* Design and commissioning of the Macraes pressure oxidation circuit // Randol Gold & Silver Forum 2000 (25—28 April 2000). Vancouver: Minproc Limited, 2000. P. 197—205.
6. *Cadzow M.D., Giraud T.S.* Macraes Gold Project: Value creation through applied technology — Pressure oxidation // Proc. New Zealand Minerals and Mining Conf. (29—31 Oct. 2000). Wellington, 2000. P. 275—281.
7. *Fleming C., Geldart J., Blatter P.* et al. Flowsheet development for Agnico Eagle's refractory gold Kittila Project in Finland // Proc. 6-th Int. Symp. Hydrometallurgy (Phoenix, Arizona, 17—20 Aug. 2008). Littleton: SME, 2008.
8. *Karekivi P.* The Kittila processing plant — step-by-step increasing recoveries // 8th Fennoscandian Exploration and Mining (FEM 2011). <http://fem.lappi.fi/fem-2011>.

9. *Silva L., Guimaraes R., Milbourne J.* Process modifications to the Sao Bento concentrator of Eldorado Gold // Pressure Hydrometallurgy 2004. Proc. Int. Conf. on the use of pressure vessels for metal extraction and recovery. 34-th Annual Hydrometallurgy Meeting of CIM (Banf, Alberta, Canada, 23–27 Oct. 2004). Montreal: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2004. P. 781–794.
10. *Dymov I., Ferron C.J., Phillips W.* Pilot plant evaluation of a hybrid biological leaching-pressure oxidation process for auriferous arsenopyrite/pyrite feedstocks // Pressure Hydrometallurgy 2004: Proc. Int. Conf. on the use of pressure vessels for metal extraction and recovery. 34-th Annual Hydrometallurgy Meeting of CIM (Banf, Alberta, Canada, 23–27 Oct. 2004). Montreal: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2004. P. 765–780.
11. *Шнеерсон Я.М., Жунусов М.Т., Чугаев Л.В.* и др. Комплексная технология переработки золотосодержащих концентратов: биовыщелачивание и автоклавное доокисление / Цветные металлы-2012: Сб. науч. ст. (Красноярск, 5–7 сент. 2012 г.). Красноярск: Версо, 2012. С. 576–583.
12. *Лях С.И., Клементьев М.В., Шнеерсон Я.М.* Автоклавная пилотная установка для проведения полупромышленных испытаний по окислению сульфидных флотационных концентратов золотосодержащих руд // Цветные металлы-2012: Сб. науч. ст. (Красноярск, 5–7 сент. 2012 г.). Красноярск: Версо, 2012. С. 584–589.
13. *Фоменко И.В., Плешков М.А., Чугаев Л.В., Шнеерсон Я.М.* Механизм формирования потерь золота при автоклавном окислении и последующем цианировании концентратов двойной упорности // Цветные металлы-2012: Сб. науч. ст. (Красноярск, 5–7 сент. 2012 г.). Красноярск: Версо, 2012. С. 598–604.
14. *Зайцев П.В., Чугаев Л.В., Плешков М.А.* и др. Автоклавное окисление золотосодержащих концентратов двойной упорности // Цветные металлы-2012: Сб. науч. ст. (Красноярск, 5–7 сент. 2012 г.). Красноярск: Версо, 2012. С. 561–567.
15. *Gomez M.A., Vecze L., Bluteau M.C.* et al. Autoclave precipitation and characterization of Fe(III)–AsO<sub>4</sub>–SO<sub>4</sub> phases // Hydrometallurgy 2008: Proc. 6-th Int. Symp. (17–20 Aug. 2008). Phoenix, Arizona: SME, 2008. P. 1078–1086.
16. *Chakraborti N., Lynch D.C.* Thermodynamics of roasting arsenopyrite // Metall. Trans. B. 1983. Vol. 14B. P. 239–251.
17. *Полежаев С.Ю., Плешков М.А., Фоменко И.В.* и др. Влияние глубины окисления сульфидов на извлечение золота из упорных концентратов // Цветные металлы-2013: Сб. науч. ст. (Красноярск, 4–6 сент. 2013 г.). Красноярск: Версо, 2013. С. 393–397.