

С.В. Баликов, С.С. Гудков, Ю.Е. Емельянов,
А.В. Богородский, А.В. Епифоров,
А.В. Болдырев, Ч.Т. Дзгоев

**АВТОКЛАВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ
ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ
РУД И КОНЦЕНТРАТОВ**

**С.В. Баликов, С.С. Гудков, Ю.Е. Емельянов
А.В. Богородский, А.В. Епифоров
А.В. Болдырев, Ч.Т. Дзгоев**

**АВТОКЛАВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ
ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ
РУД И КОНЦЕНТРАТОВ**

УДК 669.213.3:66.046.8
ББК 34.315

Авторы: Баликов С.В., Гудков С.С., Емельянов Ю.Е., Богородский А.В.,
Епифоров А.В., Болдырев А.В., Дзгоев Ч.Т.

Б20 Автоклавное окисление золотосодержащих руд и концентратов /
С.В. Баликов, С.С. Гудков, Ю.Е. Емельянов, А.В. Богородский,
А.В. Епифоров, А.В. Болдырев, Ч.Т. Дзгоев. – Иркутск: ОАО «Ир-
гиредмет», 2016. – 471 с.

ISBN 978-5-902324-11-9

В монографии рассмотрены способы предварительной переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов перед цианированием. Представлен мировой опыт использования автоклавного процесса для переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов. Приведены исследования по автоклавному окислению упорных сульфидных концентратов отечественных научно-исследовательских организаций.

Книга предназначена инженерно-техническим работникам золотодобывающих предприятий, а также аспирантам и студентам металлургических факультетов.

ISBN 978-5-902324-11-9

© ОАО «Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов»

ОАО «Иргиредмет», 2016

© Авторы, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	8
1. ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИЕ СУЛЬФИДЫ	11
1.1. Пирит – FeS ₂	23
1.1.1. Генетические типы пирита и морфология выделений	26
1.1.2. Состав пирита	29
1.1.3. Физические свойства пирита	30
1.1.4. Кристалломорфология пирита	31
1.2. Арсенопирит – FeAsS	34
2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ УПОРНОСТЬ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД	41
3. ТОНКОДИСПЕРСНОЕ («НЕВИДИМОЕ») ЗОЛОТО	47
3.1. Методы определения и исследования невидимого золота	54
4. СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ УПОРНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ	61
4.1. Окислительный обжиг сульфидных золотосодержащих руд и концентратов	61
4.2. Бактериальное окисление сульфидных золотосодержащих руд и концентратов	65
4.3. Автоклавное окисление сульфидных золотосодержащих руд и концентратов	69
5. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ	71
6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ	81
6.1. Термодинамический анализ автоклавного окисления сульфидов	81
6.1.1. Термодинамические исследования зависимости энергии Гиббса ΔG^0 и $\lg K$ методом Тёмкина- Шварцмана процесса автоклавного окисления сульфидов	85
6.2. Теоретические основы низкотемпературного автоклавного окисления сульфидов меди	95

6.2.1. Физико-химическая модель процесса низкотемпературного автоклавного окисления пирит-теннантитового флотационного концентрата	102
6.3. Физико-химическое моделирование высокотемператур- ного автоклавного окисления золотосульфидного флотационного и свинецсодержащего концентратов.....	109
6.3.1. Термодинамическая модель высокотемператур- ного автоклавного окисления смеси золото- сульфидного флотационного концентрата, содержащего пирит, арсенопирит и свинецсодержащий концентрат	110
6.3.2. Термодинамическая модель высокотемператур- ного автоклавного окисления коллективного свинцово-цинкового концентрата	113
6.3.3. Физико-химическая модель восстановительной плавки на веркблей продуктов высокотемпера- турного автоклавного окисления концентратов ..	116
6.3.3.1. Термодинамические расчеты процесса восстановительной плавки кека автоклавного окисления	121
6.4. Хлоридное автоклавное окисление упорных золотосодержащих концентратов	129
6.4.1. Процесс Platsol	130
6.4.2. Физико-химическое моделирование высокотем- пературного автоклавно-сорбционного окисле- ния золотосульфидного флотоконцентрата	134
7. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ НА СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ	140
7.1. Исследование влияния параметров автоклавного окисления пиритного золотосодержащего концентрата на степень окисления сульфидов	155
7.1.1. Вещественный состав руды и флотационных концентратов	155
7.1.2. Влияние температуры процесса на степень окисления сульфидов	159
7.1.3. Влияние парциального давления кислорода на степень окисления сульфидов	162
7.1.4. Влияние интенсивности перемешивания на степень окисления сульфидов	163

7.1.5. Влияние свойств пульпы на степень окисления сульфидов	165
7.2. Влияние основных параметров на показатели процесса низкотемпературного автоклавного окисления золото-медного флотоконцентрата	167
7.2.1. Вещественный состав флотационного концентрата	167
7.2.2. Влияние продолжительности процесса автоклавного окисления	172
7.2.3. Влияние парциального давления кислорода на показатели процесса автоклавного окисления	174
7.2.4. Влияние свойств пульпы на показатели процесса автоклавного окисления	175
7.2.5. Сопоставление основных показателей и выбор оптимального режима автоклавного окисления ...	179
7.2.6. Вещественный состав продуктов низкотемпературного автоклавного окисления	181
7.3. Определение оптимальных условий автоклавного окисления свинцовых, свинцово-цинковых концентратов и их смесей с золотосульфидным концентратом	185
7.3.1. Определение крупности концентрата и кислотности пульпы при автоклавном окислении свинцового концентрата	185
7.3.2. Определение оптимальной температуры и давления кислорода автоклавного окисления свинцового концентрата	187
7.3.3. Определение крупности концентрата и кислотности пульпы при автоклавном окислении свинцово-цинкового концентрата	189
7.3.4. Определение оптимальной температуры и давления кислорода автоклавного окисления свинцово-цинкового концентрата	189
7.3.5. Определение оптимальных параметров автоклавного окисления смеси свинцового, свинцово-цинкового и золотосульфидного концентратов	190
7.3.6. Щелочная обработка кеков автоклавного окисления свинцовых концентратов	196
7.3.7. Щелочная обработка кеков автоклавного окисления золотосодержащего концентрата	197

7.3.8. Щелочная обработка продуктов автоклавного окисления смеси свинцово-цинкового и золотосодержащего концентратов	199
7.3.9. Вещественный состав кеков высокотемпературного автоклавного окисления и щелочной обработки	200
7.4. Автоклавно-сорбционное окисление упорных золотосодержащих концентратов	210
7.4.1. Галогенсодержащие растворители драгоценных металлов в процессе автоклавного окисления сульфидных концентратов	214
7.4.2. Хлорид натрия и сорбент в процессе автоклавного окисления сульфидных золотосодержащих концентратов	215
7.4.3. Сорбция золота на активированный уголь в процессе автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата	227
7.5. Автоклавное окисление упорных золотосодержащих концентратов с высоким содержанием серы	239
8. ОПЫТ РАБОТЫ ЗАРУБЕЖНЫХ ЗОЛОТОДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ПО АВТОКЛАВНО-ЦИАНИСТОЙ ТЕХНОЛОГИИ	244
8.1. Золотодобывающее предприятие Мак-Лафлин (McLanghlin)	269
8.2. Золотодобывающее предприятие Сао Бенто (Sao Bento).....	272
8.3. Золотодобывающее предприятие Кэннон (Cannon)	278
8.4. Золотодобывающее предприятие Меркьюр (Mercur) (Щелочное автоклавное окисление исходных руд)	279
8.5. Золотодобывающее предприятие Гетчелл (Getchell)	283
8.6. Золотодобывающее предприятие Голдстрайк (Goldstrike)	285
8.6.1 Сокращение расхода энергии в автоклавах предприятия Barrick Goldstrike	289
8.7. Золотодобывающее предприятие Поргера (Porgera)	302
8.8. Золотодобывающее предприятие Кэмпбелл (Campbell) .	303
8.8.1. Условия безопасности в процессе остановки автоклавов на предприятии Campbell	305
8.9. Золотодобывающее предприятие Искей Крик (Eskay Creek)	314
8.10. Золотодобывающее предприятие Нерко Кон (Nerco Con)	315

8.11. Золотодобывающее предприятие Лоун Три (Lone Tree)	316
8.11.1. Высокотемпературное автоклавное окисление концентратов драгоценных и цветных металлов.....	317
8.12. Золотодобывающее предприятие Твин Крикс (Twin Creeks)	332
8.13. Золотодобывающее предприятие Лихир (Lihir)	334
8.14. Золотодобывающее предприятие Хилгров (Hillgrove) ..	335
8.15. Золотодобывающее предприятие Олимпнас (Olympias)	335
8.15.1. Испытания комбинированной технологии переработки золотосодержащего арсенопирит-пиритного сырья биовыщелачиванием и автоклавным окислением	338
8.16. Золотодобывающее предприятие Макраес (Makraes) ...	352
8.17. Золотодобывающее предприятие Киттила (Kittila)	371
8.18. Золотодобывающее предприятие Пуэбло Вьехо (Pueblo Viejo)	376
9. РОССИЙСКИЙ ОПЫТ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ	384
9.1. Амурский гидрометаллургический комбинат	384
9.2. Покровский автоклавно-гидрометаллургический комбинат	404
9.3. Золотодобывающее предприятие ОАО «Южуралзолото Группа Компаний»	419
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	443
ЛИТЕРАТУРА	444

ВВЕДЕНИЕ

Ряд сульфидных руд и получаемые при их обогащении концентраты характеризуются невысоким извлечением золота при цианировании. Низкое извлечение золота в цианистом процессе объясняется его тонкой вкрапленностью в пирите и арсенопирите. Руды такого типа являются наиболее упорными: для освобождения золота требуется полное разрушение золотосодержащих сульфидов путем их окисления.

Все золотосодержащие руды рекомендуется подразделять на легкоцианируемые и трудноцианируемые – упорные руды.

Из десяти выделенных в соответствии с классификацией Иргиредмета технологических разновидностей золоторудного сырья особое внимание заслуживают три наиболее распространенных в природе технологических типа: пирит - арсенопиритовые руды с тонковкрапленным золотом в сульфидах (физическая депрессия золота в цианистом процессе); медистые золотосодержащие руды, цианирование которых сопровождается химической депрессией золота минеральными компонентами (циансидами); углистые сорбционно-активные руды, характеризующиеся повышенной сорбционной активностью по отношению к растворенным в цианиде драгоценным металлам.

Выбор способа предварительной обработки упорных золотосодержащих руд и концентратов определяется в результате лабораторных исследований, полупромышленных испытаний и технико-экономического анализа.

Для подготовки упорных золотосодержащих руд и концентратов к цианированию применяют обжиг с последующим цианированием огарка, тонкое измельчение – интенсивное цианирование, бактериальное и автоклавное окисление с последующим цианированием кеков.

Каждая из вышеперечисленных комбинированных технологий имеет свои преимущества и недостатки.

На ряде зарубежных золотодобывающих предприятий используют одновременно обжиг и автоклавное окисление, био и автоклавное окисление.

В данной монографии рассмотрены способы предварительной обработки упорных золотосодержащих руд и концентратов в процессе автоклавного окисления (выщелачивания).

Представлены основные закономерности автоклавного окисления сульфидных золотосодержащих руд и концентратов, использование кислотного и щелочного автоклавного процесса.

Автоклавное окисление золотосодержащих руд и концентратов характеризуется высокой скоростью окисления сульфидов и раскрытием дисперсного золота и может осуществляться в короткий промежуток времени.

С целью углубленного понимания теоретических основ автоклавного окисления сульфидов проведены исследования термодинамического равновесия изучаемых систем. Термодинамический анализ позволил определить направление и предел протекания возможного (при определенных условиях) химического процесса. Состояние любой системы характеризуется термодинамическими потенциалами, которые принимают минимальную величину при равновесии. Наиболее важной из этих функций является изобарно-изотермический потенциал Гиббса.

В настоящее время сотни алгоритмов и программ для расчета равновесного состава используются в различных отраслях науки и техники. Важной частью любого программного комплекса, используемого для термодинамического моделирования, является база данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ.

В основу традиционного термодинамического расчета автоклавного окисления сульфидов (пирита и арсенопирита) авторы работы положили метод Тёмкина М.И. и Шварцмана Л.А., основанный на использовании преобладающих реакций. Для термодинамических расчетов использовались термодинамические базы данных ИВТАНТЕРМО, FACT, JANAF, HSC Chemistry.

Но список преобладающих реакций металлургического процесса может меняться при изменении внешних параметров – исходного состава, давления, температуры, что может приводить к искажению результатов вычисления. Использование физико-химического моделирования на ЭВМ для исследования металлургических процессов позволяет с большей точностью провести расчет равновесного состава химически реагирующих систем.

Методом минимизации свободной энергии Гиббса с использованием программного комплекса «Селектор» (Win Sel) проведены исследования по физико-химическому моделированию процессов высокотемпературного и низкотемпературного автоклавного окисления золотосодержащего пирит-арсенопиритного, золото-медного пирит-теннантитового, золотосульфидного свинецсодержащего флотоконцентратов, свинцово-цинкового концентрата. Представлена физико-химическая модель высокотемпературного автоклавно-сорбционного окисления золотосодержащего флотоконцентрата, содержащего пирит и арсенопирит в присутствии хлорсодержащих реагентов.

Адекватность физико-химических моделей подтверждена результатами исследований влияния технологических параметров автоклавного окисления на степень окисления сульфидов и извлечения драгоценных металлов из вышеперечисленных флотоконцентратов.

Первое зарубежное золотодобывающее предприятие, использующее автоклавное окисление золотосодержащей руды, эксплуатируется с 1985 года. В настоящее время известен опыт восемнадцати золотодобывающих предприятий из десяти стран мира.

Изучение мирового опыта использования автоклавного процесса для переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов полезно для развития данного процесса на отечественных золотодобывающих предприятиях.

В монографии представлено описание зарубежных золотодобывающих предприятий, использующих автоклавный процесс. Рассмотрены технологические показатели, проблемы, возникающие в процессе эксплуатации, и их решения.

В Российской Федерации проводятся работы по внедрению автоклавного окисления золотосодержащих концентратов на трех отечественных золотодобывающих предприятиях.

В монографии представлены исследования по технологии автоклавной переработки упорных сульфидных концентратов ЗАО «Полиметалл Инжиниринг», ООО НИЦ «Гидрометаллургия», ОАО «Иргиредмет».

1. ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИЕ СУЛЬФИДЫ

Сульфиды – наиболее важная группа рудных минералов, являющихся сырьем для промышленности. Сульфиды содержат большую часть мировых запасов цветных металлов. Поэтому исследования природных и синтетических сульфидов, как на основе экспериментальных работ, так и с теоретических позиций, проводятся физиками, химиками, металлургами и минералогами.

В большинстве руд золото рассеяно в пиритных и арсениопиритных кристаллах. Главным ограничением микроскопического исследования является то, что во многих случаях золотые частицы слишком малы, чтобы увидеть их под микроскопом. Это ограничение было в основном преодолено с помощью электронного микроскопа и электронного микронзонда.

К наиболее ранним исследованиям в области рентгеновской дифракции следует отнести работу Брэгга (1913) по сульфидным минералам – пириту (FeS_2) и сфалериту (ZnS). В последние десятилетия число исследований кристаллических структур сульфидных минералов значительно возросло. Полученные данные по определению структуры многих кристаллических сульфидов позволили развить простые модели ионных связей и принять во внимание размеры металлических катионов при решении вопроса о возможности существования твердых растворов замещения.

Существование твердого раствора замещения золота вполне возможно с учетом механизма образования халькопирита (CuFeS_2), который есть производная от сфалерита (ZnS), и образуется путем замещения цинка медью и железом. Тем более, что у золота и меди одинаковые кристаллические решетки и одинаковое строение валентной оболочки. Такого рода структура носит название «сверхструктуры», её особенность – большая элементарная ячейка.

В конце 70-х – начале 80-х гг. в нашей стране и за рубежом (особенно в США, Канаде, Германии, Чехии и Словакии) резко возрос интерес геологов и технологов к экспериментальным исследованиям в области рудообразования и к работам по термохимии минералов, на основании которых стало возможным на количественной основе оценивать физико-химические условия образования эндогенных месторождений и начать разработку принципиально новых научно обоснованных методов прогнозирования в поисковой геологии, а также рациональных методов

разработки механического и химического обогащения руд коренных месторождений.

Опытным путем уже давно установлено, что, например, с точки зрения повышения извлечения золота при последующем выщелачивании, измельчать «до бесконечности» сульфидный концентрат бессмысленно. Однако систематической структурно-химической, «минералургической» (то есть базирующейся на знаниях о генезе и структуре минералов для поиска наиболее адекватного метода извлечения из них ценных компонентов [4]) основы под технологическим подходом к упорным сульфидам в требуемом объеме не существует. Известные минералургические приемы переработки существуют в виде более или менее успешных попыток вскрытия арсенопиритных концентратов в укрупненно-лабораторном и полупромышленном масштабах (сульфидизирующий обжиг) (С.М. Исабаев [5]), низкотемпературная термообработка в присутствии восстановителя (А.К. Кунбазаров [6]), механохимическая активация с использованием струйных мельниц.

В своем подходе к разработке рациональных технологий извлечения золота и серебра из упорных арсенопирит- и пиритсодержащих концентратов с использованием низкотемпературной термообработки, предусматривающих комплексное извлечение ценных компонентов с учетом охраны окружающей среды, А.К.Кунбазаров базируется на дифференцированном подходе к каждому конкретному сырью с учетом особенностей их вещественного и минералогического состава. В качестве основного критерия технологической оценки упорности руд он признает вслед за рядом авторов формы нахождения золота и серебра и характер их ассоциаций с сульфидами.

Золотосодержащие сульфиды в природе очень разнообразны. По общим запасам золота, ассоциированного с рудными минералами известных сульфидных месторождений, очевидно, что основная часть золота в сульфидах сосредоточена в пиритных и арсенопиритных месторождениях, менее распространены золотосодержащие халькопирит, галенит, сфалерит и некоторые другие сульфиды.

Во многих месторождениях, представленных зонами тонкой прожилково-вкрапленной пирит-арсенопиритовой минерализацией, значительная часть золота тесно ассоциирует с сульфидами и не обнаруживается даже при самых больших увеличениях микроскопа. Такое «тонкодисперсное», «субмикроскопическое», «невидимое» золото не извлекается прямым цианированием без специальных методов предва-

рительной подготовки сульфидных концентратов. Поэтому выяснение возможных форм существования золота и характера неоднородности, распределения его в отдельных зернах сульфидов приобретает особенно важное значение.

Этому вопросу посвящено значительное количество работ, причем в процессе исследований использовались разнообразные современные инструментальные методы, но однозначного ответа на него не получено. Одни авторы приходят к выводу, что преобладающая часть тонкодисперсного золота входит в кристаллическую структуру сульфидов [7, 8-10], другие считают, что практически все оно должно находиться в самородном состоянии преимущественно в виде ультратонких частиц [11-13].

Основанием для представления о преимущественно изоморфной форме нахождения золота в сульфидах вкрапленных руд послужили результаты растворения таких сульфидов в разбавленной азотной кислоте, когда преобладающая часть золота переходит в раствор, из которого оно сорбировалось на ионнообменных смолах [9]. На основании этих данных, а также незначительной растворимости частиц золота размером 1 мкм, полученных путем распыления самородного золота методом электроэрозии, делается заключение о том, что золото входит в кристаллическую структуру сульфидов главным образом путем замещения мышьяка и в меньшей степени – железа. Представление о химической инертности золота не применимы к дисперсному золоту, частицы которого размером 10^{-3} - 10^{-2} мкм могут растворяться в солях оксида железа [14]. Использование автордиографических картин распределения золота в искусственно полученных сульфидах, содержащих радиоактивный изотоп золота, позволило А.Г. Миронову с соавторами [15] констатировать, что золото изоморфно входит в пирротин, галенит, халькопирит и борнит и не входит в пирит и сфалерит. При обсуждении результатов исследований эти авторы выдвигают ряд положений, поясняющих причины невозможности изоморфизма золота в структуре пирита: высокая плотность упаковки решетки и низкая степень дефектности структуры, различные механизмы изоморфного вхождения золота в сульфиды, химические свойства золота, степень металличности ковалентной связи в сульфидах и др.

Для выявления возможных включений золота или его соединений использовались методы растрового электронного микроскопа и рентгеноспектрального микроанализа на приборе «САМЕВАХ» [12, 13].

При зондировании сколов кристаллов сульфидов были выявлены кучные скопления включений самородного золота преимущественно округлой формы размером 0,03-0,35, чаще 0,10-0,15 мкм. Более мелкие включения золота (первые сотые доли микрометров) встречались сравнительно редко, что может указывать на небольшое количество в сульфидах данного месторождения ультратонкого, коллоидного золота. Полученные результаты не подтвердили данные работы [8] о равномерном распределении золота в сульфидах.

В работе [13] высказано предположение, что неравномерное распределение тонкодисперсного золота в сульфидах и более высокая концентрация его в арсенопиритах по сравнению с мышьяковистыми пиритами хорошо согласуется с представлением об образовании золотосодержащих сульфидов в месторождениях вкрапленных руд при разрушении гипотетических серно-мышьяковых соединений золота в гидротермальных растворах. Выделявшееся при этом коллоидное золото могло отлагаться на поверхности кристаллов сульфидов и захватывалось ими. Впоследствии оно, вероятно, перераспределялось и сегрегировалось внутри кристаллов в результате диффузии. Таким механизмом образования тонкодисперсного золота в сульфидах авторы объясняют высокую концентрационную неоднородность золота в отдельных кристаллах из одного и того же участка руд. Не исключено, что определенный вклад в образование неоднородности распределения золота внесли структурные дефекты сульфидов, увеличивающие емкость решеток минералов по отношению к элементам-примесям [16].

Параметр кристаллической решетки пирита зависит от состава, условий образования и элементов-примесей, входящих в его структуру. В настоящее время считается общепринятым, что параметр $a = 0,54176$ нм (пирит из Ледвилла), а состав пирита колеблется от $\text{FeS}_{1,994}$ до $\text{FeS}_{2,033}$ [17]. В природных и искусственных пиритах такие элементы, как кобальт, никель и мышьяк при вхождении в решетку минерала существенно изменяют ее параметр, при содержаниях более 0,1 масс %. Золото может образовывать твердые растворы с пиритом и давать различие в параметрах кристаллической решетки при содержании более 0,2 масс. %. Однако присутствие элементов-примесей, обнаруживаемых спектральным анализом, может быть обусловлено и включением посторонних минералов иногда в тонкодисперсном состоянии, которые не входят в структуру пирита.

Концентраты, полученные при переработке золотосодержащих руд с тонкодисперсным золотом, заключенным в сульфидах, являются упорными к процессу прямого цианирования.

Анализ результатов многолетних исследований продуктов обогащения и хвостов действующих фабрик показывает постоянное из года в год количество неизвлекаемого золота. Содержание золота в отвальных хвостах фабрик колеблется от 0,1 до 2 г/т (Румянцев, 1977) [18], (Баликов, 1987) [19].

В связи с потерями благородных металлов при металлургической переработке руд и концентратов на золотоизвлекательных фабриках, в Ирриредмете проведена теоретическая работа по изучению влияния структуры сульфидов на извлечение благородных металлов (Баликов, 1996) [20, 21].

Потери металлов могут быть обусловлены вхождением неизвлекаемого золота в структуру сульфидов с образованием локальных дефектов. Исследования по изучению дефектности структуры сульфидов немногочисленны, а мнения о химической связи золота с кристаллической решеткой сульфидов противоречивы.

При изучении упорных руд была дана их минералоготехногенная характеристика, выяснено, что главными концентраторами золота являются арсенопирит и пирит. Золото в них находится в свободной субдисперсной и связанной формах. Свободное золото характеризуется как результат интеграции и переотложения коллоиднодисперсного золота при внутрирудном метаморфизме сульфидов. Соотношение свободного и связанного золота определяется степенью и условиями метаморфизованности руд. Связанное золото входит в состав простых соединений типа мальдонит (Au_2Bi), аурустибит ($AuSb_2$), сильванит $[(Au,Ag)Te_4]$, креннерит $[(Ag,Au)Te_2]$, петцит $[(Ag_3,Au)_2Te_2]$. В скарновых арсенопиритных рудах золото находится в свободной тонкодисперсной и связанной с микропримесями арсенопирита формах. Наблюдается несколько форм нахождения золота. Первая форма – это мелкие, ультрамелкие, пылевидные зерна в виде точек, неправильных запятых с извилистыми краями, изометричные и комковидные. Вторая форма – золото, рассеянное в виде вкраплений в халькопирите, также образует сростания с висмутином, виттихенитом, эмплектитом. Основная масса золота концентрируется в халькопирите и в сростании с виттихенитом, эмплектитом, тетрадемитом и гесситом. Оно – низкопробное с содержанием 20-45 % Ag. В пиритных промпродуктах и концен-

трах меднопорфировых руд золота, в основном, тяготеет к халькопириту. Содержание золота в этих продуктах коррелируется прямо пропорционально содержанию в них меди. Во всех сложных формах кристаллов тонкодисперсное золото может выделяться в углах ступеней роста, на границах и ребрах, на вершинах кристаллов, на границах срастания двойников и на плоскостях срастания, в дефектах кристаллической решетки.

Поскольку, в силу известных физико-химических закономерностей, повышение степени дефектности кристаллической решетки снижает энергию активации химического процесса, необходимого для начала взаимодействия кристаллического вещества (минерала) с реагентами, в том числе окислителями, то термическое и химическое разложение сульфидных минералов должно протекать тем легче, чем выше число дислокаций, больше значение параметра D (размеры субмикроскопических блоков), менее упорядочена взаимная пространственная ориентация зерен (монокристаллов) в поликристаллической структуре природного сульфида.

Основной целью проводимых исследований являлось получение при помощи комплекса физических и физико-химических методов анализа, в сочетании с технологической оценкой сульфидов и минералогическим изучением продуктов, результатов, которые помогли бы в конечном итоге установить причины повышенных потерь благородных металлов с кеками цианирования и, на основании этого, выдать рекомендации по усовершенствованию металлургической переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов.

Конкретной научной задачей исследований являлось уточнение и дополнение информации в корреляционном ряду: «Форма ассоциации золота с минералом – метод его вскрытия», важной для теоретически обоснованного выбора наиболее эффективной технологии металлургической переработки любого полученного золоторудного сырья. Если для сравнительно более простых форм нахождения золота в коренных месторождениях (тонковкрапленное в кварц или породообразующие минералы и др.) такой подход весьма широко распространен, то с золотом, ассоциированным с сульфидными минералами, дело обстоит сложнее, и в этой области в настоящее время преобладает эмпирический подход и метод аналогии с подобными по вещественному составу ранее изучавшимися сырьевыми объектами.

Кристаллическая структура пирита и форма ассоциации с ней «тонковкрапленных в сульфидные минералы» благородных металлов имеет определяющее значение как для правильной оценки степени технологической упорности этих металлов, так и для выбора способа «вскрытия» связанной с сульфидами части упорного золота.

Тесная связь тонкодисперсного золота с пиритом и арсенопиритом установлена на многих золоторудных месторождениях. Большинство исследователей утверждают, что тонкодисперсное золото выделяется с сульфидами на ранних стадиях рудообразования, образуя закономерные сростания в каждом кристаллите или группе кристаллитов. Некоторые допускают возможность выделения тонкодисперсного золота из более поздних растворов, когда золото осаждается на сульфидах (пирите, арсенопирите), как на катоде.

Сложности в выборе объектов исследования заключаются в том, что не все сульфиды и не во всех типах месторождений содержат тонкодисперсное золото. При выборе проб за основу приняли два критерия:

1) результаты анализов золотоизвлекательных фабрик, перерабатывающих руды с законченным и раздельным циклом обработки, содержащие в кеках цианирования и хвостах флотации неотвальную массовую долю золота;

2) некоторые особенности месторождений, руды которых поступают на ЗИФ с генетически заложенной упорностью, содержат тонкодисперсное золото. К ним относятся руды классических колчеданных месторождений, минерализованные зоны дробления, березиты [22].

Микровключения (микропримеси) сульфидов, в зависимости от степени метаморфизованности руд, входят в поликристаллическую основу арсенопирита и пирита, либо находятся на поверхности зерен кристаллов этих минералов. Данные примеси представляют собой тонкие и сверхтонкие агрегаты, которые заполняют межзерновые пространства рудных и нерудных минералов и образуют микровключения в сульфидах. В состав этих микровключений входят, в основном, тонкодисперсное золото и сульфосоли серебра, извлечение которых в настоящее время очень актуально.

Исследования по гидротермальному синтезу золотосодержащих сульфидов проведены в автоклавных установках лаборатории экспериментальной геохимии института ГЕОХИ им. А.А. Виноградова СО РАН в рабочих сосудах объемом до 200 см³ с винтовым затвором конструкции СКТБ Института кристаллографии РАН. Автоклавы оборудованы

глухими обтюраторами, а для предохранения внутренней поверхности от коррозии – реакционными контейнерами, изготовленными в виде нежимаемых «плавающих» цилиндров-вкладышей из сплава на основе титана. Нагревательным устройством в автоклавной установке служила вертикальная трубчатая печь с подовой и боковой спиралями, независимое управление которыми позволяло устанавливать требуемое вертикальное распределение температур. Объем печи допускал одновременную установку в ней 5-6 автоклавов, а хорошая теплоизоляция обеспечивала большую тепловую инерцию и равномерное тепловое поле в рабочем пространстве.

При проведении опытов два автоклава оснащались термопарами, причем на каждом из них одна термопара крепилась к нижней части наружной стенки сосуда (на уровне дна вкладыша), а другая – к верхней (на уровне крышки вкладыша). Регулировка температуры осуществлялась по принципу «включено-выключено» от термопар, укрепленных вблизи нагревателей. Точность поддержания температуры на автоклавах с учетом многосуточного дрейфа была ± 5 °С.

Процедура проведения эксперимента включала заполнение вкладышей исходным веществом – твердой шихтой (Fe, S и в некоторых опытах добавки в виде MnO_2 , As, Te, Se) и водным раствором хлорида ($NiCl$, $NaCl$, NH_4Cl), кислоты или щелочи. Коэффициенты заполнения вкладышей и автоклавов определяли из требуемых значений давления и температуры по соответствующим PVT-диаграммам. Запечатанные автоклавы ставили в предварительно прогретую печь. Печь с автоклавами вводили в режим в течение 10-12 часов. После многосуточной выдержки при заданных температурах эксперимент заканчивали погружением автоклавов в холодную воду.

Было поставлено 4 эксперимента по 6 опытов в каждом.

Первый эксперимент проведен при температуре 490-510 °С, давлении 100 МПа, продолжительностью 10 суток с целью уточнения условий роста кристаллов пирита. Получены монокристаллы размером до 5 мм.

Второй эксперимент (температура 220-260 °С, давление 100 МПа, продолжительностью 90 суток) поставлен с целью определения влияния состава среды на скорость роста кристаллов пирита. В опытах осуществили варьирование реагентами, ответственными за перенос железа и серы ($NHCl$, $LiCl$, $NaCl$), создание кислой среды и введение MnO в качестве окислителя. Также меняли соотношение S:Fe.

В опытах третьего и четвертого экспериментов ($T = 450-460\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 100\text{ МПа}$; $t=10\text{ суток}$) для определения форм вхождения золота в систему вводили Au в количестве от 0,8 до 7 масс. % в расчете на 6 г шихты (Fe, S) в виде царско-водочного раствора (с последующей нейтрализацией кислоты щелочью) или в виде твердой фазы (высушивание царско-водочного раствора Au на элементарной сере при температуре 50-60 °С). Для оценки влияния изоморфных примесей на структуру пирита и вхождения в него Au в опытах четвертого эксперимента в систему вводили микродобавки: As, Te, Se. Отобранный в процессе синтеза флюид подвергали атомно-абсорбционному анализу на содержание в нем золота.

Синтезированные образцы пиритов были подвергнуты рентгенофазовому, оптическому спектральному и электронно-микроскопическому анализам, определены параметры элементарной ячейки и сняты профили рентгendifракционных рефлексов (200), (311), (111) и (222) для расчета параметров тонкой структуры.

Полученные результаты: четкие рефлексы FeS_2 , низкие (до 0,001 масс. %) содержания Au, близкие к стехиометрии отношения S/Fe (2.025-1.979) и узкий интервал изменения параметров элементарной ячейки (0.54169 - 0.54177 нм) свидетельствуют о малых искажениях кристаллической структуры синтезированных пиритов.

В дальнейшем исследования форм и механизма вхождения золота в неорганические кристаллы продолжил Н.В. Смагунов в лаборатории экспериментальной геохимии института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН [23-26] под руководством доктора химических наук В.Л. Таусона.

В статье [27] В.Л. Таусон отмечает, что, моделируя процесс минералообразования, создавая высокие температуры до 1000 °С и давления в несколько тысяч атмосфер, ученые определяют параметры, от которых зависят те или иные характеристики минералов

Изучение форм нахождения тонкодисперсного, так называемого «невидимого» золота, приобретает в настоящее время важное значение. Если золото входит в кристаллическую структуру минерала, то для его выделения понадобится полное разрушение структуры минерала. Если же это включение микроскопических золотинок, то достаточно измельчить рудный материал и затем извлечь золото соответствующими технологиями.

Очень интересной и важной для практики оказалась проблема «невидимого» золота в таком распространенном минерале-носителе как

пирит. Кстати, пирит сам похож на самородное золото, чем не раз вводил в заблуждение золотоискателей. Пирит называли «золотом дураков» – Fool's Gold.

В эксперименте никак не удавалось внедрить в пирит форму «невидимого» золота, то есть субмикроскопического золота, столь обычную для природных условий, и это дало повод для спекулятивных выводов, в частности, о возможности вхождения золота в структуру пирита в довольно высоких концентрациях.

Эксперименты, проведенные в лаборатории, выявили, что в структуру пирита в самых благоприятных условиях не может войти свыше 3-5 миллиграммов золота на килограмм пирита. Основная же часть равномерно распределенного «невидимого» золота обязана обогащению этим элементом поверхности минерала, то есть сорбции, а не вхождения золота в его структуру.

Высокое содержание «невидимого» золота в пирите появляется в результате сорбции в процессе образования промежуточных соединений и комплексов, содержащих золото и его элементы-спутники, прежде всего, мышьяк. Распадаясь, они оставляют на поверхности микрочастицы свободного золота, а иногда и более сложные золотосодержащие соединения в виде тонких плёнок и высокодисперсных частиц.

В экспериментальных работах было показано, что в химически реконструированной поверхности минералов присутствуют фазоподобные образования, достаточно устойчивые, способные сохраняться в определенных обстановках в течение геологического времени [28-30].

Эксперименты по синтезу пирита в присутствии золота и его элементов-спутников As, Se, выполненные по стандартной методике гидротермального синтеза при температуре 450 °С и давлении 1 кбар, показали, что поверхность гидротермального или метасоматического пирита окислена на глубину 0,1-0,5 мкм и исходная (ювениальная) поверхность содержат порядка 10-20 ат. % кислорода в составе оксидно-сульфидного слоя.

В случае присутствия в системе примеси Se, поверхностный слой толщиной 0,1 мкм содержит оксиды железа, тогда как в присутствии в системе As образуются кристаллы двух типов: содержащие оксиды железа и содержащие в поверхности сульфатную серу.

Природный пирит одного из золото-серебряного месторождения России содержал в поверхности литофильные элементы Al, Si и K. По мере ионного травления (бомбардировка ионами Ag с энергией 2 кэВ),

состав поверхностной плёнки менялся с глубиной: уходят Al и K, сохраняется кремний. Лишь при травлении в течение часа вырисовывается картина окисленного пирита. Толщина покрытия составляет 0,5 мкм.

Концентрация равномерной составляющей примеси золота чётко коррелируется со средней удельной поверхностью кристалла в статистических выборках разных фракций, что указывает на связь «невидимого» золота с поверхностью пирита, то есть на сорбционный его характер.

Таусон В.Л. полагает, что концентрирование дисперсного золота на поверхности пирита из околорудного пространства произошло под воздействием щелочного рудного раствора.

Осаждение золота имело место вследствие нейтрализации раствора на «кислой» поверхности минерала, содержащего SiO_2 и оксиды железа. Это та причина, по которой во вмещающих породах золото осаждается на уже образовавшийся пирит, тогда как в рудных жилах золото и пирит сингенетичны (совместно или одновременно образовавшиеся).

Изменение состава покрытия пиритовых кристаллов по глубине показывает, что пиритизация имела место при избытке SiO_2 , но затем происходит серицитизация (образование серицита – слюда, характеризующаяся низким содержанием K_2O и повышенным содержанием SiO_2 , MgO , H_2O) и адуляризация (адуляр – калиевый полевой шпат), в результате чего образовалось покрытие, среднее между адуляром и серицитом.

На основании экспериментальных данных Л.В. Таусон делает вывод, что золото практически не входит в структуру пирита [31, 32].

В ряде публикаций [33-37] сотрудники лаборатории экспериментальной геохимии приводят результаты исследований о механизмах и пределах вхождения золота в кристаллические структуры основных минералов-носителей: пирита (FeS_2), магнетита (Fe_3O_4), пирротина (FeS), галенита (PbS), сульфида кадмия (CdS).

Исследования показали, что величины вхождения золота при 450-500 °С и давлении <1 кбар в изученных минералах образуют следующий ряд:



В скобках указан предел вхождения (ПВ) в 10^{-4} масс. % золота в кристаллическую структуру основных минералов-носителей.

Особенность этого ряда состоит в том, что он не соответствует общепринятым геохимическим представлениям о минералах-

концентраторах золота, традиционно отводящих первое место пириту (Смагунов, 2007).

С кристаллохимической точки зрения пирит – не самая удачная матрица для изоморфного золота и даже те его содержания, которые могут рассматриваться как структурная примесь, связаны, вероятно, с дефектами структуры пирита и с явлением эндокриптии (вид изоморфизма или изоморфного замещения).

Существует так называемый «пиритовый парадокс» - наличие повышенных содержаний тонкодисперсного золота в природных кристаллах, в то время как в экспериментальных условиях при сокристаллизации с золотом, пирит практически не содержит этой формы золота. Природа высоких содержаний золота в пиритах остается не вполне ясной, несмотря на множество экспериментальных работ.

В диссертационной работе Бугаевой Н.Г. [38] проведен гидротермальный синтез пирита в присутствии золота при температуре 220-500 °С в окислительно-восстановительных условиях с различным составом раствора-минерализатора.

Выявленные качественные и количественные расхождения экспериментальных и природных данных по максимальным содержаниям «невидимого» золота в сульфидах свидетельствуют о несоответствии в условиях и механизмах осаждения золота в природе и эксперименте.

Это несоответствие особенно впечатляюще выглядит для пирита – основного концентратора золота. В пирите золото встречается повсюду в земной коре во всем интервале условий – от высокотемпературных магматических и метаморфических обстановок до низкотемпературных отложений и гидротермальных систем морского дна.

Поскольку экспериментальные данные показали, что в условиях равновесной кристаллизации золото не входит в структуру чистого пирита в качестве изоморфной примеси в сколько-нибудь заметных количествах, было сделано предположение, что в природных условиях механизм переноса включает участие элементов или частиц, влияющих на концентрацию золота в минералообразующих растворах. Такие элементы-проводники, имея генетическое родство с благородным металлом и участвуя в его транспорте в форме совместных комплексов, впоследствии могли дистанцироваться от золота и переходить в ореолы рассеяния.

Одним из таких элементов является мышьяк. Совместный транспорт в виде сульфоарсениопиритных комплексов золота может завершиться образованием золото- и мышьяксодержащего пирита или бога-

того золотом арсенопирита в результате распада первоначальных промежуточных метастабильных соединений.

Эксперименты показывают, что присутствие в системе мышьяка резко увеличивает количество перешедшего в флюидную зону золота. Кристаллизующийся при этом пирит характеризуется рядовыми содержаниями мышьяка.

Авторы работ [39-41] базировались на ступенчатой модели образования пирита, включающей в себя формирование гидротроилита и пирита по отношению к золоту (HAuCl_4) с использованием радионуклида ^{195}Au . Показано, что гидротроилит сорбирует на 1-2 порядка больше золота, чем пирит. Высказано предположение, что на начальных этапах формирования осадков значительная часть золота из растворов может аккумулироваться веществом, а потом выделяться в виде самостоятельной фазы тонкодисперсного золота в сульфиде.

Золото в гидротроилите (по данным мессбауровской спектроскопии) находится в двух формах: химически связанное Au^+ (преобладает) и металлическое. По виду спектров золото в форме Au^+ в гидротроилите близко золоту в Au_2S .

Главными минералами, содержащими упорное золото, являются пирит и арсенопирит. Ниже приведены основные сведения по вышеуказанным минералам.

1.1. Пирит – FeS_2

В основе кристаллической структуры пирита лежит кубическая гранецентрированная решетка типа NaCl . Ионы серы в кристаллической решетке располагаются парами, сильно сближены между собой с образованием анионной группы $[\text{S}_2]^{2-}$. Расстояние S-S в этих группах равно 2,05 Å. Группы $[\text{S}_2]^{2-}$ своими осями ориентированы так, что они не пересекаются между собой.

Химический состав пирита: Fe – 46,6 %, S – 53,4 %. Пирит широко распространен в виде хорошо образованных кристаллов. Из многочисленных установленных для него форм наиболее часто встречаются следующие: (100), (210), реже (111), (321), (110).

В зависимости от преобладания тех или иных граней находится и облик кристаллов: кубический, пентагондодекаэдрический, реже октаэдрический. Размеры кристаллов достигают несколько сантиметров в поперечнике. Куб пирита размером 50 см по ребру был найден близ города Ксента в Северо-Восточной Греции.

Характерна штриховатость граней параллельно ребрам (100):(210).

Цвет пирита светлый латунно-желтый, часто с побежалостями желтовато-бурого и пестрых цветов. Черта буровато- или зеленовато-черная. Блеск сильный металлический. Твердость 6-6,5. Относительно хрупок. Спайность весьма несовершенная по (100) и (111), иногда (110). Удельный вес 4,905,2. Электричество проводит слабо. Термоэлектричен.

В многочисленных горных породах и рудах пирит наблюдается в виде вкрапленных кристаллов или округлых зерен. В осадочных породах часто встречаются шаровидные конкреции пирита. Удивительным свойством пирита является замещение его кристаллами в восстановительной атмосфере органических останков. При этом образуются эффектные окаменелости: пиритизированные раковины, куски древесины, фрагменты стволов, частей растений. Процесс замещения может идти очень энергично.

В конце XIV века в Швеции на одном из железных рудников неподалеку от города Фалун рабочий провалился в глубокую расщелину (130 м) и погиб. А через 60 лет рудокопы нашли «фалунского золотого человека». Тело рудокопа было полностью замещено пиритом, при этом полностью сохранился внешний вид человека. «Каменного гостя» из блестящего пирита золотистого цвета выставили на обозрение в горном управлении Фалуна. Через семь лет «золотой человек» рассыпался в пыль, так как пирит имеет свойство постепенно разлагаться на воздухе.

Пирит легко теряет часть серы при повышенной температуре. В азотной кислоте разлагается с трудом, выделяя серу. В разбавленной соляной кислоте не растворяется.

Сотрудниками института геологии и природопользования ДВО РАН (г. Благовещенск) изучены кристаллохимические особенности пирита [42].

Пирит – наиболее распространенный сульфидный минерал золоторудных месторождений. Несмотря на то, что золотосодержащий пирит более ста лет является объектом пристального внимания исследователей и признан природным концентратором золота, механизмы накопления и формы нахождения золота в нем, считают авторы, до настоящего времени не вполне ясны.

На основании проведенных исследований форм вхождения золота в пирит, авторы полагают, что изоморфное вхождение золота непо-

средственно в решетку пирита не возможно. И в первую очередь причиной этого являются кристаллохимические особенности его строения.

Пирит FeS_2 относится к кубической сингонии, пространственная группа: T_h^6 (Pa3); $a = 5,417 \text{ \AA}$. Каждый атом Fe окружен шестью атомами серы, расположенными в вершинах октаэдра. Каждый атом S находится в тетраэдрической координации с одним соседним атомом S и тремя соседними атомами Fe. Следующие за ближайшими шесть атомов S располагаются на расстоянии $3,66 \text{ \AA}$. По сравнению с другими сульфидами структура пирита характеризуется очень плотной упаковкой. Межъядерные расстояния в ней составляют S-S $2,14 \text{ \AA}$, S-Fe $2,26 \text{ \AA}$. Размер межъядерного расстояния ($2,26 \text{ \AA}$) значительно меньше суммы соответствующих ионных радиусов ($2,60 \text{ \AA}$). Разница в атомных радиусах Au(Ag) и Fe составляет $14,29 \%$, а, учитывая плотность упаковки атомов в структуре пирита, межъядерное расстояние S-Fe $2,26 \text{ \AA}$, что меньше на $15,04 \%$ суммы соответствующих ионных радиусов, вхождение атомов золота в структуру пирита мало вероятно. Таким образом, особенности кристаллической структуры пирита не предполагают возможность изоморфного вхождения атомов золота. Следовательно, золото в пирите может располагаться только в структурно неплотных, дефектных зонах, образуя кластерные скопления, наноразмерные металлические фазы.

Определение температурных условий рудообразования проводилось методом вакуумной декрепитации пиритов из продуктивной стадии золоторудных и золотосодержащих месторождений Дальнего Востока. Газовыделение из пиритов различных объектов начинается во всех случаях при низких температурах ($40-60 \text{ }^\circ\text{C}$), а из пиритов Куранахского месторождения даже при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Кривые газовыделения из пиритов в большинстве случаев имеют одномодальную форму.

Характеристическая температура Дебая, отражающая величину сил сцепления и особенности характера химической связи, для пирита равна приблизительно $380-390 \text{ }^\circ\text{C}$, что соответствует высокотемпературным максимумам декрепитации пиритов. При более высоких значениях температур за счет увеличения амплитуды колебаний атомов решетки в структуру минерала могут легко входить примеси других элементов, образуя твердые растворы. С понижением температуры ниже характеристической температуры Дебая, когда потенциал межатомного взаимодействия существенно больше тепловой энергии, в минералах начинаются процессы структурной трансформации, приводящие к пере-

кристаллизации и оттеснению растворенной примеси, а также ранее выделившихся микрофаз в межструктурные зоны. В процессе структурной трансформации в структурно неплотные области вытесняется и растворенная газовая составляющая, формируя вакуоли. Температурный режим процессов метаморфизма нередко превышает значения характеристических температур Дебая породообразующих и рудных минералов, что и приводит к перераспределению вещества с выделением новых минеральных ассоциаций. А так как золото является рассеянным элементом, то такие структурные трансформации минералов вызывают появление индивидов самородного золота субмикронного и наноразмерного уровня.

В диссертационной работе [43] Ожогин Д.О., основываясь на монографии Андреева Б.С. [44], приводит основные сведения о типоморфизме пирита золоторудных месторождений.

1.1.1. Генетические типы пирита и морфология выделений

Пирит, присутствующий во всех типах осадочно-метаморфических комплексов и гидротермальных рудных полях месторождений золота, представлен тремя генетическими типами. I тип - осадочно-диагенетический, связанный с процессами осадкообразования и эпигенеза. II тип - метаморфический, связанный с региональными, сравнительно однородными метаморфическими преобразованиями вмещающих толщ. III тип - рудогенный (метаморфогенно- и магматогенно-гидротермальный), обусловленный продуктивным минералообразованием и формированием конечного комплекса окolorудных, околужильных метасоматитов, прожилок и жил. В пределах каждого типа пирит может быть представлен несколькими разновременными генерациями, что определяется временным интервалом процессов осадкообразования, метаморфизма и рудогенеза и изменениями физико-химических условий минералообразования.

Пирит I типа широко распространен в слабометаморфизованных осадочных породах, представлен различными, преимущественно тонкодисперсными формами: пылевидной вкрапленностью, скрытокристаллическими агрегатами линзовидной, желваковой, овоидальной и более сложной формы, сегрегированными индивидуализированными зёрнами микрометровой размерности, имеющими сетчатую, ситовидную, каркасную, решетчатую структуры. Для осадочного комплекса ха-

рактерно присутствие пирит-углеродистых образований глобулярного, фрамбоидального вида, нередко называемых пиритосферами [44].

Концентрация пирита регулируется, в основном, стратиграфическим фактором, связана с условиями осадконакопления и селективным преобразованием осадков. Для пирита этого типа характерна послойная локализация и секущие взаимоотношения со стратифицированными вмещающими породами. Пирит преимущественно имеет скрытокристаллическую и колломорфную структуры. Индивиды минерала обычно несовершенные без четкой кристаллографической огранки. В пиритовых агрегатах присутствуют многочисленные включения глинистых и карбонатных минералов, кварца, а также марказита, халькопирита, сфалерита, ильменита, титано-магнетита.

Пирит II типа характеризуется различной морфологией выделений и характером локализации, которые зависят от степени метаморфизма вмещающих пород. В основном он представлен зернами неправильной формы, метакристаллами и агрегатами. Глобулярные пиритосферы, типичные для осадочных пород, при метаморфизме преобразуются в метакристаллы пирита. Углеродистая составляющая при этом перераспределяется внутри метакристаллов и вытесняется за их пределы. Форма кристаллов пирита, образовавшихся при метаморфизме не индивидуализированных выделений пирита I, в основном, пентагон-додекаэдрическая, при глубоком метаморфизме – кубическая. По данным В.А. Буряка [45], метаморфические пирит-кварцевые прожилки от рудогенных отличаются временем образования минералов: в метаморфических прожилках пирит формировался раньше, а в рудогенных – позже кварца.

Концентрация пирита этого типа зависит от структуры пластичных и хрупких деформаций. Отмечается преобладание секущих по отношению к слоистости прожилков, развитие разновременных пересекающихся систем прожилкования. В пирите присутствуют включения титано-магнетита, ильменита, пирротина, сфалерита, халькопирита, кварца, рутила.

Пирит III типа присутствует в осадочно-метаморфических породах с признаками метасоматических изменений, в метасоматических ореолах и жилах месторождений. В большинстве случаев отмечаются смешанные полигенные индивиды пирита, включающие реликты пирита первых двух типов. Пирит представлен практически всеми известными морфологическими формами, кроме глобулярных пиритосфер. Рудо-

генный пирит в метасоматических ореолах встречается в виде тонкой вкрапленности зерен, не имеющих четкой кристаллографической огранки, метакристаллов, их сростков, пленочных, каркасных, ситовидных, решетчатых выделений, скрытокристаллических и кристаллически-зернистых агрегатов, колломорфных образований. В жилах присутствуют идиоморфные кристаллы и их сростки. Принадлежность пирита по форме выделения к рудогенному не всегда однозначна, особенно в ранних метасоматических ореолах.

Развитие рудогенной пиритизации отмечается в дифференцированных метасоматических ореолах, в прожилках и жилах переменного состава и продуктивности на разных горизонтах рудных тел.

Условия свободной кристаллизации способствуют образованию полнокристаллических агрегатов, идиоморфных кристаллов и друзовидных сростков. В рудных телах довольно часто встречаются катакластические агрегаты пирита. В пирите III типа практически всегда присутствуют включения золота, арсениопирита, галенита, блеклых руд и других минералов.

Распределение пирита и его концентрация в метасоматитах разных месторождений не одинаково. Однако можно говорить о тенденции увеличения концентрации сульфидов, в первую очередь пирита, при переходе от ранних углеродистых к поздним серицитовым метасоматитам.

Из анализа литературных данных следует, что пиритизация в осадочно-метаморфических комплексах всегда полигенна. Ее состав и характер распределения определяются соотношением трех типов пирита – осадочного, метаморфического и рудогенного. Даже в интенсивно метасоматически преобразованных породах можно наблюдать пирит всех типов.

Фиксируется достаточно четкий переход от рассеянной пылевидной вкрапленности пирита к концентрированным формам - практически мономинеральным прожилкам, жилам и агрегатам. Можно говорить о том, что появление и развитие пирита одного типа связано с дифференциацией и вырождением раннего пирита. При переходе от зон низких фаз регионального метаморфизма к зонам более высоких фаций отмечается увеличение крупных кристаллов и метакристаллов при значительном уменьшении мелких, образование цепочковидных сростков метакристаллов и пиритовых прожилок, развитие вокруг метакристаллов «теней давления».

1.1.2. Состав пирита

Пирит - природный дисульфид железа, состав которого может изменяться в пределах $\text{FeS}_{1,78}$ - $\text{FeS}_{2,2}$ или $\text{Fe}_{1,1}\text{S}_2$ - $\text{Fe}_{0,9}\text{S}_2$. В природе состав пирита весьма редко бывает стехиометрическим.

Б.С. Андреев [44] считает, что, несмотря на большой объем информации о соотношении главных конституционных элементов Fe и S в пирите золоторудных месторождений, это направление является одним из перспективных в минералогии пирита. Во-первых, отношение конституционных элементов - фундаментальная характеристика минерального вида, определяющая изменение других свойств минерала. Во-вторых, взаимосвязь свойств минерала и физико-химических параметров минералообразующих растворов реализуется именно в соотношении главных элементов. Например, Л.П. Викуловой с соавторами [46] установлено, что состав пирита месторождения Сухой Лог определяется температурой и парциальным давлением серы в среде минералообразования. В-третьих, весьма вероятно функциональная зависимость концентрации золота и нестехиометричности пирита, так как многими авторами отмечается устойчивое соответствие высокой золотоносности, избытка серы и дырочной проводимости у пирита золоторудных месторождений.

Очевидно, что для анализа пространственных и эволюционных структур железа и серы недостаточно данных. Фрагментарные сведения об изменении содержания железа в пространстве и времени отчасти подтверждают эволюцию Fe в генерациях пирита от ранних к поздним [46, 47], в зональных кристаллах от осевых к краевым зонам и в горизонтальных сечениях в направлении к рудному телу. Весьма противоречивы данные об изменении сернистости пирита. Например, снижение содержания серы в пирите при переходе от околорудных метасоматитов к рудным телам противоречит данным об увеличении сернистости пирита в генерациях, приведенным в тех же работах.

Следует отметить, что в настоящее время практически нет надежных данных по вертикальной неоднородности состава пирита в месторождениях золота, поэтому можно только предполагать, что содержание серы будет снижаться в сторону корневых зон, что будет связано с более высокими температурами и увеличением количества метаморфических разновидностей пирита.

1.1.3. Физические свойства пирита

Физические свойства пирита отражают генетическую природу минерала и, по мнению многих исследователей, могут использоваться в качестве типоморфных признаков при определении стадийности, зональности рудообразования и формационной принадлежности месторождений.

В качестве типоморфных признаков золоторудного пирита разными авторами использовались микротвердость, отражение, иногда плотность или рентгеновская плотность, параметр элементарной ячейки, термовысвечивание, термоЭДС, удельная электропроводность, электродный потенциал [48, 49].

Из всех свойств пирита, вероятно, наиболее информативным параметром является термоЭДС. Известно, что значение этого параметра варьирует в широких пределах. Экспериментальные данные показывают, что пирит разных типов, а также из вмещающих пород, может иметь абсолютно разные значения термоЭДС и тип проводимости. Это обусловлено, с одной стороны, электрофизическими свойствами пирита - зональным, пятнистым характером распределения проводимости, связанным, в первую очередь, со стехиометричностью состава и изоморфным вхождением элементов-примесей. С другой стороны, это может быть связано с методическими трудностями определения термоЭДС особенно в тонком материале.

Выводы, сделанные В.Г. Прохоровым и В.А. Фаворовым с соавторами [50, 51], определяют генетический смысл термоЭДС. Парциальное давление серы в растворе определяет нестехиометричность пирита, что отражается на типе проводимости. Дефицит серы - электронная проводимость, избыток серы - дырочная. Вхождение металлов (Ni, Co, Pb, Cu и др.) также влияет на проводимость пирита. Так, в пирите с электронной проводимостью концентрируются никель и кобальт, в пирите дырочного типа содержание их в 95 % случаев ниже 0,001 % [52]. В этой же работе приводятся данные, что содержание мышьяка в пирите не сказывается на величине термоЭДС и числе носителей заряда р-пирита, который практически всегда ассоциирует с арсениопиритом.

Пирит является полупроводником смешанного типа. Причем, электропроводность определяется нестехиометрическими примесными атомами серы и железа, а также посторонними примесными атомами Ni, Co, Cu, As, Sb [53].

Никель и кобальт присутствуют в пирите всех типов золоторудных месторождений. Содержание Ni и Co в пирите закономерно возрастает в ряду осадочный → гидротермальный → метаморфический → метасоматический. Отношение Co/Ni в пирите зависит от глубины формирования месторождения и характера вмещающих пород [54]. Чем выше температура метаморфизма и давления, тем выше содержание кобальта.

Природные образцы пирита встречаются как с электронной, так и с дырочной проводимостью. В.А. Чантурия и В.Е. Вигдергауз в своей работе приводят значения электропроводности пирита, которая колеблется от 0,1 до 0,001 Ом⁻¹·см⁻¹, а коэффициент термоЭДС – от 100 до 300 мкВ/°С. При излучении действия пучков ионов кислорода на поверхность монокристалла пирита отмечается быстрое образование тонкой плёнки из ориентированных кристаллов Fe₃O₄.

По данным Б.С. Андреева обобщенный ряд проводимости пирита золоторудных месторождений выглядит следующим образом: электронный → дырочный → электронный → смешанный → электронный.

1.1.4. Кристалломорфология пирита

Многочисленными исследователями установлено, что кристалломорфологические особенности пирита золоторудных месторождений изменяются во времени и пространстве, что определяет зональность оруденения и представляет практический интерес. Из всех кристалломорфологических особенностей (форма кристаллов, комбинация граней, их скульптура и поверхность, внутреннее строение индивидов) наибольший интерес представляет форма кристаллов, которая связана с физико-химическими условиями кристаллизации, устойчивостью при преобразовании, как минерала, так и вмещающих пород.

В золоторудных месторождениях можно проследить определенную закономерность в распределении кристалломорфологических форм пирита. Осадочный пирит, как правило, не имеет четкой кристаллографической огранки, представлен тонкой вкрапленностью, агрегатами скрытокристаллического строения, фрамбоидами и отдельными глобулами. При метаморфизме пород появляются более крупные индивиды с частичной кубической огранкой, метакристаллы пирита кубического габитуса, реже кристаллы пентагон-додекаэдрического облика. При более глубоком метаморфизме преобладающей формой становятся кубические метакристаллы и их сростки. Также присутствуют искаженные

формы кристаллов и кубические кристаллы с осложненными гранями. В метасоматических ореолах отмечается увеличение сложных форм кристаллов, прежде всего «сложных кубов». Происходит образование пентагон-додекаэдрических граней на кубических кристаллах вплоть до появления индивидуализированных пентагон-додекаэдров. Октаэдры практически не наблюдаются,

Детальное изучение кристалломорфологических форм пирита и их связи с золотом (жила Дарасунского месторождения) позволило Г.А. Юргенсону и Т.Н. Юргенсону определить предпосылки для разработки оценочных критериев жил средне глубинной золото-кварцево-сульфидной формации. Авторами [54] установлено, что в верхних безрудных частях жилы, имеющих преимущественно арсенипирит-пирит-сфалеритовый состав, пирит представлен комбинациями кубов и пентагон-додекаэдров, а также пентагон-додекаэдрами, которые исчезают в продуктивной зоне. При переходе к рудной зоне появляются кубические кристаллы с грубой штриховкой, иногда с кривыми гранями. Непосредственно в рудном кварц-пиритовом парагенезисе присутствуют кубические кристаллы, в основном, без штриховки со слабо развитой гранью октаэдра. На основании этих данных был установлен эволюционный ряд габитусных форм пирита: пентагон-додекаэдр → комбинация пентагон-додекаэдра и кубооктаэдра → кубооктаэдр → октаэдр. В дальнейшем эти выводы были подтверждены авторами при изучении пирита золото-кварцевого глубинного Советского месторождения [54].

На примере Гайского месторождения Е.Л. Чантурия [55] предложена минералого-технологическая классификация пирита в медно-цинковых колчеданных рудах, основанная на различиях пирита в кристаллографических формах, совершенстве морфологии кристаллов, гетерогенности структуры, содержания золота и других элементов примесей, форм нахождения в них золота.

Установлено четыре разновидности пирита.

I - разновидность пирита с содержанием золота $<0,5$ г/т представлена, в основном, однородными кристаллами пентагон-додекаэдрического габитуса; золото присутствует как «невидимое» золото, т.е. в виде наноразмерных частиц и изоморфной примеси;

II - разновидность пирита с содержанием золота $0,5-1$ г/т представлена кристаллами пентагон-додекаэдрического облика и сложными пентагон-додекаэдр-кубическими формами незначительно трещиноватыми и гетерогенными; минеральными формами золота являются «не-

видимое» золото, теллуриды золота и самородное золото, сопровождающее рудные минералы;

III - разновидность пирита с содержанием золота 1-5 г/т, преобладающая в рудах, представлена сростками пирита преимущественно кубической формы в значительной степени трещиноватыми (трещины выполнены вторичными минералами) и гетерогенными; форма нахождения золота - изоморфная примесь в пирите и наноразмерное самородное золото;

IV - разновидность пирита с содержанием золота >9 г/т представлена кристаллами кубического габитуса, интенсивно трещиноватыми, гетерогенными, с многочисленными включениями рудных минералов; минеральной формой золота является самородное золото.

Автором экспериментально установлено, что кристаллы пирита кубического габитуса более подвержены растрескиванию (скалыванию), чем пентагон-додекаэдрические, как следствие, более «золотоемки» и обладают более электрохимически микронеоднородной поверхностью. Установлено, что зерна пирита кубического габитуса обогащены мышьяком, а пентагон-додекаэдрического – кобальтом и никелем. При этом в кристаллах пирита кубического габитуса не обнаружено серебра и самостоятельных минеральных фаз, содержащих мышьяк, что позволяет предполагать присутствие в зернах кубического габитуса, кроме связанного, «невидимого» золота со значительным преобладанием последнего.

Мышьяковистость пирита определяется изоморфным вхождением мышьяка в структуру минерала.

Низкое содержание мышьяка отмечается в осадочном и метаморфическом пирите золоторудных месторождений. Рудогенный пирит, особенно из ранних метасоматитов с прожилково-вкрапленной минерализацией, имеет высокие содержания мышьяка.

В месторождениях карлинского типа золото полностью ассоциируется с тонким (1-20 мкм) слоем мышьяковистого пирита, покрывающего пирит [56]. Этот слой образовался на первоначальных зернах пирита из горячих гидротермальных растворов, просачивавшихся через породу.

Предложены два возможных механизма образования наночастиц золота в первичных рудах [56]:

- в процесс кристаллизации оболочки мышьяковистого пирита за счет превышения предела растворимости в нем золота;

- за счет выделения из метастабильной фазы $\text{Fe}(\text{As,S})_2$ при изменении температуры и давления или влияния процессов, сопровождающихся передачей энергии. Экспериментально показано, что подвод энергии к арсенопириту при механическом измельчении изменял параметры кристаллической решетки минерала – это приводило к выделению золота.

1.2. Арсенопирит - FeAsS

Химический состав арсенопирита: Fe – 34,3 %, As – 46,0 %, S – 19,7 %. В качестве примесей содержит кобальт, реже никель, сурьму. Для многих месторождений характерной является золотоносность арсенопирита. Замещение мышьяка золотом в составе арсенопирита было оценено R. Boyle [57] с помощью сравнения ковалентных радиусов мышьяка и золота. Этот радиус для золота в составе аурустибнита равен 0,14 нм, а для мышьяка в арсенопирите – 0,139 нм (атомные радиусы золота 1,44 Å, мышьяка – 1,48 Å).

Электронно-зондовым анализом арсенопирита, обогащенного золотом, было определено, что золото замещает тот избыток мышьяка, который накапливается у железных центров [58].

Арсенопирит принадлежит к числу минералов гидротермального происхождения и является одним из наиболее распространенных носителей мышьяка в эндогенных месторождениях (Бетехтин, Курс минералогии, 1956).

В гидротермальных, жильных и метасоматических месторождениях арсенопирит выделяется преимущественно в более высокотемпературные стадии минералообразования.

В процессе окисления в зоне выветривания арсенопирит разлагается с образованием скородита ($\text{Fe}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Описание арсенопирита золоторудных месторождений Енисейского кряжа - Олимпиада, Ведуга, приведено в работах А.Д. Генкина с соавторами [59, 60, 61]. И.Н. Кривицкой изучался арсенопирит Дарасунского месторождения [62, 63].

В.В. Алпатовым [64] изучен арсенопирит во вкрапленных рудах Нежданнинского месторождения. Автором выделено две ассоциации вкрапленных сульфидов – ранняя пирротин-арсенопирит-пиритовая и поздняя кварц-арсенопиритовая. В ранней ассоциации арсенопирит является типоморфным минералом, образует метакристаллы от призматической до игольчатой формы. Отличается постоянным дефицитом мы-

шьяка, электронным типом проводимости и относительно низкими значениями термоЭДС (130-200 мкВ/С°). Арсенопирит призматической формы – главный концентратор золота, которое, по мнению автора, изоморфно входит в его структуру. Арсенопирит поздней ассоциации связан исключительно с жильной кварцевой минерализацией, имеет уплощенную форму, повышенную мышьяковистость, более высокое значение термоЭДС (190-280 мкВ/С°), более низкую золотоносность. В целом, арсенопирит двух генераций вполне сопоставим. Наложение второй ассоциации на раннюю метасоматическую незначительно повышает общую золотоносность вкрапленных руд, но в то же время увеличивает их упорность [64].

Г.Н. Гамянин с соавторами [65, 66] изучил термоморфизм арсенопирита золото-кварцевых, золото-висмутовых, серебро-полиметаллических плутогенных месторождений, золото-серебряных и серебро-сурьмяных вулканогенных месторождений.

На начальных стадиях накопления фактического материала по типоморфизму арсенопирита авторами обращено внимание на изменчивость основного состава арсенопирита и прежде всего As/S отношения, позволяющего судить о его сернистости.

На основании проведенных исследований авторами сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что арсенопирит золото-висмутовых месторождений относится к мышьяковой разновидности, соотношение $As/S > 1$, которое в ходе процесса минералообразования уменьшается.

Ранние генерации арсенопирита, сосуществующие с леллигинтом, максимально обогащены As (до 50 масс. % As), а поздние, сосуществующие с пиритом, уже становятся малосернистыми – $As/S < 1 \pm 0,2$. В золото-висмутовом типе наблюдается прямая зависимость количественной роли арсенопирита в рудных телах с рассеянием и концентрацией в виде самостоятельных минералов изоморфных элементов - Co и Ni. В малосульфидных месторождениях в ассоциации с высокомышьяковистым арсенопиритом сосуществуют, в основном, Ni-содержащие минералы: никелин, Co-Ni-сульфоарсениды с переменчивым соотношением этих компонентов, формирующих зональные кристаллы. В месторождениях с более высокими (5-10 %) концентрациями арсенопирита присутствует лишь Co в качестве изоморфной (до 5-7 %) примеси в нем.

2. В золото-кварцевых месторождениях типа минерализованных зон дробления с мощным ореолом околорудных метасоматитов состав

метасоматического призматического арсенопирита всегда более сернистый, чем арсенопирит рудных тел. А синрудный метасоматический уплощенный арсенопирит и арсенопирит рудных тел близки по составу. Это сходство составов синрудного и «жильного» арсенопирита отмечается и для месторождений жильного типа. В целом, в жильных месторождениях золото-кварцевой формации арсенопирит всегда сернистый и сернистость его возрастает с уменьшением глубины формирования в соответствии с вертикальной минеральной зональностью, отражающейся в отложении поздних минеральных ассоциаций: более глубинной халькопирит-сфалерит-галенитовой и менее глубинной блеклорудно-сульфоантимонитовой.

3. Спецификой состава арсенопирита рассматриваемых месторождений является постоянная примесь сурьмы (0,0*n* до 0,1 %), резко увеличивающаяся в сернистом арсенопирите серебро-полиметаллических и вулканогенных золото-серебряных и серебро-сурьмяных месторождений (обычно 1-4 масс. %, иногда достигая 16 масс. %).

4. Характерной особенностью арсенопирита разных типов месторождений является обогащенность его ведущим элементом данного типа: Vl в золото-висмутовом типе; Ag в серебро-сурьмяном и серебро-полиметаллическом; Au и Ag в золото-серебряном; Au в золото-кварцевом типе. Собственно золотые месторождения характеризуются высокой золотоносностью арсенопирита при заметном преобладании золота в нем над серебром (от 2 до 10 крат) вне зависимости от ведущей роли сурьмы, мышьяка или висмута, полуметаллов, определяющих видовое разнообразие минералов серебра. Для месторождений, где роль серебра в рудах увеличивается вплоть до его преобладания над золотом (золото-серебряные), золото-серебряное отношение в арсенопирите изменяется на обратное (0,4-0,1), при относительно высокой золотоносности арсенопирита (до 24 г/т). В тоже время, арсенопириты практически не золотоносных серебряных месторождений резко обогащены серебром ($\text{Au/Ag} = 0,03-0,001$) при крайне низкой золотоносности арсенопиритов (менее 4 г/т). В этом ряду в общем приближении увеличивается минералообразующая роль сурьмы относительно мышьяка.

Несколько иными причинами обусловлена золотоносность арсенопирита из метасоматитов крупных золото-кварцевых месторождений (Нежданинское, Майское, Кючус и др.), содержание золота в которых достигает 10000 г/т. Исследование таких арсенопиритов с использова-

нием ионного зонда и мессбауэровской спектроскопии показало наличие в них химически связанного золота. Опыты с растворением арсенипирита в слабой HNO_3 подтвердили наличие в нем до 90 % подобного золота. Выявлена зависимость между габитусом и размерностью арсенипирита и его золотоносностью – она максимальна в тонкоигльчатом арсенипирите самых мелких фракций ($<0,1\text{мм}$).

5. При изучении изотопного состава серы арсенипиритов выявлены региональные особенности изотопного состава арсенипиритов разных структурно-металлогенических зон. Так в Яно-Колымском поясе арсенипириты различных генетических типов характеризуются облегченной серой в интервале – 2-15 ‰, а месторождения Верхоянского пояса – близко к нулю. В пределах этих зон состав арсенипирита в отдельных месторождениях достаточно устойчив по изотопному составу серы, а в других, особенно крупных, вариации ее широки.

Изложенные выше свойства арсенипирита являются индикаторными при генезисе месторождений.

Сотрудники института геологии и минералогии им. В.С. Соболева на золото-сульфидных месторождениях Суздальское, Жерек и Большевик в Восточном Казахстане выделили раннюю продуктивную пирит-арсенипиритовую вкрапленную минерализацию с невидимым золотом [67]. Установлены две разновидности арсенипирита, различающиеся морфологией, химическим составом и золотоносностью – игльчато-призматический и таблитчатый. Игльчато-призматический арсенипирит является главным рудным минералом раннего продуктивного этапа минерализации и характеризуется высокой золотоносностью – 1400-5360 г/т, нестехиометрическим составом S/As и обеднен железом. Таблитчатый арсенипирит представлен на Суздальском месторождении. Арсенипирит характеризуется низкой золотоносностью, повышенной концентрацией сурьмы и стехиометрическим составом. Видимое золото, обычно, отлагается на таблитчатый арсенипирит.

Авторским коллективом, представляющим Институт геологии и минералогии СО РАН (Новосибирск), Геологический институт СО РАН (Улан-Удэ), Институт химии и химической технологии СО РАН (Красноярск), Институт геохимии СО РАН (Иркутск), проведен анализ экспериментальных данных по осаждению золота и серебра сульфидными минералами в низкотемпературных условиях с использованием радиоизотопных индикаторов ^{195}Au и ^{110}Ag [68].

Авторы считают, что в окислительной обстановке при реализации процесса взаимодействия в системе золото-серебросодержащий раствор - порода будет накапливаться преимущественно золото и выноситься серебро. В условиях, при которых устойчивы сульфиды, золото и серебро будут осаждаться на сульфиды одновременно.

Механизмом вхождения золота и серебра в сульфидные минералы является формирование адсорбционного слоя на границе раздела фаз (минерал-раствор) в процессе взаимодействия. Величина (концентрация) адсорбционного слоя определяется кристаллическими свойствами минерала: степенью металличности связи кристаллов, дефектностью структуры, составом главных минералообразующих элементов – Pb, Cu, Zn, Fe, Sb (таблица 1.1).

В одних случаях данные о пространственном распределении золота свидетельствуют о вхождении золота в структуру галенита и, вероятно, барита и халькопирита.

По степени отложения золота выделяется следующий ряд минералов: самородное золото > галенит > арсенопирит > халькопирит > пирит > кварц. Границы и трещины в минералах выделяются повышенными концентрациями золота.

Таблица 1.1. Относительные концентрации сорбированного золота и серебра на рудных минералах

Минералы	Концентрация золота и серебра	
	Сорбция золота, отн. ед.	Сорбция серебра, отн. ед.
Золото самородное	39,6	38,8
Борнит	36,8	8,1
Галенит	5,8-28,0	20,7-37,4
Арсенопирит	7,4-10,3	4,3-11,0
Сфалерит	5,7-7,4	5,0-9,3
Халькопирит	1,8-2,2	4,7-7,3
Антимонит	1,9	6,5
Блеклая руда	1,3	3,5
Пирит	1,1-1,5	2,8-4,3
Кварц	1,0	1,0

В случае мышьяковистого пирита и арсенопирита золото, по мнению авторов, вероятнее всего, входит в дефекты их кристаллической структуры, с чем связано его диффузионное перераспределение и укрупнение в процессах термического и деформационного воздействия [69]. С пиритом и арсенопиритом связано, в основном, раннее золото, в то время как позднее, явно наложенное золото, образует тесные сростания и парагенезисы с сульфидами и сульфосолями свинца, меди, цинка, висмута.

Полученные данные свидетельствуют о том, что механизм отложения золота и серебра на сульфидах, как в процессе высокотемпературного синтеза, так и при низкотемпературном осаждении, одинаков и представляет собой сорбцию элемента при окислительном типе электрохимического воздействия золотосодержащего раствора и минерала с формированием адсорбционного слоя.

Knipe S., Foster R., Stanley C. [70, 71] предположили, что начало роста кристалла предопределяется адсорбционным механизмом, действующим на границе раздела флюид - электролит. Этот процесс включает две стадии.

Первой стадией является физическая адсорбция заряженных соединений металла из водного раствора. Закрепление адсорбируемого соединения на поверхности определяется слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Эта стадия не сопровождается передачей заряда от адсорбента к адатому, сила притяжения определяется мгновенными дипольными моментами адатами и электронами поверхностных атомов.

Адамом или адсорбированный атом – это атом, который находится на поверхности кристалла в процессе роста, но еще не вошел в кристаллическую решетку. Двигается по поверхности, пока не найдет потенциальную яму для встраивания – обычно какой-нибудь дефект или вблизи ступеней на поверхности [72].

Второй стадией является химическая адсорбция, определяемая восстановлением. Адсорбированный физический зародыш (прекурсор) преодолевает поверхностный энергетический барьер с помощью электронных или вибрационных эффектов – это определяет диффузию и электронный обмен с адсорбером, рисунок 1.1 (Меретуков, Рудаков, Злобин, 2011).

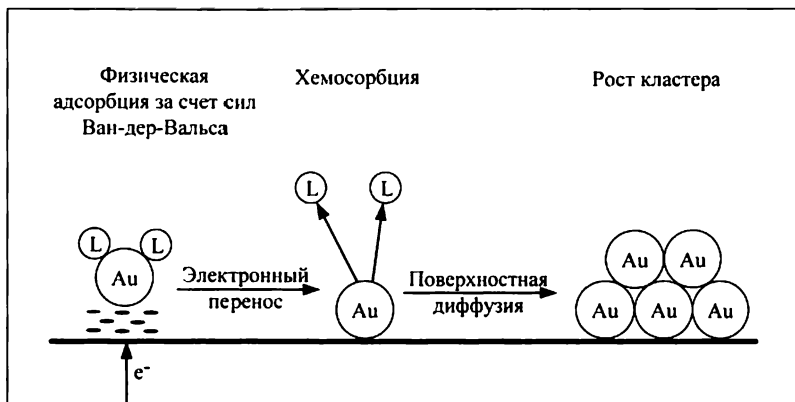
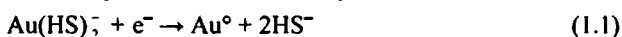


Рисунок 1.1. Механизм адсорбции золота на поверхности сульфидного минерала (L – лиганд)

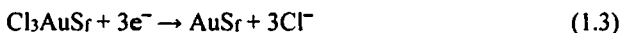
В случае гидросульфидного комплекса золота (I) реакция, сопровождающая хемосорбцию, может быть представлена в виде:



В случае хлоридных растворов осаждение золота является двухстадийным процессом. Первая стадия – адсорбция комплекса золота AuCl_4^- на активных поверхностных центрах сульфидов (S_f) и переход в раствор хлорид-иона:



Следующей стадией является восстановление золота электронами, делокализованными на поверхности сульфида:



В результате такого процесса возможно образование золота, ассоциированного с арсенопиритом, пиритом, лёллингитом (FeAs_2) [73].

Жмодик С.М. с сотрудниками (2012) провели сопоставление спонтанно восстановительного осаждения наночастиц золота на поверхности природных сульфидов: FeS_2 , Fe_7S_8 , FeAsS , CuFeS_2 , PbS и ZnS из водных растворов, содержащих при комнатной температуре HAuCl_4 (10^{-3} - 10^{-5} М). На всех минералах золото осаждается преимущественно в виде металлических наночастиц, размер которых составляет от 2-3 до 30-50 нм и зависит от природы сульфида, состояния его поверхности, продолжительности осаждения.

2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ УПОРНОСТЬ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД

Для золотосодержащих руд коренных месторождений базовым технологическим процессом является цианирование, с применением которого перерабатывается основная масса руд и добывается более 80 % золота в мире.

Результаты исследований Иргиредмета золотосодержащих руд различного вещественного состава и опыт мировой золотодобывающей промышленности показывают, что можно выделить три основные причины упорности золотосодержащих руд в цианистом процессе:

1. Наличие в рудах золота, тонковкрапленного, в плотных и нерастворимых в NaCN минералах, изолирующих частицы золота от контакта с цианистым раствором. К таким минералам отнесены сульфиды: пирит (FeS_2), арсенопирит (FeAsS), халькопирит (CuFeS_2), оксиды и арсенаты железа: лимонит (HFeO_2), скородит ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), кварц.

Эта причина упорности названа сотрудниками Иргиредмета «физической депрессией» золота при цианировании (ФД), а соответствующие минералы физическими депрессорами золота.

2. Связывание цианида и кислорода в растворах химически активными соединениями меди, сурьмы, мышьяка, пирротина (FeS) и некоторыми другими минеральными примесями. В результате происходит снижение, а в ряде случаев и полное прекращение процесса растворения золота. Эту причину назвали «химической депрессией» золота (ХД).

3. Поглощение золота из растворов присутствующими в рудах природными сорбентами, главным образом, органическим углеродом. Эту причину назвали «сорбционной активностью» (СА) руды.

В таблице 2.1 приведен один из вариантов минералоготехнологической классификации золотых руд, разработанной специалистами Иргиредмета А.М. Гловым, Е.И. Громовой, В.В. Лодейщиковым в развитие ранее предложенной институтом геологотехнологической классификации золотосодержащих руд. Классификация составлена на основании обобщения результатов многолетних исследований по изучению вещественного состава и технологических свойств руд отечественных (бывшего СССР) и зарубежных месторождений.

Данная минералоготехнологическая классификация учитывает комплексность руд и факторы вещественного состава, влияющие на

технологии извлечения золота, учитывает упорность руд и концентратов.

Следует отметить, что опыт работы Иргиредмета, ЦНИГРИ и других отечественных и зарубежных научных центров золотодобывающей промышленности свидетельствует о том, что результаты химических анализов и минералогических исследований не могут дать достоверного представления о технологических свойствах руды.

Например, наличие свободного органического углерода в рудах само по себе не является обязательным признаком технологической упорности золотосодержащих руд, если экспериментально не установлена его высокая сорбционная активность по отношению к цианистым комплексам золота.

Точно также присутствие в рудах мышьяка в форме арсенопирита не осложняет технологию извлечения золота, если не возникает необходимость химико-технологической обработки арсенопирита с целью освобождения ассоциированного с ним дисперсного золота.

Отрицательное влияние на процесс цианирования меди и сурьмы, осложняющих технологию извлечения золота, может быть достоверно установлено только технологическими экспериментами.

То есть выделяемые в золоторудных месторождениях минеральные типы и разновидности руд могут не совпадать с технологическими типами и разновидностями этих же руд, определяющими выбор рациональной технологии их переработки [74].

Иргиредметом разработана система технологической классификации золотосодержащих руд, предусматривающая разделение на простые – легкоцианируемые (технологический тип «А») и упорные – трудноцианируемые руды, которые, в свою очередь, включают три технологических типа:

Б – руды с тонковкрапленным золотом,

В – руды, содержащие химические депрессоры золота,

Г – руды, характеризующиеся природной сорбционной активностью.

Внутри каждого из этих трех типов выделены технологические разновидности руд в зависимости от того, какие компоненты являются конкретной причиной упорности этих руд в цианистом процессе.

Например, к технологическому типу «Б» отнесены руды, содержащие тонковкрапленное золото в кварце (Bsi), сульфидах железа

($B_{S(Fe)}$), сульфидах цветных металлов ($B_{S(IIIM)}$), гидроксидах и гидроарсенатах железа ($B_{ок(Fe)}$). Руды, относящиеся к технологическому типу «В», включают сурьмянистое (B_{Sb}), медистое (B_{Cu}), пирротинсодержащие (B_{FeS}) и теллуристые (B_{Te}) разновидности. К технологическому типу «Г» отнесены углистые ($G_{угл}$) и глинистые ($G_{гл}$) руды.

Следует отметить, классификация Ирриредмета объективно отражает современное состояние сырьевой базы и характер перерабатываемых руд на предприятиях отечественной и зарубежной золотодобывающей промышленности.

Сотрудниками Ирриредмета разработана методика технологической оценки руд, позволяющая при наличии минимальных сведений о руде определить технологический тип и разновидность, и на основе этого выбрать оптимальные варианты переработки руды. Содержание методики и возможности ее использования в практике научных исследований изложены в работе В.В. Лодейщикова и А.В. Васильевой [74].

В таблице 2.1 приведены технологические типы золотых руд и основные принципы их переработки.

Таблица 2.1. Технологические типы золотых руд и основные принципы их переработки

Технологический тип руды	Отличительные признаки	Общие принципы переработки
А	Основная масса золота в руде представлена цианисторастворимыми формами. Минералы-примеси, мешающие цианированию, отсутствуют	Цианирование руды или выделенных из нее концентратов с использованием стандартных режимов измельчения, выщелачивания и обезвреживания сточных вод
Б	Основная масса золота в руде представлена тонкими включениями в плотных и нерастворимых в NaCN минералах. Примеси, мешающие цианированию, отсутствуют	Цианирование руды или выделяемых из нее концентратов после предварительного механического (тонкий и сверхтонкий помол), химического (выщелачивание) или термического (обжиг) вскрытия ассоциирующих золото минералов. Отправка руды (концентратов) на пирометаллургические заводы цветной металлургии

<p>В</p>	<p>Основная масса золота в руде представлена цианисторастворимыми формами. Руда содержит «химические депрессоры» золота (цианисиды, восстановители и др.), осложняющие процесс выщелачивания золота цианистыми растворами и последующую очистку сточных вод</p>	<p>Цианирование руды (концентратов) в специальном режиме, при котором процесс ХД золота проявляется в минимальной степени. Цианирование руды после предварительной химической (термомеханической) подготовки рудного материала, имеющей целью перевод мешающих примесей в малоактивную форму. Выведение химических депрессоров золота из руды до цианирования методами механического или химического обогащения с последующей переработкой полученных продуктов в отдельном металлургическом цикле. Гидрометаллургическая переработка руды (концентратов) с применением нецианистых растворителей золота</p>
<p>Г</p>	<p>Золото в руде представлено, в основном, цианисторастримыми формами, но не извлекается в связи с сорбцией металла из растворов содержащимися в руде природными сорбентами (свободный углерод, глины и др.)</p>	<p>При слабой или умеренно выраженной сорбционной активности руды – цианирование в специальном режиме (сорбционное выщелачивание с использованием ионообменных смол или активированных углей, применение пассивирующих добавок и т.д.) Для руд с высокой сорбционной активностью - выведение природных сорбентов до цианирования механическим (рудосортировка, обесшламливание, флотация) или термомеханическим (обжиг) способом</p>

Г.В. Сидельниковой [ЦНИГРИ] в докторской диссертации сформулированы три основных признака упорности золото-мышьяковых руд [75].

Наиболее упорным является золото-мышьяковый концентрат месторождения Майское, наименее упорным – концентрат Олимпиадинского месторождения [75].

Ученые Читинского филиала ИГД СО РАН и Читинского государственного университета Секисов А.Г., Резник Ю.Н., Шумилова Л.В., Конорёва Т.Г., Трубачев А.И. провели анализ форм нахождения дисперсного золота в минеральном и органическом веществах [76-81].

Главный классификационный признак технологической упорности, используемый авторами, тип соединения дисперсного золота с элементами, образующими минералы, микроминералы и нановключения в кристаллической решетке.

Можно выделить отдельные формы дисперсного золота по характеру межэлементных связей в содержащей его минеральной матрице: золото – металл, золото – металлоид, золото – неметалл, золото – органическое соединение, в состав которого входят функциональные группы CN, CNS, CONH и их различные комбинации.

В месторождении Карлин (США) тонкое золото ассоциируется с галенитом, сфалеритом, антимонитом, кварцем, реальгаром, глинистыми минералами.

Российские месторождения черносланцевой формации содержат золото в рассеянном состоянии в пирите и арсенопирите в тонкодисперсном или химически связанном виде.

Известны соединения золота и серебра с селеном – Ag_3AuSe_2 .

Элементом – металлоидом, с которым золото образует биеlementное соединение, является сурьма. В стибните золото присутствует в виде микроминерала $AuSb_2$.

Изучая месторождение Карлин в штате Невада (США), американские исследователи Hausen D.M., Kett P.F. выделили причины низкого извлечения дисперсного золота при цианировании, условно разделив их на две группы [82].

Причины химической упорности:

1. Руды содержат нерастворимые теллуриды золота;
2. Руды содержат поглотители цианида, кислорода, осадители золота.

Причины физической упорности:

1. Руды содержат золото в виде вкраплений или включений в углероде, пирите, арсенопирите, кремнии;
2. Руды содержат сплавы золота со свинцом и сурьмой и природные амальгамы;

3. Руды содержат золото, покрытое плёнками оксидов железа, хлоридом серебра, соединениями сурьмы, марганца, свинца;

4. Руды содержат сорбционно-активные глинистые, углистые соединения.

В соответствии с этой методикой золотосодержащие руды по технологической упорности делятся на неупорные – извлечение золота цианированием 80 % и более и упорные – извлечение золота менее 80 %.

За последние 30 лет учеными многих стран разработаны аналитические методы и микрозондовое оборудование, позволяющие обнаружить в бедных, карлинских, черносланцевых золотосодержащих рудах так называемое «невидимое» золото, которое не определялось оптической микроскопией.

Появились новые термины – нанозолото, нанотехнологии, нанохимия, наноминералогия.

3. ТОНКОДИСПЕРСНОЕ («НЕВИДИМОЕ») ЗОЛОТО

Существование тончайших «невидимых» частиц золота в сульфидах предполагалось еще в 18 веке [83, 84]. В 19 веке появились термины «упорное» или «связанное» золото и золото «свободное».

Главными объектами изучения на первом этапе служили колчеданные руды, в которых основная часть золота «невидима», поэтому сложилось представление о тонкодисперсном золоте как о специфической форме нахождения этого элемента в сульфидах. Вместе с тем, не учитывались факты распространения столь же тонких частиц золота в кварцевых рудах [11].

С увеличением разрешающей способности микроскопов критерий «видимости» золота менялся. В публикуемых научных работах [85-91] частицы золота размером 0,5-100 мкм считались микроскопическими, менее 0,5 мкм – субмикроскопическими. Субмикроскопические частицы, в свою очередь, подразделялись на ультратонкодисперсные – размером 0,1-0,5 мкм и коллоиднодисперсные – размером менее 0,1 мкм.

В монографии [92] авторы характеризуют упорное золото как тонкую диспергаию золота в кварце или сульфидах – пирите, арсенопирите.

Специалисты Горного Бюро США собирательный термин невидимое или точнее не наблюдаемое золото (*invisible gold*) понимают как золото в виде ионов и микронных частиц в сульфидах железа.

Сотрудниками Ирриредмета Брадинской Е.М., Казаченко Ю.А., Завьяловой Л.Л. проведены исследования месторождений, в которых преобладающим сульфидом является пирит [93].

Авторами отмечено, что выделенный золотоносный пирит имеет неоднородное внутреннее строение зерен, которое обусловлено наличием микровключений чешуек слюды, зерен кварца, сфалерита, пирротина, углистого вещества, рутила, циркона.

Неоднородность состава особенно прослеживается в колебаниях содержания мышьяка, присутствующего в изучаемых пиритах.

В результате проведенных исследований установлена прямая зависимость золотоносности пиритов от их мышьяковистости, таблица 3.1.

Таблица 3.1. Характер влияния мышьяковистости пирита на параметры его кристаллической решетки

Содержание мышьяка, %	Количество анализов	Среднее содержание		Параметры решетки, Å	
		мышьяка, %	золото, г/т	минимальный	максимальный
Эталон	1	0,18	0,60	5,4150	
Менее 1,0	3	0,20	0,45	5,4161	5,4170
1,01-1,50	5	1,30	19,90	5,4224	5,4253
1,51-2,00	8	1,84	30,00	5,4260	5,4285
2,10-3,00	4	2,53	61,00	5,4305	5,4323

Среднее содержание золота в исследованных пиритах от 40 до 150 г/т. Из большой выборки зерен пирита авторам удалось обнаружить золото в пирите с содержанием 500-150 г/т лишь в отдельных зонах и участках единичных зерен.

Проведенные исследования показали, что золото в зерне пирита распределено неравномерно. Обогащенные золотом зоны пирита характеризуются повышенной мышьяковистостью.

Неоднородность состава золотоносного пирита выражается в неравномерном, преимущественно зональном распределении примеси мышьяка. Авторы полагают, что мышьяк изоморфно входит в кристаллическую решетку пирита. Постепенные и резкие смены зон указывают, что в процессе кристаллизации имели место как медленные, так и скачкообразные изменения концентрации мышьяка.

Для выявления формы нахождения золота в пирите применялось избирательное растворение в азотной кислоте и цианистом натрия.

В рудах и концентратах, содержащих видимое золото, применяется растворение сульфидов в азотной кислоте. Золото остается в нерастворимом остатке, а образовавшуюся при разложении золотоносных сульфидов серу растворяют в щелочи.

В вышеприведенных исследованиях при разложении пиритов в аналогичных условиях выяснилось, что большая часть золота переходит в азотнокислые и щелочные фильтраты. В остатках сконцентрировались мелкие частицы золота, порядка 30 % от общего количества золота в пробе.

Изучение азотнокислых и щелочных фильтратов показало, что золото в них находится в растворенном состоянии.

При цианировании измельченных проб в цианистые растворы извлекалось от 1 до 30 % золота. Остальная его часть цианировалась только после обжига пирита.

Результаты избирательного растворения показали наличие в изученных образцах пирита двух форм: одна из них представлена самородным золотом, а другая, количественно преобладающая часть золота, находится в иной форме.

Анализ литературных материалов и результаты проведенных исследований позволили авторам предположить изоморфное вхождение золота в катионную часть решетки пирита на место железа. Изоморфное замещение железа золотом предполагалось ранее в работах Бадалова С.Т. и Поваренных А.С. [94-96].

Пространственная связь золота с мышьяком выявлена Велесом Д. и Мюлленсом Т. [97], которые применили точечное микрозондирование для исследования золотоносного пирита месторождений Карлин и Кортес в штате Невада, США. Ими установлено, что при содержании мышьяка в пирите 0,19-0,29 %, концентрация золота не превышает 70-90 г/т, а при содержании мышьяка 2,4-7,1 % содержание золота в пирите достигает 1500-4200 г/т.

Сазоновым А.М. с авторами [98] изучена структурная и химическая неоднородность пирита Саралинского кварцевожильного золоторудного месторождения. В пирите установлен широкий диапазон концентрации главных минералообразующих элементов и примесей. Стехиометрическое отношение S/Fe меняется от 1,942 до 2,043. По мере возрастания значения S/Fe, увеличивается содержание никеля и кобальта в пирите и уменьшается – мышьяка. С уменьшением содержания серы в пирите увеличивается в нем концентрация золота и мышьяка.

В результате проведенных исследований авторы предположили, что золото в пирите присутствует в изоструктурных соединениях типа AuS_2 или Au_2S . Изоструктурными называются вещества с одинаковой кристаллической структурой (типа NaCl). Золото, по мнению авторов, присутствует в пирите в виде изоморфной примеси, а также в виде кристаллозоль, которые при метаморфизме пирита, вызванном внедрением даек долерита, дают мельчайшие выделения минерала.

Изоморфизмом в кристаллохимии называют те изоструктурные вещества, которые состоят из химически схожих компонентов. Это бли-

зость структуры и формы кристаллов различного, но родственного химического состава. Изоморфизм структур является важнейшим свойством кристаллических решеток.

Изоморфизм также обозначает явление взаимозамещения атомов и иных структурных единиц в кристаллических фазах переменного состава. Такие вещества называют изоморфными смесями или твердыми растворами.

Исследования Миронова А.Г. с соавторами [99] ставят под сомнение изоморфное вхождение золота в структуру пирита. Изучив автордиограммы с препаратов синтезированных существующих фаз пирита и пирротина, пирита и халькопирита, пирита и галенита, насыщенных радиоизотопом ^{195}Au , они констатируют, что золото изоморфно входит в пирротин, галенит, халькопирит и в борнит и не входит в пирит и сфалерит.

При обсуждении результатов исследований авторы выдвигают ряд положений, поясняющих причины невозможности изоморфизма золота в структуре пирита. Это, прежде всего, высокая плотность упаковки решетки и низкая степень дефектности структуры пирита, различные механизмы изоморфного вхождения золота в сульфиды, химические свойства золота, степень металличности ковалентной связи в сульфидах.

Рассматривая каждое из положений, авторы указывают и на противоречия между теоретическими положениями и результатами экспериментов.

Следует отметить, что эксперименты в данной работе проведены на синтезированных в автоклаве минералах. Золото в эксперименте распределяется между синтезированными минералами, в разной степени способными «принять» его в свою кристаллическую решетку.

Пирит Саралинского месторождения в течение длительного периода подвергался термальному метаморфизму со стороны даек долеритов. В результате этих воздействий пирит претерпел изменения химического состава, кристаллической структуры и физических свойств. Ассоциирующие с пиритом пирротин, сфалерит, халькопирит и галенит, образовались позже в результате взаимодействия даек с ранними минералами гидротермального процесса. Поэтому распределение примесного золота в минерале происходило в условиях, отличных от синтезированных минералов.

Петровская Н.В. считала, что золото в сульфидах в основном или полностью представлено его обособленными вкраплениями. Среди частиц золота могут выделяться тонкие (1-10 мкм) и ультратонкие (менее 1 мкм).

В лаборатории геологии ИГЕМ РАН проводят исследования месторождений с «невидимым» упорным золотом. Во многих месторождениях золото-сульфидных прожилково-вкрапленных руд с ограниченным развитием кварцевых руд невидимое золото преобладает. Золотоносные сульфиды образуют мелкую и тонкую вкрапленность в зонах дробления и рассланцевания пород.

Исследование крупных золото-мышьяк-сурьмянистых месторождений с невидимым упорным золотом на примере вкрапленных руд Майского месторождения показало, что руды характеризуются высоким золото-сурьмяным отношением (до 10:1 и выше) и относительно равномерным распределением золота. Золото в виде тонкодисперсных включений присутствует в мышьяковистом пирите (As – 1-7 %) и сурьмянистом арсенопирите (Sb – 0,001-0,1 %). Содержание этих сульфидов в рудах варьируется от 5 до 15 %.

Наиболее золотоносный рудный минерал – игольчатый арсенопирит, в котором содержание золота более 300 г/т [100].

По данным мёссбауэровской спектроскопии, в большинстве золото-сульфидных месторождений вкрапленных руд, золото находится в арсенопирите в виде химически связанного в его структуре или в металлическом состоянии с размером частиц 2 мкм [59].

Однако в рудах большинства месторождений преобладает золотосодержащий мышьяковистый пирит, метакристаллы которого отличаются тонкозональным и блоковым внутренним строением. Среднее содержание золота в пирите составляет 30-60 г/т. По данным X-ray фотоэлектронной спектроскопии, именно к этим узким каёмкам (1-4 микрона) метакристаллов в рудах Карлина приурочены высокие содержания наночастиц золота и мышьяка [101].

В месторождениях карлинского типа золото ассоциировано с тонким слоем (1-20 мкм) мышьяковистого пирита, покрывающего пирит [102, 103]. Этот слой образовался на зернах пирита из горячих гидротермальных растворов.

В монографии М.А. Меретукова [104] приведены результаты исследований зарубежных и российских ученых, объясняющих концен-

трирование невидимого золота в узком слое мышьяковистого пирита [105-110].

При наличии золота в природных рассолах в виде комплекса AuHS° предполагается образование металлической формы Au° в составе $\text{Fe}(\text{As},\text{S})$ за счет адсорбции на поверхность минерала [70], хемосорбции AuHS° на растущих поверхностях минералов, обогащенных мышьяком и обедненных железом [106], или путем адсорбции AuHS с последующим восстановлением [107].

Переход золота из AuHS -растворов в пиритную структуру в химически связанном виде возможен двумя способами [31]:

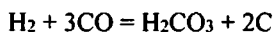
- за счет замещения в решетке ионов Fe^{2+} на Au^{3+} . В результате проявляется дисбаланс зарядов из-за неравноценного обмена анионов – S_2^{2-} замещается на бинарный анион AsS^{3-} .

Избыток отрицательных зарядов вызывает дополнительное присоединение катионов Au^{3+} . В результате образуется AuAsS [108].

- замещением Fe^{2+} в решетке пирита на Au^+ , что определяется почти одинаковой длиной связи с серой, $\text{Fe}^{2+} - \text{S} = 2,26\text{\AA}$ и $\text{Au}^\circ - \text{S} = 2,30\text{\AA}$. В этом случае замещение S_2^{2-} в решетке пирита может происходить как за счет анионов HS^- , так и за счет наличия дефектов структуры, вызывающих появление анионных вакансий [109, 110].

Золотоносность сульфидных месторождений изучена в ИГЕМ РАН [111]. Концентрация рудных металлов, ведущая к образованию их эндогенных месторождений, обусловлена флюидно-магматическим взаимодействием.

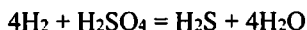
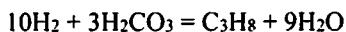
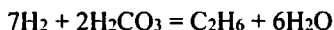
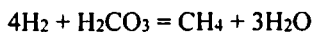
Магматизм сопровождается фильтрующимися через магмы флюидами, порождаемые расплавленным земным ядром. Первичный водородный состав, в который входит только примесь кислородных соединений CO , NO , SO , PO , обычно не сохраняется вследствие селективной миграции водорода, регулируемой геодинамическим режимом природных процессов. Растяжение коры и мантии способствует миграции водорода, благодаря чему во флюидах достигается преобладание кислородных соединений над водородом, создающих их кислотный характер.



Под их воздействием генерируется магматизм низкой и нормальной щелочности, сопряженный со структурами деструкции континентальной земной коры.

Рудные металлы имеют незначительную растворимость в кислых растворах, образуя в них нейтральные комплексы AuHS^0 , $\text{HAu}(\text{HS})_2^0$.

Роль флюидного воздействия радикально изменяется в магматических циклах, в которых геодинамический режим растяжения коры и мантии сменяется режимом сжатия, препятствующим селективной миграции из флюидов водорода. В результате восстанавливается преобладание водорода над кислородными соединениями и кислородные кислоты флюидов уступают место углеводородам и слабым бескислородным кислотам.



Реакции отражают роль водорода в качестве фактора повышения щелочности флюидов с образованием углеводородных включений в минералах щелочных пород – CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} . Повышение щелочности сопровождается повышением растворимости в них золота в результате образования ионных миграционных комплексов $\text{Au}(\text{HS})^-$, AuHS_2^{2-} .

Высокое содержание невидимого золота в пирите обнаружено в месторождениях Фэйрвью (ЮАР) – 1400 г/т Au и 9,6 % As, Карлин (США) – 4000 г/т Au и 13 % As, Гетчел (США) – 2400 г/т Au и 11,3 % As [112].

Структуру пирита можно изобразить как $[\text{Fe}]^{2+}[\text{S}_2]^{2-}$. При внедрении в эту структуру мышьяка некоторые анионные пары становятся $[\text{AsS}]^{3-}$ - парами, что приводит к дисбалансу зарядов, для ликвидации которых трехвалентные катионы Au^{3+} , As^{3+} , Sb^{3+} замещают двухвалентные – Fe^{2+} .

В случае арсенопирита – $[\text{Fe}]^{3+}[\text{AsS}]^{3-}$, замена Fe^{3+} на трехвалентный катион происходит более легко.

Эта гипотеза объясняет корреляцию между концентрациями золота и мышьяка в составе мышьяковистого пирита.

Исследование типоморфной особенности пирита Саралинского месторождения показало, что на структурное состояние пирита оказывает влияние концентрация главных и второстепенных минералообразующих химических элементов.

Авторы [113, 114] утверждают, что Ni и Co занимают позиции Fe, а As – S в структуре минерала.

Исследователями установлено наличие в рудах самородного и химически связанного в арсенопирите золота [115, 60].

Показано, что в арсенопирите руд Олимпиадинского месторождения невидимое золото находится в виде металлических частиц размером 1-3 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-6} \text{ см} = 10^{-3} \text{ мм}$). В зернах арсенопирита Ведугинского месторождения содержание невидимого золота в химически связанном состоянии составляет 83-94 %, примерно такое же содержание невидимого золота определено в арсенопиритах Нежданнинского и Сентенчанского месторождений.

Наличие золота в виде наночастиц установлено в Сухоложском месторождении.

В рудах месторождения Мурунтау самородное золото и платиноиды образуют микропарогенезисы с теллуридами, селенотеллуридами, сульфателлуридами, сульфидами висмута в арсенопирите, пирите [116].

Приведенные результаты исследования невидимого золота свидетельствуют о распространении тонкодисперсных минералов драгоценных металлов.

Вопросы, связанные с однозначным определением невидимых форм золота - металлического или находящегося в решетке сульфидов и их соотношения, а также химическое состояние золота в виде Au^0 , Au^+ или Au^{3+} , остаются до настоящего времени дискуссионными.

3.1. Методы определения и исследования невидимого золота

Определение и исследования невидимого золота в настоящее время проводятся с помощью сканирующих зондовых микроскопов.

В 1981 году Герхард Биннинг и Хайнрик Рёрез из лаборатории IBM в Цюрихе представили миру сканирующий туннельный микроскоп (СТМ, англ. STM – scanning tunneling microscope) [117]. Человек впервые смог увидеть атомы и прикоснуться к ним.

Развивая идеи, заложенные в СТМ, в 1986 году Герхард Биннинг, Калвин Куэйт и Кристофер Гербер создали атомно-силовой микроскоп (АСМ). В том же году Г. Биннинг и Х. Рёер были удостоены Нобелевской премии в области физики за открытие принципа туннельной, атомно-силовой и световой сканирующей микроскопии.

Создание атомно-силового микроскопа, способного чувствовать силы притяжения и отталкивания, возникающие между отдельными атомами, дало возможность увидеть наночастицы.

Основой атомно-силового микроскопа (АСМ) служит микрозонд, обычно сделанный из кремния и представляющий собой тонкую пластинку-консоль (её называют кантилевером, от английского слова «Cantilever» - консоль, балка). На конце кантилевера (длина – 500 мкм, ширина – 50 мкм, толщина – 1 мкм) расположен очень острый шип (высота – 100 мкм, радиус закругления от 1 до 10 мкм), оканчивающийся группой из одного или нескольких атомов. При перемещении микрозонда вдоль поверхности образца острие шипа приподнимается и опускается, очерчивая микрорельеф поверхности. На выступающем конце кантилевера (над шипом) расположена зеркальная площадка, на которую падает и от которой отражается луч лазера. Когда шип опускается и поднимается на неровностях поверхности, отраженный луч отклоняется, и это отклонение регистрируется фотодетектором, а сила, с которой шип притягивается к близлежащим атомам – пьезодатчиком. В результате строится объемный рельеф поверхности образца. Разрешающая способность АСМ метода составляет примерно 0,1-1 нм по горизонтали и 0,01 нм по вертикали [118].

Существуют определенные ограничения на использование данного метода, во-первых, проводимость образца (поверхностное сопротивление должно быть не больше 20 мом/см²), во-вторых, глубина канавки должна быть меньше ее ширины, в противном случае может наблюдаться туннелирование с боковых поверхностей. Кроме того, технология заточки иглы должна гарантировать одно острие на конце иглы. Технология грубого сближения также оказывает влияние на полученные результаты. Если при подводе иглы к образцу не удалось избежать удара иглы о поверхность, то считать иглу, состоящую из одного атома, будет большим преувеличением [119].

Для количественного определения невидимого золота в сульфидах применяют ионный микрозонд SIMS, имеющий предел обнаружения 0,2 г/т золота. Этим микрозондом можно различать включения золота размером 10-20 нм на глубине 0,5-1,0 мкм. Методом SIMS-анализ обнаружено соединение невидимого золота с мышьяком в пирите [120, 121].

С помощью SIMS- анализа показано, что бактерии *Thiobacillus ferrooxidans* селективно атакуют те участки поверхности пирита и арсенипирита, которые обогащены золотом и мышьяком [120].

Минимальный размер поля, который можно анализировать, используя SIMS, составляет 25x25 мкм. Этот анализ является разрушающим, с его помощью могут диагностироваться закрытые субмикроскопические включения размером в сечении до 20 нм.

Лазерный микрозонд – TOF-LIMS, имеющий разрешающую способность на уровне 0,01 г/т золота, может использоваться для идентификации поверхностных образований наномасштаба, отрицательно влияющих на скорость и полноту растворения золота [121].

Просвечивающий электронный микроскоп – HRTEM дает возможность диагностировать золото в арсенипирите почти на атомном уровне (кластеры, состоящие из нескольких атомов). Разрешение метода HRTEM составляет 0,2 нм.

Особой разновидностью сканирующей зондовой технологии, в которой используется видимый свет, является ближкопольная сканирующая оптическая микроскопия (БСОМ). Другое название этой методики – сканирующая световая микроскопия.

Зондом в БСОМ является световая воронка, которая сканирует образец. Видимый свет из узкого конца световой воронки диаметром 10-30 нм попадает на детектор после отражения от образца или пройдя сквозь него. Интенсивность оптического сигнала регистрируется детектором в каждой точке измерения, а набор данных, считанных со всей сканирующей поверхности, составляет изображение поверхности с разрешением около 15 нм.

Световая воронка в БСОМ изготавливается нагреванием оптического волокна, протяжкой его до малого диаметра с последующим скалыванием с одного конца. После этого на оптоволокно для лучшей светопроводимости наносят слой металла. Другой способ изготовления световой воронки предусматривает высверливание небольшого отверстия в острие пустотелой сканирующей иглы АСМ и направление внутрь ее света.

Протонный микроскоп (PIXE) наиболее пригоден для определения невидимого золота в кварце и карбонатах, на глубину до 30 мкм. Энергия протонов может составить 3МэВ, предел обнаружения золота от 3 до 6 г/т.

На рисунке 3.1 показаны наночастицы золота из библиотеки изображений FEI.



Рисунок 3.1. Наночастицы золота (FEI)

Многочисленные исследования сульфидных руд показали, что золото в них преимущественно мелкое и тонкодисперсное. Размер золотинок в сульфидах может колебаться от 0,1 до 150 мкм. Ряд исследователей полагают, что происходит концентрирование дисперсного золота на поверхности пирита и золото практически не входит в структуру пирита [24-37]. Другие авторы считают, что золото входит в кристаллическую структуру сульфидов в анионной форме, замещая атомы серы и мышьяка, а также в катионной форме, изоморфно замещая атомы железа.

Методами мессбауэровской и фотоэлектронной спектроскопии установлено присутствие как металлической, так и изоморфной формы золота. Высокое содержание рассеянного золота установлено методом SIMS (ионный микрозонд) в мышьяковистом пирите золоторудных месторождений типа Карлин. Золото присутствует в виде субмикронных включений и в ионной форме (Au^{+1}). Следует отметить, что не в каждом случае золото тяготеет к мышьяку, а только в строго определенных восстановительных условиях природных систем. Одной из причин совместного нахождения этих элементов в различных минералах является температурный фактор. В пирит – арсенопиритовых месторождениях Кокпатас, Бакырчик золото концентрируется в ранних генерациях этих минералов в момент их первоначального зарождения и роста, тогда как в их переотложенных генерациях золото практически отсутствует. Характерно, что в синхронной паре минералов пирит – арсенопирит, в которой пирит обычно резко преобладает над арсенопиритом (в 4-6 раз), повышенное содержание золота в арсенопирите обусловлено высоким содержанием в нем мышьяка. Содержание золота в пирите составляет обычно до 200 г/т, а в арсенопирите – до 1000 г/т. Наиболее вероятными формами нахождения золота в арсенопирите и пирите, по мнению [94-96, 122], являются изоструктурные соединения AuAsS , FeAuS , AuS_2 . В исследованиях [21] выявлен ряд закономерностей, связывающих дефектность структуры пирита различных месторождений, отношение содержания S и Fe, содержание мышьяка и локальное изменение его концентрации в объеме зерна пирита, размера субмикроскопических блоков и величину микроискажений кристаллической решетки. При соотношении S/Fe, близком к стехиометрии или превышающем её, но при низком (до десятых долей %) содержании мышьяка, пиритные концентраты не являются упорными. Такие характеристики имеют концентраты Березовской ЗИФ (содержание мышьяка 0,02 – 0,07 %), Коммунарской ЗИФ (содержание мышьяка менее 0,05 %), некоторые пириты Сухолож-

ского месторождения, в которых среднее содержание мышьяка не превышает 0,2 %. Распределение мышьяка во всех этих пиритах равномерно по всему объему зерен. Если соотношение S/Fe ниже стехиометрии или же близко к ней, но при высоком (до процента) содержании мышьяка и существенных его колебаниях в пределах одного зерна, пиритные концентраты являются упорными. Такие характеристики имеют пириты Сухоложского, Бакырчикского, Марджанбулакского месторождений.

По характеру взаимоотношений золота с рудными компонентами в монографии В.В. Лодейщикова, посвященной проблемам извлечения драгоценных металлов из технологически упорных руд [123], выделены три категории: 1 – золотины, поверхность которых полностью изолирована – тонковкрапленное золото; 2 – золотины с частично обнаженной поверхностью – золото в сростках, покрытое не сплошными пленками; 3 – золотины с полностью обнаженной поверхностью – свободное золото. Значительная часть золота в пирите и арсенипирите представлена дисперсными частицами первой категории, при этом часто крупность золотин лежит за пределами разрешающей способности оптических микроскопов.

Содержание золота в техногенных минеральных образованиях (хвосты ЗИФ) позволяет предполагать наличие в золотосодержащих рудах дисперсных (рассеянных) форм золота, которые не выявляются при аналитических работах и не извлекаются из минерального сырья при отработке месторождений [76]. Возникает понятие «невидимое» золото («invisible gold»). Под термином «невидимое» золото, в основном, подразумевается его внеструктурное ультрамикроскопическое (менее 0,1 мкм) и структурное изоморфное состояние. С целью пояснения наличия золота в пирите в виде «невидимого» предложено несколько механизмов: 1 – субмикроскопические включения самородного золота, золото – теллуридов или золотоносного арсенипирита; 2 – структурно-связанное золото по механизму гетеровалентного изоморфизма с вхождением его в виде компонентов AuAsS или $(\text{Au}, \text{As})\text{S}_2$; 3 – хемосорбции золота на поверхностях роста кристаллов пирита в виде Au^0 или в виде Au^+ с последующим восстановлением до Au^0 ; 4 – как Au^+ в составе комплекса $\text{Au}(\text{HS})^0$; 5 – как Au^+ в катионной вакансии (Au^+), или как Au^+ в виде кластеров Au_2S , или в результате адсорбции Au^+ в виде частиц $\text{Fe}(\text{SAs})\text{-Au}(\text{HS})^0$ или $\text{Fe}(\text{SAs})\text{-Au}_2\text{S}^0$; 6 – как Au^+ в комплексах $\text{Fe}(\text{SAs})\text{-Au}(\text{HTe})^0$ или $\text{Fe}(\text{SAs})\text{-Au}_2\text{Te}^0$ [70, 104, 124-127].

При переработке золотосодержащих руд необходима достоверная информация о характере вкрапленности золотин, их ассоциации с другими минералами, о структурных, морфологических параметрах свободных и находящихся в сростках золотин, а также о дефектности структуры вмещающих золото минералов [128].

Соотношение «упорного» и «свободного» золота в рудах очень важно при выборе технологии переработки руд и в конечном итоге для определения промышленной ценности месторождения.

4. СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ УПОРНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

Переработка сульфидных золотосодержащих руд осуществляется на сотнях предприятий. Многие предприятия построены в последние годы и работают с применением самых современных технологий. Типовые схемы переработки упорных руд включают в себя флотационное обогащение с выделением отвальных хвостов и цианирования концентратов после предварительного вскрытия золота в сульфидах [123].

Для предварительного вскрытия золотосодержащих упорных руд и концентратов используют окислительный обжиг, бактериальное окисление и автоклавное окисление. Применяют процессы Albion, Leachox, Nitrox, Arseno. К перспективным способам переработки упорного золотосодержащего сырья относятся различные виды гидрохлорирования [129, 130], хлоридовозгонка [131].

4.1. Окислительный обжиг сульфидных золотосодержащих руд и концентратов

Наиболее изученным и широко распространенным в промышленности является окислительный обжиг. В процессе обжига происходит разрушение плотных зерен сульфидов железа в пористые оксиды железа, что обеспечивает хороший доступ цианида к золоту.

В мировой практике активно используют обжиг в кипящем слое, в циркулирующем кипящем слое с использованием обогащенной кислородом атмосферы, одностадиальный, двухстадиальный обжиг. Для обжига золотосодержащих руд и концентратов применяют многоподовые печи, печи кипящего слоя, печи с циркулирующим кипящим слоем.

Сдерживающим фактором применения обжига являлись экологические соображения и необходимость создания сложных систем пыле- и газоочистки. Технология обжига совершенствуется, решаются проблемы, связанные с очисткой и утилизацией обжиговых газов. На ряде зарубежных предприятиях из газовой фазы получают товарные продукты. Полученный в процессе обжига триоксид мышьяка продается деревообрабатывающим, стекольным предприятиям. Основное количество мышьяка переводят в малотоксичные соединения для складирования в хвостохранилищах. Газ содержит достаточное количество SO_2 для производства серной кислоты.

Технологию обжиг – цианирование практикуют золотоизвлека-
 тельные фабрики Биг Спринс, Джеррит Кэнион, Кортес, Ньюмонт, Гол-
 дстрайк, Индепенденс Майнинг, Бэррик Голдстрайк, Карлин, Крипл
 Крикс – США (Невада, Колорадо); Голден Беар, Джайт Иеллаунайф –
 Канада; Калгурли, Гиджи (КСГМ), Кановна Бэлл – Западная Австралия;
 Моро Вельо – Бразилия; Сальсин – Франция; Барбрук – ЮАР; Минахаса
 – Индонезия; Квекве – Зимбабве; Хонгжин голд – Китай (провинция
 Хенан) [132 - 137].

Обжиг является экономичным способом переработки упорных
 золотосодержащих руд, однако его эффективность снижается при необ-
 ходимости жесткого контроля за выбросами SO_2 и As_2O_3 . Так, напри-
 мер, в Калгурли (Австралия) обжиг проводят в печи кипящего слоя с
 последующей очисткой и выбросом печных газов через трубу высотой
 200 м. Обжиг проводится при температуре 650-750°C, содержание серы
 33-35 %, степень десульфуризации 98,5 %.

На фабрике Джеррит Кэниен и Биг Спрингс (США) используется
 обжиг с применением кислорода. Степень десульфуризации 99,5 %. В
 работе [135] провели сопоставление различных схем предварительной
 подготовки руды на Джеррит Кэниен, таблица 4.1.

Таблица 4.1. Сопоставление альтернативных схем предварительной
 подготовки руды

Процесс	Извлечение золота, %	Эксплуатационные затраты, долл./т*	Коэффициент капитальных затрат
Хлорирование	87,0	17,60	1,01
Автоклавное окисление	90,0	14,65	2,00
Биоокисление	80,0	12,00	1,00
Обжиг	89,0	6,05	1,06

Примечание - * эксплуатационные затраты только на окисление. Дробление,
 измельчение, СІL (уголь в пульпу), плавка, аффинаж и пр. не включены.

Использование усовершенствованной технологии обжига позво-
 лило увеличить извлечение золота до 94 %.

Внедрение печи CFB (Circulating Fluid Bed) на заводе Гиджи ком-
 пании КСГМ в Западной Австралии, производительностью 640 т/сут.
 пиритного концентрата, содержащего 33 % серы, позволило извлечь при
 последующем цианировании огарков 95 % золота (процесс Lurgi).

Ньюмонт (США) использует СФВ технологию с 1993 г. Производительность двух обжиговых линий 7,8 тыс. т руды в сутки. Руда содержит 8,8 г/т золота, 70 % кварца, 1,5-2,5 % серы, 0,4 % органического углерода. Температура обжига – 550 °С. Извлечение золота при цианировании – 90,5 %. Завод имеет сернокислотное отделение производительностью 400 т H_2SO_4 в сутки.

Завод той же компании в Минахасе (Индонезия) использует обжиговой реактор производительностью 2,2 тыс. т/сут. Пуск завода состоялся в 1997 г., сырьем является руда двойной упорности. Содержание серы в огарке – менее 0,01 %, органического углерода – 0,02 %, извлечение золота при цианировании огарка достигает 93 %.

В 2000 г. на Бэррик Голдстрайк (США) внедрена технология кипящего слоя с использованием для обжига кислорода чистотой 99,5 %. Обжиговые печи высотой 33,5 м, диаметром 6,7 м перерабатывают 11 тыс. т руды в сутки. Содержание золота в руде 5 г/т, серы – 0,5-3,5 %, карбонатов – 5 %, органического углерода – 0,5-4,0 %. В зависимости от минералогического состава руды при обжиге удаляется 81-89 % органического углерода. Потребление кислорода двумя обжиговыми печами – до 1 тыс. т в сутки.

Всекитайская компания по золоту в 1990 г. запустила завод в провинции Хенан по переработке золотосодержащих концентратов, которые поступают из 16 провинций Китая и из-за рубежа. Концентраты шихтуются до среднего содержания серы 27 %. Обжиг проводят в печи кипящего слоя. Производительность печи 325 т/сут. Площадь пода печи 45 м², высота печи – 13 м. Очистка газов производится в пылевой камере, батарее циклонов, в электрофилт্রে. Газы, содержащие SO_2 , поступают в сернокислотное производство для получения H_2SO_4 . Пыль вместе с огарком, содержащим 5-6 % серы, поступает на выщелачивание водой. В раствор переходит медь в виде CuSO_4 . Разделение раствора и твердого – в трех сгустителях диаметром 25 м. Огарок поступает на цианирование – 10 пачуков диаметром 5 м, высотой 10 м. Золото из цианистых растворов извлекают цинковым осаждением (извлечение Au 95 %). Цинковые осадки плавят, золото-серебряный сплав переплавляют в индукционной печи с использованием процесса Миллера. Товарной продукцией являются мерные слитки пробностью 99,99 %, массой 1 кг, 0,5 кг, 0,2 кг, 0,1 кг.

Раствор CuSO_4 направляется на экстракцию экстрагентом LIX 984 N (изготовитель Ирландия). В двух отделениях экстракции установ-

лены по три стальных ванны размером $\approx 5 \times 3$ м. Время экстракции в первом отделении – 7-8 мин., во втором – 3 мин. Производительность экстракции – 70 м³/час. Реэкстракция производится серной кислотой. Расход H₂SO₄ – 1,7 т/сут. В процессе электролиза получают 3500 тонн в год меди (сод. 99,995 %). Обеззолоченный огарок (Fe₂O₃) продается цементным заводам. Кроме того, цементным заводам продается CaSO₄, который получается в сернокислотном производстве.

Показатели нескольких заводов, использующих окислительный обжиг, приведены в таблице 4.2 [104].

Таблица 4.2. Показатели переработки золотосодержащих концентратов с использованием окислительного обжига на некоторых зарубежных фабриках

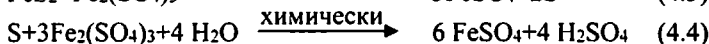
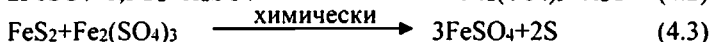
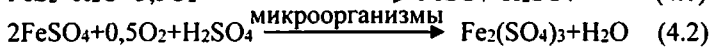
Предприятие	Производительность по концентрату, т/сут	Число стадий обжига	Содержание в концентрате			Извлечение золота из огарка*, %	Содержание золота в хвостах цианирования, г/т
			Au, г/т	S, %	As, %		
Дални (Зимбабве)	25	1	10-90	22,0	4,5	95,0-97,0	4,9
Джайнт Йеллоунайф Майнз (Канада)	195	2	127	20,1	9,3	93,7	8,0
Диккенсон (Канада)	12-15	1	69	18,9	11,0	80,0	17,0
Кохинор Виланс (Канада)	1	1	170	18,4	6,3	94,7	13,9
Кэмпбелл-Ред-Лейк (Канада)	60	2	400-2200	20,5	6,5	97,3	7,9
Гоулден Сайк (США)	40	1	157	23,9	-	97,5	4,8
Гэтчелл (США)	1500	1	7	3,6	2,8	80,0	1,4
Бэтти (Канада)	Руда 1000-1250	1	26	16,0	2,3	92,0	3,0
Джардин (США)	20-40	2	64	20,0	38	60,0	39,2

Примечание: *Огарок перерабатывают цианированием

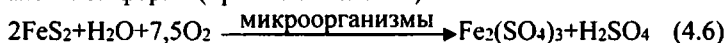
В институте «Иргиредмет» проведены работы по оптимизации параметров обжига различного по составу минерального сырья, определены условия цианирования получаемых огарков. Разработки апробированы в опытно-промышленных масштабах на концентратах большой группы месторождений, отражены в технологических регламентах на проектировании новых и реконструкции действующих предприятий отрасли, в частности, Кочкарского обжигового завода [137].

4.2. Бактериальное окисление сульфидных золотосодержащих руд и концентратов

Образование кислых рудничных вод вызывается деятельностью автотрофных бактерий. До 80 % всей серной кислоты в водах угольных шахт образуется за счет окисления бактериями содержащегося в угле пирита [138].



Отличительной особенностью бактериального окисления по сравнению с химическим окислением является высвобождение железа в трехвалентной форме (прямое окисление):



Бактерии, способные окислять железо [II], получили название *Thiobacillus ferrooxidans* (Тионовые железooksисляющие), а способные окислять серу – *Thiobacillus thiooxidans* (Тионовые сероooksисляющие).

При переработке золотомышьяковых руд, содержащих тонкодисперсное золото в арсенопирите и пирите, тионовые бактерии окисляя, разрушают кристаллическую решетку этих сульфидов и вскрывают золото, обеспечивая его извлечение при последующем цианировании.

Впервые в промышленном масштабе бактериальное окисление применили на Фэйрвью (ЮАР). На фабрике перерабатывают упорную сульфидную руду. Основными минералами руды являются пирит и арсенопирит. Золото субмикроскопического размера вкраплено в арсенопирит. Руда содержит 8 г/т Au; 1,3 % S, 0,5 % As. Получаемый сульфидный флотоконцентрат, содержащий 145 г/т Au; 29 % S; 8 % As, обжигали в две стадии для удаления серы и мышьяка. Полученный огарок циан-

нировали. В 1986 г. на фабрике была построена установка бактериального окисления (BIOX) производительностью 40 т/сут. флотоконцентрата, в качестве бактерий использовали *T. ferrooxidans*. Кислые растворы BIOX поступают на нейтрализацию. Мышьяк осаждается в виде арсената железа. Продукт бактериального окисления цианируется с последующим извлечением золота с помощью СР-процесса. Общее извлечение золота составляет 95 % [139], что на 5 % выше по сравнению с обжиговой технологией, таблица 4.3.

Таблица 4.3. Показатели переработки золото-мышьяковых концентратов на фабрике Фэйрвью (ЮАР)

Показатели, %	Окислительный обжиг - цианирование	Бактериальное окисление - цианирование
Извлечение золота	90,0	95,0
Капитальные затраты	100,0	80,0
Эксплуатационные затраты	100,0	80,00
Рентабельность	100,0	170,0

Производительность – до 1000 т/сут. – имеет предприятие Ашанти на месторождении Сансу (Гана), где перерабатывают концентраты, содержащие %: 11-30 S; 2-10 As; 145-300 г/т Au.

Сравнение технико-экономических показателей различных процессов применительно к условиям месторождения Сансу приведено в таблице 4.4 [140].

Таблица 4.4. Сравнительная оценка способов вскрытия упорных золото-содержащих концентратов

Наименование процесса	Капитальные затраты, млн. долл.	Эксплуатационные расходы, долл./т	Извлечение золота, %
Окислительный обжиг	113,0	12,60	82
Бактериальное окисление	99,8	16,85	91
Автоклавное окисление	121,0	15,37	93

Из таблицы 4.4 видно, что преимуществом бактериального окисления (BIOX-процесс в чановом варианте) является уменьшение капитальных затрат. Расчет проведен на условную производительность 1 тыс. т концентрата в сутки [140].

С 1986 по 1999 гг. за рубежом способом биогидрометаллургии получали более 30 т золота в год [141].

В кучном выщелачивании процесс биоокисления золотосодержащих руд применяют на крупномасштабных установках в США (Ньюмонт, Карлин) и Австралии (Маунт Лейшон).

Для руд и концентратов с тонкой вкрапленностью золота и наличием активного углеродистого вещества (двойная упорность) используют двухстадийное бактериальное окисление [142]. На первой стадии сульфидные минералы разлагаются с помощью *T. ferrooxidans*, а во второй – происходит микробиологическое разложение углеродистого вещества с помощью гетеротрофных бактерий семейства *Pseudomonas*. Эти микроорганизмы способны растворять лигнин и некоторые виды угля. Эксперименты с флотоконцентратом, содержащим 12 % S, 6,7 % $S_{орг}$ и 65 г/т Au, показали, что биоокисление углеродистого вещества при 45 °С в течение 14 суток позволило увеличить извлечение золота при последующем цианировании до 94,7 % (выше обычного биоокисления на 13,6 %).

В настоящее время технология биоокисления упорных золото-мышьяковых концентратов применена в Фэйрвью, Шеба, Вааль Рифс – ЮАР; Ашанти Сансу – Гана; Сао Бенто – Бразилия; Тамборакве – Перу; Тонкип Спрингс, Карлин – США; Олимпиас, Стратони – Греция; Касес – Уганда; Янтан, Лайшоу – Китай; Биконсфилдс – Тасмания; Харбур Лайтс, Маунт Лейшон, Вилуна, Юанми, Форстервайл, Джуанами – Австралия; Кокпатас – Узбекистан; Олимпиадинское – Россия [123, 104, 136, 143].

В таблице 4.5 приведены основные показатели зарубежных промышленных установок бактериального окисления (ВЮХ).

В нашей стране работы по микробиологическому выщелачиванию золота были начаты в 1960-х годах в Ирриредмете, ЦНИГРИ, Московском институте стали и сплавов, Институте микробиологии АН СССР [144-154].

В Российской Федерации бактериальное окисление упорных золото-мышьяковых руд применяют на месторождении «Олимпиадинское». Разработка технологии переработки руд, проектирование и строительство фабрик выполнено ЗАО «Полюс» [143] с привлечением сотрудников ЦНИГРИ и Ирриредмета [154-157].

Таблица 4.5. Основные показатели работы некоторых зарубежных промышленных установок бактериального окисления

Предприятие, месторождение	Страна	Компания	Технология	Производительность, т/сут	Год запуска и расширения
Fairview	ЮАР	Pan African Resource	BIOX	55	1986-1999
Wiluna	Австралия	Apex Minerals	BIOX	115-158	1993-1996
Sao Banto	Бразилия	Eldorado	BIOX	150	1990-1998
Harbour Lights	Австралия		BAROX	40	1992-1994
Ashanti-Sansu	Гана	Anglo Ashani	BIOX	960	1994
Tamboraque	Перу		BIOX	60	1999
Yantai Gold	Яньтай, Шаньдун		CCGRI	50-80	2000
Beaconsfield	Австралия	BCD Resource	BACOX	70	2000
Laizhou	Китай	Eldorado Gold	BACOX	100	2001
Олимпиада	Россия	Полюс	BIONORD	300-900	2001-2007
Tianli	Фэнчэн, Ляонин	Tazan BioGold	CCGRI	100-150	2003-2007
Axi	Китай		JLMRI	50-80	2004-2007
Fosterville	Австралия	Crocodile Gold	BIOX	126	2005
Suzdal	Казахстан	South Verhoyansk	BIOX	520	2005
Sanhe	Китай		CCGRI	70	2006
Bogoso	Гана	Star Resource	BIOX	1500	2007
Jinfeng	Китай	Eldorado Gold	BIOX	1000	2007
Innovation	Китай		CCGRI	150	2007
Jinchiling	Китай		CCGRI	4200	2007
Kokpatas	Узбекистан	Навоийский горно-металлургический комбинат	BIOX	2138	2008
Agnes	ЮАР	Galaxy Gold	BIOX	20	2010

Упорность первичных золотосодержащих руд определяется наличием тонкодисперсного золота в арсенопирите, пирротине, пирите и содержанием ~1 % углеродистого вещества. Среднее содержание золота в арсенопирите составляет 100-200 г/т, а в пирротине и пирите 10-30 г/т. Флотоконцентрат, поступающий на биоокисление, содержит сростки золота с арсенопиритом (5,5-27,8 %), с пирротином (0,1-8,8 %), с пиритом (0,1-4,7 %) [143].

С 1996 г. извлечение золота из руд осуществляется на двух золотоизвлекательных фабриках. В 2001 г. введена в эксплуатацию флотационно-биогидрометаллургическая схема [BIONORD] переработки первичной руды. Использовались тионовые железоокисляющие бактерии *A. ferrooxidans*, которые успешно окисляют сульфидные минералы при 28-32 °С. С 2007 г. освоен проект переработки руд месторождения «Олимпиадинское» производительностью 5 млн. т в год. Ежегодный выпуск золота составляет 25 т.

4.3. Автоклавное окисление сульфидных золотосодержащих руд и концентратов

В 1859 г. российский химик Н. Н. Бекетов установил влияние давления на протекание химических реакций. В 1892 г эта идея была использована в гидрометаллургии алюминия К.И. Байером – австрийским химиком, проживавшим в России. В 1909 г. В.Н. Ипатьев показал возможность восстановления ряда металлов и их соединений водородом при высокой температуре и давлении [158]. В Гинцветмете под руководством С.И. Соболя были проведены исследования по автоклавному аммиачному и серноокислотному выщелачиванию цинковых и медно-цинковых концентратов, автоклавной переработке свинцовых концентратов. В Гипроникеле выполнены фундаментальные работы по теории автоклавного окисления сульфидов. Под руководством Г.Н. Доброхотова, Я.М. Шнеерсона в содружестве с работниками Норильского комбината решена проблема переработки пирротиновых концентратов. Итогом работы явился пуск в 1980 г. уникального в мировой практике Надеждинского завода, технология которого базируется на использовании автоклавного окислительного выщелачивания [159, 160].

Широкое внедрение автоклавных процессов в металлургию объясняется более высокой температурой и концентрацией газообразных реагентов, обеспечивающих сдвиг химических реакций и резкое увеличение скорости большинства реакций [161].

Автоклавное окисление (pressure oxidation, POX) сульфидов возможно с сохранением золота и серебра в нерастворимом остатке, из которых драгоценные металлы можно извлечь цианированием, либо окисление золотосодержащих сульфидов, совмещенных с процессом растворения золота (например, кислородно-аммиачное) [162].

Плаксин И.Н. одним из первых предложил осуществить процесс цианирования при избыточном давлении газа-окислителя, использовать автоклавное выщелачивание мышьяка из золотосодержащих концентратов. Еще в 1935 г. сотрудники кафедры металлургии благородных металлов Института цветных металлов им. М.И. Калинина начали исследования по автоклавному выщелачиванию с последующим извлечением золота цианированием. Работы в этом направлении под руководством И.Н. Плаксына продолжались в Московском институте цветных металлов и золота (ныне Московский институт стали и сплавов, ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технический университет «МИСиС») [163-171].

Во ВНИИХТе разработаны варианты автоклавного окисления сульфидов в азотнокислой среде, слабощелочной среде [172]. В Иркутском государственном техническом университете изучен низкотемпературный автоклавно-пероксидный процесс вскрытия упорного золота в сульфидных концентратах [173, 174].

В институте Ирриредмет проведены работы по технологической оценке кислотного и щелочного методов автоклавного вскрытия золото-мышьяковых флотоконцентратов [175].

5. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

Окисление под давлением упорных сульфидных руд и концентратов в автоклавах становится предпочтительным способом их переработки.

Автоклавное окисление сульфидных продуктов применяется в металлургии никеля, цинка, меди и других цветных металлов.

Опыт предприятий цветной металлургии может быть с успехом использован и в автоклавной технологии переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов.

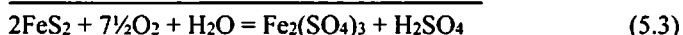
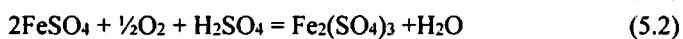
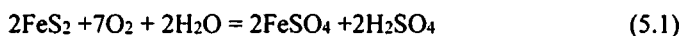
В применении к золотосодержащему сырью интересны два возможных варианта автоклавной технологии:

1. Автоклавное вскрытие (выщелачивание, окисление) сульфидов с сохранением золота и серебра в нерастворимом остатке, из которого их можно извлечь цианированием или другими гидрометаллургическими методами.

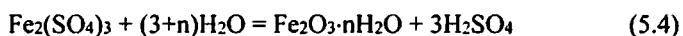
2. Автоклавное (например, кислородно-аммиачное) выщелачивание, в котором процесс вскрытия золотосодержащих сульфидов совмещен во времени и аппаратуре с процессом растворения золота.

Для упорных руд и концентратов, золото в которых тесно ассоциировано с сульфидами железа (пиритом и арсенопиритом), наиболее проработанным является первый из перечисленных выше вариантов.

Сущность автоклавного способа заключается в том, что водная пульпа, содержащая сульфиды, в частности, пирит, нагревается в автоклаве до температуры 120-200 °С в атмосфере воздуха или кислорода при давлении, превосходящем упругость пара раствора. Пирит при этом окисляется по реакциям:



Образующийся сульфат трехвалентного железа подвергается гидролизу:



При повышении температуры пульпы (до 130 °С и выше) гидроксид железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и основной сульфат $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ разла-

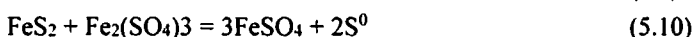
гаются с образованием гематита Fe_2O_3 . Очень часто железистые осадки представляют собой смесь основного сульфата и оксида железа.

Окисление арсенопирита в условиях автоклавного процесса происходит по следующей основной реакции:



Значительная часть мышьяка при этом переходит в раствор в виде мышьяковой кислоты и некоторое количество мышьяка образует нерастворимый FeAsO_4 .

Также процесс характеризуется следующими химическими реакциями:



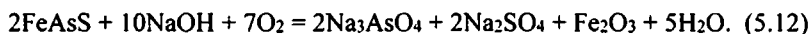
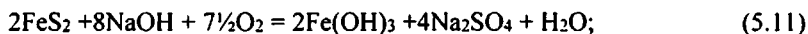
Процессы химического разложения сульфидов железа способствуют вскрытию ассоциированного с ними золота, которое становится доступным воздействию цианистых растворов.

В отличие от золота, серебро в условиях кислотного автоклавного выщелачивания, как правило, трансформируется из одной упорной формы в другую. Оно достаточно полно высвобождается из сульфидных минералов, однако затем большая часть серебра аккумулируется ярозитовыми соединениями, осаждающимися из растворов в процессе окисления под давлением, и становится упорной для цианирования [176, 177].

Как установлено многочисленными исследованиями и промышленной практикой автоклавного окисления, ведение процесса при температурах, превышающих 120°C , неизбежно связано с расплавлением элементарной серы, некоторое количество которой выделяется при разложении пирита. Расплавленная сера покрывает поверхность окисляющихся зерен сульфида, препятствуя их дальнейшему взаимодействию с кислородом. В результате этого несколько снижается общая степень окисления пирита, а, следовательно, и степень вскрытия золота, связанного с сульфидами. Кроме того, наличие серы в твердом остатке вызывает при последующей гидрометаллургической обработке повышенный расход цианида на образование тиоцианатов. Поэтому продукты, поступающие на цианирование, рекомендуется подвергать предварительной обработке щелочами с целью перевода элементарной серы в форму во-

дорастворимых сульфидов натрия или кальция с последующим окислением кислородом воздуха при подувке пульпы. Наиболее удобна в этом отношении известь, являющаяся более дешевым реагентом по сравнению с другими едкими щелочами.

Некоторые недостатки автоклавного окисления сульфидов (образование элементарной серы, «окклюзия» серебра ярозитами и др.) могут быть устранены при осуществлении процесса в щелочных растворах (например, в растворах NaOH). Химизм щелочного автоклавного окисления описывается следующими основными реакциями:



По экспериментальным данным кеки щелочного разложения сульфидов в автоклавах представляют собой весьма благоприятный материал для цианирования вследствие достижения полного вскрытия металла, разрушения пленок на золотилах, а также полного перевода мышьяка в раствор в виде арсената натрия Na_3AsO_4 . Таким образом, данный процесс можно рассматривать как гидрометаллургическую селекцию золота и мышьяка в коллективных мышьяковопиритных концентратах. Полученный раствор арсената натрия можно использовать для извлечения мышьяка в товарную продукцию, например, арсенат кальция, с одновременной регенерацией щелочи:



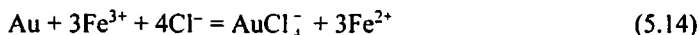
Негативная особенность щелочного автоклавного выщелачивания – весьма высокий расход NaOH, значительная часть которого связывается в прочный сульфат Na_2SO_4 и не регенерируется простыми способами.

В принципе возможно создание условий автоклавного окисления пирита, при которых вероятность образования элементарной серы может быть сведена до минимума. Это достигается, в основном, за счет использования повышенных температур (более 180-200 °C), что считается более экономичным, чем проведение щелочной обработки остатков автоклавного окисления перед цианированием или осуществление варианта автоклавного вскрытия сульфидов в среде NaOH [176, 177].

Одной из проблем переработки упорных золотосодержащих руд является присутствие в сульфидных рудах органического углерода [178]. Цианирование таких руд и концентратов дает низкое извлечение золота из-за сорбции перешедшего в раствор золото-цианистого ком-

плекса углеродистым веществом (так называемый «прег-роббинг»). Выказываются предположения, что при автоклавном выщелачивании происходит пассивирование вскрываемого золота продуктами окисления углистого вещества [159].

Ещё одной проблемой является присутствие в рудах водорастворимого хлора. В присутствии иона хлора при высоких температурах образуется хлоридный комплекс золота $AuCl_4^-$ по реакции:



Авторы работы [179] считают, что при автоклавном выщелачивании происходит растворение золота в виде хлоридных комплексов и их сорбция на поверхности тонкодисперсных частиц, например, глинистых минералов. При резком охлаждении пульпы в самоиспарителях равновесие реакции сдвигается влево и образовавшиеся частицы восстановленного золота оказываются блокированными внутри конгломератов, формирующихся из шламовых частиц, и не растворяются при цианировании.

В присутствии углистого вещества отрицательное влияние хлорид-иона усиливается. Авторы работ [180, 181] предполагают, что в этом случае образуется хлоридный комплекс золота, который сорбируется углистым веществом и восстанавливается на поверхности угля до металла [182]:



Образовавшееся металлическое золото не растворяется при цианировании [159].

В зарубежной золотодобывающей промышленности используют автоклавное окисление исходных (то есть необогащенных) руд с использованием кислотного или щелочного процесса.

Переработка исходной руды автоклавным процессом используется, когда флотационное обогащение этих руд характеризуется низким извлечением золота и сульфидов во флотоконцентраты. Выбор оптимального варианта переработки золотосодержащей руды зависит от местонахождения предприятия и специфики руды.

Процесс окисления под давлением в автоклавах сводится к деструкции сульфидов, таких как пирит, марказит или арсенопирит, и, таким образом, к высвобождению окклюдированного ими золота. Золото становится способным к извлечению цианистым процессом.

Кислотный процесс

Кислотный автоклавный процесс осуществляется при температуре выше 175 °С и рН ниже 2 [183].

Высокая окислительная среда в кислотных автоклавах очень важна для перевода сульфата железа (II) в сульфат железа (III) по реакции (5.2). Эта реакция полезна, поскольку она способствует снижению расхода цианида в процессе последующего выщелачивания золота и, соответственно, уменьшению общих эксплуатационных затрат.

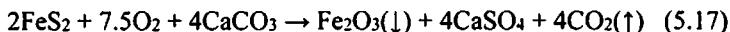
В условиях автоклавного окисления серебро осаждается в виде аргентярозита $[Ag_2Fe_3(SO_4)_4(OH)_{12}]$, но может быть извлечено путем предобработки твердого остатка кипячением с известью и последующим цианированием.

Особенно важны в кислом автоклавном процессе кинетические факторы. При температурах ниже 175 °С окисление сульфидов сопровождается образованием элементарной серы (S^0). Этого необходимо избегать, поскольку элементарная сера приводит к снижению извлечения золота при последующем цианировании, главным образом, из-за образования поверхностных сернистых пленок на зернах недоокислившихся сульфидов. Кроме того, элементарная сера взаимодействует с цианидом, образуя тиоцианаты, что приводит к удорожанию общего гидрометаллургического процесса (включая обезвреживание хвостов).

Выше 175 °С скорость окисления сульфидов и давление в автоклавах возрастают. С целью минимизации капитальных затрат, автоклавы проектируются на работу с температурами 175-230 °С. В этих условиях подбирается необходимая толщина стального кожуха автоклава, соответствующая операционному давлению внутри аппарата.

Щелочной процесс

На фабрике Mercur упорная руда содержит карбонаты и поэтому серная кислота, получаемая в процессе окисления сульфидов, нейтрализуется с созданием щелочной среды. Протекающий при этом химический процесс описывается следующей общей реакцией [184]:



Извлечение золота при цианировании остатков щелочного автоклавного процесса обычно примерно на 10 % ниже, чем из продуктов кислотного процесса. Причиной этого является «захват» золотин твердыми продуктами окисления и его инкапсуляция с недоокислившимися сульфидами. При автоклавном окислении основным продуктом окисления сульфидов железа является сульфат $FeSO_4$, который растворяется в кислых растворах. В щелочных автоклавах гематит, выделяющийся на

поверхности окисляющихся сульфидов «захватывает» некоторое количество золота и делает его недоступным воздействию цианистых растворов, снижая тем самым извлечение металла.

Вместе с тем, щелочной автоклавный процесс предполагает использование обычных, более дешевых конструкционных материалов, что способствует уменьшению общих капитальных и эксплуатационных расходов.

На фабрике Mercur, привлекательность щелочного автоклавного процесса определяется не только более низкими затратами, при удовлетворительном извлечении золота, но также отсутствием «ассоциированных» затрат (расходов) на горные работы. Последние относятся только на окисленные руды (добываемые открытым способом для последующей прямой переработки цианированием, в том числе – кучным выщелачиванием).

Необычность ситуации на Mercur заключается в том, что окисленные руды перекрываются сверху упорными сульфидными рудами, представляющими собой по существу вскрышные породы при проведении горных работ на карьере.

Конструкционные материалы

Выбор автоклавного процесса: щелочного или кислотного, существенно влияет на капитальные затраты. Таблица 5.1 показывает, что для щелочного варианта могут быть использованы более дешевые конструкционные материалы [185]. Напротив, кислотный процесс требует применения более дорогих материалов, которые увеличивают капитальные и эксплуатационные затраты. Например, разгрузочные клапаны автоклавов, установленные в то время, изготавливали из титана стоимостью около 120 тыс. долл. США.

Таблица 5.1. Конструкционные материалы для автоклавного производства

Наименование позиций	Barrick Goldstrike	Barrick Mercur
Среда	Кислая	Щелочная
pH разгрузки автоклавов	1,2-2,0	7,5-8,5
Системы splash/flash	Кислотостойкий кирпич	Кислотостойкий кирпич
Состав строительного раствора в автоклаве	WiPiSe/Hydromet	SEMAG
Межстадиальные насосы	Высокохромистое железо	Высокохромистое железо

Продолжение таблицы 5.1

ГЕНО:		
корпус	CD4 MCu	Nodular cast-iron
клапаны	CD4 MCu	Сталь с покрытием (Co-Cr-W)
диафрагма	EPDM	EPDM
Инжекционные трубы	Feraalium 255	Inconel 625
Агитатор автоклава	Титан	Нержавеющая сталь 316 L
Flash-клапан	Титан	Hastaloy C
Flash-дроссель	Керамический Hexoloy	Керамический Hexoloy SA
Трубопровод пара высокого давления	Титан	Нержавеющая сталь 316 L
Трубопровод пара низкого давления	Нержавеющая сталь 316	Нержавеющая сталь 316 L
Насосы, питающие холодильник	EPDM	Высокохромистое железо
Кожух холодильника	Углеродистая сталь	Углеродистая сталь
Трубы холодильника	Нержавеющая сталь 316 L	Нержавеющая сталь 316 L

Операционная стоимость

Автоклавная технология на фабриках Mercur и Goldstrike, демонстрирует различия в операционной стоимости щелочного и кислотного процессов [183], что иллюстрируется данными, представленными в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Эксплуатационные затраты щелочного (Mercur) и кислотного (Goldstrike) автоклавного окисления, долл. США*.

Элементы затрат	Barrick Mercur	Barrick Goldstrike
Рабочая сила	1,63	1,72
Реагенты и кислород	1,26	5,44
Обслуживание (текущий ремонт) оборудования	2,85	3,13
Пропан (тепло)	2,28	0,69
Электроэнергия	0,35	1,76
Итого:	8,37	12,74

* Исключая затраты на дробление, измельчение, CIL и рафинирование

Стоимость реагентов в кислотном варианте выше и отражает расход кислоты на выведение карбонатов до автоклавирования и расход извести, необходимой для последующей нейтрализации. Суммарная стоимость кислоты и извести в варианте кислого автоклавного выщелачивания составляла примерно 3,25 долл. США на 1 т руды. Стоимость пропана в данном варианте ниже, отражая более высокое содержание сульфидной серы в руде Goldstrike - 2,5 %, против 1,0 % в «щелочном» цикле на Mercur.

Стоимость обслуживания оборудования на Goldstrike (кислотный автоклавный процесс) не намного выше, чем на Mercur (щелочной процесс), несмотря на использование более дорогих конструкционных материалов. Это объясняется тем, что в последнее десятилетие на Goldstrike произведены значительные усовершенствования в данном направлении. Стоимость ремонтных работ на данном предприятии колебалась в пределах 4,50-5,00 долл. США на 1 т руды.

С точки зрения экологии щелочной автоклавный процесс менее агрессивен, чем кислотный, что существенно влияет на капитальные и эксплуатационные затраты, которые в щелочном варианте значительно ниже.

Извлечение золота в цианистом процессе при использовании щелочного автоклавного процесса ниже по сравнению с кислотным. Применение щелочного варианта имеет преимущество при переработке высококарбонатных сульфидных руд, подобных руде Mercur.

В голове технологической схемы сульфиды извлекаются в концентрат флотации, который затем подвергается кислотной предобработке. Перед автоклавированием концентратный шлам обезвоживается в сгустителе, кислый слив которого направляется на установку по переработке хвостов. Обезвоженный (частично) концентрат содержит достаточное количество сульфидов для автогенного протекания окислительных реакций в автоклаве. Поэтому устраняется необходимость в использовании splash/flesh-башен, как при обработке исходных (необогащенных) руд. Эти башни представляют собой систему извлечения (утилизации) тепла, что важно для исходных руд, снижая тем самым стоимость нагрева пульпы.

Разгрузка автоклава поступает на промывку в цикл противоточной декантации (CCD), которая выполняет две функции:

- возможность рециркуляции слива сгущения с целью подкисления питания (уменьшение до минимума стоимости используемой свежей кислоты);

- частичную рециркуляцию нижнего продукта сгустителя для предотвращения агломерации.

После промывки (CCD) шламы нейтрализуются и направляются на извлечение золота цианированием.

Использование окислительного автоклавного процесса для обработки золотых руд или концентратов представляет собой комплексное техническое решение, оказывающее влияние на капитальные вложения и операционную стоимость извлечения золота, а также на экологическую обстановку. Данное положение иллюстрируется цифрами, представленными в таблицах 5.3-5.5 на примере переработки упорных руд фабрики Goldstrike с производительностью 1360 т/сутки.

Газы, выходящие из автоклава, значительно чище газов, выделяемых при обжиге, если рассматривать прямой выброс газов, без их очистки. Поэтому газоочистительная система автоклавного процесса в аппаратном отношении более проста и включает значительно меньшее число аппаратов. Выходящий из трубы (после скруббера) газ на 90 % состоит из водяного пара с небольшим количеством кислорода, диоксида углерода и инертных газов.

Таблица 5.3. Операционная стоимость переработки руды при производительности 1360 т/сут.

Тип процесса	Операционная стоимость, кан. долл./т
Переработка окисленной руды (цианирование)	8
Окислительный обжиг + цианирование огарка	17
Автоклавное выщелачивание (кислотный вариант)	21

Таблица 5.4. Извлечение золота по различным технологиям переработки упорной руды

Процесс	Извлечение золота (%)
CIL (прямое цианирование)	15
Окислительный обжиг + CIL	80
Автоклавное выщелачивание + CIL	90

Таблица 5.5. Капитальные затраты для фабрики 1360 т/сут.

Технологический цикл	Капитальные затраты (млн. долл. США)
Фабричная обработка (Mill)*	20
Mill + щелочной автоклавный процесс	35 (20 + 15)
Mill + кислотный автоклавный процесс	50 (20 + 30)

*1 Включая дробление, измельчение, CIL и рафинирование золота

6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ

6.1. Термодинамический анализ автоклавного окисления сульфидов

Изучение металлургических процессов классическими методами исследования требует проведения большого объема трудоемких экспериментальных работ, которые связаны с высокими температурами, агрессивностью газовой среды и растворов, сложностью анализа полученных продуктов. Кроме того, в большинстве проводимых экспериментов имеется возможность изучения только исходных и конечных продуктов металлургических реакций.

Исследования металлургического процесса сводятся к изучению состояния равновесия рассматриваемой системы и могут решаться с помощью термодинамических методов.

Основная задача в химическом равновесии может быть сформулирована следующим образом: исходя из наименьшего числа данных найти численную характеристику равновесного состояния химической реакции при заданных температуре, давлении и начальной концентрации реагирующих веществ. Этим дается возможность решения и обратной задачи, которую ставит практика, а именно – подбор условий, обеспечивающих необходимый выход полезного продукта.

Таким образом, можно найти коэффициенты использования того или иного газообразного агента, а также оптимальные условия для наиболее полного протекания реакций [186].

Одним из первых исследователей, использовавших термодинамику для расчета химических равновесий, был Ф. Габер. Имеется выражение, известное как уравнение Габера:

$$\ln K = \frac{Q}{RT} + \frac{\Delta a \ln T}{R} + \frac{\Delta b T}{R} + \frac{\Delta e T^2}{6R} + \dots + C \quad (6.1)$$

где K – константа равновесия реакции;

Q – ее тепловой эффект;

T – абсолютная температура;

R – универсальная газовая постоянная;

Δa , Δb , Δe – коэффициенты теплоемкости участвующих в реакции веществ;

C – константа интегрирования.

Не прибегая к экспериментальному изучению равновесия, уравнение позволяет вычислить величину K . Но необходимо знать тепловой эффект реакции при какой-либо температуре, зависимость теплоемкости участников реакции от температуры и величину константы интегрирования « C ». Поэтому для нахождения « C » необходимо экспериментально найти константу равновесия при какой-либо одной температуре и произвести ее вычисление с помощью уравнения (6.1). После этого уравнение (6.1) давало количественную зависимость константы равновесия от температуры и могло использоваться для расчетов конкретной реакции.

На основании экспериментальных данных составлены стандартные таблицы, содержащие термодинамические величины для многих веществ и их соединений при стандартных условиях: $T=298\text{ K}$ и $p=0,1\text{ МПа}$. С помощью этих таблиц, если они содержат значения изобарного потенциала для всех участников реакции, можно расчетным путем определить логарифм константы равновесия или изменение изобарного потенциала.

Между изменением стандартного изобарно-изотермического потенциала реакции и ее константой равновесия существует соотношение

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (6.2)$$

Для вычисления ΔG и $\ln K$ используют энтропийный метод. Он основан на известном термодинамическом уравнении Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298^0} - T\Delta S_{298^0} \quad (6.3)$$

и выражение для температурной зависимости константы равновесия

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} = -\frac{\Delta H_{298^0}}{RT} + \frac{\Delta S_{298^0}}{R} \quad (6.4)$$

Наряду с энтропийным методом расчета равновесий использовались в тридцатых годах, но не нашли широкого применения, еще два способа расчета – приближенный метод Фукса и Рика и точный метод Чернобаева и Животовского.

Изобарный потенциал и константу равновесия можно рассчитать по методу Улиха. В расчетной практике данный метод имеет ограниченное распространение. Первое приближение Улиха не отличается от обычного приближенного энтропийного метода расчета.

Метод Темкина и Шварцмана позволяет не определять вспомогательные значения ΔH_0 и C , не проводить сложных построений Улиха для определения величины изменения теплоемкостей в различных интервалах температур.

Авторами метода разработана вспомогательная таблица температурных функций точного уравнения равновесия. Эта таблица содержит численные значения отдельных членов точного уравнения, являющихся поправочными к результатам приближенного энтропийного расчета.

Расчетным уравнением является

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta H_{298^0}}{T} - \Delta S_{298^0} - (\Delta C_0 M_0 + \Delta C_1 M_1 + \Delta C_2 M_2 + \Delta C_{-2} M_{-2}) \quad (6.5)$$

Кроме значений ΔH_{298^0} , ΔS_{298^0} и ΔC_p расчет по этому методу требует отыскания во вспомогательной таблице функции M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} для соответствующей температуры.

Переход от $\frac{\Delta G_T^0}{T}$ к $\ln K$ осуществляется делением результата на R , а для $\lg K$ – еще на 2,303. Кроме того необходима замена знака на обратный. Таким образом, для получения обычных значений $\lg K$ результат расчета со знаком, противоположным полученному, делится на 4,575.

Этот метод существенно упростил процедуру расчета, получил признание и используется в расчетах.

Известен метод Мора, который принципиально не отличается от метода М.И.Темкина и Л.А.Шварцмана.

Л.П.Владимировым разработан расчет равновесий, являющийся дальнейшим развитием методов Улиха и Темкина – Шварцмана [187].

Метод является ускоренным, основан на использовании вспомогательной таблицы, позволяющей производить расчеты равновесий любой химической реакции без обращения к другим справочным материалам. Из уравнения (6.2) и (6.3) следует, что

$$\lg K_p = -0,21858 \left(\frac{\Delta H^0}{T} - \Delta S^0 \right) \quad (6.6)$$

При приближенном расчете $\Delta C_p = 0$, и следовательно

$$\lg K_p = -0,21858 \left(\frac{\Delta H_{298^0}}{T} - \Delta S_{298^0} \right) \quad (6.7)$$

Это уравнение автор представляет в виде

$$\lg K_p = \frac{M}{T} + N \quad (6.8)$$

где M и N определяются выражениями:

$$\begin{aligned} M &= -0,21858 \Delta H_{298^\circ} \\ N &= -0,21858 \Delta S_{298^\circ} \end{aligned} \quad (6.9)$$

Этот вид уравнения изобары реакции (6.8) и положен в основу расчетов.

Следует отметить, что термодинамические расчеты даже простейших равновесных металлургических реакций связаны со сложностью, длительностью, громоздкостью расчетов по определению изменения энтальпии и энтропии системы в стандартных, а затем и в реальных условиях изменения теплоемкости всех составляющих процесса в каждом температурном интервале. Вся эта работа требует значительного расхода времени на поиск исходных данных в справочных изданиях и расчета равновесий [188].

Информация о термодинамических свойствах индивидуальных веществ сосредоточена в справочниках и сводках различного уровня специализации, в справочных разделах или в приложениях к книгам и монографиям, рассеяна по огромному и все увеличивающемуся числу публикаций. Несогласованность, противоречивость, неопределенность и неравноценность по степени идентификации и методам получения исключают прямое и непосредственное использование имеющихся термодинамических данных без привлечения специальных процедур обработки [189].

Формирование банка термодинамических констант проводится из авторитетных справочников [189-200]. Несмотря на фундаментальность справочников, имеются значительные расхождения в данных. Поэтому необходимо согласование термодинамических экспериментальных данных.

Сотрудники Института геохимии СО РАН пришли к выводу, что полное и глубокое согласование достигается только в процессе физико-химического моделирования на ЭВМ [188].

Проблема исходной термодинамической информации не может быть полностью разрешена созданием разного рода справочников, банков и баз данных. Вопросы информационного термодинамического обеспечения связаны прямыми и обратными связями с процессом постановки и решения задач физико-химического моделирования, с помощью которого извлекается новая и уточняется старая термодинамическая информация. Эти вопросы смыкаются с вопросами организации

и проведения физико-химического моделирования. Оно оказывается не только средством исследования, использующим уже готовую термодинамическую информацию, но и независимым самостоятельным инструментом проверки, согласования и производства этой информации.

Термодинамические функции веществ могут быть получены несколькими способами [200-202].

1. Калориметрическими измерениями, на основе которых устанавливается зависимость теплоёмкости от температуры, теплоты образования соединений, теплоты фазовых и полиморфных превращений. Экспериментальные данные затем служат отправным пунктом для расчета термодинамических функций ΔH , ΔG , S , C_p и т.д.

Термодинамические потенциалы веществ или реакций можно вычислить из значений теплоты образования, энтропии и теплоемкости с учетом третьего закона термодинамики по уравнению

$$\Delta G_T^0 = \left(\Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \right) - \left(T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \right), \quad (6.10)$$

которое является развернутым видом уравнения (10.3).

2. Экспериментальным изучением равновесий при данных температуре и давлении.

Термодинамические потенциалы реакций можно определить непосредственно из уравнений констант равновесия реакции, пользуясь уравнением (6.2).

3. Измерением электродвижущей силы (ЭДС) гальванических элементов.

В этом случае термодинамические потенциалы реакций можно непосредственно получить из данных ЭДС по уравнению

$$\Delta G_T^0 = -n_e F E \quad (6.11)$$

где n_e – заряд иона, Кл; F – число Фарадея; E – ЭДС гальванического элемента, В; при условии, что рассматриваемая реакция служит источником тока в гальваническом элементе.

6.1.1. Термодинамические исследования зависимости энергии Гиббса ΔG^0 и $\lg K$ методом Тёмкина-Шварцмана процесса автоклавного окисления сульфидов

Величина $U + PV - TS$ называется свободной энергией Гиббса или изобарным потенциалом, и обозначается символом G :

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (6.12)$$

Величина $U - TS$ называется свободной энергией Гельмгольца, или изохорным потенциалом, и обозначается символом A :

$$A = U - TS \quad (6.13)$$

U – внутренняя энергия; T – температура; S – энтропия; P – давление; V – объём.

При постоянной температуре из уравнения (6.12) получается:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.14)$$

Изменение стандартного изобарного потенциала обозначается символом ΔG° . Эта величина представляет собой разность изобарного потенциала смеси продуктов реакции и изобарного потенциала смеси исходных веществ. Число молей каждого из веществ в смеси равно его стехиометрическому коэффициенту в уравнении химической реакции, а его давление равно стандартному (обычно 1 атм). Таким образом, ΔG° соответствует полному превращению исходных веществ в продукты реакции [203].

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в системе при их равновесных давлениях, то $\Delta G = 0$. Изменение стандартного изобарного потенциала принимает вид:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\prod_i \rho_i^{v_i} \right) = -RT \ln K_p \quad (6.15)$$

$$\text{где } K_p = \prod_i \rho_i^{v_i} \quad (6.16)$$

где \prod_i обозначает произведение парциальных давлений ρ_i , различных газов. При этом каждое из давлений возведено в степень, равную стехиометрическому коэффициенту в общем уравнении химической реакции. Стехиометрические коэффициенты исходных веществ являются отрицательными числами, а стехиометрические коэффициенты продуктов реакции – положительные [202].

Метод Темкина М.И. и Шварцмана Л.А. положен в основу термодинамических расчетов автоклавного окисления сульфидов (пирита и арсенопирита).

Авторами метода разработаны вспомогательные таблицы температурных функций точного уравнения равновесий. Эти таблицы содержат численные значения отдельных членов точного уравнения, являющихся поправочными к результатам приближенного энтропийного расчета [204].

Исходным уравнением метода является:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta T}{T^2} \int \Delta C_p dT \quad (6.17)$$

Выражая ΔC_p как степенную функцию от температуры с постоянными коэффициентами в степенных уравнениях зависимости истинной теплоёмкости от температуры ΔC_0 , ΔC_1 , ΔC_2 , ΔC_{-2} , вынося их из под знака интеграла и разделив все члены этого уравнения на T , получаем расчетное уравнение:

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - (\Delta C_0 M_0 + \Delta C_1 M_1 + \Delta C_2 M_2 + \Delta C_{-2} M_{-2}) \quad (6.18)$$

Кроме значений ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 и ΔC_p расчет по этому методу требует отыскания во вспомогательной таблице функций M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} для соответствующей температуры или вычисляются по формулам:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,16} + \frac{298,16}{T} - 1 \quad (6.19)$$

$$M_1 = \frac{1}{2T} (T - 298,16)^2 \quad (6.20)$$

$$M_2 = \frac{T^2}{6} + \frac{298,16^2}{3T} - \frac{298,16^2}{2} \quad (6.21)$$

$$M_{-2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{298,16} - \frac{1}{T} \right)^2 \quad (6.22)$$

Переход от $\frac{\Delta G_T^0}{T}$ к $\ln K$ осуществляется делением на R (универ-

сальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К) а для $\ln K$ – ещё на 2,303 ($\ln X = 2,3026 \lg X$). Кроме того, необходима замена знака на обратный.

Для термодинамических расчетов использовались термодинамические базы данных, опубликованные в справочной литературе и в сети Интернет – ИВТАНТЕРМО, FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics), JANAF, HSC Chemistry [190-194, 199, 203-208].

Основными элементами исследуемой руды месторождения «Пионер» являются железо и сера. Сера в основном содержится в пирите – 1,7-2,5 %. Наряду с пиритом руда содержит небольшое количество арсенопирита (0,1 %).

В таблице 6.1 представлены реакции окисления пирита, арсенопирита и тепловой эффект реакций, протекающих в процессе автоклавного окисления сульфидных концентратов. В таблице 6.2 – значения

подинтегральных функций, в таблице 6.3 – стандартные энтальпии и энтропии образования каждого участника реакций и коэффициенты a, b, c и d в уравнениях теплоемкости, в таблице 6.4 – изменение величины энергии Гиббса в зависимости от температуры реакции, в таблице 6.5 – изменения величины логарифма константы равновесия в зависимости от температуры.

Таблица 6.1. Предполагаемые реакции окисления пирита и арсенопирита, протекающие в процессе автоклавного окисления сульфидных концентратов

№ пп	Реакции	Q кДж/моль
6.23	$2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	2572,7
6.24	$4\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	395,0
6.25	$4\text{FeS}_2 + 15\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	5540,4
6.26	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$	-23,1
6.27	$\text{FeS}_2 + 7\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O} = 15\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$	-96,3
6.28	$4\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$	41,7
6.29	$4\text{FeS}_2 + 15\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$	5187,1
6.30	$4\text{FeAsS} + 11\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HAsO}_2 + 4\text{FeSO}_4$	4801,1
6.31	$2\text{HAsO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4$	319,7
6.32	$4\text{FeAsS} + 13\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{FeSO}_4$	5440,6
6.33	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_3\text{AsO}_4 = 2\text{FeAsO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$	272,6
6.34	$2\text{FeAsS} + 13\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 16\text{H}_2\text{O} = 28\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 13\text{H}_2\text{SO}_4$	152,5
6.35	$\text{FeS}_2 + 2\text{O}_2 = \text{FeSO}_4 + \text{S}^0$	758,6
6.36	$2\text{FeS}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{FeSO}_4 + 4\text{S}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	461,5
6.37	$4\text{FeAsS} + 7\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 24\text{FeSO}_4 + 4\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{S}^0$	5879,0
6.38	$2\text{S}^0 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4$	1055,6
6.39	$4\text{FeS}_2 + 16\text{NaOH} + 15\text{O}_2 = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	4980,8
6.40	$2\text{FeAsS} + 10\text{NaOH} + 7\text{O}_2 = 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	3767,8
6.41	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	96,8
6.42	$2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 + 6\text{NaOH}$	-184,2

Расчет производится в интервале температур от 120-240 °С с шагом 20 °С.

Таблица 6.2. Значения подинтегральных функций M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} при исследуемых температурах

T, K	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$
393	0,034856201	0,01144354	0,003773776	0,032754369
413	0,047754384	0,01596637	0,005371727	0,043486806
433	0,061698697	0,02099518	0,007203586	0,054542236
453	0,076451716	0,02646294	0,009256031	0,065711467
473	0,091824541	0,03231398	0,011517995	0,076847644
493	0,107665937	0,03850165	0,013980205	0,087848358
513	0,123854167	0,04498657	0,016634836	0,09864312

Исходными данными для расчетов были значения энтальпий и стандартных энтропий компонентов реакций, коэффициенты a , b , c и d в уравнениях теплоемкостей всех компонентов реакций с учетом их агрегатных состояний.

Таблица 6.3. Стандартные энтальпии и энтропии образования каждого участника реакций, а также коэффициенты a , b , c и d в уравнениях теплоемкостей

Участники реакции	$-\Delta H_{298}^0$ кДж/моль	ΔS_{298}^0 Дж/моль·К	$C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$, в Дж/(моль·К)			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^{-5}$
H ₂ O	286,206	68,678	186,884	-464,247	-19,565	548,631
H ₂ SO ₄	813,989	156,904	153,868	38,202	-22,740	-8,643
O ₂	0	205,149	22,060	20,887	1,621	-8,207
S ⁰	0	32,070	7,835	79,793	-0,207	-97,893
CO ₂	393,505	213,769	29,314	39,970	-2,484	-14,783
FeS ₂	170,309	52,899	72,387	8,850	-11,428	0,001
FeSO ₄	928,863	120,909	202,581	-296,367	-40,839	363,381
Fe ₂ (SO ₄) ₃	2583,032	307,391	584,009	-952,615	-119,688	1117,800
Fe ₂ O ₃	823,016	87,348	143,566	-36,323	-31,433	71,792
Fe(OH) ₃	199,809	25,096	38,833	2,848	-10,416	-0,008
FeAsS	42,011	120,961	62,886	40,585	1,423	0
FeAsO ₄	206,820	38,610	24,530	11,560	-	-
H ₃ AsO ₄	902,597	183,733	416,877	-1593,586	-25,288	2134,935
HAsO ₂	456,528	125,898	466,686	-1511,917	-123,481	1558,601

Продолжение таблицы 6.3

Участники реакции	$-\Delta H_{298}^0$ кДж/моль	ΔS_{298}^0 Дж/моль·К	$C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$, в Дж/(моль·К)			
			a	b·10 ³	c·10 ⁶	d·10 ⁻⁵
Na ₃ AsO ₄	1540,001	217,945	163,929	56,944	-9,581	-
NaOH	425,800	64,430	1432,603	-4477,601	-387,007	4155,647
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	3298,707	225,999	280,286	53,513	-41,296	-
Ca(OH) ₂	985,900	83,400	89,248	33,150	-10,348	-0,023
CaCO ₃	1206,600	91,710	99,544	27,136	-21,479	0,002
CaSO ₄	1437,637	106,642	115,894	39,335	-25,102	-0,003
Na ₂ SO ₄	1387,900	149,580	80,561	159,545	0,058	-0,868

Таблица 6.4. Изменение величины энергии Гиббса в зависимости от температурных реакций

№ реакции	Изменение величины энергии Гиббса (ΔG), кДж/моль						
	393К	413К	433К	453К	473К	493К	513К
6.23	-2127,4	-2105,0	-2081,5	-2057,9	-2034,3	-2010,8	-1987,2
6.24	-317,8	-322,1	-326,2	-330,9	-336,2	-341,7	-347,6
6.25	-4572,5	-4532,0	-4489,1	-4446,8	-4404,9	-4363,3	-4321,9
6.26	57,6	74,1	90,3	107,5	125,7	144,4	163,7
6.27	48,5	74,8	101,1	129,5	159,5	190,8	222,9
6.28	61,2	81,0	101,1	122,3	144,4	167,1	190,4
6.29	-4193,6	-4128,9	-4061,8	-3993,5	-3924,2	-3854,3	-3784,0
6.30	-4129,4	-4127,1	-4125,7	-4123,2	-4122,4	-4122,9	-4124,2
6.31	-231,4	-222,8	-217,3	-211,6	-205,9	-200,1	-194,3
6.32	-4592,2	-4576,1	-4560,2	-4546,4	-4534,2	-4523,1	-4512,8
6.33	-161,2	-133,4	-104,7	-74,2	-42,3	-9,3	24,5
6.34	-230,6	-194,5	-159,7	-121,8	-81,8	-40,1	2,9
6.35	-358,1	-200,9	-490,9	-451,5	-410,5	-368,2	-325,0
6.36	694,9	1301,3	117,9	251,9	392,4	537,9	687,0
6.37	-4319,5	-3719,5	-4910,4	-4786,2	-4657,0	-4523,9	-4388,2
6.38	-1411,2	-1703,1	-1099,7	-1154,9	-1213,4	-1274,3	-1337,1
6.39	-3112,2	-2661,4	-2262,8	-1840,6	-1400,4	-946,3	-482,1
6.40	-2882,7	-2627,3	-2404,1	-2167,3	-1920,0	-1664,7	-1403,7

Продолжение таблицы 6.4

№ реакции	Изменение величины энергии Гиббса (ΔG), кДж/моль						
	393К	413К	433К	453К	473К	493К	513К
6.41	-157,9	-163,1	-168,4	-173,8	-179,4	-185,1	-190,8
6.42	137,7	103,4	71,4	36,9	0,8	-36,7	-75,3

Таблица 6.5. Изменение величины константы равновесия в зависимости от температуры реакций

№ реакции	Изменение величины $\lg K_p$						
	393К	413К	433К	453К	473К	493К	513К
6.23	282,8	266,3	251,1	237,3	224,7	213,1	202,4
6.24	42,2	40,7	39,4	38,7	37,1	36,2	35,4
6.25	607,8	573,3	541,6	512,8	486,5	462,4	440,1
6.26	-7,6	-9,4	-10,9	-12,4	-13,9	-15,3	-16,7
6.27	-6,4	-9,5	-12,2	-14,9	-17,6	-20,2	-22,7
6.28	-8,1	-10,2	-12,2	-14,1	-15,9	-17,7	-19,4
6.29	557,4	522,3	490,1	460,5	433,4	408,4	385,3
6.30	548,9	522,5	497,8	475,5	455,3	436,9	419,9
6.31	30,7	28,2	26,2	24,4	22,7	21,2	19,8
6.32	610,4	578,8	550,2	524,3	500,8	479,3	459,6
6.33	21,4	16,9	12,6	8,6	4,7	0,9	-2,5
6.34	30,7	24,6	19,3	14,1	9,0	4,2	-0,3
6.35	47,6	25,4	59,2	52,1	45,3	39,0	33,1
6.36	-92,4	-164,6	-14,2	-29,1	-43,3	-57,0	-69,9
6.37	574,2	470,5	592,4	551,9	514,3	479,4	446,9
6.38	187,6	215,4	132,7	133,2	134,0	135,0	136,2
6.39	413,7	336,6	273,0	212,3	154,7	100,3	49,1
6.40	383,2	332,3	290,1	249,9	212,1	176,4	142,9
6.41	20,9	20,6	20,3	20,0	19,8	19,6	19,4
6.42	-18,3	-13,1	-8,6	-4,3	-ОД	3,9	7,7

На рисунке 6.1 представлена термодинамическая вероятность реакций автоклавного окисления сульфидов. На рисунке 6.2 представлена

зависимость $\lg K$ и ΔG_T^0 от температуры для реакции окисления пирита и арсенопирита.

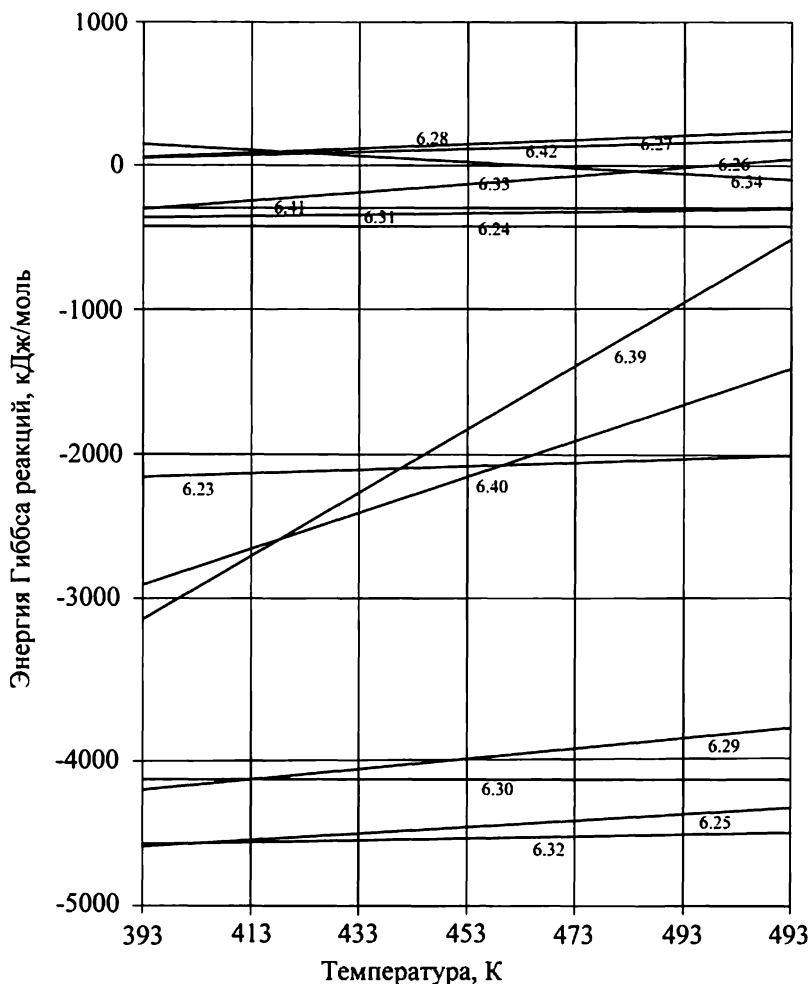


Рисунок 6.1. Термодинамическая вероятность реакций автоклавного окисления сульфидов (по методу Темкина-Шварцмана)

Графическое изображение зависимости изобарного потенциала от температуры свидетельствует о том, что результаты точного расчета дают прямолинейную функцию. Все значения ΔG_T^0 имеют отрицательный знак, что указывает на термодинамическую вероятность протека-

ния реакций окисления пирита и арсенопирита в указанном интервале температур [209, 210].

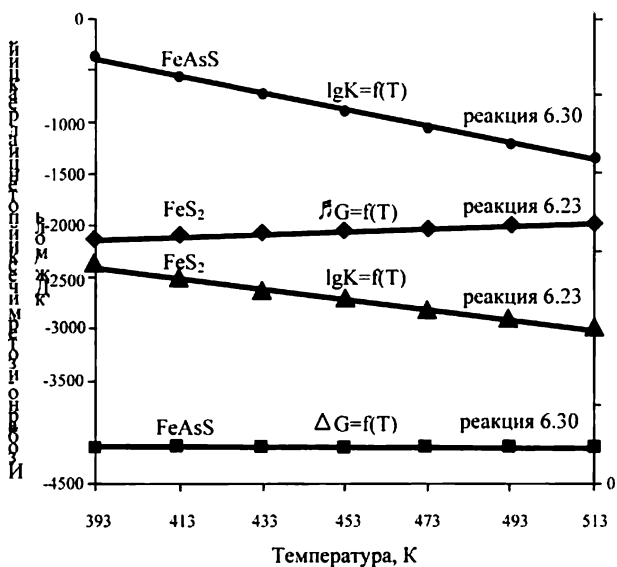


Рисунок 6.2. Зависимость $\lg K$ и ΔG_T от температуры для реакции окисления пирита (6.23) и арсенопирита (6.30)

Сущность автоклавного способа заключается в том, что водная пульпа, содержащая сульфиды, в частности, пирит, нагревается в автоклаве до температуры $120 \div 220$ °С в атмосфере воздуха или кислорода при давлении, превосходящем упругость пара раствора. Пирит при этом окисляется по реакциям 6.23, 6.24, 6.25.

Окисление пирита в автоклавах приводит к образованию твердых частиц оксида железа и серной кислоты в растворе по реакции 6.29.

Реакция показывает образование гематита (Fe_2O_3) как первичного окисленного железного продукта, но много различных модификаций оксида железа могут образоваться в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала и степени реакции. Требуется значительное количество кислорода, чтобы поддержать быстрое окисление пирита и привести реакцию к образованию гематита.

Экспериментально установлено, что основные изменения, происходящие в структуре окисленного продукта после автоклавной обработки, заключаются в увеличении степени выщелачивания цветных металлов при незначительном извлечении серы в раствор и протекании про-

цесса оксигидролиза железа по реакции 6.28. Образовавшийся в процессе окисления сульфат трехвалентного железа подвергается гидролизу по реакции 6.26, а гидроксид железа разлагается с образованием гематита Fe_2O_3 . Очень часто железистые осадки представляют собой смесь основного сульфата и оксида железа.

Окисление арсенопирита в условиях автоклавного процесса происходит по следующим основным реакциям: 6.30, 6.31, 6.32.

Значительная часть мышьяка при этом переходит в раствор в виде мышьяковой кислоты, некоторое количество мышьяка образует нерастворимый $FeAsO_4$. При совместном присутствии в растворах ионов трехвалентного железа и мышьяковой кислоты происходит образование малорастворимого арсената железа, являющегося аналогом природного минерала скородита по реакции 6.33.

Образующийся сульфат железа также может участвовать в процессе разложения арсенопирита по реакции 6.34.

Вследствие гидролиза сульфатов железа выпадающий в осадок гидроксид адсорбирует на своей поверхности почти весь растворимый мышьяк, который в процессе автоклавного выщелачивания практически полностью остается в нерастворимом остатке.

Некоторые недостатки автоклавного окисления сульфидов (образование элементарной серы, «окклюзия» серебра ярозитами и др.) могут быть устранены при осуществлении процесса в щелочных растворах (например, в растворах $NaOH$) – реакции 6.39, 6.40.

Концентрат, подающийся в автоклав, содержит избыточное количество кальцита ($CaCO_3$). Опыт работы показал, что для того, чтобы стабильно управлять автоклавами при минимальном количестве серной кислоты в разгружаемой пульпе, оптимальное соотношение $CO_3:S$ в питании составляет 0,9. Избыток карбонатов должен быть выведен до того, как пульпа поступит в автоклав. Серная кислота добавляется к пульпе, чтобы превратить избыток кальцита в газ диоксида углерода (CO_2) и гипс ($CaSO_4$), основываясь на реакции 6.41 [211].

Как установлено многочисленными исследованиями и промышленной практикой автоклавного окисления, ведение процесса при температурах, превышающих $120\text{ }^\circ\text{C}$, неизбежно связано с расплавлением элементарной серы, некоторое количество которой выделяется при разложении пирита и арсенопирита по реакциям 6.35 и 6.37. Элементарная сера в дальнейшем может окисляться до серной кислоты по реакции 6.38. Это положение иллюстрируется рисунком 6.3, который показыва-

ет, что в условиях кислотного выщелачивания при температуре более 175 °С сульфиды металлов полностью окисляются до сульфатов. Однако при более низких температурах происходит образование элементарной серы [162].

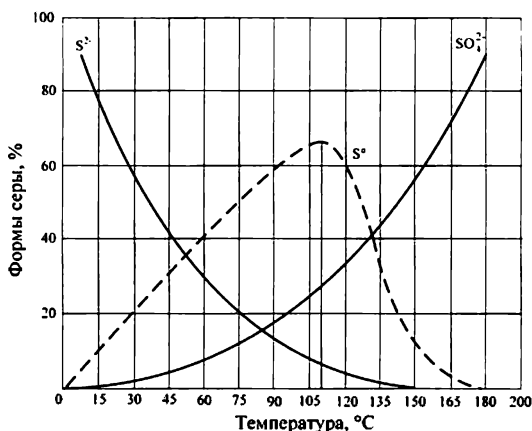


Рисунок 6.3. Соотношение содержаний различных форм серы в пульпе в зависимости от температуры автоклавного окисления

В процессе автоклавного окисления необходимо избегать образования элементарной серы, так как расплавленная сера может блокировать частицы золота и недоокислившиеся частицы сульфидов, что препятствует полноте окисления пирита и арсенопирита и освобождению золота. Это является причиной низкого извлечения золота в последующей стадии цианирования.

Кроме того, элементарная сера в процессе цианирования реагирует с цианидом, образуя тиоцианаты и увеличивая тем самым расход NaCN и соответственно общую стоимость технологического процесса.

6.2. Теоретические основы низкотемпературного автоклавного окисления сульфидов меди

Процесс автоклавного окисления сульфидов при пониженных температурах (менее 180 °С) сопровождается образованием элементарной серы, максимальный выход которой наблюдается при температуре ~110 °С, рисунок 6.3 [162].

В исследуемом сульфидном золото-медном флотоконцентрате месторождения Березняковское медь присутствует в виде минерала

халькопирита CuFeS_2 и, так называемой, блеклой руды, относящейся к группе сульфосолей.

По химическому составу блеклые руды представляют изоморфную группу минералов с формулой в самом общем виде $\text{Me}_{12}\text{X}_4\text{S}_{13}$, где Me – Cu и замещающие ее металлы (главным образом Zn, Fe; несколько реже Ag и Hg, а изредка и в меньших количествах Cd, Pb, Au, Sn, Co, Ni, V); X – As и Sb и замещающие их Bi, Te, Ge; сера может частично замещаться селеном. Эта формула или ее более конкретная модификация представлена в виде $\text{Cu}_{12}(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$ [212, 213].

Выщелачиванию халькопирита посвящено большое число исследований [214-221]. Однако весьма упорный характер этого минерала, по сравнению с простыми сульфидами меди и присутствие в его составе железа, значительно усложняют методику исследования.

На практике халькопирит является одним из наиболее упорных сульфидных минералов для выщелачивания.

Этот минерал имеет ряд модификаций; наиболее распространенная – тетрагональная (CuFeS_2). В рудах Норильской группы месторождений обнаружены кубическая модификация $\text{Cu}_{18}(\text{FeNi})_{16}\text{S}_{32}$ – талнахит и минерал моихукит ($\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$), имеющий тетрагональную модификацию, но отличающийся от рядового халькопирита по химическому составу.

В кислой среде при пониженных температурах растворение халькопирита описывается следующими реакциями:



По данным [225] в интервале $125 \div 175$ °C, $P_{\text{O}_2} = 0,25 \div 1,5$ МПа [H_2SO_4] = $0,05 \div 0,30$ М скорость растворения халькопирита пропорциональна начальной кислотности, давлению кислорода в степени 0,5 и не зависит от интенсивности перемешивания; величина $E_a = 30$ кДж/моль.

Х. Маджима [226, 227] изучал химический и электрохимический механизмы растворения халькопирита; величины E_a равны соответственно 66,9 и 46 кДж/моль для интервала $100 \div 180$ °C.

В работе [228] приведены данные по выщелачиванию халькопирита при температуре 113 °C, больших давлениях кислорода (3,25 МПа) и кислотности, вследствие чего выход элементной серы возрос до 85 %. Позднее [229] при этих условиях достигнуто окисление сульфидной серы до элементарной почти на 72 %.

Я.М. Шнеерсон с сотрудниками исследовали кинетику растворения халькопирита, кубанита, талнахита, моихукита (рисунок 6.4) в интервале давлений кислорода 0,15-0,95 МПа [230].

Порядок реакций окисления минералов по кислороду: 0,5 для халькопирита, 0,7 – моихукита и 0,8 – кубанита.

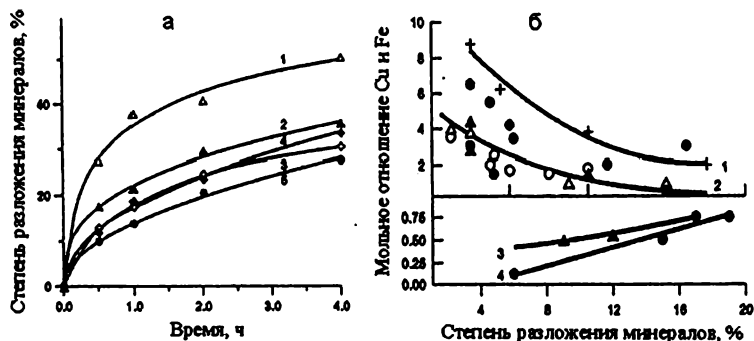
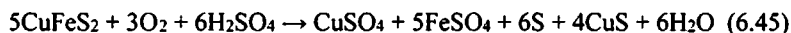


Рисунок 6.4. Зависимость скорости разложения минералов группы халькопирита во времени (110 °С, $P_{O_2} = 0,45$ МПа, $5 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$):

1 – борнит; 2 – моихукит; 3 – халькопирит; 4 – кубанит; 5 – маллахит (а) и Зависимость мольного отношения железа и меди от степени разложения минералов: 1 – кубанит; 2 – халькопирит; 3 – моихукит; 4 – талнахит (б).

При 105 °С, $P_{O_2} = 0,95$ МПа степень растворения всех минералов крупностью 0,44 мм в указанных условиях экспериментов не превышает 40÷50 %.

При окислении халькопирита в слабокислой среде ($pH = 1,0 \div 2,5$) в первый момент образуются ионы Fe(II) и ковеллин:



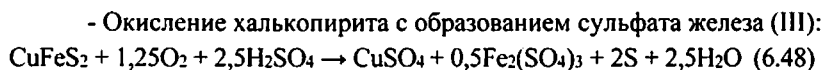
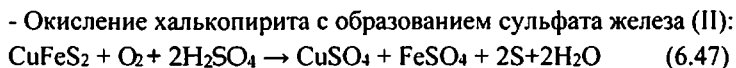
Затем ковеллин окисляется до сульфата меди и частично до элементарной серы.



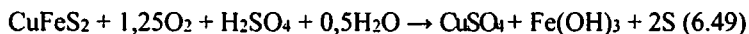
Заслуживает обсуждения вопрос низкой скорости выщелачивания минералов группы халькопирита при температурах ниже точки плавления серы в работе [229, 231]. Выдвинута гипотеза об образовании на поверхности полисульфидов. В данном случае лимитирующей стадией процесса окисления является разложение полисульфидов с образованием ионов меди (II) и элементарной серы.

Несмотря на многообразие публикаций по низкотемпературному автоклавному окислению халькопирита в сернокислых средах, наиболее

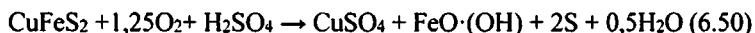
достоверными представляются следующие механизмы:



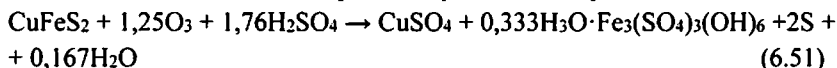
- Окисление халькопирита с образованием гидроксида железа (III):



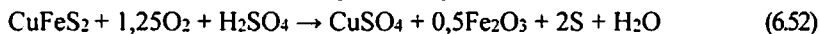
Окисление халькопирита с образованием гетита и элементарной серы:



- Окисление халькопирита с образованием ярозита:



- Окисление халькопирита с образованием гематита:



В данных реакциях количество используемого кислорода варьируется в пределах от 1 до 1,25 молей на 1 моль Cu (эквивалентно $0,5 \div 0,63$ т O_2 на 1 т Cu).

Расчет термодинамических характеристик халькопирита (CuFeS_2) в интервале температур 80-120 °С и давлении от 0,5 до 1,5 МПа показал, что:

1. Свободная энергия Гиббса ΔG изменяется от -195,479 до -201,544 кДж/моль;

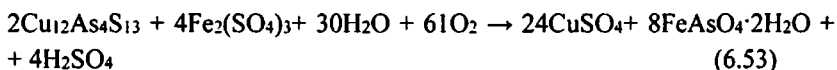
2. Энтальпия, ΔH изменяется от -180,534 до -176,364 кДж/моль;

3. Энтропия, ΔS изменяется от 147,098 до 158,139 кДж/(моль·К);

4. Изобарная теплоёмкость, C_p изменяется от 101,403 до 104,413.

Выщелачивание теннантита ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$). Этот минерал является наиболее труднорастворимым в ряду сульфидов меди: $\text{CuS} > \text{Cu}_2\text{S} > \text{Cu}_5\text{FeS}_4 > \text{CuFeS}_2 > \text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$.

Окисление теннантита в присутствии сульфата оксида железа протекает по реакции:



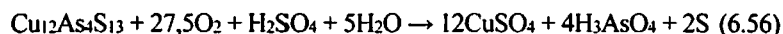
Окисление теннантита кислородом может протекать по следующим реакциям:



$$\Delta G = -15537 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G = -7730 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G = -7901 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G = -4266 \text{ кДж/моль}$$

В работах [232-239] представлен термодинамический анализ систем медь – мышьяк – сера – кислород – железо – цинк – свинец.

В таблицах 6.6-6.8 термодинамические характеристики теннантита и тетраэдрита.

Таблица 6.6. Термодинамические характеристики Fe-теннантита, Fe-тетраэдрита, Zn-теннантита, Zn-тетраэдрита [232-239]

Phase	ΔH_{298}^0 (kJ)	S_{298}^0 (J/K)	V_{298} (cm ³)
Fe-tennantite	-1968,6	1048,9	322,1
Zn-tennantite	-2150,0	1048,9	322,1
Fe-tetrahedrite	-1909,5	1085,7	336,7
Zn-tetrahedrite	-2091,9	1085,7	336,7

Таблица 6.7. Энергия Гиббса теннантита и тетраэдрита [232-239]

Phase (mineral name)	ΔG° (kJ/mol), where T in K	Temperature range (°C)
$\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$ (Fe-tennantite)	$-1,933,305 + 865,7 \cdot T$ $(-1,610,268 + 819,2 \cdot T)$	25-602
$\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$ (Zn-tennantite)	$-2,119,070 + 908,3 \cdot T$ $(-1,847,749 + 895,9 \cdot T)$	25-420
	$-2,130,050 + 923,9 \cdot T$ $(-1,847,749 + 895,9 \cdot T)$	420-602
$\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Fe-tetrahedrite)	$-1,871,251 + 860,8 \cdot T$ $(-1,728,628 + 823,5 \cdot T)$	25-630
$\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Zn-tetrahedrite)	$-2,058,151 + 903,2 \cdot T$ $(-1,966,109 + 900,0 \cdot T)$	25-420
	$-2,069,130 + 918,9 \cdot T$ $(-1,966,109 + 900,0 \cdot T)$	420-630

Таблица 6.8. Коэффициенты теплоёмкости теннангита и тетраэдрита [232-239]

Phase	Heat capacity coefficients ($C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} + d \cdot T^{-0.5}$)			
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-4}$	d
Fe-tennantite	-627,3	792,20	-2944,1	25499,4
Zn-tennantite	734,9	83,43	-97,1	-
Fe-tetrahedrite	-634,5	840,40	-2944,1	25499,4
Zn-tetrahedrite	727,3	131,63	-97,1	-

С использованием программных средств STABCAL [240] и HSC Chemistry 5.1 [241] в университете штата Юта (USA) проведены термодинамические расчеты реакций разложения энаргита (Cu_3AsS_4) в окислительной среде, таблица 6.9 [238].

Таблица 6.9. Реакции разложения энаргита

Номер реакции	Реакция	ΔG , кДж/моль
1	$2Cu_3AsS_4 + 31H_2SO_4 = 6CuSO_4 + As_2O_3 + 31H_2O + 33SO_2 (g)$	6,621
2	$2Cu_3AsS_4 + 15,5O_2 (g) = 6CuSO_4 + As_2O_3 + 2SO_2 (g)$	-4726,514
3	$2Cu_3AsS_4 + 13,5 O_2 (g) = 6CuSO_4 + As_2O_3 + 2S$	-4126,328
4	$2Cu_3AsS_4 + 31H_2SO_4 + 15,5O_2 (g) = 12CuSO_4 + 2As_2O_3 + 31H_2O + 35SO_2 (g)$	-4719,89
5	$2Cu_3AsS_4 + 27H_2SO_4 = 6CuSO_4 + As_2O_3 + 27H_2O + 27SO_2 (g) + 2S$	-3,920
6	$2Cu_3AsS_4 + 2H_2SO_4 + 12,5O_2 (g) = 6CuSO_4 + As_2O_3 + 2SO_2 (g) + 2H_2O + 2S$	-3820,964
7	$2Cu_3AsS_4 + 6,75H_2SO_4 = 6CuSO_4 + As_2O_3 + 6,75H_2S (g) + 2S$	305,673
8	$2Cu_3AsS_4 + 9H_2SO_4 = 6CuSO_4 + As_2O_3 + 9H_2O + 11S$	-51,356
9	$2Cu_3AsS_4 + 9H_2SO_4 = 6CuSO_4 + As_2O_3 + 9H_2O + 5,5S_2 (g)$	386,974
10	$2Cu_3AsS_4 + 10,333H_2SO_4 = 6CuSO_4 + As_2O_3 + 10,333H_2O + 5,167S_2 (g) + 2SO_2 (g)$	363,757
11	$2Cu_3AsS_4 + 8,333H_2SO_4 = 6CuSO_4 + As_2O_3 + 6,333H_2O + 4,167S_2 (g) + 2H_2S (g)$	386,334
12	$2Cu_3AsS_4 + 2H_2SO_4 + 10,5O_2 (g) = 6CuSO_4 + As_2O_3 + 2H_2O + 2S_2 (g)$	-3061,386

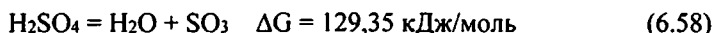
Продолжение таблицы 6.9

Номер реакции	Реакция	ΔG , кДж/моль
13	$2\text{Cu}_3\text{AsS}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 13,5\text{O}_2 (\text{г}) = 6\text{CuSO}_4 + \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_3 (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$	-3952,802
14	$2\text{Cu}_3\text{AsS}_4 + 8,25\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{CuSO}_4 + \text{As}_2\text{O}_3 + 8,25\text{H}_2\text{S} (\text{г}) + 2\text{SO}_3 (\text{г})$	548,538
15	$2\text{Cu}_3\text{AsS}_4 + 11\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{CuSO}_4 + \text{As}_2\text{O}_3 + 11\text{H}_2\text{O} (\text{г}) + 5,5\text{S}_2 (\text{г}) + 2\text{SO}_3 (\text{г})$	550,500
16	$2\text{Cu}_3\text{AsS}_4 + \text{SO}_3 (\text{г}) = 6\text{CuSO}_4 + \text{As}_2\text{O}_3 + 33\text{SO}_2 (\text{г})$	-2528,031
17	$2\text{Cu}_3\text{AsS}_4 + 27\text{SO}_3 (\text{г}) = 6\text{CuSO}_4 + \text{As}_2\text{O}_3 + 27\text{SO}_2 (\text{г}) + 2\text{S}$	-2211,521
18	$2\text{Cu}_3\text{AsS}_4 + 25\text{SO}_3 (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O} = 6\text{CuSO}_4 + \text{As}_2\text{O}_3 + 25\text{SO}_2 (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{S} (\text{г})$	-1945,722
19	$2\text{Cu}_3\text{AsS}_4 + 6,75\text{SO}_3 (\text{г}) + 6,75\text{H}_2\text{O} = 6\text{CuSO}_4 + \text{As}_2\text{O}_3 + 6,75\text{H}_2\text{S} (\text{г}) + 2\text{S}$	-246,227
20	$2\text{Cu}_3\text{AsS}_4 + 7,25\text{SO}_3 (\text{г}) + 5,25\text{H}_2\text{O} = 6\text{CuSO}_4 + \text{As}_2\text{O}_3 + 5,25\text{H}_2\text{S} + 2\text{S}_2 (\text{г})$	-207,056
21	$2\text{Cu}_3\text{AsS}_4 + 23\text{SO}_3 (\text{г}) = 6\text{CuSO}_4 + \text{As}_2\text{O}_3 + 21\text{SO}_2 (\text{г}) + 2\text{S}_2 (\text{г})$	-1735,617

Окисление энаргита в атмосфере кислорода по реакциям (2) и (3) носят экзотермический характер. Наиболее благоприятной реакцией обжига энаргита, по мнению авторов [238], является реакция (4), где в присутствии серной кислоты и кислорода энаргит превращается в сульфид меди, триоксид мышьяка, воды и диоксида серы.

Согласно реакции (9) и (10) в отсутствие кислорода производство $\text{S}_2 (\text{г})$ не выгодно, но в присутствии кислорода, реакция (12) весьма выгодна. Генерирование $\text{SO}_3 (\text{г})$ в виде газообразного продукта реакции окисления энаргита может быть предпочтительной только в присутствии кислорода, реакция (13).

Роль $\text{SO}_3 (\text{г})$ в процессе окисления сульфидных материалов хорошо известна. Одним из способов увеличить парциальное давление $\text{SO}_3 (\text{г})$ является введение раствора серной кислоты, которая будет разлагаться при высокой температуре и будет генерировать $\text{SO}_3 (\text{г})$ по реакции



Реакция эндотермическая. Энергия Гиббса становится отрицательной в 803 К (530 °С). Таким образом, минимальная температура процесса окисления 803 К (530 °С).

Источником SO₃ является экзотермическая реакция:



При низких температурах эта реакция идёт медленно. Максимальное количество SO₃ (г) в газовой фазе находится в интервале температур от 723 К до 77 К (450 °С до 500 °С). После этой температуры SO₃ (г) разлагается на SO₂ (г) и O₂ (г).

Термодинамический анализ окисления энаргита в нейтральной и окислительной среде показал, что основными продуктами окисления энаргита являются Cu₃SO₄, As₂O₃, SO₂ и H₂O.

В присутствии серной кислоты окисление энаргита приводит к образованию Cu₃SO₄, As₂O₃, CuO·CuSO₄ и S₈.

Инструментальными методами в продуктах окисления энаргита не обнаружили H₂S и As₄O₆.

Результаты термодинамических исследований могут быть полезны для прогнозирования поведения энаргита в процессе окисления.

Медные руды с высоким содержанием энаргита – Cu₃AsS₄ и теннантита – Cu₁₂As₄S₁₃ содержат больше меди, чем халькопирит, 48,4 % меди в энаргите и 51,5 % меди в теннантите. Их концентраты содержат больше золота, чем халькопиритовые концентраты.

6.2.1. Физико-химическая модель процесса низкотемпературного автоклавного окисления пирит-теннантитового флотационного концентрата

В Институте Геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН) разработана теория физико-химического моделирования на ЭВМ, дающая новое средство адекватного отображения в математических моделях сложных природных систем, которые невозможно было получить классическими методами, позволяет перейти от качественных термодинамических построений и элементарных расчетов к численному эксперименту на ЭВМ.

Одним из достоинств физико-химического моделирования на ЭВМ является возможность теоретического анализа процесса без его предварительной экспериментальной реализации, с выявлением оптимальных условий проведения процесса и поиск новых процессов [188].

Одним из определяющих факторов физико-химического моделирования является полнота, достоверность и качество термодинамического обеспечения.

Метод минимизации энергии Гиббса при расчете гетерогенных равновесий. В 1958 г. Вайтом с соавторами [242] была показана возможность численной минимизации свободной энергии для расчета химического равновесия идеальной газовой смеси. В отличие от расчетной схемы Бринкли [243, 244], в методе В. Вайта не требуется составления стехиометрических уравнений реакций и расчета констант равновесия. При постановке задачи расчета равновесного состава многокомпонентной системы метод минимизации быстрее приводит к цели. Зная исходный состав системы, решая экстремальную задачу, непосредственно получаем конечный результат. Более детальное изложение метода описано в работах [245-248].

Формирование имитационной модели процесса автоклавного окисления. К настоящему времени в гидрометаллургии утвердился образ гетерогенной системы процесса автоклавного окисления. Ее составные части: изготовленная из инертного материала *камера* (реакционное пространство), изолированная от окружающей среды и способная переносить воздействие высоких температур, давления, а так же агрессивной и абразивной внутренней среды; направленный под давлением из внешнего источника внутрь камеры *поток газовой фазы* (окислитель); *твердый компонент* (целевой минерал), на который направлены факторы, способствующие его химическому разрушению; *выщелачивающая среда* (жидкая фаза), содержащая реагент растворитель; *комплекс вмещающих пород*, в котором циркулируют потоки выщелачивающих растворов; *потоки продуктивных растворов*, выносящие растворенные компоненты из вмещающих пород.

Базовая мультисистема. Золото-медный пирит-теннантитовый флотоконцентрат. Число независимых компонентов системы, включая электрон (e), равно 16: $Si-Al-K-Na-Mg-Ca-C-Fe-Cu-S-As-Zn-Au-Ag-O-e$. Список веществ, потенциально возможных в равновесии, включает 190 зависимых компонентов водного раствора, в том числе растворитель H_2O , 11 газов и 50 минеральных фаз. Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в Селектор-С баз термодинамических данных [249-252]. Параметры модифицированного уравнения состояния $Zn_2Cu_{10}As_4S_{13}$ и $Fe_2Cu_{10}As_4S_{13}$ взяты по [253], термодинамические характеристики газов взяты из [254]. Индивидуальные характеристики актив-

ности ионов и нейтральных комплексов рассчитываются по модифицированному уравнению Дебая-Хюккеля [255, 256]. Коэффициенты фугитивности и мольные объемы газов рассчитывались по трехпараметрическому [257] и двухпараметрическому [258] уравнениям состояния.

Управляющие параметры имитационной модели. На изучаемую систему (сульфидный флотоконцентрат) воздействуют два внешних потока: поток газа-окислителя (кислорода) и поток растворителя (водного раствора серной кислоты).

Газовая фаза, поступающая в резервуар (автоклав), смешивается с водным раствором серной кислоты. Эта смесь контактирует с частицами флотоконцентрата. Таким образом, в модели представлено взаимодействие фаз гетерогенной системы: кислород – вода – серная кислота – порода. Потоки реагентов контактируют с породой по зонам с относительно повышенной проницаемостью, которые перемежаются с участками затрудненной проницаемости.

Ниже приведены основные параметры системы (таблица 6.10). Температура и давление в резервуаре распространяются на весь его объем. Парциальное давление кислорода в резервуаре превышает давление водяных паров независимо от температуры процесса.

Таблица 6.10. Параметры системы

Температура, °C	Давление, МПа	Масса тв. фазы, кг	Масса жидкой фазы, кг
110	1,5	0,2	1,0

Реализация модели. Цель имитационной модели спрогнозировать поведение компонентов флотоконцентрата в процессе автоклавного окисления.

Для построения физико-химической модели процесса низкотемпературного автоклавного окисления для компонентов флотоконцентрата задавали вероятные степени их растворения в исследуемой системе, в соответствии с которыми рассчитан минеральный состав золотомедного флотоконцентрата (таблица 6.11).

Необходимость учета степеней растворения минералов обусловлена особенностью программного комплекса «Селектор», заключающейся в отсутствии возможности учитывать кинетические и динамические факторы в физико-химических процессах.

Таблица 6.11. Расчет минерального состава флотоконцентрата

Компонент		Степень растворения, %	Мольное количество	
Название	Формула		Истинное	Расчетное
Кварц	SiO_2	2	0,499228	0,009985
Пирофиллит	$Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$	85	0,051337	0,043636
Полевые шпаты	$K[AlSi_3O_8]$	50	0,003952	0,001976
	$Na[AlSi_3O_8]$	50	0,003432	0,001716
Слюды ряда мусковит – паргонит	$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$	70	0,001799	0,001259
	$NaAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$	70	0,002354	0,001648
	$KAlMg[AlSi_3O_{10}](OH)_2$	70	0,000211	0,000148
Кальцит	$CaCO_3$	100	0,002997	0,002997
Пирит	FeS_2	100	0,230844	0,230844
Fe-теннантит	$Fe_2Cu_{10}As_4S_{13}$	100	0,007301	0,007301
Zn-теннантит	$Zn_2Cu_{10}As_4S_{13}$	100	0,004035	0,004035
Халькопирит	$CuFeS_2$	100	0,008172	0,008172
Гематит	Fe_2O_3	100	0,004383	0,004383
Гидроксид Fe III	$Fe(OH)_3$	100	0,005613	0,005613
Куприт	Cu_2O	100	0,001398	0,001398
Золото	Au	100	$2,77 \cdot 10^{-5}$	$2,77 \cdot 10^{-5}$
Серебро	Ag	100	$8,53 \cdot 10^{-5}$	$8,53 \cdot 10^{-5}$

Рассмотрены наиболее вероятные варианты преобразования компонентов системы в рамках тех допущений и ограничений, которые обозначены в приведенных выше данных: состав пород, состав потоков и параметров процесса.

В результате проведенных исследований получена физико-химическая модель, описывающая изменение фазового состава флотоконцентрата в процессе автоклавного окисления (рисунок 6.5).

На гистограмме видно, что при полном окислении флотоконцентрата (степень окисления сульфидов 100 %) наиболее вероятными фазами в продукте окисления будут являться гематит, хлорит, ярозит и арсенат кальция. При этом значительно увеличивается массовая доля кварца (в 2,1 раза) за счет сокращения массы материала, подвергаемого окислению, и разрушения алюмосиликатов.

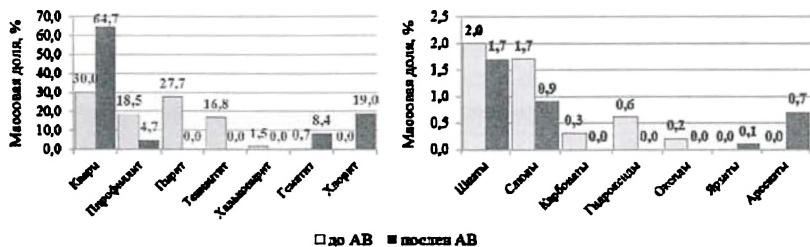


Рисунок 6.5. Изменение фазового состава флотоконцентрата

Породообразующие минералы (пиррофиллит, слюды, полевые шпаты, карбонаты и оксиды) растворяются, согласно заданным степеням растворения.

Ионный состав раствора после автоклавного окисления представлен главным образом серой (49,6 %) в сульфатной форме и далее в порядке убывания: железом, медью, мышьяком, алюминием и цинком (рисунок 6.6). На долю прочих элементов (K, Na, Ca Mg, Si, Ag) приходится 0,6 %.

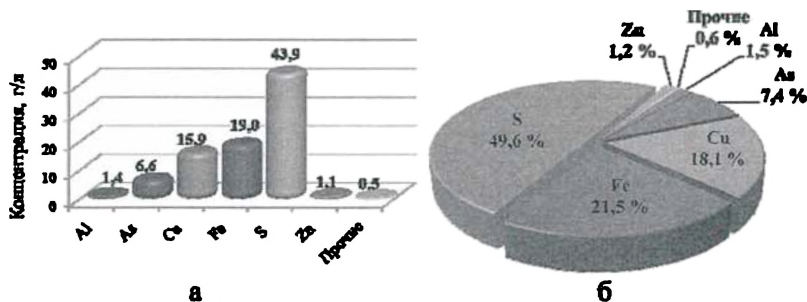


Рисунок 6.6. Концентрации (а) и процентные соотношения (б) основных элементов в растворе автоклавного окисления (рН=1,15; Eh=0,607 В)

Металлы в растворе представлены в основном в форме сульфатов и свободных катионов. В меньшей степени в виде арсенатов, силикатов, карбонатов и гидроксидов.

Мышьяк в растворе (6,6 г/л) находится в высшей степени окисления (>99,9 %) и представлен мышьяковой кислотой, ионами As^{5+} , а так же арсенат-ионами (рисунок 6.7). Прочие соединения мышьяка представлены арсенит-ионом, оксидами и гидроксидами и в сумме не превышают сотых долей процента.

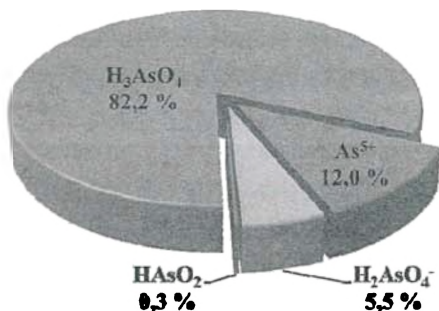


Рисунок 6.7. Основные формы мышьяка в растворе

Кремний представлен диоксидом и силикат-ионом. Общая его концентрация в растворе не превышает 15,5 мг/л.

Результаты моделирования показывают, что в процессе автоклавного окисления происходит полное разрушение сульфидных минералов, которое сопровождается переходом в раствор основной массы металлов и серы в форме сульфатов. Химический потенциал системы (G) равен -15074,364 кДж. Так же происходит преобразование породообразующих минералов (алюмосиликатов). Данный факт был экспериментально установлен для высокотемпературного автоклавного окисления в работе [211].

Полученная модель достаточно полно описывает процесс автоклавного окисления и согласуется с литературными данными. Однако известно, что окисление сульфидов при температурах меньших 180 °C сопровождается образованием элементарной серы, которая полностью отсутствует в продуктах, полученных в результате физико-химического моделирования процесса автоклавного окисления при заданных параметрах (110 °C).

Это можно объяснить тем, что методом минимизации свободной энергии Гиббса возможно смоделировать только те системы, компоненты которых находятся в состоянии химического равновесия. Таким образом, процесс образования серы в элементарном состоянии при низкотемпературном автоклавном окислении является промежуточной стадией в процессе перехода серы из восстановленной формы (S^{2-}) в окисленную. Наличие же серы в продуктах автоклавного окисления зависит лишь от кинетических и динамических свойств процесса (системы) и не зависит от его термодинамических характеристик. То есть, с точки зре-

ния термодинамики сера в кислородных системах не может существовать в восстановленных формах.

Образование элементарной серы в автоклавном процессе можно объяснить разницей в скорости протекания реакций окисления:



при пониженных температурах скорость образования элементарной серы по реакции 6.63 гораздо выше, чем скорость ее окисления по реакции 6.64, а при высоких температурах эти скорости практически равны.

Моделирование равновесия в системе, при котором сера может находиться в элементарном состоянии (при ограничении растворимости сульфат-иона) представлено на рисунке 6.8.

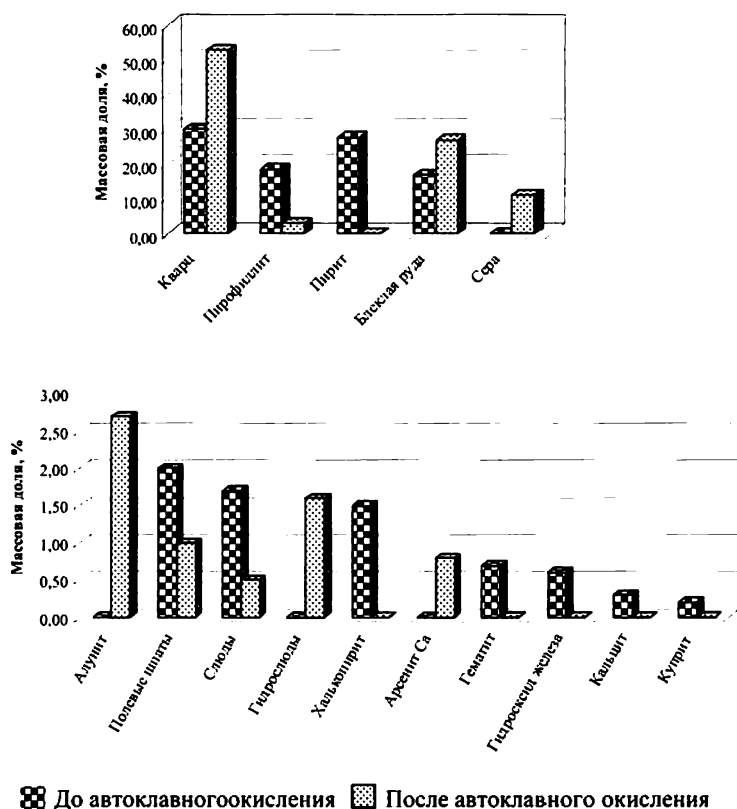


Рисунок 6.8. Результаты моделирования равновесия системы, при котором сера находится в элементарном состоянии

В результате физико-химического моделирования получено равновесие для промежуточной стадии ($G = -14756,617$ кДж) процесса низкотемпературного автоклавного окисления, при котором сульфидная сера переходит в элементарную форму. Содержание S^0 в продукте окисления составляет 11 %.

При этом состав продукта несколько отличается от состава, полученного ранее. Новообразованные фазы представлены алунитом, арсенатом кальция, хлоритом, монтмориллонитом.

В продукте окисления отсутствуют пирит и халькопирит, однако блеклая руда практически не прореагировала. Теннантит является более упорным к автоклавному процессу минералом, чем пирит и халькопирит.

Результаты физико-химического моделирования показали, что образование элементарной серы в процессе низкотемпературного автоклавного окисления не отражает конечное равновесие системы, а является промежуточной стадией процесса [259].

6.3. Физико-химическое моделирование высокотемпературного автоклавного окисления золотосульфидного флотационного и свинецсодержащего концентратов

Методом минимизации свободной энергии Гиббса при помощи программного комплекса «Селектор» (Win Sel) исследованы две термодинамические модели процесса высокотемпературного автоклавного окисления.

Первая модель, назовём её условно – «Окисление смеси», имитирует высокотемпературное автоклавное окисление смеси золотосульфидного флотационного и свинцового концентратов.

Вторая модель, назовём её условно – «Окисление свинцового концентрата», имитирует высокотемпературное автоклавное окисление коллективного свинцово-цинкового концентрата.

Изменяя содержание пирита и арсенопирита в модели «Окисление смеси», сравним составы образующихся продуктов при окислении смеси с различным содержанием золотосульфидного концентрата. В модели «Окисление свинцового концентрата» можно спрогнозировать состав продуктов при окислении концентратов с различным содержанием сульфидов свинца и цинка.

6.3.1. Термодинамическая модель высокотемпературного автоклавного окисления смеси золотосульфидного флотационного концентрата, содержащего пирит, арсенопирит и свинецсодержащего концентрата

Число независимых компонентов системы, включая электрон, в модели «Окисления смеси» равно 17: Ag – Al – As – Au – C – Ca – Fe – K – Pb – S – Ti – Sb – Si – Zn – H – O – e. Список веществ, потенциально возможных в равновесии, включает 611 зависимых компонентов водного раствора, в том числе растворитель H₂O, 21 газ и 204 минеральных фазы. Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в Селектор-С баз термодинамических данных [249-252]. Термодинамические характеристики газов взяты из работы [254]. Индивидуальные характеристики активности ионов и нейтральных комплексов рассчитываются по модифицированному уравнению Дебая-Хюккеля [255, 256]. Коэффициенты фугитивности и мольные объемы газов рассчитывались по трехпараметрическому [257] и двухпараметрическому [258] уравнениям состояния. Термодинамические данные для плюмбоярита и бёдантита взяты из [260, 261].

Для построения физико-химических моделей процесса высокотемпературного автоклавного окисления содержание компонентов во флотоконцентратах задавали в молях (таблица 6.12).

Таблица 6.12. Минеральный состав флотоконцентрата в молях

Минерал	Формула	Содержание, моль	
		ППС	Смесь
Кварц	SiO ₂	0,0916670000	0,0768420000
Мусковит	Al ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	0,0007510000	0,0032440000
Сидерит	FeCO ₃	0,0948280000	0,0948280000
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	0,0027170000	0,0000000000
Кальцит	CaCO ₃	0,0059950000	0,0129890000
Сфалерит	ZnS	0,2743690000	0,2286410000
Галенит	PbS	0,1224640000	0,1020530000
Стибнит	Sb ₂ S ₃	0,0003350000	0,0032410000
Пирит марказит	FeS ₂	0,0893030000	0,1564310000
Арсенопирит	FeAsS	0,0000000000	0,0146090000
Англезит/глет	PbSO ₄ /PbO	0,0380680000	0,0136520000
Гематит	Fe ₂ O ₃	0,0000000000	0,0002600000
Магнетит	Fe ₃ O ₄	0,0163820000	0,0136520000
Рутил	TiO ₂	0,0002810000	0,0015430000
Золото	Au	0,0000277163	0,0000277163
Серебро	Ag	0,0000852769	0,0000852769

В результате получены термодинамические модели, описывающие изменение фазового состава исследуемых флотоконцентратов в процессе высокотемпературного автоклавного окисления.

Как показано на рисунке 6.9, увеличение массовой доли пирита и арсениопирита в концентрате (смеси) приводит к снижению массовой доли англезита ($PbSO_4$) и к увеличению массовой доли бёдантита ($PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$) и оксида железа - гематита (Fe_2O_3).

На рисунке 6.10а показано, что при увеличении массовой доли арсениопирита, при низкой кислотности ($pH > 2$), происходит формирование ярозита ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$), плюмбоязрозита ($PbFe_3(SO_4)(OH)_6$) и скородита ($FeAsO_4(H_2O)_2$), а в более кислых средах ($pH < 2$) происходит образование бёдантита (рисунок 6.10б).

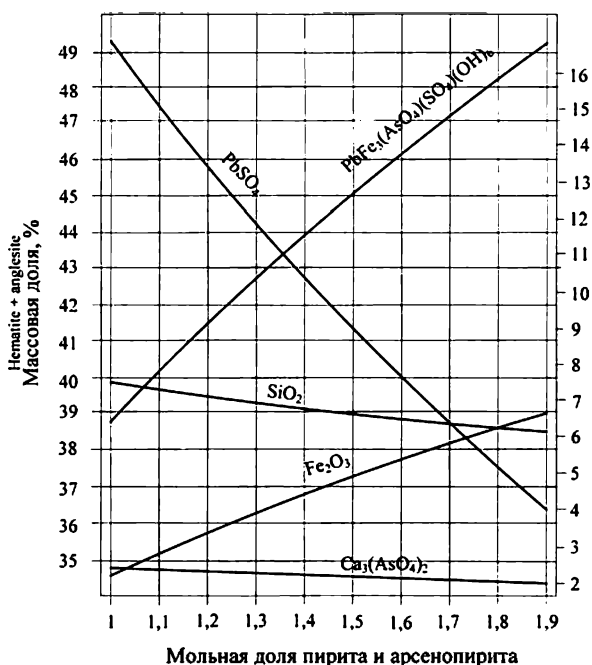


Рисунок 6.9. «Окисление смеси». Зависимость состава кеков высокотемпературного автоклавного окисления от содержания пирита и арсениопирита

Повышение массовой доли арсениопирита приводит к снижению массовой доли англезита и гематита и пропорциональному повышению

доли бѣдантита. Арсенат-ион (AsC_4^{3+}) связывается с железом и свинцом в комплексные нерастворимые соединения.

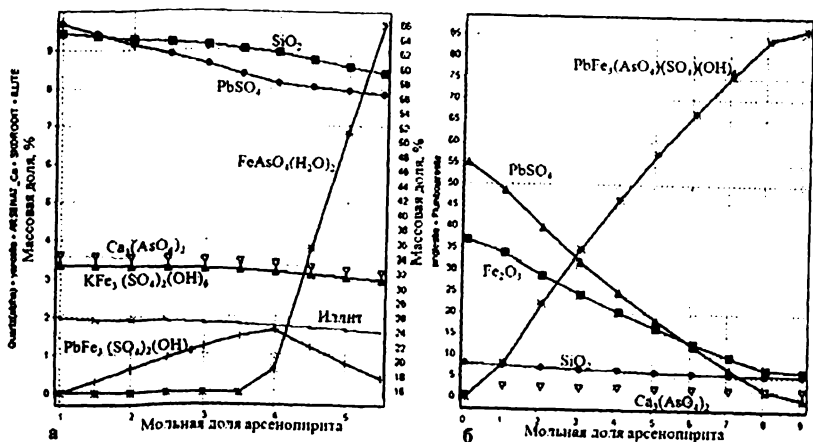


Рисунок 6.10. «Окисление смеси». Изменение состава кека в зависимости от содержания арсенопирита: а) $pH > 2$; б) $pH < 1$

На рисунке 6.11 показана зависимость изменения фазового состава кека высокотемпературного автоклавного окисления от содержания галенита.

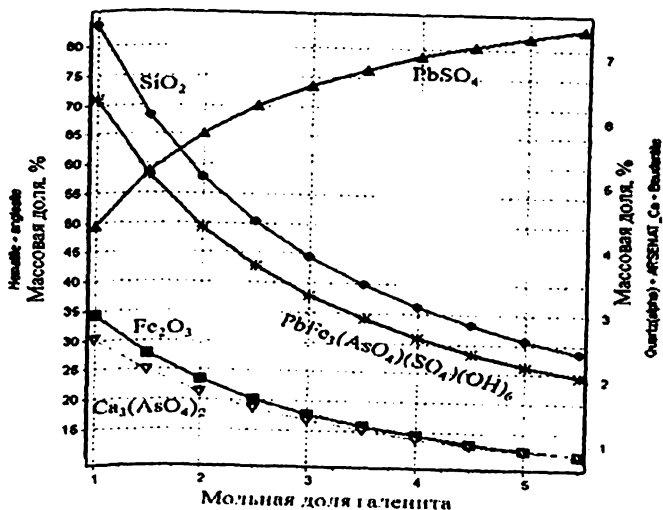


Рисунок 6.11. «Окисление смеси». Изменение состава кека в зависимости от содержания галенита

Таким образом, получаемый при высокотемпературном автоклавном окислении твердый остаток будет состоять из англезита, бёдантита, плюмбоярозита, кварца и ярозита.

При увеличении содержания галенита увеличивается выход англезита и уменьшается выход всех остальных компонентов. Данная закономерность сохраняется для всех исследуемых концентратов.

На рисунке 6.12 представлен состав кека, получаемый при окислении смеси.

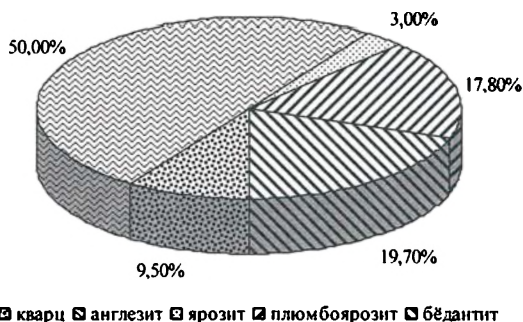


Рисунок 6.12. «Окисление смеси». Прогнозируемый состав кека высокотемпературного автоклавного окисления смеси

6.3.2. Термодинамическая модель высокотемпературного автоклавного окисления коллективного свинцово-цинкового концентрата

При окислении свинцовых концентратов с низким содержанием пирита и арсенопирита, но с повышенным содержанием галенита, без добавления золотосульфидного концентрата, основными фазами в кеке будут оксиды железа, кремния и сульфат свинца. При этом доля англезита в кеке будет увеличиваться пропорционально доле галенита в исходном концентрате (рисунок 6.13).

Содержание сфалерита при обычных условиях автоклавного выщелачивания не влияет на состав образующегося кека, так как сфалерит полностью переходит в раствор в виде сульфата цинка. Однако при низкой кислотности возможно выпадение гидратированных кристаллов $ZnSO_4(H_2O)$. Такое равновесие системы показано на рисунке 6.14.

В обычных условиях высокотемпературного автоклавного окисления свинцово-цинкового концентрата будет образовываться англезит и гематит (рисунок 6.15).

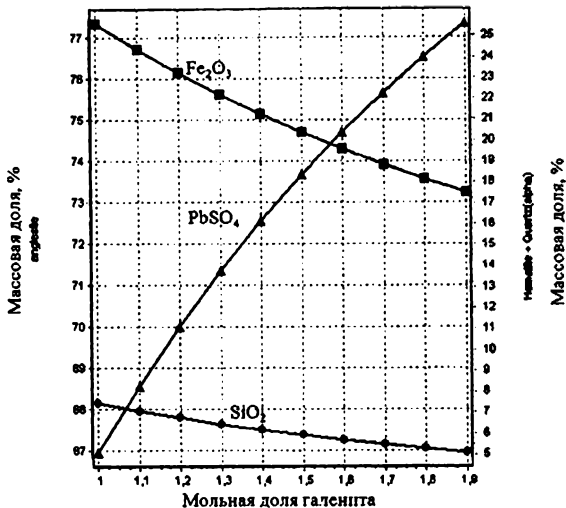


Рисунок 6.13. Зависимость состава кека высокотемпературного автоклавного окисления от содержания галенита в свинцовом концентрате

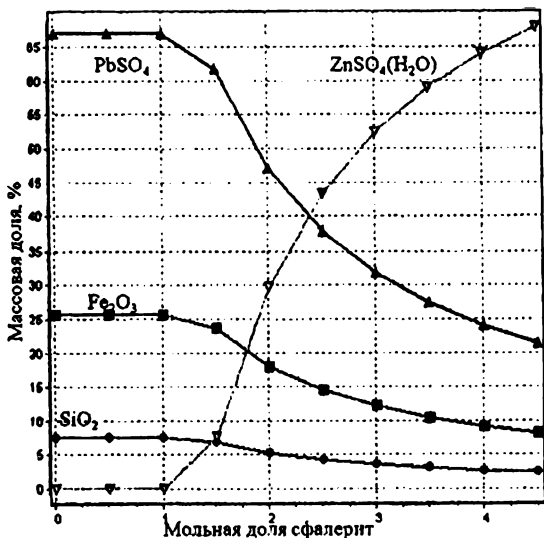


Рисунок 6.14. Образование ZnSO₄(H₂O) в слабокислой среде при увеличении содержания сфалерита в свинцовом концентрате

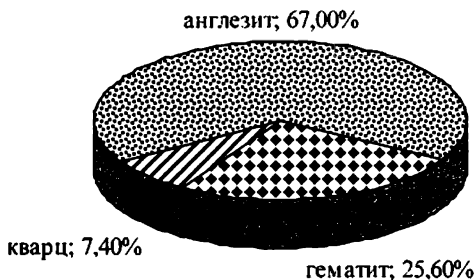


Рисунок 6.15. Состав кека высокотемпературного автоклавного окисления коллективного свинцово-цинкового концентрата

В процессе физико-химического моделирования высокотемпературного автоклавного окисления показано, что при окислении смеси золотосульфидного флотоконцентрата и свинецсодержащего концентрата продуктом окисления будут англезит, плюмбоярозит, бётантит, кварц и гематит. При окислении коллективного свинцово-цинкового концентрата продукт окисления состоит из англезита, кварца и гематита.

Адекватность физико-химических моделей подтверждена экспериментальными исследованиями.

С целью изучения процесса переработки прогнозируемого состава кека высокотемпературного автоклавного окисления смеси золотосульфидного флотоконцентрата и свинецсодержащего концентрата проведено физико-химическое моделирование восстановительной плавки кека.

В результате моделирования восстановительной плавки кека необходимо установить оптимальное соотношение шихты для получения легкоплавкого шлака, установить расход восстановителя и получаемых продуктов восстановительной плавки кека автоклавного окисления.

6.3.3. Физико-химическая модель восстановительной плавки на веркблей продуктов высокотемпературного автоклавного окисления концентратов

Исследования по высокотемпературному автоклавному окислению проведены на следующих концентратах:

1. Золоторудном флотационном концентрате (ЗС);
2. Коллективном свинцово-цинковом концентрате (ППС);
3. Свинцовом концентрате (КС);
4. Смесь золотосульфидного флотоконцентрата и коллективного свинцово-цинкового в соотношении 1:1 (14,2 % Pb) (Смесь ППС);
5. Смесь золотосульфидного флотоконцентрата и свинцового концентрата в соотношении 0,2:1,0 (10,8 % Pb) (Смесь КС).

Химический состав концентратов представлен в таблице 6.13.

Таблица 6.13. Химический состав концентратов

Компонент, %	КС	ППС	ЗС	Смесь ППС	Смесь КС
SiO ₂	2,80	8,00	13,91	11,7	13,7
Al ₂ O ₃	1,52	1,02	1,14	2,5	3,8
Fe _{окисл.}	7,25	10,10	0,70	5,4	1,8
Fe _{сульф.}	0,59	2,17	32,46	17,3	27,1
S _{общ.}	11,85	19,60	35,68	28,2	32,8
S _{сульф.}	11,85	19,00	35,68	27,9	32,7
Pb _{общ.}	69,70	32,00	0,41	14,2	10,8
Pb _{сульф.}	62,65	25,35	0,00	12,7	9,9
Zn _{общ.}	1,31	18,45	0,09	9,2	0,3
Zn _{сульф.}	1,33	17,95	0,00	9,0	0,2
As _{общ.}	0,05	0,11	6,72	3,7	6,1
As _{сульф.}	0,05	0,11	6,57	3,3	5,5
Sb _{общ.}	0,16	0,11	5,89	3,1	5,0
Au, г/т	0,04	0,04	22,03	11,0	18,4
Ag, г/т	460,00	265,00	8,63	129,3	82,2

В таблице 6.14 представлен химический состав кеков высокотемпературного автоклавного окисления концентратов после щелочной обработки.

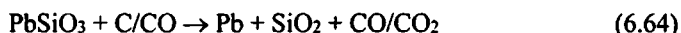
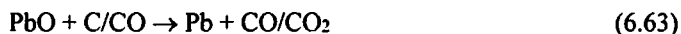
Таблица 6.14. Химический состав кеков высокотемпературного автоклавного окисления концентратов после щелочной обработки

Компонент	Массовая доля в продукте ЩО, %				
	КС	ППС	ЗС	Смесь ППС	Смесь КС
SiO ₂	14,4	12,8	32,1	30,6	34,9
Al ₂ O ₃	1,4	0,9	1,8	1,8	1,2
CaO	0,9	1,3	0,1	0,5	0,2
S	1,2	1,5	0,1	1,1	1,2
Fe	0,9	16,7	5,2	16,7	5,1
Zn	0,0	0,1	-	0,1	0,0
As	0,0	0,1	1,3	0,6	0,6
Sb	0,2	0,2	1,4	2,0	2,3
Pb	76,0	57,5	-	33,3	36,1
Au, г/т	0,04	0,08	93,7	29,9	77,3
Ag, г/т	517	536	36,7	351,3	344,5

На восстановительную плавку поступают кеки, содержащие оксиды свинца (глет и массикот), силикат свинца, диоксид кремния, оксиды железа (гематит и магнетит), глинозем, арсенаты и антимонаты железа (пятиокись мышьяка и сурьмы), а так же некоторое количество серосодержащих соединений сульфидов и, в меньшей степени, сульфатов (в основном галенит и англезит).

В процессе восстановительной плавки данных материалов будут протекать следующие реакции [262-266].

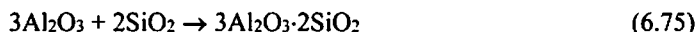
1. Восстановление свинца



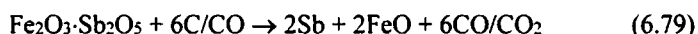
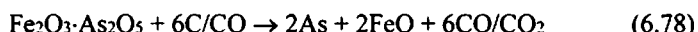
2. Восстановление оксидов железа



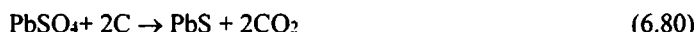
3. Образование силикатов



4. Восстановление сурьмы и мышьяка



5. Образование свинцового штейна



Химические потери свинца в процессе восстановительной плавки связаны с образованием силикатов (реакции 6.71, 6.72) и штейна (6.80). Для извлечения свинца из силикатов применяют основные оксиды и/или металлическое железо, которое так же вытесняет свинец из штейна:



При этом железо образуется при восстановлении его закиси по реакции 6.70 или вводится в шихту в виде скрапа. Закись железа так же можно получить в процессе восстановительной плавки при восстановлении магнетита по реакции 6.69, но при дефиците оксида железа в шихту в качестве флюсов подгружают окисленную железную руду.

Оксид кальция может присутствовать в шихте или подается как флюс в виде известняка.

Кроме того, присутствие оксида кальция снижает механические потери свинца со шлаками, состоящими из силикатов железа, имеющи-

ми большой удельный вес (4-5) и повышенную растворяющую способность по отношению к соединениям свинца [262, 263].

В виду вышеперечисленного, шлаки, образующиеся при восстановительной плавке, должны состоять из оксида кремния, оксида железа и оксид кальция ($\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{CaO}$). По литературным данным [264-266] минимальные температуры плавления имеют шлаки следующего состава (таблица 6.15).

Таблица 6.15. Составы легкоплавких шлаков в системе $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO}$

Номер состава	Формула	$T_{\text{плавл.}}$, °C	Массовая доля, %		
			SiO_2	FeO (Fe)	$\text{CaO (CaCO}_3\text{)}$
1	$3\text{FeO}\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	1098	30,6	55,1 (42,9)	14,3 (25,5)
2	$5\text{FeO}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$	1025	40,5	40,5 (31,5)	18,9 (33,8)
3	$\text{FeO}\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	980	48,4	29,0 (22,6)	22,6 (60,3)

Для получения шлаков данного состава в шихту исследуемых смесей необходимо вводить оксид кальция в виде известняка и закись железа, а так же подгружать металлическое железо.

В кеках щелочной обработки (ЩО) смесей ППС и КС, поступающих на восстановительную плавку, содержатся диоксид кремния, закись и оксид железа в виде магнетита, гематита и различных солей. В таблице 6.16 представлены результаты расчета шлаков необходимого состава для смесей ППС и КС.

Таблица 6.16. Расчет шлаков для смесей ППС и КС

Компонент	Исх. содерж., %	Расход флюсов, %			Состав шлака		
		Шлак № 1	Шлак № 2	Шлак № 3	№ 1	№2	№3
СМЕСЬ ППС							
SiO_2	30,6	0,0	0,0	5,2	30,6	30,6	35,8
FeO	21,5	33,6	9,1	0,0	55,1	30,6	21,5
$\text{CaO (CaCO}_3\text{)}$	0,5	13,8(24,6)	13,8(24,6)	16,2(28,9)	14,3	14,3	16,7
Выход шлака в % от массы кека ЩО					100,0	75,5	74,0
СМЕСЬ КС							
SiO_2	34,9	0,0	0,0	0,0	34,9	34,9	34,9
FeO	6,6	56,3	28,3	14,4	62,8	34,9	20,9
$\text{CaO (CaCO}_3\text{)}$	0,2	16,1 (28,7)	16,1 (28,7)	16,1 (28,7)	16,3	16,3	16,3
Выход шлака в % от массы кека ЩО					114,0	86,1	72,1

Для получения шлаков с составами 1 и 2 при восстановительной плавке кека смеси ППС в шихту необходимо вводить закись железа и известь. Для получения менее тугоплавкого шлака № 3 в шихту необхо-

димо добавить 5,2 % кварца и 16,2 % оксида кальция, при этом масса образующегося шлака составит 72 % от массы поступающего на плавку кека, таблица 6.17.

Необходимо учитывать, что в поступающем на восстановительную плавку материале содержатся и другие примеси, главным образом - оксид алюминия (1,3-1,8 %). При восстановительной плавке глинозем будет являться основным оксидом и замещать в феррокальциевых силикатах эквивалентное количество окиси кальция или закиси железа [262]. По стехиометрии одна молекула глинозема эквивалентна 1,8 молекулам оксида кальция, или 1,4 молекулам закиси железа. Соответственно для ошлакования содержащегося в шихте глинозема необходимо сократить добавку извести или железистой руды с учетом приведенных стехиометрических коэффициентов. Для смеси ППС с содержанием глинозема 1,8 % расход извести для получения шлака 3 составит: $16,2 \cdot 1,8 = 29,16$ %, а для смеси КС - 12,86 %.

Для смесей, полученных при шихтовке кеков высокотемпературного автоклавного окисления с последующей щелочной обработкой концентратов ЗС и ППС, то есть при раздельной гидрометаллургической обработке исходных материалов, проведены аналогичные расчеты необходимого количества флюсов и состава шлаков (таблица 6.17).

Таблица 6.17. Расчет шихты и шлаков для смесей кеков ППС и ЗС

Компонент	Исх. содерж., %	Расход флюсов, %			Состав шлака		
		Шлак № 1	Шлак № 2	Шлак № 3	№ 1	№ 2	№ 3
<i>ППС+ЗС=2:1</i>							
SiO ₂	19,2	0,0	0,0	8,3	19,2	19,2	27,6
FeO	16,5	18,1	2,7	0,0	34,6	19,2	16,5
CaO (CaCO ₃)	0,9	8,1 (14,4)	8,1 (14,4)	12,0(21,4)	9,0	9,0	12,9
Выход шлака в % от массы кека ЩО					62,8	47,4	57,0
<i>ППС+ЗС=1:1</i>							
SiO ₂	22,5	0,0	0,0	1,0	22,5	22,5	23,5
FeO	14,1	26,3	8,4	0,0	40,4	22,5	14,1
CaO (CaCO ₃)	0,7	9,8(17,5)	9,8(17,5)	10,3(18,4)	10,5	10,5	11,0
Выход шлака в % от массы кека ЩО					73,3	55,4	48,5
<i>ППС+ЗС=0,5:1</i>							
SiO ₂	25,7	0,0	0,0	0,0	25,7	25,7	25,7
FeO	11,6	34,6	14,1	3,8	46,2	25,7	15,4
CaO (CaCO ₃)	0,5	11,5(20,5)	11,5 (20,5)	11,5 (20,5)	12,0	12,0	12,0
Выход шлака в % от массы кека ЩО					83,8	63,3	53,0

Показано, что при смешивании кеков щелочной обработки ЗС и ППС в соотношениях 2:1 и 1:1 для получения легкоплавкого шлака № 3, необходимо в шихту добавлять кварц для полного ошлакования железа.

При соотношении 0,5:1 содержащегося в смеси кварца достаточно, однако возникает необходимость в добавлении закиси железа.

Аналогичный расчет шихты для смесей КС представлен в таблице 6.18.

При всех рассматриваемых соотношениях компонентов смесей для получения легкоплавких шлаков необходимо введение в шихту основных флюсов (закиси железа и оксида кальция).

Таблица 6.18. Расчет шихты и шлаков для смесей кеков КС и ЗС

Компонент	Исх. со- держ., %	Расход флюсов, %			Состав шлака		
		Шлак № 1	Шлак № 3	Шлак № 3	№ 1	№ 2	№ 3
<i>КС+ЗС=1:1</i>							
SiO ₂	23,3	0,0	0,0	0,0	23,3	23,3	23,3
FeO	3,9	37,9	19,3	10,0	41,9	23,3	14,0
CaO (CaCO ₃)	0,5	10,4 (18,6)	10,4(18,6)	10,4(18,6)	10,9	10,9	10,9
Выход шлака в % от массы кека ЩО					76,0	57,4	48,1
<i>КС+ЗС=0,5:1</i>							
SiO ₂	26,2	0,0	0,0	0,0	26,2	26,2	26,2
FeO	4,8	42,3	21,4	10,9	47,2	26,2	15,7
CaO (CaCO ₃)	0,4	11,9 (21,2)	11,9 (21,2)	11,9 (21,2)	12,2	12,2	12,2
Выход шлака в % от массы кека ЩО					85,6	64,6	54,1
<i>КС+ЗС=0,1:1</i>							
SiO ₂	30,5	0,0	0,0	0,0	30,5	30,5	30,5
FeO	6,2	48,7	24,3	12,1	54,9	30,5	18,3
CaO (CaCO ₃)	0,2	14,1 (25,2)	14,1 (25,2)	14,1 (25,2)	14,2	14,2	14,2
Выход шлака в % от массы кека ЩО					99,6	75,2	63,0

6.3.3.1. Термодинамические расчеты процесса восстановительной плавки кека автоклавного окисления

Термодинамические расчеты (термодинамическое моделирование) процесса восстановительной плавки с использованием метода «минимизации свободной энергии Гиббса» проведены при помощи программного комплекса «СЕЛЕКТОР» (WinSel).

Термодинамические расчеты процесса восстановительной плавки проводятся для наиболее сложного по химическому и минералогическому составу материала - кека автоклавного окисления и щелочной обработки смеси золотосульфидного флотоконцентрата и коллективного свинцово-цинкового флотоконцентрата (Смесь ППС). Число независимых компонентов системы, включая электрон, в модели равно 14: Ag-Al-As-Au-C-Ca-Fe-Pb-S-Sb-Si-Zn-O-e. Список веществ, потенциально возможных в равновесии, включает 27 газов и 211 минеральных фаз. Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в Селектор-С баз термодинамических данных [251, 252, 267-269].

Термодинамические характеристики газов взяты из работы [254]. Коэффициенты фугитивности и мольные объемы газов рассчитывались по трехпараметрическому и двухпараметрическому [257, 258] уравнениям состояния.

Физико-химическую модель процесса восстановительной плавки кека автоклавного окисления смеси ППС на легкоплавкий шлак (таблица 6.16) рассчитывали по вещественному составу, приведенному в таблице 6.19.

Таблица 6.19. Вещественный состав шихты смеси ППС

Минерал	Формула	Содержание, моль
Кварц	SiO ₂	0,596667
Глинозем	Al ₂ O ₃	0,017647
Известь	CaO	0,231429
Сульфат кальция	CaSO ₄	0,008929
Сульфат цинка	ZnSO ₄	0,001538
Гематит	Fe ₂ O ₃	0,193839
Магнетит	Fe ₃ O ₄	0,104375
Пятиокись мышьяка	As ₂ O ₅	0,008000
Пятиокись сурьмы	Sb ₂ O ₅	0,016393
Галенит	PbS	0,023908
Глет (Массикот)	PbO	0,136962
Золото	Au	0,000022
Серебро	Ag	0,000325
Углерод	C	0,500000

В результате вычислений установлено оптимальное соотношение компонентов шихты (SiO₂ – CaO – Fe₂O₃).

На рисунке 6.16 представлена зависимость вещественного состава шлака, образующегося в процессе восстановительной плавки кека автоклавного окисления исследуемой смеси от массовой доли кварца в шихте. Коэффициент NU, представленный на оси абсцисс, равен 10 молям вещества, то есть абсцисса 1 на рисунке 6.16 соответствует 1:10 = 0,1 моль SiO₂ в системе и т.д.

На рисунке 6.16 видно, что оптимальное количество кремния в шихте равно ~ 0,7 моль. При уменьшении данного значения до 0,6 моль в шлаке появляется тугоплавкое соединение CaSiO₃ (t_{пл.} = 1540 °С), при увеличении – возрастает доля свободного кремнезема, что тоже нежелательно.

При 0,7 молях SiO₂ шлак будет состоять из фаялита (Fe₂SiO₄) и ферокальциевого бисиликата (CaO·FeO·2SiO₂) с небольшой примесью вюститита (FeO). Температура плавления такого шлака не превышает 1200 °С.

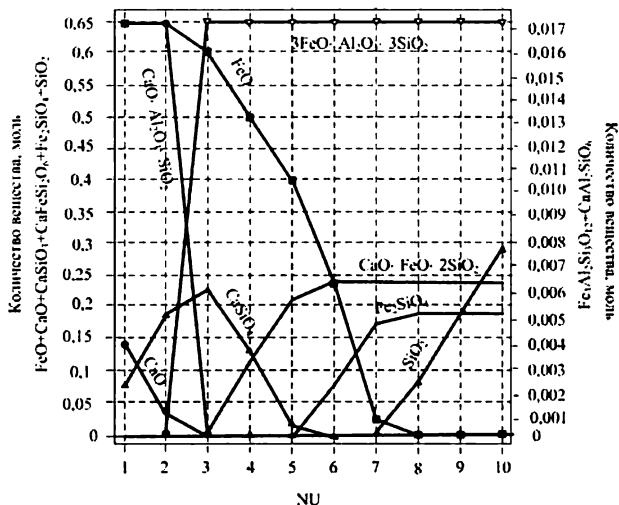


Рисунок 6.16. Зависимость состава шлака от содержания кремнекислоты ($\text{CaO} - 0,23$ моль, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,19$ моль)

На рисунке 6.17 представлено влияние массовой доли оксида кальция в шихте на состав образующегося в процессе восстановительной плавки шлака.

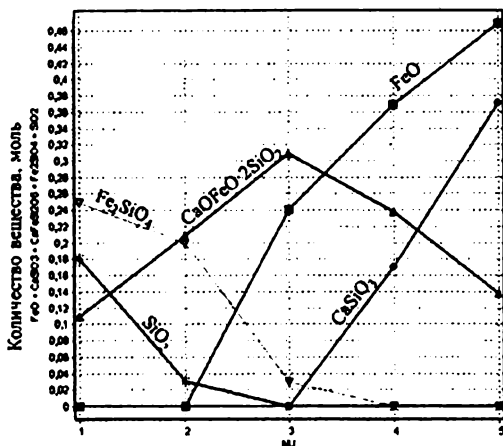


Рисунок 6.17. Зависимость состава шлака от содержания извести ($\text{SiO}_2 - 0,7$ моль, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,19$ моль)

Показано, что оптимальным количеством извести является 0,22-0,23 моль. При данном количестве молей состав шлака будет состоять из смеси (эвтектики) фаялита и вюстита с температурой плавления 1177°C

и $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ с небольшой примесью кварца. Данный шлак тоже является легкоплавким.

При увеличении количества извести начинает образовываться тугоплавкий силикат кальция, а при уменьшении снижается доля легкоплавкого $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и увеличивается доля несвязанного кварца.

На рисунке 6.18 представлена зависимость состава шлаков восстановительной плавки от содержания оксида железа (гематита) в шихте.

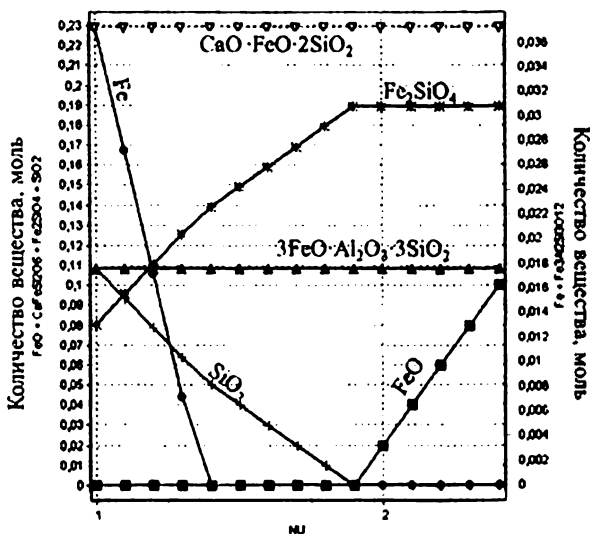


Рисунок 6.18. Зависимость состава шлака от содержания гематита в шихте (SiO_2 – 0,7 моль, CaO – 0,22 моль)

Показано, что расчетное количество гематита (0,19 моль) является наиболее оптимальным. Шлак при этом будет состоять из легкоплавких соединений.

Таким образом, данные физико-химического моделирования показали, что для получения наиболее легкоплавких шлаков в шихте должно содержаться 0,7 моль SiO_2 , 0,22 моль CaO и 0,19 моль Fe_2O_3 .

Одним из важнейших показателей свинцовой восстановительной плавки является расход дорогостоящего углеродистого восстановителя. В связи с этим проведены термодинамические вычисления влияния количества подаваемого в шихту углерода на показатели восстановительной плавки. Результаты представлены на рисунке 6.19.

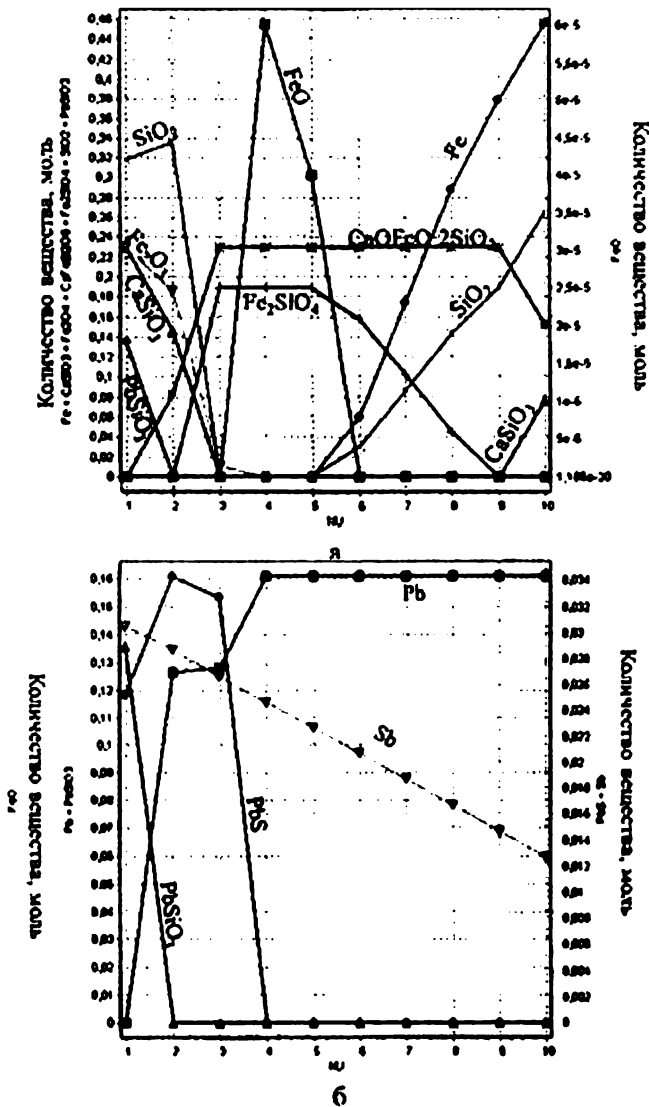


Рисунок 6.19. Зависимость состава шлака (а) и поведения свинца и сурьмы (б) в процессе восстановительной плавки от содержания углерода в шихте ($\text{SiO}_2 - 0,7$ моль, $\text{CaO} - 0,22$ моль, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,19$ моль)

На рисунке 6.19 показано, что оптимальным количеством углерода является 0,4-0,5 моль. При увеличении количества углерода более 0,5 моль

начинается восстановление металлического железа (рисунок 6.19 а), что приведет к образованию тугоплавких настывлей «жуков» на лещади печи.

Так же на рисунке 6.19 б показано, что с увеличением количества восстановителя содержание сурьмы в веркблее снижается.

При количестве углерода менее 0,4 моль свинец будет теряться со штейном в виде сульфида (рисунок 6.19 б).

Состав штейна, образующегося при различном расходе углерода, представлен на рисунке 6.20.

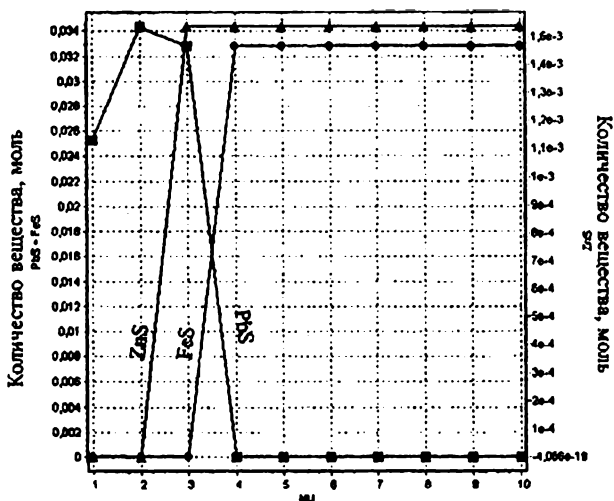


Рисунок 6.20. Зависимость состава штейна в процессе восстановительной плавки от содержания углерода в шихте (SiO_2 – 0,7 моль, CaO – 0,22 моль, Fe_2O_3 – 0,19 моль)

Показано, что при расходе восстановителя (C) более 0,4 моль штейн, образующийся в процессе восстановительной плавки, будет состоять из сульфида железа и сульфида цинка. При меньшем количестве углерода в штейн будет переходить свинец.

Влияние восстановителя на газовую фазу в процессе восстановительной плавки представлено на рисунке 6.21.

Показано, что мольная концентрация CO возрастает, а CO_2 снижается в связи с протеканием реакции Будуара. Концентрация мышьяка остается постоянной в виду того, что восстановленный металлический мышьяк полностью испаряется при любом расходе углерода. Концентрация сурьмы в газовой фазе возрастает прямо пропорционально расходу углерода.

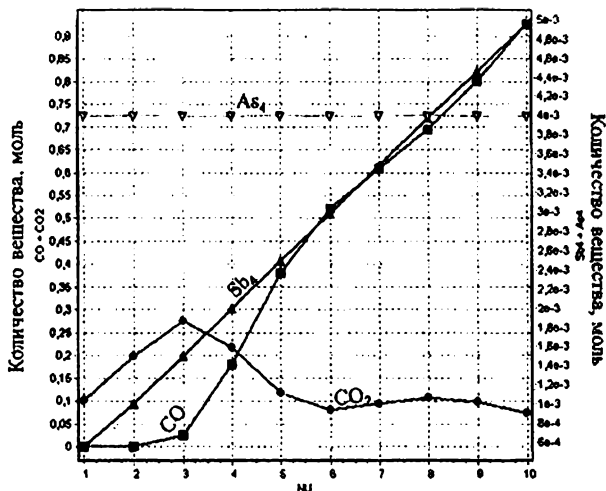


Рисунок 6.21. Соотношение компонентов газовой фазы при восстановительной плавке шихты (SiO_2 – 0,7 моль, CaO – 0,22 моль, Fe_2O_3 – 0,19 моль) с различным расходом углерода

На рисунке 6.22. представлены процентные соотношения твердых продуктов восстановительной плавки кека автоклавного окисления и щелочной обработки смеси золотосульфидного и коллективного свинцово-цинкового флотоконцентратов.

Оптимальный состав шихты восстановительной плавки: SiO_2 – 0,7 моль; CaO – 0,22 моль; Fe_2O_3 – 0,19 моль; C – 0,4 моль.

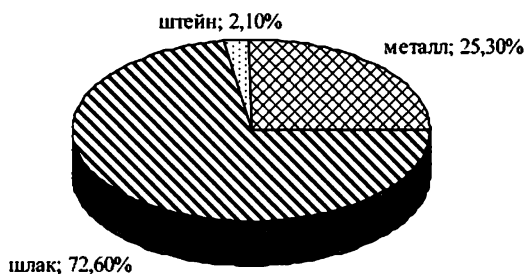


Рисунок 6.22. Процентное соотношение продуктов восстановительной плавки (1 – шлак; 2 – штейн; 3 – металл)

На рисунке 6.23 представлен вещественный состав продуктов восстановительной плавки кека автоклавного окисления и щелочной обработки смеси золотосульфидного и коллективного свинцово-цинкового флотоконцентратов.

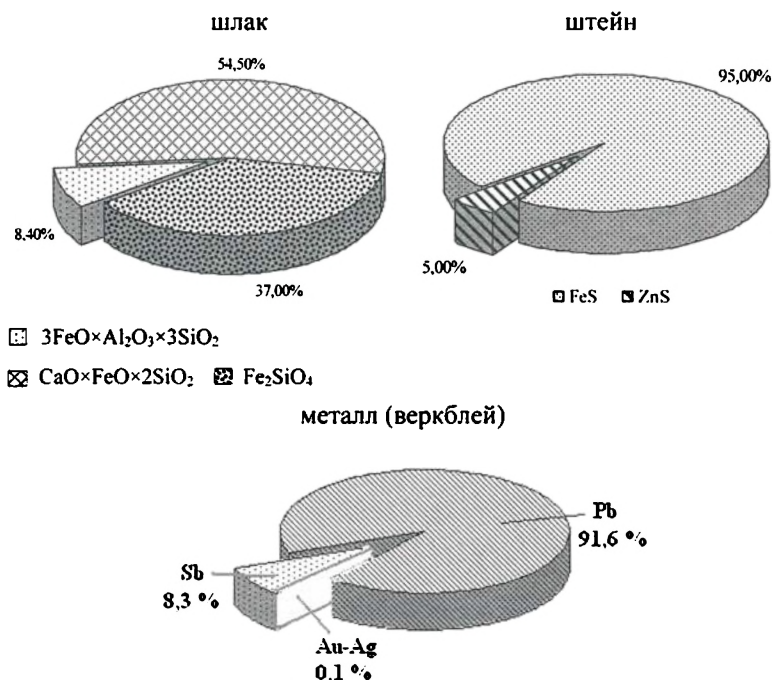


Рисунок 6.23. Вещественный состав продуктов восстановительной плавки

Показано, что основными компонентами шлака являются ферро-кальциевый бисиликат и фаялит. Алюминий ошлаковывается в виде $3\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, замещая оксид кальция.

Штейн восстановительной плавки на 95 % состоит из пирротина (FeS) и на 5 % из сульфида цинка. Металл (веркблей) содержит 91,6 % свинца и 8,2 % сурьмы. Содержание драгоценных металлов в сплаве составляет 1 кг/т (0,1 %).

Физико-химическое моделирование процесса восстановительной плавки на веркблей продуктов высокотемпературного автоклавного окисления концентратов показало, что драгоценные металлы концентрируются в веркблее. Наличие серы ведёт к образованию штейновой фазы. Содержащаяся в шихте сурьма в процессе плавки переходит в веркблей, снижая содержание в нем свинца.

6.4. Хлоридное автоклавное окисление упорных золотосодержащих концентратов

В процессе автоклавного окисления упорных золотосодержащих руд золото обычно остаётся химически инертным. Но при наличии в руде, в свежей или оборотной воде хлоридов, золото может частично переходить в раствор. А если в золотосодержащем концентрате присутствует органическое углеродистое вещество, то золото осаждается на это природное углеродистое вещество. В результате извлечение золота в процессе дальнейшего цианирования снижается на 10-15 %.

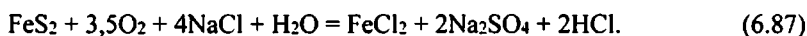
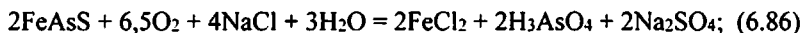
Так, в условиях завода Голдстрайк компании «Barrick» ~40 % золота, содержащегося в руде, растворялось при автоклавном окислении сульфидных минералов и затем переосаждалось. Определено, что причиной такого поведения золота было наличие в пульпе хлорид-ионов. На заводе КонМайн в Канаде по аналогичной причине (содержание хлорид-ионов в пульпе ~0,7 г/дм³) золото растворялось и повторно осаждалось на патрубке дросселя автоклава.

Испытания, проведенные на заводе Твин Крикс компании «Newmont» в штате Невада, США, показали, что золото, растворившееся в процессе автоклавного окисления (при наличии хлорид-ионов), может переосаждаться и на природное углеродистое вещество [270-272].

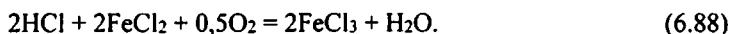
Таким образом была определена принципиальная возможность совмещения процессов автоклавного разложения сульфидов и растворения золота, что, по сути, означает появление следующего поколения методов переработки упорных золотосодержащих руд.

Во время хлоридного автоклавного процесса реализуются три типа реакций, непосредственно связанных с растворением золота.

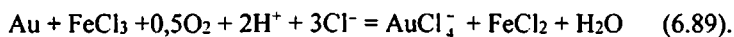
1. Разложение сульфидной матрицы, блокирующей доступ раствора к тонкодисперсному золоту:



При этом наряду с сульфатной образуется также некоторое количество элементарной серы, а двухвалентное железо окисляется до трехвалентного:



2. Растворение золота за счет окислительного действия O_2/FeCl_3 и комплексообразования:



Для успешного растворения золота необходимы $t \geq 200$ °C и $Eh \sim 0,7$ В.

3. Вывод избытка соединений железа (III). Образующееся в растворе Fe(III) подвергается гидролизу, интенсивность которого и состав соединений, выпадающих в осадок, зависят от создаваемых условий. При небольшой кислотности ($8,5$ моль/дм³) в осадке доминирует гематит, а при более высокой кислотности – скородит.

Изучением свойств углеродистого вещества в золотосодержащих рудах занимаются исследователи в различных странах. Двойная упорность руды обусловлена наличием тонкой вкрапленности золота в сульфидах и сорбцией золота на природное углеродистое вещество.

Методы обработки золотосодержащих руд для нейтрализации активности углеродистого вещества включают: флотацию, использование пассивирующих покрытий, сорбентов, обладающих большим сродством к $Au(CN)_2^-$, бактериальную обработку, обжиг, химическое окисление (используют хлор и гипохлорит натрия) [273].

На руднике Карлин (США), перерабатывающем руды с активным углеродом и пиритом с тонкодисперсным золотом, окисление углеродистого вещества до CO и CO₂ осуществляли введением в пульпу газообразного хлора. Хлор реагировал с известняком в руде, образуя гипохлорит кальция, который, в свою очередь, также взаимодействовал с известняком, производя CaCl₂, CO и CO₂. Расход хлора составлял 40 кг/т руды [273].

6.4.1. Процесс Platsol

Platsol™ является зарегистрированной торговой маркой компании SGS. Данная технология включает в себя процесс высокотемпературного автоклавного окисления с применением в качестве растворителя хлорида натрия с концентрацией 5-10 г/л. Этот способ применяют для переработки полиметаллических руд и концентратов, содержащих драгоценные металлы [274].

Данный способ «Переработка твердого материала в процессе окисления металлов под давлением с применением галогенид-ионов», защищен патентом [275]. Сущность метода заключается в следующем: предварительно сульфидное сырье подвергают автоклавному окислению с добавлением галогенсодержащего растворителя. Часть выщелоченного твердого материала направляют обратно в процесс автоклавного окисления с целью доизвлечения металлов в раствор, далее извлека-

ют металлы из растворов автоклавного окисления. Принципиальная технологическая схема процесса Platsol представлена на рисунке 6.24.

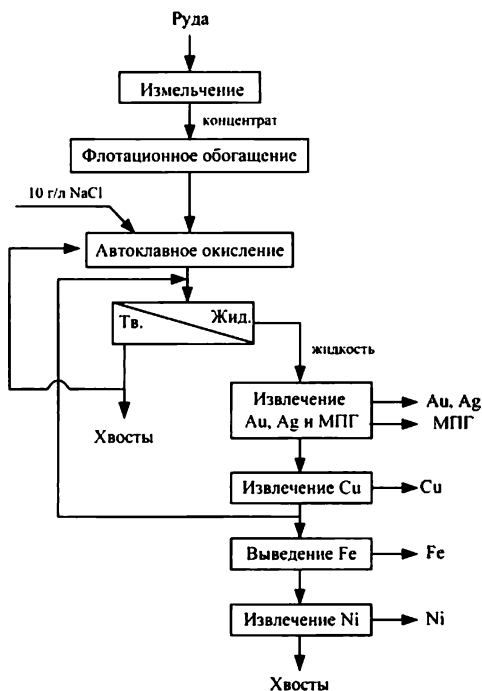
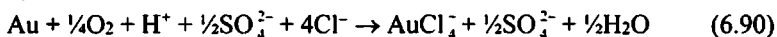


Рисунок 6.24. Принципиальная технологическая схема процесса Platsol

Переработка упорного сырья происходит в автоклаве при температуре 225 °С (избыточное давление кислорода 3÷10 атм., продолжительность 0,5÷1,5 ч). Во время выщелачивания драгоценные металлы растворяются, образуя хлоридные комплексы. В качестве растворителя используют хлорид натрия. Процесс окисления золота в кислой среде в присутствии ионов хлора описывается по реакции [276]:



Драгоценные металлы, перешедшие в жидкую фазу, извлекают сорбцией на активированный уголь ионным обменом или осаждением NaHS.

В таблицах 6.20 и 6.21 представлены результаты тестовых испытаний технологии Platsol на халькопиритовых концентратах месторождений Чили, Канады, Австралии и на упорных золотосодержащих концентратах Южной Африки, Южной Америки, Греции и Румынии.

Таблица 6.20. Результаты тестовых испытаний технологии Platsol на халькопиритовых концентратах

Концентраты	Чили	Канада	Австралия
Содержание компонентов в концентрате			
Cu, %	28,9	32,0	26,1
S ²⁻ , %	29,6	28,5	29,3
Au, г/т	5,8	2,5	12,0
Технологические параметры процесса Platsol			
Температура, °С	225	225	225
NaCl, г/л	10	10	10
P ₈₀ , μm	15	20	15
Время, час	2	2	2
Извлечение			
Cu, %	99,7	99,8	99,9
Au, %	95,9	93,1	88,3

Таблица 6.21. Результаты тестовых испытаний технологии Platsol на упорных золотосодержащих концентратах

Концентрат	Южная Африка	Южная Америка	Греция	Румыния
Тип	Золото в гематите	Золото в пирите	Золото в арсенопирите	Золото в арсенопирите
Содержание компонентов в концентрате				
Au, г/т	17,7	50,9	19,9	11,2
Ag, г/т	6,8	350	19,4	146
Технологические параметры процесса Platsol				
Температура, °С	225	225	225	225
Время, час	6	4	3	3
NaCl, г/л	10	20	20	20
P ₈₀ , μm	25	16	15	16
Извлечение				
Au, %	90	96	96	92
Ag, %	41	5	99,5	7

В результате исследований показано высокое извлечение меди и золота из упорных для цианирования медных, медно-никелевых сульфидных концентратов и золотосодержащих упорных концентратов с тонкой вкрапленностью золота в сульфидах. Результаты, достигнутые на южноафриканском концентрате, требуют дополнительных исследований. По всей вероятности, необходимо увеличить время процесса Platsol.

Установлено, что этот процесс не подходит для переработки руд, содержащих природный углерод. Процесс Platsol не устраняет эффект preg-robbing.

На предприятии NorthMet (штат Миннесота, США, компания PoleMet Mining Corporation on Denver) проведены тестовые испытания по извлечению золота из растворов (Cu – 17 г/л, Ni – 11 г/л, Fe – 0,4 г/л, Au – 0,2 мг/л, Pt – 0,2 мг/л, Pd – 1 мг/л, H₂SO₄ – 85 г/л) с использованием активированных углей. Процесс осаждения проводили при температуре 20 °С, время – 24 ч, с загрузкой угля 5 г/л. Емкость золота на угле составила 14 г/т. Насыщенный уголь элюировали 10 объемами раствора с концентрацией NaOH 5 г/л, при температуре 140 °С, с прогонокой 2 об./час (процесс Zadra). Извлечение золота при этом составило 96 %, платины – 98 %, палладия – 99 % [276].

По технологии Platsol проведены пилотные испытания на медно-никелевом концентрате предприятия NortMet, содержащем драгоценные металлы (Cu – 13,8 %; Ni – 3,52 %, Au – 2,2 г/т, Pt – 1,8 г/т, Pd – 8,9 г/т), при этом извлечение золота составило 89,4 %, платины – 96 %, палладия – 94,6 % [277].

Процесс Platsol позволяет:

- совместить процесс автоклавного окисления упорного сульфидного сырья и процесс выщелачивания драгоценных металлов;
- снизить капитальные и эксплуатационные затраты за счет снижения числа технологических операций.

Важной особенностью данного способа является отсутствие передела цианирования, что улучшает экологические аспекты. Принципиальное различие между процессом Platsol и обычным окислением под давлением (РОХ) при высокой температуре – добавление в автоклавный процесс хлорид-иона.

6.4.2. Физико-химическое моделирование высокотемпературного автоклавно-сорбционного окисления золотосульфидного флотоконцентрата

С целью изучения физико-химических закономерностей высокотемпературного автоклавного окисления сульфидного золотосодержащего флотоконцентрата с добавлением в процесс хлорида натрия и углеродсодержащего сорбента проведены термодинамические расчеты на модели, включающей 16 независимых компонентов и электрон: Au-Ag-S-As-Fe- Si-Al-Ca-C-K-Zn-Na-H-Cl-O-e. Список веществ, потенциально возможных в равновесии, включает 13 газов и 204 минеральных фаз. Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в «Селектор С» (WinSel) баз термодинамических данных [252, 268, 269]. Термодинамические характеристики газов взяты из работы [254]. Коэффициенты фугитивности и мольные объёмы газов рассчитывались по трехпараметрическому и двухпараметрическому [257, 258] уравнениям состояния.

Основные параметры модели приведены в таблице 6.22.

Таблица 6.22. Основные параметры модели

Температура, °С	Давление, МПа	Масса твердой фазы, кг	Масса жидкой фазы, кг
220	3	0,1	1,0

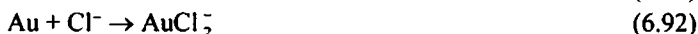
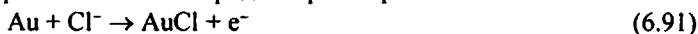
Физико-химическая модель процесса автоклавно-сорбционного окисления рассчитана по вещественному составу золотосодержащего флотоконцентрата, таблица 6.23.

Таблица 6.23. Вещественный состав золотосодержащего флотоконцентрата и состав раствора

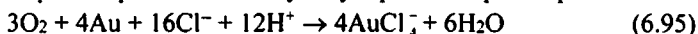
Компоненты	Формула	v, моль
Пирит	FeS ₂	0,383378
Арсенопирит	FeAsS	0,004299
Сфалерит	ZnS	0,003078
Слюда (мусковит, серицит)	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	0,030878
Гидрослюда (иллит)	K _{0,67} Al ₂ Al _{0,67} Si _{3,33} O ₁₀ (OH) ₂	0,010627
Кварц	SiO ₂	0,341162
Полевые шпаты (Плагиоклаз, Калиевый полевой шпат)	NaAlSi ₃ O ₈	0,018685
	KAlSi ₃ O ₈	0,017604
Карбонаты (кальцит)	CaCO ₃	0,032969
Гематит	Fe ₂ O ₃	0,009393
Гидроксид Fe (III)	Fe(OH) ₃	0,014035
Золото	Au	0,000014164
Серебро	Ag	0,000042920

Компоненты	Формула	v, моль
Раствор		
Вода	H ₂ O	55,508435
Серная кислота	H ₂ SO ₄	0,101958
Хлорид натрия	NaCl	от 0 до 0,0032

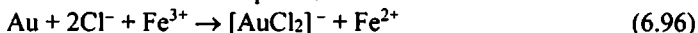
Diaz, Kelsall и Welham [278] предложили следующую модель растворения золота в хлоридных растворах:



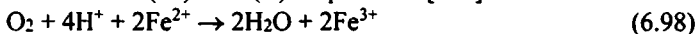
В результате исследований по автоклавному окислению золото-содержащей руды, обладающей двойной упорностью, содержащей малые количества хлор-ионов Simmons [271, 272] предположил, что образуется хлоридный комплекс золота, который осаждается на органический углерод и предложил следующую реакцию растворения золота:



Qing Liu J. и Nicol M.J. [279] в своей работе показали, что золото окисляется в соответствии с реакциями:



Роль кислорода в основном заключается в поддержании высокого соотношения Fe (III) к Fe (II) по реакции [279]:



На рисунке 6.25 представлена зависимость количества золота и серебра в твердой фазе от количества хлорида натрия.

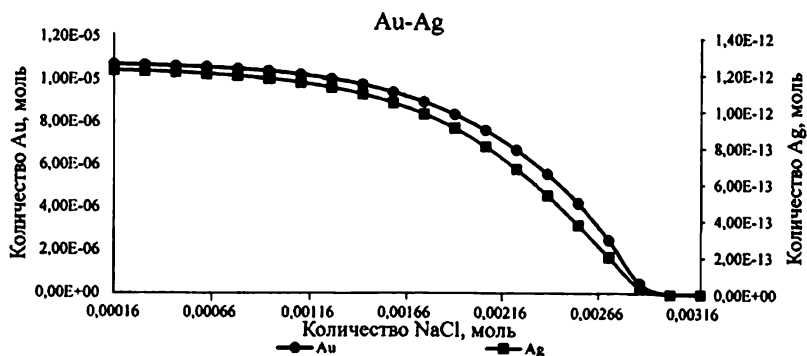


Рисунок 6.25. Зависимость изменения количества золота и серебра в твердой фазе от количества хлорида натрия в модели

При количестве хлорида натрия 0,00304 моль все золото и серебро переходит в раствор.

На рисунках 6.26 и 6.27 показаны изменения концентрации различных форм серебра в растворе в зависимости от количества NaCl.

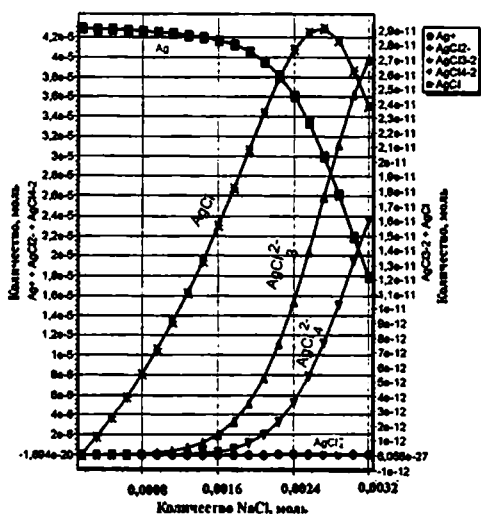


Рисунок 6.26. Изменение концентрации различных форм Ag в растворе в зависимости от количества NaCl

1 - AgCl_4^{3-} ; 2 - AgO ; 3 - AgOH ; 4 - Ag^{2+}

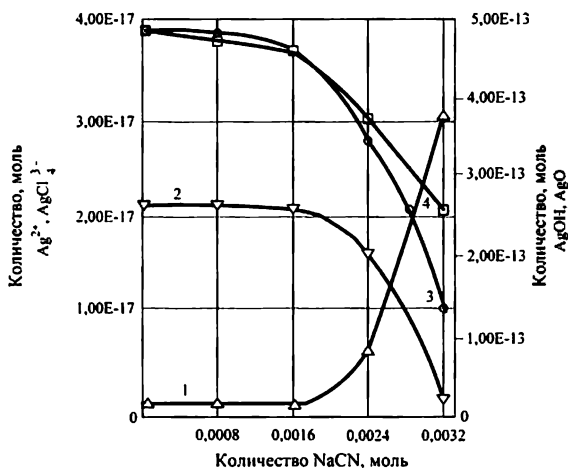


Рисунок 6.27. Изменение концентрации различных форм Ag в растворе в зависимости от количества NaCl

При увеличении количества хлорида натрия в растворе увеличиваются концентрации хлоридных форм серебра и уменьшается концентрация ионов Ag^+ , Ag_2^{2+} , AgOH , AgO .

С увеличением концентрации NaCl увеличивается концентрация ионов AuCl_2^- , AgCl_4^- , $\text{Au(OH)}_2\text{Cl}$ (рисунок 6.28). При концентрации NaCl 0,0032 моль в растворе преобладают ионы AgCl_4^- , Ag^+ , Au^+ , AuCl_2^- .

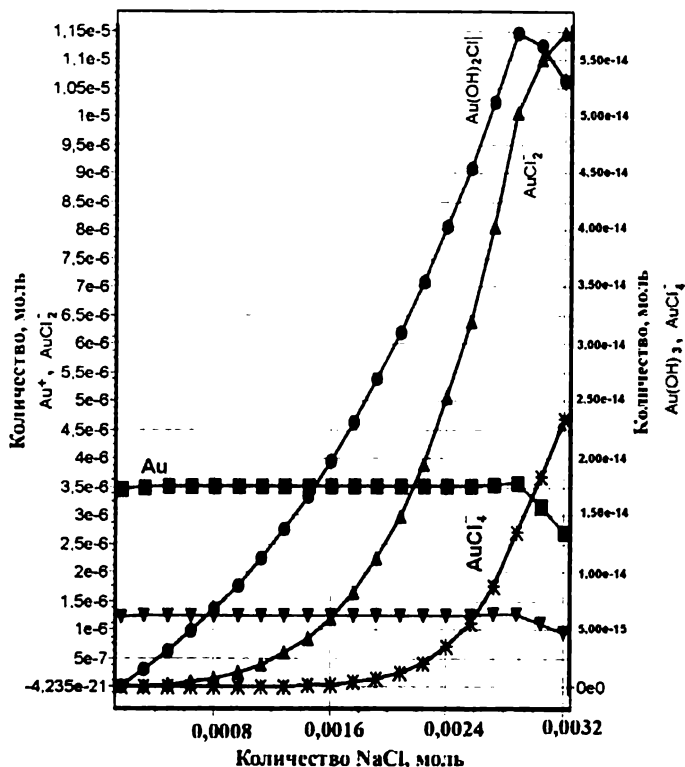


Рисунок 6.28. Изменение концентрации различных форм Au в растворе в зависимости от количества NaCl

Установлено, что при увеличении количества NaCl в системе происходит увеличение содержания хлора в газовой фазе, рисунок 6.29.

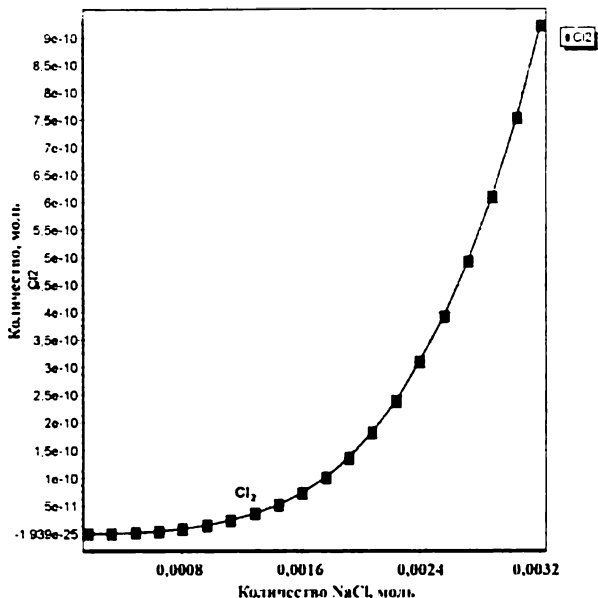


Рисунок 6.29. Образование Cl₂ в газовой фазе в зависимости от количества NaCl

На рисунке 6.30 представлен вещественный состав кека автоклавного окисления золотосульфидного флотоконцентрата с добавлением хлорида натрия.

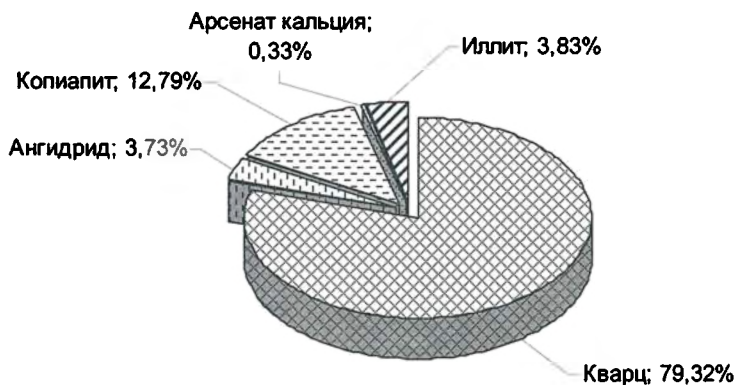


Рисунок 6.30. Вещественный состав автоклавного окисления золотосульфидного флотоконцентрата

В результате физико-химических исследований построена термодинамическая модель процесса высокотемпературного автоклавного

окисления упорного сульфидного золотосодержащего флотоконцентрата. Предполагаемый фазовый состав окисленного флотоконцентрата в процессе автоклавного окисления: SiO_2 – 79,39 %, $\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_6\text{O}(\text{OH}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (основной водный сульфат железа) – 12,76 %, CaSO_4 – 3,71 %, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – 3,81 %, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ – 0,326 %.

Термодинамические расчеты данной системы показали, что в растворе в присутствии хлорида натрия золото и серебро растворяются с образованием в преобладающей степени ионов AuCl_2^- и AgCl_2^- .

Показано, что основными компонентами кека автоклавного окисления с добавлением хлорида натрия являются кварц и основной водный сульфат железа. Мышьяк представлен в виде арсената кальция $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$. Группа гидрослюдов представлена в виде иллита $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с содержанием в кеке автоклавного окисления 3,91 %.

В результате физико-химического моделирования установлено, что драгоценные металлы в присутствии хлорида натрия растворяются с образованием различных хлоридных комплексов.

Проведенные термодинамические исследования позволили спрогнозировать вещественный состав образующихся кеков автоклавного окисления, фазовый состав которых подтверждается данными качественного рентгеноструктурного фазового (дифрактометрического) анализа, рисунок 6.31.

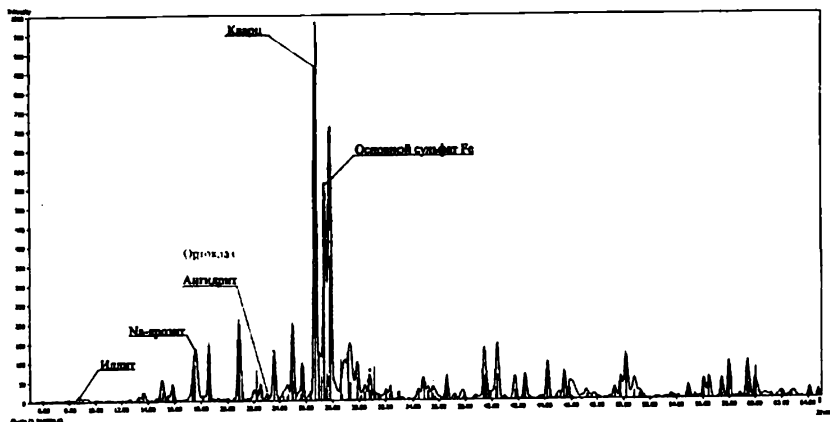


Рисунок 6.31. Рентгеноструктурный фазовый анализ кеков автоклавного окисления упорного сульфидного золотосодержащего флотоконцентрата с добавлением галогенсодержащего растворителя

7. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ НА СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ И ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЫ

С целью выявления оптимальных условий автоклавного окисления сульфидных полиметаллических концентратов изучено влияние температуры, парциального давления кислорода, концентрации серной кислоты, продолжительность процесса, степень измельчения концентратов [280].

Температура. Влияние температуры изучалось в интервале 60-130 °С при концентрации серной кислоты 125 г/л, парциальном давлении кислорода 10 атм и продолжительности опытов 2 часа.

В таблице 7.1 и на рисунке 7.1 представлена зависимость извлечения металлов от температуры автоклавного окисления (выщелачивания).

При рассмотрении кривых выщелачивания отдельных компонентов свинцово-цинкового концентрата в зависимости от температуры характерна одинаковая форма кривых извлечения в раствор для всех металлов, кроме свинца.

Подъем кривых выщелачивания наблюдается при повышении температуры до 115 °С. Дальнейшее повышение температуры до 120 °С приводит к резкому снижению извлечения металлов и уменьшению концентрации цинка, кадмия, меди и железа в растворе. Такой скачок в сторону уменьшения извлечения металлов объясняется смачиванием сульфидов выделившейся в процессе выщелачивания расплавленной элементарной серой. Повышение температуры до 130 °С приводит к увеличению концентрации указанных металлов в растворе и к некоторому подъему кривых выщелачивания. Во всех опытах при температурах выше 115 °С наблюдалось получение комочков серы с сульфидами металлов внутри. Максимальное извлечение металлов в сернокислый раствор получено при температуре 115 °С, т. е. ниже точки плавления серы. Что касается мышьяка и железа, то извлечение их в раствор мало зависит от температуры, достигая соответственно 37,5 и 28,4 %.

На рисунке 7.1 видно, что характер кривой извлечения меди в раствор несколько иной, чем цинка и кадмия. Интенсивный переход меди в раствор начинается только после того, как большая часть сульфидов цинка и кадмия прореагировала. Это, очевидно, свидетельствует о

быстром протекании реакции обменного разложения между сульфидами цинка и кадмия и сульфатом меди по реакции (7.1):

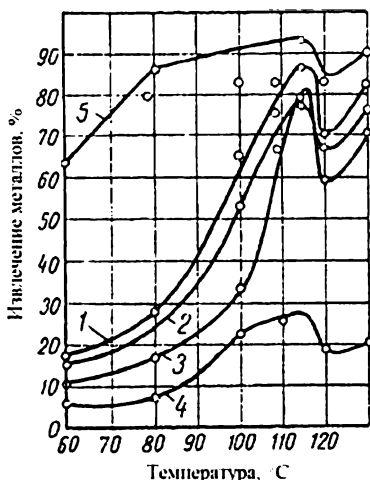
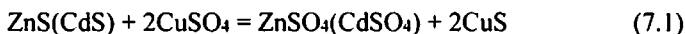


Рисунок 7.1. Зависимость извлечения металлов в раствор от температуры: 1 – Zn; 2 – Cd; 3 – Cu; 4 – Fe; 5 – Pb

По результатам проведенных опытов в раствор, полученный после репульпации кека насыщенным раствором хлористого натрия, извлекается преимущественно свинец, который переходит из сульфата в хлорид. По данным рентгеноструктурного анализа, свинец в кеке находится в виде сульфата. Кек подвергали репульпации в солянокислом насыщенном хлористым натрием растворе и кипятили для растворения сульфата свинца. Извлечение свинца в раствор хлористого натрия составило 82-90 % независимо от температуры выщелачивания.

Извлечение серы находится в такой же зависимости от температуры, как и извлечение цинка и кадмия. Однако за счет окисления серы до шестивалентной, её извлечение в кек в элементарном состоянии при температуре 115 °C составляет всего 39 %. Как видно из таблицы 7.1, выщелачивание металлов из различных рудных продуктов в одинаковых условиях протекает с разной скоростью. Из низкосортного промпродукта выщелачивание цинка, свинца и других металлов протекает интенсивнее, чем из более качественного свинцово-цинкового концентрата. Основной причиной этого, по мнению авторов статьи, является различие в содержании меди в исходном материале (в промпродукте – 3,45 %, в концентрате – 0,24 %).

Давление кислорода. Влияние парциального давления кислорода изучалось при температуре 115 °C, кислотности раствора 125 г/л

H₂SO₄ и продолжительности опытов 2 ч. Кроме того, проводились опыты с двухчасовой выдержкой при температуре 115 °С и с перегревом пульпы до 130 °С в течение 1 ч.

На рисунке 7.2 видно, что извлечение в раствор цинка и кадмия в зависимости от изменения парциального давления кислорода выражается на графике прямыми линиями. Процесс автоклавного окисления сульфидов, содержащих эти металлы, идет с образованием сульфатов и элементарной серы по реакции (7.2):

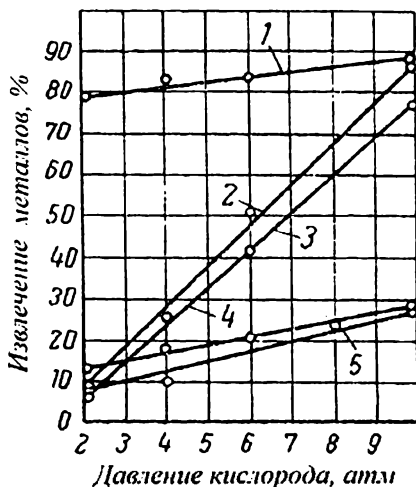
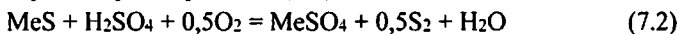
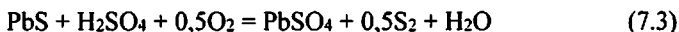


Рисунок 7.2. Влияние парциального давления кислорода на извлечение металлов в раствор при 115 °С: 1 – Pb; 2 – Zn; 3 – Cd; 4 – As; 5 – Fe

С наибольшей скоростью протекает окисление галенита по реакции (7.3) с образованием нерастворимого сульфата свинца:



Окисление галенита в основном заканчивается при парциальном давлении кислорода, равном 2 атм, в то время как для достижения приемлемого извлечения цинка и кадмия необходимо иметь давление кислорода не ниже 10 атм. Увеличение давления кислорода до 10 атм оказывает незначительное влияние на перевод в растворимую форму мышьяка, сурьмы и железа, поэтому последние на 70-80 % остаются в виде исходных сульфидов в кеке выщелачивания.

В опытах, проводимых при температуре 115 °С с повышением ее в конце опыта до 130 °С (рисунок 7.3), кривые выщелачивания имеют такой же характер, как в экспериментах, проводимых при 115 °С. Повышение температуры в конце опыта приводит к некоторому увеличе-

нию извлечения металлов в растворимую форму и образованию элементарной серы в виде окатанных комочков с включениями пустой породы и неразложившихся сульфидов. Смачивание и окатывание сульфидов расплавленной серой приводит к уменьшению реагирующей поверхности и в конечном итоге к прекращению процесса. Следовательно, повышение температуры выщелачивания выше точки плавления серы нецелесообразно.

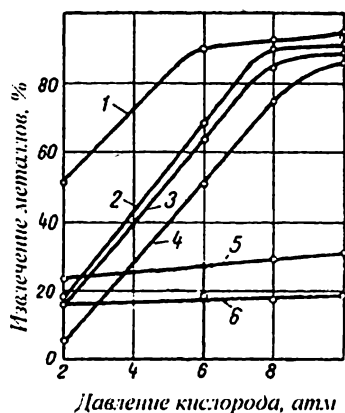


Рисунок 7.3. Влияние парциального давления кислорода на извлечение металлов в раствор при 115-130 °С: 1 – Pb; 2 – Zn; 3 – Cd; 4 – Cu; 5 – As; 6 – Fe

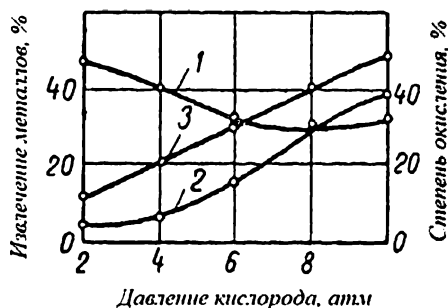


Рисунок 7.4. Влияние парциального давления кислорода на степень окисления при $t = 115-130$ °С (1) и на извлечение $S_{эл}$ в кек при $t = 115$ °С (2), при $t = 115-130$ °С (3)

Кривые, характеризующие извлечение серы (рисунок 7.4) по характеру подъема несколько отличаются от кривых выщелачивания металлов. Более пологий ход кривых извлечения элементарной серы объ-

ясняется окислением значительной части ее до высшей валентности и переходом в раствор, в частности, в виде сульфатов.

Кислотность раствора. Влияние концентрации серной кислоты в исходном растворе изучалось при температуре 115 °С, парциальном давлении кислорода 10 атм и продолжительности выщелачивания 2 ч. Расход серной кислоты задавался в процентах к теоретически необходимому количеству по стехиометрии для связывания свинца, цинка, кадмия и меди. При этом принималось во внимание, что основная часть железа остается в кеке в виде сульфидов.

В таблице 7.2 приведены результаты изучения влияния концентрации серной кислоты на интенсивность автоклавного выщелачивания свинцово-цинкового концентрата. Показано, что в первую очередь окисляется сульфид свинца и только после разложения его основной массы начинается окисление сульфидов цинка, кадмия и меди. Переход металлов в растворимую форму находится в зависимости от расхода серной кислоты. Избыток серной кислоты влияет на извлечение металлов незначительно.

Следовательно, для полного извлечения свинца, цинка, кадмия и меди расход кислоты должен быть не менее теоретически необходимого количества.

Степень окисления сульфидов железа и мышьяка даже при избытке серной кислоты на 40 % невысока – 24,5 и 25,5 %. Поэтому основное количество этих металлов остается в кеке выщелачивания.

Выделившаяся элементарная сера переходит в кек. Степень окисления ее до высших валентностей с ростом концентрации серной кислоты уменьшается.

Продолжительность выщелачивания и крупность материала. Влияние продолжительности выщелачивания и крупности материала на извлечение металлов в раствор изучалось при температуре 115 °С, парциальном давлении кислорода 10 атм и кислотности раствора 125 г/л.

Результаты проведенных опытов (таблица 7.3 и рисунок 7.5) показывают, что для перевода в растворимые соединения основной массы свинца, цинка, кадмия и меди достаточной является продолжительность выщелачивания 2 ч. Увеличение продолжительности процесса до 4 ч позволяет повысить извлечение в растворимую форму свинца, цинка, кадмия и меди незначительно.

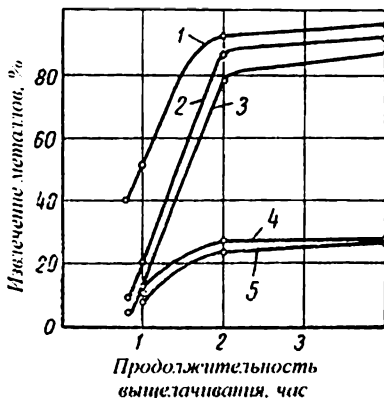


Рисунок 7.5. Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение металлов: 1 – Pb; 2 – Zn; 3 – Cd; 4 – Cu; 4 – Fe; 5 – As

Степень окисления сульфидов железа и мышьяка с увеличением продолжительности выщелачивания с 2 до 4 ч практически не изменяется и извлечение этих металлов в раствор в обоих случаях остается ниже 30 %.

Из таблицы 7.3 видно, что измельчение исходных материалов до 300 меш при прочих равных условиях позволяет повысить извлечение свинца, цинка, кадмия и элементарной серы из свинцово-цинкового концентрата и промпродукта.

Дальнейшее извлечение элементарной серы из кека автоклавного выщелачивания осуществлялось дихлорэтаном с последующей кристаллизацией серы и регенерацией растворителя. Дихлорэтан выводит серу из кека полностью в виде товарного продукта. Потери органического растворителя при этом составляют 5 %.

Автоклавное окисление сульфидов в сернокислой среде показало высокое извлечение в раствор цинка, кадмия и меди: в кек – свинца в виде сульфата и серы в элементарном состоянии. Сульфиды мышьяка, сурьмы и железа при этом остаются в кеке выщелачивания.

Авторами [280] установлено, что степень окисления сульфидов полиметаллического сырья увеличивается с ростом температуры, парциального давления кислорода, концентрации в растворе серной кислоты и двухвалентной меди, а также продолжительности автоклавного процесса.

Таблица 7.1. Влияние температуры на извлечение металлов в раствор

Исходный материал	Температура, °С	Содержание в кеке, %						Извлечение в раствор, %						Извлечение серы в кек, %	
		Zn	Pb	Cd	Cu	Fe	As	S _{ин}	Zn	Cd	Cu	As	Fe		Pb
Свинцово-цинковый концентрат	60	27,30	10,80	0,15	0,25	17,70	4,03	2,94	17,2	15,5	10,9	4,5	6,4	63,4	8,3
То же	80	25,60	4,16	0,15	0,22	20,80	3,99	5,90	28,0	24,2	17,7	35,3	8,0	85,3	15,7
"	100	15,20	5,80	0,09	0,18	18,80	4,50	10,90	65,0	52,7	33,2	37,5	23,1	82,3	25,5
"	108	11,50	6,90	0,09	0,16	20,20	5,76	14,10	73,7	65,0	66,0	35,8	26,8	81,3	30,0
"	115	5,01	5,30	0,05	0,09	22,70	4,58	18,80	86,6	77,9	78,4	25,5	28,4	92,3	39,0
"	120	12,90	6,60	0,07	0,17	20,20	4,03	14,00	69,1	66,4	58,3	34,4	19,3	84,0	30,6
"	130	6,10	4,70	0,04	0,10	15,80	3,43	18,30	82,2	76,6	70,0	22,2	22,4	89,1	45,1
Пром-продукт	115	4,08	0,65	0,02	2,10	31,00	-	14,60	90,2	95,0	65,7	-	8,2	95,0	26,4

Таблица 7.2. Влияние концентрации кислоты в растворе на извлечение металлов при выщелачивании

Кислотность растворов по H ₂ SO ₄ , г/л	Расход кислоты, % к теоретической норме	Содержание в кеке, %							Извлечение в раствор, %							Извлечение S _{эл} в кек, %
		Zn	Pb	Cd	Cu	As	Fe	S _{эл}	Zn	Cd	Cu	As	Fe	Pb*		
100	80	11,20	4,60	0,10	0,23	3,67	18,30	3,36	70,0	53,0	36,2	28,8	10,7	83,8	33,6	
125	100	5,02	3,00	0,05	0,06	4,58	22,70	3,90	86,6	77,9	78,4	25,2	28,4	92,3	39,0	
175	140	3,85	1,90	0,03	0,05	4,02	15,20	4,70	91,3	84,8	87,7	24,5	25,5	93,5	47,0	

* Извлечение свинца в раствор хлористого натрия

Таблица 7.3. Влияние продолжительности выщелачивания и крупности исходного материала на извлечение металлов в раствор

Исходный материал	Степень измельчения, меш	Продолжительность выщелачивания, ч	Содержание в кеке, %							Извлечение в раствор, %							Извлечение $S_{\text{эл}}$ в кек, %
			Zn	Pb	Cd	Cu	As	Fe	$S_{\text{эл}}$	Zn	Cd	Cu	As	Fe	Pb*		
Свинцово-цинковый концентрат	-150	50 мин	25,40	12,40	0,15	-	-	14,60	1,41	9,9	5,5	-	-	4,9	40,3	-	
То же	-150	1,0	25,20	11,60	0,15	0,28	4,00	15,30	-	20,6	16,7	12,0	8,5	13,1	51,2	-	
"	-150	2,0	5,01	5,30	0,05	0,09	4,58	22,70	18,80	86,6	77,9	78,4	25,2	28,4	92,3	-	
"	-150	4,0	3,20	1,10	0,03	0,07	4,14	16,50	26,40	92,4	87,5	82,5	28,5	28,5	96,3	56,0	
"	-300	2,0	3,90	2,18	-	-	4,75	-	38,50	91,8	100,0	-	28,1	-	93,7	82,0	
Пром-продукт	-150	2,0	4,08	0,65	0,02	2,10	-	31,00	14,60	90,2	95,0	65,7	-	8,2	95,0	26,4	
"	-300	2,0	2,30	0,48	-	0,90	-	27,00	29,40	94,6	100,0	85,0	-	22,9	99,7	51,0	

* Извлечение свинца в раствор хлористого натрия

Оптимальные условия автоклавного выщелачивания полиметаллических концентратов: температура 110 °С с перегревом в конце процесса до 130 °С; давление кислорода 10 атм; продолжительность – 4 часа.

Автоклавное окисление сульфидных минералов, в том числе пирита и арсенопирита, с которым ассоциирована основная часть трудноизвлекаемого золота, может осуществляться в кислой или щелочной среде с последующим извлечением драгоценных металлов из кеков цианированием.

В работе [175] представлены исследования щелочного метода переработки золото-мышьяковых концентратов.

Исследования осуществлялись в наклонном вращающемся автоклаве из нержавеющей стали Х18Н9Т емкостью 1 л с внешним электрообогревом. Подача кислорода осуществлялась разовой опрессовкой до 20-30 атм (2-3 Мн/м²), расход кислорода определялся по убыли давления. Кеки от каждого опыта подвергались цианированию при Ж:Т = 3:1 и $C_{NaCl} = 0,2\%$ в течение 24 часов.

Показано (рисунок 7.6), что в условиях малоинтенсивного перемешивания пульпы при исходной концентрации едкого натра в растворе 125 г/л, соотношении Ж:Т=10:1, среднем парциальном давлении кислорода 15 атм и продолжительности 2 часа, максимальные извлечения мышьяка и серы в раствор (соответственно 85 и 99 %) достигаются при температурах 190-220 °С. Остаточная концентрация едкого натра в растворе при этом составляет 55 г/л, что соответствует расходу последнего 700 кг/т. Расход кислорода при остаточном давлении 5 атм составляет 540 нм³/т.

Концентрация арсената натрия в растворе равна 15 г/л, а сульфата натрия 125 г/л (28 г/лS). Суммарное содержание солей в растворе достигает 200 г/л. Выход кека – 80 % от исходного.

Цианирование кеков автоклавного выщелачивания этой серии опытов показало, что максимальное извлечение золота в раствор (98,7 %) может быть достигнуто только при условии полного окисления сульфидов мышьяка и железа, с которыми ассоциировано упорное золото. Остаточное содержание золота в кеках цианирования при этом составляет 3-6 г/т.

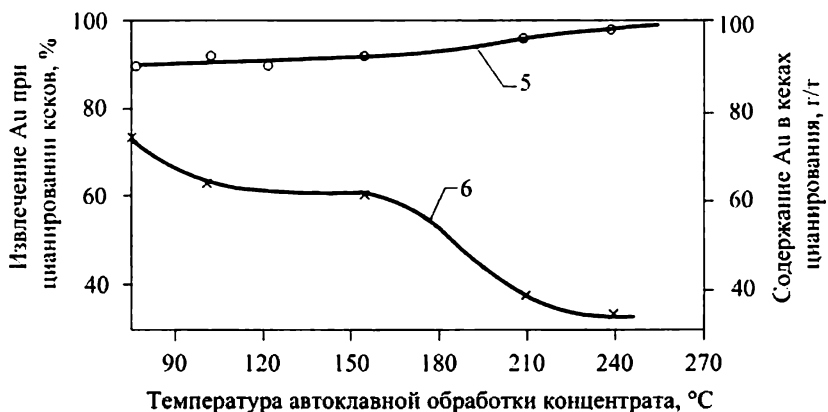
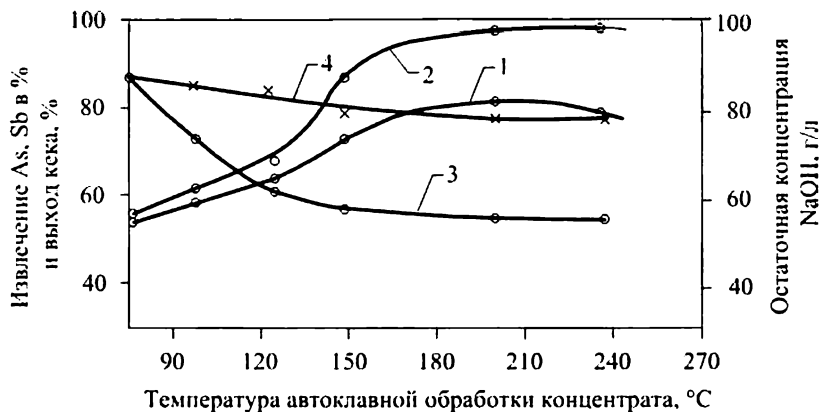


Рисунок 7.6. Зависимость показателей автоклавно-щелочной обработки концентратов и последующего цианирования кеков от температуры автоклавного процесса: 1 – извлечение мышьяка; 2 – извлечение серы; 3 – остаточная концентрация щелочи; 4 – выход кека; 5 – извлечение золота; 6 – содержание золота в кеках цианирования

Более интересные зависимости получены при варьировании концентрации едкого натра в исходном растворителе. При уменьшении исходной концентрации едкого натра наблюдается пропорциональное снижение остаточной концентрации щелочи в растворе, которая становится равной нулю при исходной концентрации едкого натра 70 г/л. При этом снижается и извлечение мышьяка в раствор (с 91 до 40 %), что можно объяснить неблагоприятными условиями для вскрытия арсенопирита в слабощелочных растворах, а также частичным гидролизом ар-

сената натрия. Извлечение серы в раствор при этом находится примерно на одном уровне и составляет 91-96 %.

При дальнейшем снижении концентрации едкого натра в исходном растворителе растворы после выщелачивания приобретают кислый характер, при этом концентрация серной кислоты, образующейся за счет окисления сульфидов, достигает 15 г/л. При концентрации едкого натра в исходном растворителе 25-30 г/л имеет место минимум по извлечению мышьяка (7-8 %) и серы (85 %).

При обработке концентрата сернокислыми растворами с концентрацией H_2SO_4 30-60 г/л наблюдается резкое увеличение извлечения в раствор мышьяка и серы соответственно до 75 и 93 %. Причем, характер изменения показателей по извлечению в этой области свидетельствует о возможности практически полного перевода в раствор мышьяка и серы при соответствующей оптимизации условий. Характерным для сернокислого выщелачивания является весьма низкий выход кека (50-60 %), что благоприятно для последующей его переработки цианированием. Положительным качеством сернокислого выщелачивания является и одновременный перевод в раствор меди (на 80-85 %), откуда она сравнительно просто может быть выведена в товарный продукт цементацией. Кроме того, цианирование обезмеженных кеков гарантирует более низкие удельные расходы цианида.

Цианирование кеков автоклавного выщелачивания показало, что наиболее полно (на 98 %) золото извлекается из кеков, полученных при обработке концентрата растворами щелочи с концентрацией 150-160 т/л. При этом остаточное содержание металла в кеке составляет 3-6 г/т. Однако процесс характеризуется высоким удельным расходом цианида (18-20 кг/т) из-за значительного его расхода на взаимодействие с медью, которая извлекается в цианистый раствор на 30-40 %. Как показали эксперименты, при обработке кеков сильноразбавленным раствором цианида (0,05-0,1 % NaCN), его расход может быть уменьшен до 5-8 кг/т без существенного ухудшения показателей по извлечению золота.

Удовлетворительно извлекается золото и из кеков сернокислого выщелачивания (на 90-92 %) при сравнительно умеренном расходе цианида (8-9 кг/т). По-видимому, при подборе оптимальных условий эти показатели могут быть улучшены.

При автоклавно-щелочной обработке золото-медно-мышьяковых концентратов весьма важным является вопрос попутного извлечения меди. Поскольку при щелочной обработке концентрата медь переводит-

ся в окисленную форму, ее сравнительно просто можно извлечь обработкой серноокислыми растворами или аммиачно-карбонатным методом, который в свое время довольно широко использовался в зарубежной промышленной практике при переработке бедных окисленных руд. Экспериментальная проверка аммиачного выщелачивания на кеках щелочной обработки концентрата с использованием раствора состава 1,00 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + 75 г/л NH_4OH показала, что этим методом можно извлечь в раствор при комнатной температуре 90-95 % меди, которая затем выделяется из раствора в виде чистой меди кипячением с одновременной регенерацией реагентов. Расход цианида после аммиачно-карбонатного извлечения меди снизился до 5-6 кг/т. Существенным недостатком аммиачно-карбонатного метода является значительная длительность выщелачивания (порядка 70 час).

Как уже указывалось выше, при автоклавно-щелочной обработке имеет место значительный расход едкого натра (≈ 700 кг/т). Естественно, что при высокой стоимости щелочи (~ 30 р/кг в ценах 2015 года) существенное значение приобретает вопрос о возможности ее регенерации.

Растворы после автоклавно-щелочной обработки концентратов содержат 15-20 г/л Na_3AsO_4 , 100-150 г/л Na_2SO_4 , 40-60 г/л NaOH , до 2 г/л SiO_2 , 0,03-0,05 мг/л Au , 50-60 мг/л Cu , (5-7 г/л As , 25-30 г/л S).

В работах [161, 163, 166-169] регенерация едкой щелочи из таких растворов предусматривается путем обработки их оксидом кальция или известковым молоком. При этом из растворов должен осаждаться арсенат кальция и сульфат кальция, т. е. растворы будут очищаться от мышьяка и серы с одновременной регенерацией едкого натра. Рекомендуемые условия этого процесса – 4-кратный стехиометрический избыток CaO , температура 90° , продолжительность 2 часа.

Предварительная экспериментальная проверка реальных возможностей этого метода показала, что в лучшем случае можно почти полностью регенерировать щелочь из арсената натрия по реакции



при этом мышьяк осаждается на 98 % в виде плохо растворимого в слабощелочных растворах арсената кальция. Максимальное содержание мышьяка в высушенных осадках, полученных при оптимальном расходе оксида кальция (20-30 кг/м³, или в пересчете на исходный концентрат 200-300 кг/т), составляет 12-14 %, содержание серы 3-4 %, что соответствует извлечению из раствора всего 7-8 % серы (по-видимому, это не-

отмытая сульфатная сера, так как осадки не промывались). Растворы после обработки известковым молоком содержат практически то же самое количество сульфата натрия и их использование в обороте с подкреплением щелочью вряд ли будет целесообразным.

Результаты выполненных исследований показывают, что автоклавное окисление сульфидных концентратов в щелочной среде обеспечивает высокую степень вскрытия упорного золота.

Недостатком процесса является высокий расход дорогого едкого натра и необходимость дополнительной обработки кеков при наличии в них меди.

Проводены исследования по автоклавному окислению упорных золотосодержащих концентратов [176, 177, 210, 211, 280-318].

Исследования проведены в лабораторных автоклавах с рабочим объемом 1, 2 и 12 дм³. Внешний вид автоклавов представлен на рисунке 7.7, принципиальная схема – на рисунке 7.8.



Рисунок 7.7. Внешний вид лабораторных автоклавов

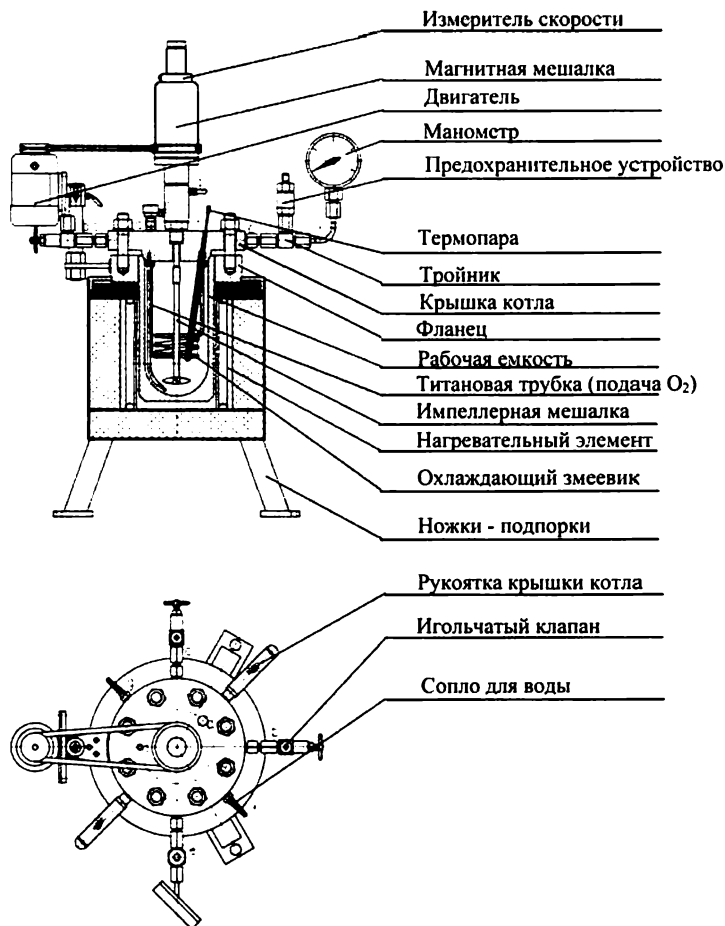


Рисунок 7.8. Принципиальная схема лабораторных автоклавов рабочим объемом 1 и 2 дм³

Автоклав представляет собой герметичную емкость из нержавеющей стали с титановым вкладышем, снабженную импеллерной мешалкой. Число оборотов мешалки – 700÷750 об/мин. Автоклав оснащен внешним электрическим обогревом, имеет датчик для измерения температуры, регулятор напряжения в цепи нагрева, амперметр, таймер с дисплеем, бесступенчатый (плавный) регулятор скорости вращения мешалки с показывающим дисплеем, манометр для измерения давления внутри автоклава. Газовая фаза выпускается с помощью игольчатого клапана. Кислород подается через редуктор из баллона.

Исходное сырье взвешивали на лабораторных весах и помещали в автоклав. В автоклав загружали заданный объем воды в соотношении Ж:Т=2:1, с концентрацией серной кислоты 10 г/л и нагревали при перемешивании до заданной температуры 180÷220°С. По достижении заданной температуры в автоклав подавали кислород, общее давление которого устанавливали 1,7÷3,0 МПа и начинали сбрасывать абгазы с расходом 100÷200 мл в минуту. Момент начала подачи кислорода принимали за начало опыта. Окончанием опыта по автоклавному окислению считали момент прекращения подачи кислорода. Полученную окисленную пульпу фильтровали на вакуум-фильтре, промывали водой, сушили при комнатной температуре и взвешивали. После фильтрования в маточном растворе титриметрическими методами анализа определяли содержание серной кислоты и содержание двух- и трехвалентного железа.

Конечные продукты (кеки автоклавного окисления, раствор после выщелачивания) опытов анализировали на содержание элементов пробирным и химическим методами анализа.

Продукты автоклавного окисления, отмытые от кислых растворов водой до нейтральной реакции (рН 6-7), направляли на цианирование в лабораторном агитаторе при концентрации цианистого натрия 2 г/л и соотношении Ж:Т=2:1. Продолжительность цианирования составляла 24 часа. Для поддержания рН на уровне 10,5÷11 использовали СаО.

7.1. Исследование влияния параметров автоклавного окисления пиритного золотосодержащего концентрата на степень окисления сульфидов

7.1.1. Вещественный состав руды и флотационных концентратов

Химический состав руды месторождения «Пионер» представлен в таблице 7.4 [211].

Таблица 7.4. Химический состав руды месторождения «Пионер»

Компоненты	Массовая доля, %	Компоненты	Массовая доля, %	Компоненты	Массовая доля, %
SiO ₂	72,4	Fe общ.	2,60	Sb	0,012
Al ₂ O ₃	12,8	Fe окисл.	1,66	Zn	0,012
TiO ₂	0,43	Fe сульфид.	0,94	Cu	0,008
CaO	2,1	S общ.	0,98	Pb	0,005
MnO	0,08	S окисл.	0,10	Au, г/т	1,2
K ₂ O	4,3	S сульфид..	0,88	Ag, г/т	2,2
P ₂ O ₅	0,11	As общ.	0,041		

По степени окисления (34 %) руда классифицируется как смешанная, близкая к первичной. Доля железа составляет 2,60 % и оно на 36% находится в сульфидной форме. Сера, с массовой долей 0,98 %, практически вся - сульфидная. Содержание золота - 1,2 г/т, серебра – 2,2 г/т.

Минеральный состав руды представлен в таблице 7.5.

Таблица 7.5. Минеральный состав руды

Минералы, группы минералов	Массовая доля, %
Кварц, аморфный кремнезем	38,0
Полевые шпаты	31,5
Карбонаты	4,4
Хлорит, тальк	3,8
Амфиболы, пироксены	4,0
Биотит	4,2
Гидрослюды, серицит	10,2
Глинистые	1,1
Пирит	2,0
Халькопирит	Единичные зерна
Арсенопирит	Редкие зерна
Ковеллин, халькозин	Единичные зерна
Гидроксиды, оксиды, сульфаты железа	0,8
Итого:	100,0

Основными породообразующими минералами в руде являются кварц, полевые шпаты и слюдисто-гидрослюдистые образования. Общая массовая доля сульфидов в руде - 2% и представлены они пиритом. Другие сульфиды присутствуют в редких и единичных зернах.

Рациональный анализ руды на золото представлен в таблице 7.6

Таблица 7.6. Рациональный анализ руды на золото

Формы нахождения золота и характер его связи с рудными компонентами	Распределение золота	
	г/т	%
Свободное (извлекаемое амальгамацией)	0,12	11,3
В виде сростков (цианируемое)	0,20	18,9
Всего в цианируемой форме	0,32	30,2
Заключённое в поверхностные плёнки, а также ассоциированное с аморфным кремнезёмом (извлекаемое цианированием после обработки щёлочью)	0,02	1,9

Продолжение таблицы 7.6

Ассоциированное с оксидами и гидроксидами железа, карбонатами и др. (извлекаемое цианированием после обработки соляной кислотой)	0,21	19,8
Ассоциированное с сульфидами (извлекаемое цианированием после обработки азотной кислотой)	0,41	38,7
Тонко вкрапленное в породообразующие минералы	0,10	9,4
Итого: в пробе (по балансу)	1,06	100,0

Установлено, что в руде в цианируемой форме находится 30,2 % золота. Доля сростков с рудными и породообразующими компонентами составляет 18,9 %. Массовая доля упорного золота, тонковкрапленного в сульфиды – 38,7 %, а ассоциированного с комплексом минералов, растворимых в соляной кислоте - 19,8 %.

В результате лабораторных исследований флотационного обогащения были получены сульфидные концентраты 1, 2 и 3 с различным содержанием сульфидов 35, 47 и 60 %, соответственно, химический состав которых представлен в таблице 7.7.

В концентратах рудные компоненты представлены в основном железом и серой, суммарная доля которых составляет 39,4÷61,2 %. Массовая доля общего железа – 18,9÷29,7 %. Характерно преобладание количества сульфидного железа над окисленным железом. Сера, общая масса которой составляет 20,5÷31,5 %, присутствует, преимущественно, в сульфидной форме. Массовая доля общего мышьяка равна 0,21÷0,54 %. Количество сурьмы, свинца, меди и цинка составляет десятые доли процента.

Таблица 7.7. Химический состав флотоконцентратов

Компоненты	Массовая доля, % (Содержание, г/т)		
	Концентрат 1	Концентрат 2	Концентрат 3
SiO ₂	48,9	37,5	26,4
Al ₂ O ₃	9,4	8,3	8,0
Fe _{общ.}	18,9	24,4	29,7
Fe _{сульфид.}	17,8	23,0	27,8
S _{общ.}	20,5	26,3	31,5
S _{сульфид.}	20,4	26,3	31,4
Cu	0,012	0,06	0,06
Pb	0,06	0,11	0,13

Продолжение таблицы 7.7

Zn	0,06	0,08	0,10
As	0,21	0,42	0,54
Sb	0,004	0,004	0,005
CaO	0,36	0,43	0,42
MnO	0,06	0,05	0,04
K ₂ O	2,1	1,6	1,20
TiO ₂	0,33	0,42	0,28
Au, г/т	19,4	30,3	38,6
Ag, г/т	14,2	37,5	61,2

Литофильные компоненты представлены, в основном, оксидами кремния, алюминия, калия.

Количественный минеральный состав флотоконцентрата № 2 определен с учетом данных химического и рентгеноструктурного анализов (таблица 7.8).

Таблица 7.8. Минеральный состав исследуемых продуктов

Минералы, группы минералов	Массовая доля, %
Сульфиды:	47,0
Пирит	46,0
Арсенопирит	0,7
Сфалерит	0,3
Породообразующие:	50,0
Слюда (мусковит, серицит)	12,3
Гидрослюда (иллит)	4,1
Кварц, аморфный кремнезем	20,5
Полевые шпаты (плаггиоклаз, калиевый полевой шпат)	9,8
Карбонаты (доломит, анкерит, сидерит, кальцит)	3,3
Смесь оксидов, гидроксидов железа, мышьяка	3,0
Ярозит, смесь сульфатов железа	-
Гипс	-
Итого:	100

Рудная минерализация во флотоконцентрате представлена в основном сульфидами. Содержание сульфидов составляет 47 %, из них на долю пирита приходится 46 %, на арсенопирит 0,7 % и на сфалерит 0,3 %.

Породообразующие минералы представлены слюдой (мусковит, серицит) – 12,3 %, кварцем – 20,5 %, полевыми шпатами – 9,8 %, карбонатами (доломит, анкерит, сидерит, кальцит) – 3,3 %.

Процесс автоклавного окисления относится к гетерогенным химическим процессам. Для непрерывного протекания гетерогенной реакции необходим непрерывный подвод реагирующих веществ к реакционной поверхности и отвод от нее продуктов реакции. Поэтому процесс растворения минералов состоит из трех последовательных стадий: подвод растворителя и окислителя к поверхности минерала; собственно химическая реакция; отвод от реакционной поверхности продуктов реакции.

Температура и давление влияют на скорость протекания гетерогенных процессов выщелачивания, скорость выщелачивания повышается при ведении процесса под избыточным давлением. Применение относительно высоких температур в автоклавных процессах резко ускоряет протекание химических процессов. Поэтому в автоклавной технологии в отличие от процессов обычного выщелачивания решающими факторами становятся условия протекания промежуточных стадий диффузионного массообмена и переноса реагентов.

Продолжительность автоклавного окисления золотосодержащих сульфидных продуктов существенно зависит от величины температуры, давления кислорода, интенсивности перемешивания и свойств пульпы. Сокращение продолжительности операции увеличивает производительность автоклавов или требует их меньшего реакционного объема. С увеличением продолжительности операции ухудшаются показатели селективности выщелачивания.

Важнейшей количественной характеристикой процесса автоклавного окисления во времени является степень окисления сульфидов [173].

7.1.2. Влияние температуры процесса на степень окисления сульфидов

Оптимальную температуру выбирают для достижения предельно допустимой скорости процесса и полноты окисления сульфидов; верхний предел температуры ограничивается рядом сопутствующих явлений:

- повышение общего давления в автоклаве (за счет почти экспоненциального роста давления паров воды и присутствующих газовых реагентов);

- экзотермичность реакций окислительного выщелачивания, что необходимо учитывать для обеспечения выбранного температурного режима, вплоть до ввода внешнего хладагента (чаще всего вода, подаваемая в теплообменник) [159].

Повышение температуры на каждые 10°C увеличивает константу скорости химической реакции в 2-4 раза (Я.Г. Вант-Гофф) [162, 319, 320].

Энергия активации окисления сульфидов кислородом находится в пределах 30-70 кДж/моль.

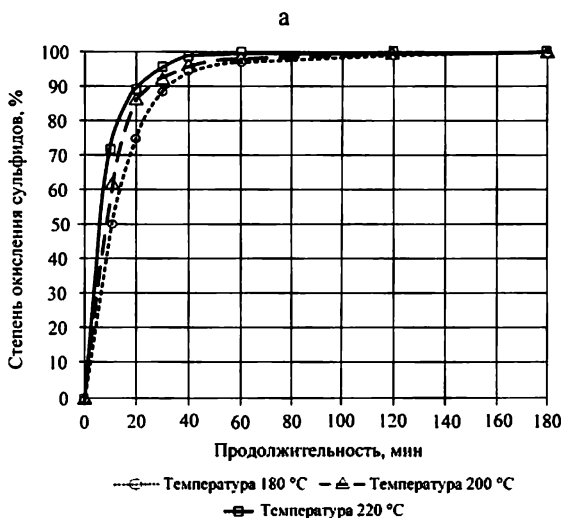
Для пирита и арсенопирита получены следующие зависимости для величины константы скорости соответственно [321]:

$$K = 3650 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{r_0} \right) \cdot \exp(-13283/T); \quad (7.5)$$

$$K = 131 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{r_0} \right) \cdot \exp(-8672/T), \quad (7.6)$$

где P_{O_2} - давление кислорода, МПа; r_0 - начальный радиус частицы, Т - температура, К.

Для определения влияния температуры на степень окисления пирита проведена серия экспериментов по автоклавному окислению концентратов с различным содержанием сульфидов, результаты которых представлены на рисунке 7.9.



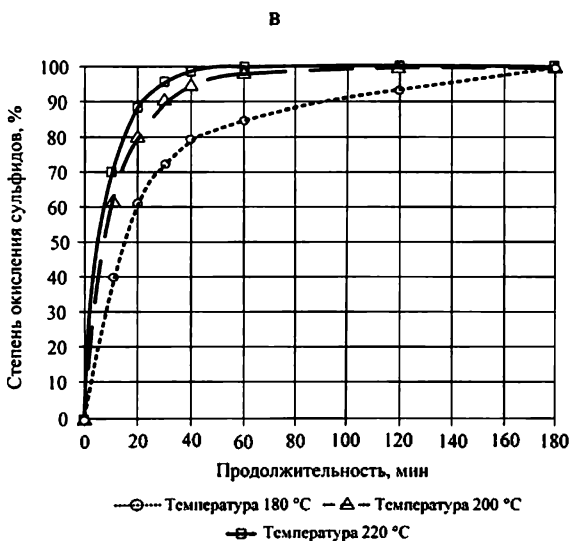
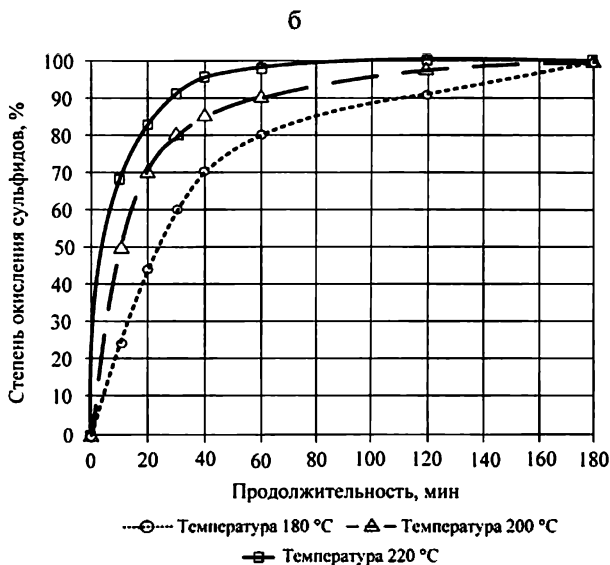


Рисунок 7.9. Зависимость окисления сульфидов от продолжительности автоклавного окисления при различных температурах процесса для концентратов с исходным содержанием сульфидов: а – 35 %; б – 47 %; в – 60 %

Обработка этих результатов показывает, что исходное содержание сульфидов в материале определяет условия автоклавного окисления по температуре и продолжительности.

Показано, что при исходном содержании сульфидов 35 % (20,4 % сульфидной серы) практически полное окисление достигается менее, чем за час при температуре окисления 180 °С, а при исходном содержании сульфидов 47 % (содержание сульфидной серы 26,3 %) при 180 °С за час окисляется около 80 % сульфидов. Полное окисление за час достигается при температуре окисления 200 °С. При содержании сульфидов 60 % полное окисление за один час достигается только при 220 °С [211, 291].

7.1.3. Влияние парциального давления кислорода на степень окисления сульфидов

В качестве окислителя чаще всего применяют кислородсодержащий газ (воздух, кислородно-воздушная смесь, технологический кислород). Воздух считается наиболее доступным и дешевым реагентом, однако в связи с невысоким содержанием кислорода (0,21 об. долей) для обеспечения требуемого давления кислорода необходимо использовать воздух под давлением, почти в 5 раз большим, чем при использовании кислорода; в результате возрастает общее давление в автоклаве. Указанные недостатки устраняются при использовании технологического (92-94 % O₂) кислорода, однако высокая его стоимость ограничивает масштабы применения.

Для исследования влияния парциального давления кислорода на степень окисления сульфидов поставлена серия опытов по автоклавному окислению концентрата с содержанием сульфидов 60 %.

Изучение полноты окисления проведено при температуре 180°С и давлении кислорода 1,7, 2,4 и 3,0 МПа.

Результаты исследования представлены на рисунке 7.10.

Показано, что с увеличением давления кислорода возрастает окисление сульфидов. Однако возрастает общее давление в автоклаве, а значит, требуются и более сложная аппаратура и большие затраты на компримирование (сжатие) газа-окислителя.

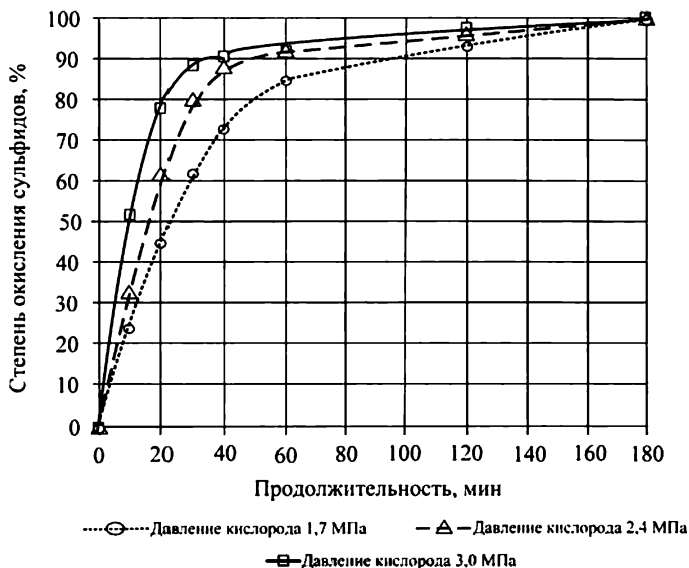
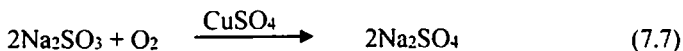


Рисунок 7.10. Влияние парциального давления кислорода на степень окисления сульфидов

7.1.4. Влияние интенсивности перемешивания на степень окисления сульфидов

Весьма важным показателем автоклавов, работающих в режимах окислительного выщелачивания, является обеспечиваемая ими интенсивность аэрации. Интенсивность перемешивания влияет на обеспечение однородной плотности пульпы, эффективную массо- и теплопередачу и насыщение ее реакционным газом. Увеличение интенсивности перемешивания, например, за счет использования быстроходных мешалок ограничивается не только повышенными энергозатратами и конструктивными проблемами (центровка вала, надежность подшипниковых узлов, систем герметизации места ввода вала мешалки в автоклав), но и опасностью усиливающегося пенообразования, переизмельчения гидратной фазы кека, что осложняет последующее разделение пульпы.

Интенсивность аэрации и массообмена принято выражать (по предложению Купера) «сульфитным числом» K_s , под которым понимается мера скорости окисления сульфита натрия в сульфат газообразным кислородом (моль $\text{Na}_2\text{SO}_3/(\text{л}\cdot\text{ч}\cdot\text{МПа})$) в присутствии катализатора (сульфата меди). Этот процесс выражается общим уравнением:



Схематически можно считать, что, по меньшей мере, он состоит из двух стадий – физического растворения кислорода в водном растворе сульфита натрия и химического взаимодействия растворенного кислорода с сульфитными комплексами меди. Кажущаяся энергия активации на первой стадии равна всего лишь 5,0 – 13,8 кДж/моль. В этом режиме скорость поглощения кислорода раствором прямо пропорциональна поверхности газового контакта и парциальному давлению кислорода.

Скорость второй (химической) стадии отвечает закону второго порядка по сульфиту натрия и характеризуется величиной энергии активации 75 кДж/моль. При достаточно высоких концентрациях сульфита натрия реакция его окисления протекает в диффузионной области и небольшие изменения концентрации соли почти не влияют на общую скорость. Для получения сопоставимых результатов в диффузионной области конечная концентрация соли не должна снижаться до примерно 0,05 моль/дм³.

Определение «сульфитного числа» проведено по следующей методике: в исходный раствор сульфита натрия с концентрацией 0,25 моль/дм³ добавили раствор CuSO₄ и в тот же момент отобрали нулевую пробу, залили раствор в автоклав рабочим объемом 1 дм³, загерметизировали, включили перемешивание и при комнатной температуре подали кислород под давлением 0,5 МПа. Отбор проб осуществляли через каждые 10-15 мин, в пробах анализировали содержание сульфита натрия.

Сульфитное число рассчитывали по формуле:

$$K_c = (C_0 - C_1) / (t_1 - t_0) \cdot P_{\text{O}_2}, \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{час} \cdot \text{МПа}) \quad (7.8)$$

где - C₀, C₁ – начальная и конечная концентрации Na₂SO₃, моль/дм³;

t₀, t₁ – начальное и конечное время, час;

P_{O₂} – парциальное давление кислорода, МПа.

Для исследования влияния интенсивности перемешивания на степень окисления сульфидов поставлена серия опытов по автоклавному окислению концентрата с содержанием сульфидов 60 % при температуре 200 °С, давлении кислорода 24 атм и продолжительности 2 ч.

Результаты по определению «сульфитного числа» и степени окисления при различной интенсивности перемешивания импеллерной мешалки в лабораторном автоклаве представлены на рисунке 7.11.

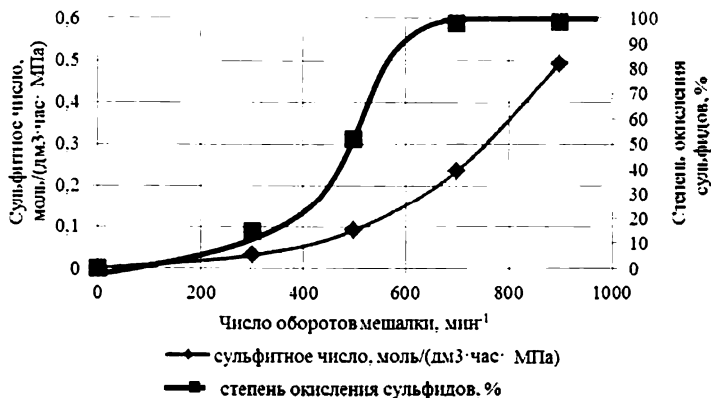


Рисунок 7.11. Зависимость «сульфитного числа» и степени окисления от частоты вращения импеллерной мешалки.

«Сульфитное число» отражает начальную стадию процесса выщелачивания, для которой характерно кислородное голодание. Определяющая роль K_c ослабевает в процессе выщелачивания, переходя из внешнедиффузионной области в кинетическую или внутридиффузионную.

Для обеспечения высокой интенсивности аэрации «сульфитное число» аппарата должно превышать 0,15-0,2 моль/(дм³·час·МПа), что для автоклава рабочим объемом 1 дм³ соответствует 600 мин.⁻¹ и более. Зависимость степени окисления сульфидов от интенсивности перемешивания показывает, что в интервале от 0 до 700 мин.⁻¹ мешалки, процесс окисления сульфидов происходит в диффузионной области, а при перемешивании более 700 об/мин он переходит в кинетическую.

Общую массопередачу (M) оценивают как $K_c V$, где V – объем раствора в аппарате, зависящий от коэффициента его заполнения. С увеличением коэффициента заполнения величина K_c уменьшается, как и величина M , особенно при коэффициенте заполнения автоклава больше 0,6 – 0,8.

7.1.5. Влияние свойств пульпы на степень окисления сульфидов

К основным характеристикам пульпы, определяющим показатели автоклавного окисления, относятся плотность пульпы и тонина помола сырья.

С увеличением плотности пульпы возрастает производительность аппарата по исходному сырью, что особенно важно при переработке бедных материалов. Однако при этом ухудшаются условия массопередачи,

особенно газообразных реагентов, возрастает нагрузка на перемешивающие устройства, осложняется разделение пульпы. Оптимальную плотность пульпы (но не более 50 % твердого) подбирают с учетом состава исходного сырья, режима процесса, условий разделения пульпы и требований к составу конечного раствора. Как правило, чем богаче исходное сырье, тем менее плотные (10-12 % твердого) пульпы применяют.

Показатели автоклавного окисления сырья значительно улучшаются при обеспечении его равномерной и глубокой степени измельчения, а также однородности фазового состава.

С увеличением степени дисперсности твердой фазы возрастают эффективность и полнота завершения процесса. Рекомендуется крупность исходного материала не более 74 мкм. Флотационные концентраты, как правило, не доизмельчают. Но если в концентратах в заметных количествах присутствуют сростки минералов с компонентами, не растворимыми (ограниченно растворимыми) в используемой среде, то оправдано доизмельчение до крупности 54-44 мкм [159].

Эксперименты по изучению влияния доизмельчения концентрата на степень окисления сульфидов при автоклавном окислении проведены на флотоконцентрате с содержанием сульфидов 60 %.

Флотоконцентрат доизмельчали в лабораторной шаровой мельнице до крупности 79 %, 94 % и 98 % класса минус 0,074 мм.

На рисунке 7.12 представлены результаты автоклавного окисления флотоконцентрата при температуре 200 °С.

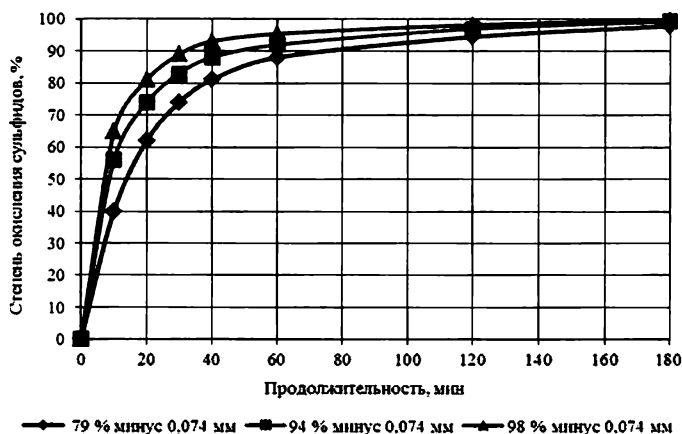


Рисунок 7.12. Влияние тонины помола концентрата на степень окисления сульфидов

Показано, что измельчение флотоконцентрата способствует увеличению степени окисления сульфидов.

7.2. Влияние основных параметров на показатели процесса низкотемпературного автоклавного окисления золото-медного флотоконцентрата

7.2.1. Вещественный состав флотационного концентрата

В результате лабораторных исследований и последующих полупромышленных испытаний по флотационному обогащению первичной руды месторождения «Березняковское» получен флотоконцентрат для гидрометаллургических исследований. Извлечение золота в данный продукт обогащения составило 95,3 %, серебра – 11,5 %, меди – 93,7 %, цинка – 85,5 %. Химический состав флотоконцентрата представлен в таблице 7.9.

Таблица 7.9. Химический состав флотоконцентрата

Компоненты	Массовая доля, %	Компоненты	Массовая доля, %
SiO ₂	41,2	С _и окисл	0,29
Al ₂ O ₃	6,8	С _{общ}	20,7
TiO ₂	0,24	С _{сульфид}	20,59
K ₂ O	0,25	С _{окисл}	0,11
CaO	0,24	As	2,34
MnO	0,020	Sb	1,15
Fe _{общ}	14,3	Zn	0,585
Fe _{окисл}	0,70	Pb	0,027
Fe _{сульфид}	13,6	С _{орг}	-
С _и общ	6,85	Au, г/т	54,6
С _и сульфид	6,56	Ag, г/т	92,0

Количественный минеральный состав флотоконцентрата (таблица 7.10) определен по данным химического и рентгеноструктурного анализов.

Таблица 7.10. Минеральный состав флотоконцентрата

Минералы, группы минералов	Массовая доля, %
Кварц	30,0
Пирофиллит	18,5
Полевые шпаты	2,0
Слюдистые	1,7

Продолжение таблицы 7.10

Кальцит	0,3
Сульфиды	46,0
<i>пирит</i>	27,7
<i>блеклая руда</i>	16,8
<i>халькопирит</i>	1,5
<i>другие</i>	<i>Ед.знаки</i>
Оксиды, гидроксиды железа, вторичные минералы меди	1,5
Итого:	100,0

Литофильные компоненты в концентрате представлены оксидами кремния и алюминия. Рудные компоненты представлены, в основном, железом и серой, доля которых составляет 14,3 и 20,7 %, соответственно. Характерно преобладание сульфидного железа (13,6 %). Сера присутствует преимущественно в сульфидной форме. Массовая доля мышьяка составляет 2,34 %, меди – 6,85 %, цинка – 0,585 %. Содержание золота 54,6 г/т, серебра – 92,0 г/т,

Доля породообразующих минералов составляет 52,5 %, из них 30 % приходится на кварц и 18,5 % - на слюдоподобный минерал пиррофиллит.

Рудная минерализация во флотоконцентрате представлена в основном сульфидами. Содержание сульфидов составляет 46 %, из них на долю пирита приходится 27,7 %. Массовая доля блеклой руды составляет 16,8 %. Халькопирит в пробе встречается в виде тонких прожилок в блеклой руде, заполняет микротрещины в ней, на его долю приходится 1,5 %. Остальные сульфиды находятся в пробе в виде единичных зерен.

Рентгеновским структурным фазовым анализом установлено, что блеклая руда представлена минералами изоморфного ряда теннантит - тетраэдрит. Для уточнения среднего химического состава блеклой руды была отобрана её мономинеральная фракция. Результаты анализа мономинеральной фракции отражены в таблице 7.11.

Из данных таблицы 7.11 видно, что по составу сульфосоли меди ближе к теннантиту ($Cu_{12}As_4S_{13}$).

Присутствие свинца в блеклой руде объясняется наличием в ней тонких вкраплений алтаита и галенита. Однако его количество в исходной руде незначительное и не превышает единичных знаков.

Таблица 7.11. Химический состав блеклой руды

Компонент	Массовая доля компонента, %
As	17,42
Sb	5,55
Cu	46,30
S	19,21
Fe	2,54
Zn	8,76
Pb	0,08
Ag, г/т	228

На микроанализаторе Camebax SX-50 проведено исследование брикетного аншлифа сульфидной фракции флотоконцентрата. Установлено, что основными минералами в ней являются пирит и теннантит, которые присутствуют в свободном виде, а также образуют сростки друг с другом (рисунок 7.13).

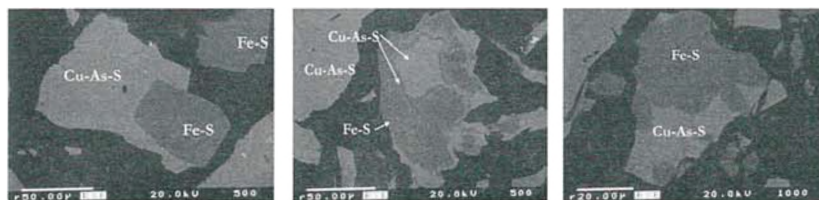
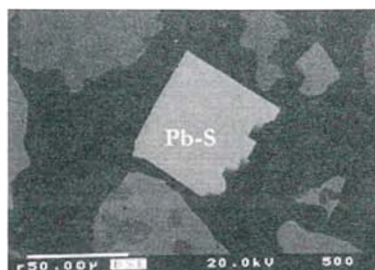
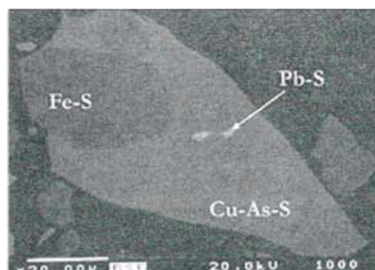


Рисунок 7.13. Сростки пирита и теннантита. Полированный брикетный аншлиф. Электронная микрофотография в обратно рассеянных электронах

При исследовании в сульфидах обнаружены тонкодисперсные включения галенита (рисунок 7.14).



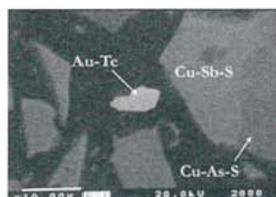
а)



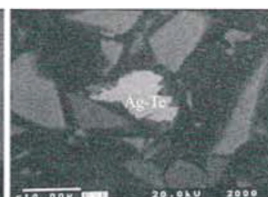
б)

Рисунок 7.14 – Зерно галенита (а); микровключение галенита в теннантите (б). Полированный брикетный аншлиф. Электронная микрофотография в обратно рассеянных электронах

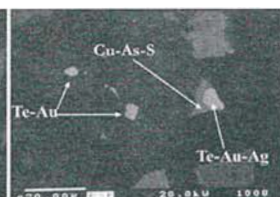
Кроме сульфидных минералов в пробе наблюдаются включения теллуридов золота и серебра. Включения очень мелкие и редкие (рисунок 7.15).



а)



б)



в)

Рисунок 7.15. Зерно теллурида золота, сrostок теннантита и тетраэдрита (а); теллурид серебра (б); микровключения теллуридов золота и серебра в сульфидах (в). Полированный брикетный аншлиф. Электронная микрофотография в обратно рассеянных электронах

В таблице 7.12 представлен рациональный анализ флотоконцентра на золото и серебро.

Установлено, что в концентрате в цианируемой форме находится 67,5 % золота и 45,8 % серебра. Массовая доля упорного металла, тонковкрапленного в сульфиды: золота – 18,6 %, серебра – 43,0 %, ассоциированного с комплексом минералов, растворимых в соляной кислоте 7,1 и 3,8 %, соответственно.

Таблица 7.12. Результаты рационального анализа флотоконцентрата на золото и серебро

Формы нахождения золота и серебра и характер их связи с рудными и породообразующими компонентами	Распределение			
	золота		серебра	
	г/т	%	г/т	%
Свободные (извлекаемые амальгамацией)	1,19	2,3	6,62	7,0
В виде сростков с рудными и породообразующими компонентами; ассоциированные с блёклыми рудами, частично растворимыми в цианиде натрия (цианируемые)	33,77	65,2	36,70	38,8
Всего в цианируемой форме	34,97	67,5	43,33	45,8
Извлекаемые цианированием после обработки щёлочью (ассоциированные с блёклыми рудами, частично растворимыми в щёлочи; покрытые поверхностными плёнками)	3,32	6,4	4,16	4,4
Извлекаемые цианированием после обработки соляной кислотой (ассоциированные с гидроксидами железа, карбонатами, окисленными минералами меди и пр.)	3,68	7,1	3,59	3,8
Извлекаемые цианированием после обработки азотной кислотой (ассоциированные с сульфидами, блёклыми рудами, частично растворимыми в азотной кислоте)	9,63	18,6	40,68	43,0
Тонко вкрапленные в породообразующие минералы	0,21	0,4	2,84	3,0
Итого: в исходной руде (по балансу)	51,8	100,0	94,6	100,0

Учитывая наличие в исследуемом концентрате шламистого минерального компонента, операция цианирования проводилась в присутствии сорбента (смола АМ – 2Б в CN – форме).

Проведенные исследования показали, что флотоконцентрат является упорным по отношению к цианистому процессу. Основными причинами технологической упорности флотоконцентрата к цианированию являются тонкая вкрапленность золота в сульфиды и наличие минералов-депрессоров золота (цианисидов).

7.2.2. Влияние продолжительности процесса автоклавного окисления

Исследования по определению влияния продолжительности процесса на показатели автоклавного окисления проведены на материале крупностью 90 % класса минус 10 мкм на навесках массой 100 г при общем давлении кислорода 1,5 МПа, Ж:Т=5:1, при температуре 110° С, ниже чем температура плавления элементарной серы (112,4 °С).

При определении оптимальной продолжительности процесса автоклавного окисления проведены опыты продолжительностью от 1 до 7 часов.

Состав жидкой фазы представлен в таблице 7.13. Содержание основных компонентов в кеках – в таблице 7.14.

Зависимости извлечения меди и цинка в раствор автоклавного окисления и степени окисления сульфидов от продолжительности процесса представлены на рисунке 7.16.

Таблица 7.13. Состав жидкой фазы автоклавного окисления (АО) при различной продолжительности

№ п/п	Продолжительность АО, час	Концентрация в растворе АО, г/л					
		H ₂ SO ₄	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Cu	Zn	As
1	1	35,2	16,4	1,6	8,9	0,40	1,88
2	2	35,1	17,5	0,7	10,1	0,72	2,32
3	3	38,5	27,5	0,2	11,0	0,83	2,69
4	4	40,3	31,2	0,0	11,8	0,84	3,01
5	5	39,2	32,9	0,0	12,5	0,85	3,30
6	6	44,1	34,1	0,0	13,3	0,99	3,08
7	7	45,3	35,0	0,0	13,9	1,21	3,50

Анализ продуктов низкотемпературного автоклавного окисления показал, что с увеличением продолжительности процесса концентрация меди, цинка, железа и мышьяка в растворе АО возрастает, так же увеличивается и кислотность раствора. Максимальная концентрация меди и цинка в растворе АО – 13,9 г/л и 1,21 г/л соответственно была достигнута при продолжительности выщелачивания 7 часов при остаточном содержании в кеке: меди – 0,5 % и цинка – 0,06 %. Максимальное извлечение меди и цинка составило 95 и 93 % соответственно (рисунок 7.16 а).

Таблица 7.14. Содержание основных компонентов в кеках автоклавного окисления при различной продолжительности

№ п/п	Выход кека, %	Массовая доля компонента, %						
		S _{сульфид}	S ⁰	С _{иобщ}	С _{исульфид}	Fe _{общ}	А _{общ}	Z _{общ}
1	63,5	8,20	3,96	3,1	3,1	2,45	1,55	0,50
2	61,3	4,90	4,51	3,6	3,6	2,51	1,23	0,35
3	59,9	3,51	6,69	2,3	2,2	2,12	1,33	0,22
4	57,7	3,11	6,88	1,7	1,6	2,65	1,40	0,19
5	56,8	2,95	8,50	1,4	1,3	2,18	1,06	0,15
6	57,8	2,89	8,15	0,9	0,8	2,65	1,08	0,10
7	56,6	2,23	8,59	0,5	0,4	3,11	0,95	0,06

С увеличением продолжительности автоклавного окисления увеличивается содержание элементарной серы в кеках. При продолжительности 5÷7 часов содержание элементарной серы в кеках составляет 8,5÷8,6 %. Остаточное содержание сульфидной серы составляет 2,9÷2,23 %, что соответствует степени окисления сульфидов 87÷89 % (рисунок 7.16 б).

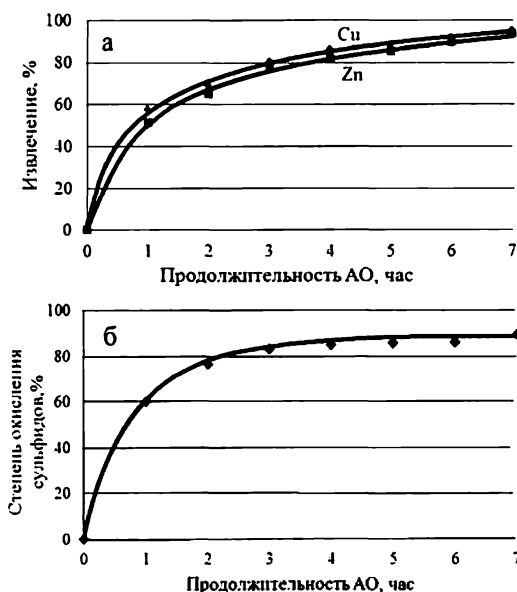


Рисунок 7.16. Зависимости извлечения меди и цинка в раствор (а) и степени окисления сульфидов (б) от продолжительности процесса автоклавного окисления

7.2.3. Влияние парциального давления кислорода на показатели процесса автоклавного окисления

Исследования по определению влияния давления кислорода на показатели автоклавного окисления проведены на флотоконцентрате, измельченном до крупности 90 % класса минус 10 мкм, при соотношении Ж:Т=5:1. Продолжительность автоклавного окисления составляла 5 часов.

Результаты опытов по автоклавному окислению при различном давлении кислорода представлены в таблицах 7.15 и 7.16.

Таблица 7.15. Состав жидкой фазы АО при различном давлении кислорода

№ п/п	Давление кислорода, МПа	Концентрация в растворе АО, г/л					
		H ₂ SO ₄	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Cu	Zn	As
8	0,4	45,3	26,6	0,0	11,6	0,65	3,38
9	0,7	42,5	26,6	0,0	10,3	0,75	2,96
10	1,0	44,8	34,6	0,0	11,0	0,87	2,81
11	1,5	48,2	31,6	0,0	12,5	0,85	3,30

Таблица 7.16. Содержание основных компонентов в кеках АО при различном давлении кислорода

№ п/п	Выход кека, %	Массовая доля компонента, %						
		S _{сульфид}	S ⁰	Cu _{общ}	Cu _{сульфид}	Fe _{общ}	As _{общ}	Zn _{общ}
8	58,0	2,2	7,4	2,0	1,9	2,19	1,18	0,20
9	57,5	1,7	7,5	1,5	1,4	1,87	1,44	0,13
10	57,7	1,4	7,8	1,0	0,8	1,61	2,23	0,11
11	57,0	1,2	8,5	0,8	0,7	2,08	1,06	0,11

При увеличении давления кислорода окисление сульфидной и образование элементарной серы протекает интенсивнее. Степень окисления сульфидов при этом увеличивается (рисунок 7.16 а).



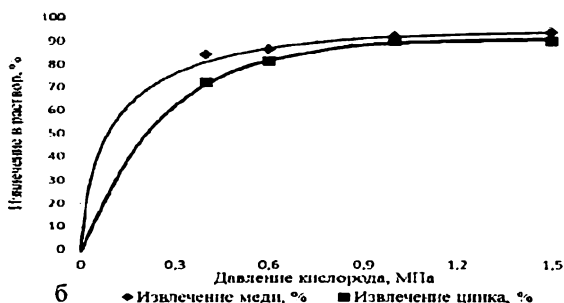


Рисунок 7.17. Влияние давления кислорода на степень окисления сульфидов (а) и извлечение цветных металлов в раствор (б)

На графике видно, что при проведении процесса автоклавного окисления при давлении от 0,4 до 1,5 МПа степень окисления сульфидов возрастает в среднем на 3÷4 %, что говорит о возможности проведения процесса при относительно низких давлениях кислорода.

Извлечение металлов в растворы автоклавного окисления в большей степени зависит от давления. Так, извлечение цинка в исследуемом интервале давлений возрастает с 71 до 90 %, а меди с 84 до 93 % (рисунок 7.17 б).

Следует отметить, что растворы содержат значительное количество мышьяка и железа во всем интервале давлений.

Показано, что с увеличением давления кислорода возрастает эффективность окислительных процессов, что обеспечивает более полное извлечение цветных металлов в раствор. Однако возрастает общее давление в автоклаве, а значит, требуются и более сложная аппаратура и соответственно большие затраты.

7.2.4. Влияние свойств пульпы на показатели процесса автоклавного окисления

Крупность исходного материала при низкотемпературном автоклавном окислении не должна превышать 40 мкм. Однако во многих случаях оправдано доизмельчение до крупности 10÷15 мкм, а иногда и до 3÷5 мкм [322].

Для определения влияния крупности пульпы на показатели автоклавного окисления проведена серия опытов при давлении кислорода 1,5 МПа на крупности материала 90 % класса минус 10 мкм. Продолжительность процесса окисления составляла 5 часов.

Результаты опытов представлены в таблицах 7.17, 7.18.

Таблица 7.17. Состав жидкой фазы АО при различной плотности пульпы

№ п/п	Плотность пульпы, %	Концентрация в растворе АО, г/л					
		H ₂ SO ₄	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Cu	Zn	As
12	25	69,1	53,8	0,3	15,25	1,10	5,2
13	20	56,1	45,2	0,2	14,01	0,95	4,4
14	17	48,2	31,6	0,0	12,50	0,85	3,3
15	14	42,3	29,6	0,0	10,95	0,80	3,1

Таблица 7.18. Содержание основных компонентов в кеках автоклавного окисления при различной плотности пульпы.

№ п/п	Выход кека, %	Массовая доля компонента, %						
		S _{сульфид}	S ⁰	С _{иобщ}	С _{исульфид}	Fe _{общ}	As _{общ}	Zn _{общ}
12	59,9	2,13	7,7	2,45	2,2	1,86	1,29	0,22
13	58,5	2,20	7,6	1,81	1,8	1,72	1,25	0,16
14	57,1	2,12	8,2	1,31	1,3	2,45	1,15	0,12
15	56,0	2,21	8,0	1,01	0,9	2,50	1,15	0,11

В плотных пульпах (20÷25 %) полученные растворы более насыщены по ионному составу, однако в кеках автоклавного окисления остается значительное количество ценных компонентов.

Окисление сульфидов в данном случае не зависит от плотности пульпы. Кеки, полученные из более разбавленных пульп (14÷17 %), содержат меньше цветных металлов, однако содержание железа в них возрастает. Это можно объяснить тем, что при разбавлении пульпы кислотность раствора снижается, и часть железа переходит в нерастворимые формы. Медь и цинк при этом довольно хорошо растворяются, а их извлечение возрастает (рисунок 7.18)

На рисунке 7.18 показано, что при уменьшении плотности пульпы извлечение цинка и меди в растворы автоклавного окисления увеличивается от 80 % и 81 % (при Ж:Т=3:1) до 89 % и 91 % (при Ж:Т=6:1) соответственно.



1 - Извлечение меди, % 2 - Извлечение цинка, %

Рисунок 7.18. Зависимость извлечения меди и цинка в раствор автоклавного окисления от плотности пульпы

Определение влияния тонины помола флотоконцентрата на показатели автоклавного окисления проведены на навесках массой 100 г при соотношении Ж:Т=5:1, давлении кислорода 1,5 МПа, в течение 5 часов.

Полученные результаты представлены в таблицах 7.19, 7.20.

Таблица 7.19. Состав жидкой фазы автоклавного окисления при различной тонине помола

№ п/п	Р ₉₀ , мкм	Концентрация в растворе АО, г/л					
		H ₂ SO ₄	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Cu	Zn	As
16	40,59	37,9	20,2	9,5	7,3	0,51	1,8
17	21,30	38,3	22,9	5,9	8,6	0,60	1,9
18	15,24	43,6	28,3	1,1	9,5	0,65	2,5
19	9,82	46,5	36,4	0,0	12,0	0,85	3,3
20	5,16	47,6	40,5	0,0	12,9	0,91	3,7

Таблица 7.20. Содержание основных компонентов в кеках автоклавного окисления при различной тонине помола

№ п/п	Выход кека, %	Массовая доля компонента, %						
		S _{сульфид}	S ⁰	Si _{общ}	Si _{сульфид}	Fe _{общ}	As _{общ}	Zn _{общ}
16	69,9	8,96	5,0	5,4	5,2	6,2	2,32	0,48
17	60,6	4,64	5,6	3,1	3,0	4,3	1,89	0,40
18	57,9	3,21	6,5	2,5	2,3	3,9	1,56	0,30
19	56,1	2,10	8,2	1,0	1,0	2,7	1,02	0,12
20	55,5	1,51	8,6	0,8	0,7	1,8	1,02	0,09

При более грубом помоле (20÷40 мкм) материала интенсивность окисления сульфидов значительно снижается. Скорость окислительных процессов в пульпе так же снижается. Об этом свидетельствуют ионы железа (II) в растворе.

При помоле материала менее 10 мкм концентрация закисного железа в растворе снижается до значения 0,0 г/л, увеличивается концентрация кислоты, мышьяка и железа (III). Окислительный потенциал системы возрастает, переход цветных металлов в раствор становится более интенсивным.

На рисунке 7.19 представлены зависимости степени окисления сульфидов и извлечения цветных металлов в раствор автоклавного окисления от крупности материала.



Рисунок 7.19. Зависимости (а) степени окисления сульфидов и (б) извлечения цветных металлов в раствор автоклавного окисления при различной крупности материала

На рисунке 7.19 а показано, что степень окисления сульфидов имеет прямопропорциональную зависимость от крупности окисляемого материала. Максимальное окисление сульфидов достигается при крупности 5 мкм (92,7 %). При крупности 10 мкм – 89,8 %.

Извлечение цветных металлов в раствор имеет более сложную зависимость: рисунок 7.19 б.

Извлечение меди в интервале крупности материала от 40 до 15 мкм возрастает линейно с 56 % до 79 %. Далее в интервале от 15 до 10 мкм наблюдается резкий скачок извлечения металла на 12,5 %. Измельчение концентрата до 5 мкм увеличивает извлечение меди всего на 1,5 %.

Извлечение цинка при данной продолжительности процесса автоклавного окисления имеет аналогичную зависимость. Резкий скачок величины извлечения цинка в раствор наблюдается при крупности измельчения флотоконцентрата от 20 до 10 мкм. В данном интервале извлечение увеличивается с 61 % до 88,5 %. При крупности материала 5 мкм извлечение цинка составляет 91,4 %.

7.2.5. Сопоставление основных показателей и выбор оптимального режима автоклавного окисления

В таблице 7.21 представлена сопоставительная оценка основных показателей процесса автоклавного окисления: степени окисления сульфидов и величин извлечения цветных металлов.

Таблица 7.21. Показатели процесса автоклавного окисления при различных параметрах

№ п/п*	Степень окисления сульфидов, %	Извлечение металлов, %	
		Cu	Zn
1	60,2	57,2	51,2
2	76,2	69,0	64,7
3	82,9	80,4	78,0
4	84,9	86,3	82,0
5	85,7	88,4	85,4
6	85,9	91,7	89,2
7	89,2	95,3	93,4
8	89,3	83,9	71,8
9	91,7	87,9	87,8
10	92,1	91,9	89,5

Продолжение таблицы 7.21

№ п/п*	Степень окисления сульфидов, %	Извлечение металлов, %	
		Cu	Zn
11	93,0	93,5	89,6
12	90,1	81,4	80,4
13	89,3	86,8	85,5
14	87,8	90,5	88,9
15	88,3	91,7	89,5
16	56,5	55,8	54,1
17	77,5	74,2	61,0
18	84,4	79,6	71,3
19	89,8	91,8	88,5
20	92,7	93,2	91,4

* номера опытов в таблице соответствуют номерам опытов по автоклавно-му окислению

На основании анализа результатов автоклавного окисления, представленных в таблице 7.21, выбраны параметры, соответствующие оптимальному режиму процесса низкотемпературного автоклавного окисления (110 °С) для исследуемого флотоконцентрата (таблица 7.22).

Таблица 7.22. Оптимальные параметры и показатели низкотемпературного автоклавного окисления

Параметры процесса		Значение показателей
Крупность частиц, мкм		≤10
Плотность пульпы, %		14÷17
Давление кислорода, Мпа		>1,0
Продолжительность, час		6÷7
Температура, °С		110
Извлечение, %	Cu	90÷95
	Zn	88÷93

7.2.6. Вещественный состав продуктов низкотемпературного автоклавного окисления

Для проведения исследований по изучению вещественного состава продуктов низкотемпературного автоклавного окисления пирит-теннантитового флотоконцентрата использовали материал, полученный в оптимальных условиях: крупность измельчения – 90 % класса минус 10 мкм, температура – 110 °С, давление кислорода – 1,5 МПа, соотношение Ж:Т = 5:1, продолжительность 5 часов. Степень окисления сульфидов составила 88 %.

Ионный состав полученного раствора представлен в таблице 7.23.

Таблица 7.23. Ионный состав раствора автоклавного окисления

Элемент	Концентрация в растворе, мг/л	Элемент	Концентрация в растворе, мг/л
H ₂ SO ₄	47170	Hg	<0,005
Al	369	Mg	29,1
As	3300	Mn	14,5
Ca	180	Ni	19,9
Cd	8,7	Pb	18,3
Co	11,9	Sb	112
Cu	12860	Zn	870
Fe ³⁺	34310	Au	<0,1
Fe ²⁺	<0,1	Ag	<0,05

Содержание основных компонентов в кеке автоклавного окисления представлено в таблице 7.24.

Таблица 7.24. Фазовый состав кека автоклавного окисления

Компонент	Массовая доля, %	Компонент	Массовая доля, %
SiO ₂	50,90	Sb	0,56
Al ₂ O ₃	7,10	Zn	0,15
TiO ₂	0,31	Co	<0,001
Fe _{окисленное}	1,40	Ni	0,03
Fe _{сульфидное}	0,14	Cd	0,02
С _{общая}	1,19	С _{окисленная}	0,22
С _{окисленная}	0,14	С _{сульфидная}	2,28
С _{сульфидная}	1,05	С _{элементарная}	8,50
А _{окисленный}	0,52	Au, г/т	75,00
А _{сульфидный}	0,54	Ag, г/т	127,90

Из представленных данных видно, что продукты низкотемпературного автоклавного окисления являются сложными по составу материалами. Основными компонентами раствора являются: серная кислота, железо, медь, мышьяк и цинк. Прочие компоненты раствора содержатся в незначительных количествах и представлены: Al, Mg, Mn, Ca, Ni, Cd, Pb, Co, Sb.

Кек автоклавного окисления на 50,9 % состоит из оксида кремния и на 7,1 % из оксида алюминия. Кроме того, в кеке содержится 11 % серы, 2,3 % которой приходится на сульфидную и 8,5 % на элементарную. Так же в кеке содержится некоторое количество цветных металлов. Содержание драгоценных металлов увеличивается за счет выхода кека окисления (57 %) по сравнению с исходным концентратом. Так же в кеке содержится мышьяк и сурьма в количестве 1,06 и 0,56 % соответственно.

Для выявления фазового преобразования исследуемого флотоконцентрата в процессе низкотемпературного автоклавного окисления определен качественный минеральный состав исследуемых продуктов методом рентгеноструктурного фазового (дифрактометрического) анализа на аппарате «Shimadzu XRD-6000» при $CuK\alpha$ -излучении. Минералы идентифицированы при помощи JCPDS-ICDD, PDF-2, Data base.

Полученные результаты представлены в таблице 7.25.

Таблица 7.25. Минеральный состав флотационного концентрата и кека низкотемпературного АО по данным фазового рентгеноструктурного анализа

Наименование продукта	Состав
Флотоконцентрат	Кварц, пирофиллит, пирит, теннантит, хлорит, гиббсит
Кек низкотемпературного автоклавного окисления	Кварц, пирофиллит, теннантит, пирит, сера, мусковит

Показано, что в процессе низкотемпературного автоклавного окисления исследуемого флотационного концентрата основные породобразующие минералы кварц и пирофиллит остаются практически без изменений.

В концентрате обнаружен слюдоподобный минерал хлорит и гидроксид алюминия (гиббсит), которые полностью отсутствуют в кеке АО. В то же время в кеке наблюдается слюда – мусковит. Так же пока-

зано наличие в кеке низкотемпературного автоклавного окисления элементарной серы (рисунок 7.20).

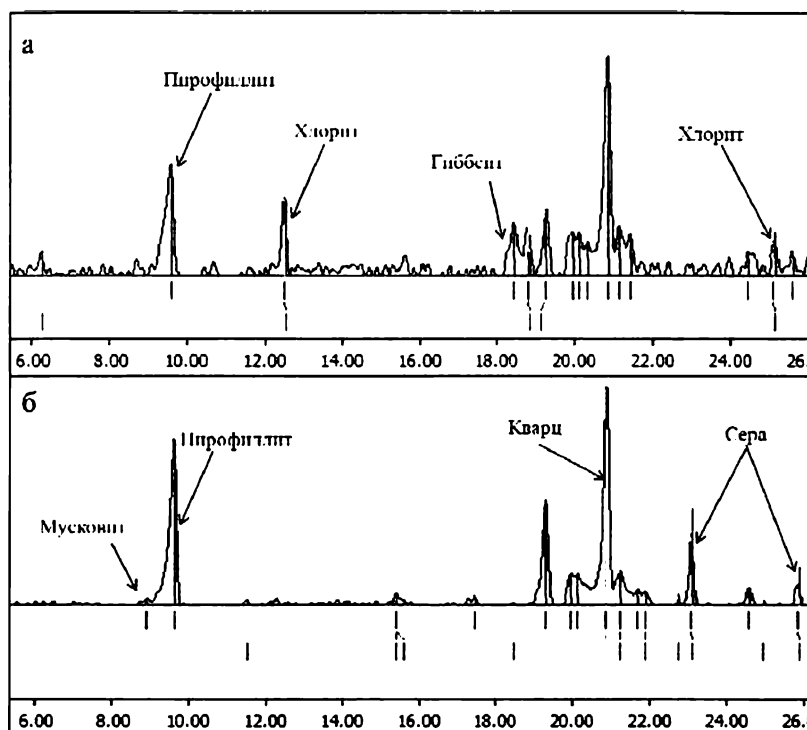


Рисунок 7.20. Результаты дифрактометрического анализа исходного флотоконцентрата (а) и кеки низкотемпературного автоклавного окисления (б)

По данным рентгеноструктурного анализа сульфиды в исследуемых образцах представлены пиритом и теннантитом.

На рисунке 7.21 показано, что пирит в процессе низкотемпературного автоклавного окисления разрушается значительно активнее, чем теннантит. Пики пирита значительно отличаются по интенсивности в исходном концентрате и в кеке автоклавного окисления.

В тоже время теннантит остается практически без изменений.

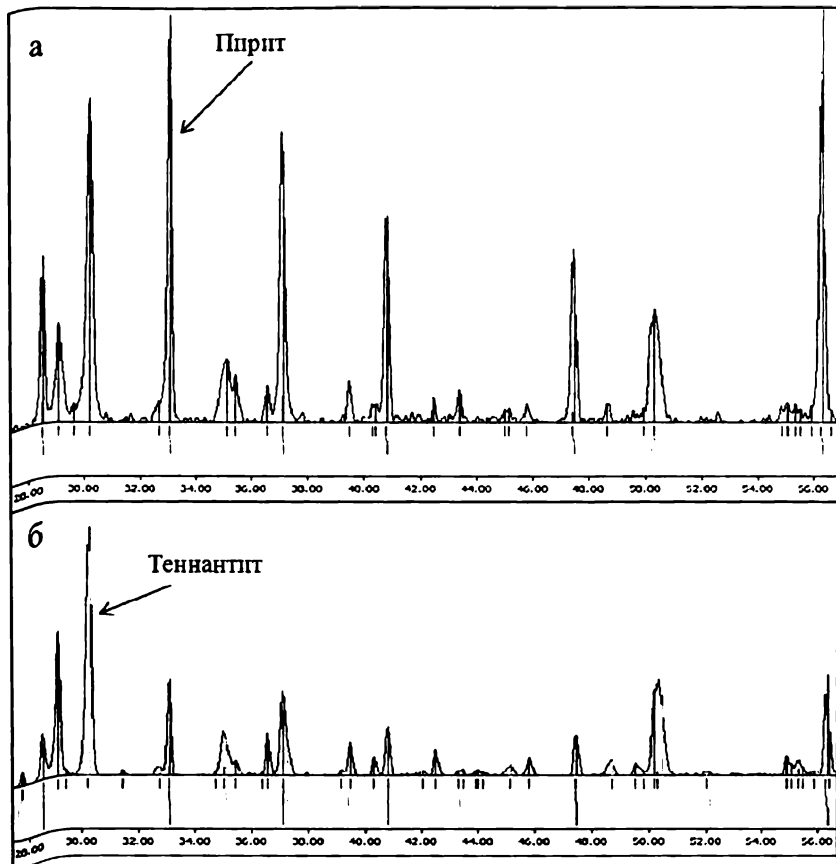


Рисунок 7.21. Результаты дифрактометрического анализа исходного флотоконцентрата (а) и кекка низкотемпературного автоклавного окисления (б).

При полном окислении сульфидов, кекка низкотемпературного автоклавного окисления исследуемого пирит-теннантитового флотоконцентрата будет состоять из породообразующих минералов: кварц, пиррофиллит, слюда (мусковит) и сера в элементарном состоянии.

Прочие соединения: сульфаты, арсенаты и др. будут присутствовать в незначительных количествах.

7.3. Определение оптимальных условий автоклавного окисления свинцовых, свинцово-цинковых концентратов и их смесей с золото-сульфидным концентратом

Изучено влияние крупности частиц, кислотности раствора, температуры и давления кислорода на процесс автоклавного окисления концентратов.

7.3.1. Определение крупности концентрата и кислотности пульпы при автоклавном окислении свинцового концентрата

Определение кислотности пульпы проведено при Ж:Т = 3:1, при температуре 220 °С и давлении кислорода 3,0 МПа.

Автоклавное окисление проведено на концентрате исходной крупности (содержание классов +0,074 мм – 11,4 %; +0,04 мм – 32,4 %) и после доизмельчения (таблица 7.26).

Выщелачивание свинцового концентрата без добавления кислоты показало невысокую скорость окисления галенита, независимо от крупности материала. Происходит пассивация частиц галенита плёнкой сульфата свинца. Степень окисления сульфидов составила 86 %.

Концентрация серной кислоты в растворе после нейтрального автоклавного окисления составила 20 г/л. При этом весь цинк извлекался в раствор. Степень окисления сфалерита не зависит от крупности материала и начальной кислотности, так как сульфат цинка переходит в раствор и не образует пассивирующих плёнок на поверхности минерала.

При повышении начальной кислотности до 20 г/л скорость окисления галенита увеличивается в два раза, а степень окисления достигает 95,8 % при крупности концентрата 99 % минус 40 мкм.

При кислотности пульпы 50 г/л степень окисления сульфидов составила 96-98 %. Максимальный расход кислорода при практически полном окислении сульфидов составил 185 кг/т. Продолжительность автоклавного окисления в зависимости от крупности концентрата составила 40-60 мкм.

Увеличение массы кека на 5-10 % связано с образованием нерастворимых сульфатов.

На рисунке 7.22 представлена зависимость расхода кислорода и продолжительность автоклавного окисления свинцового концентрата от кислотности пульпы.

Таблица 7.26. Определение оптимальной крупности и исходной кислотности пульпы при автоклавном окисления свинцового концентрата (КС)

Показатели процесса	Начальная концентрация H ₂ SO ₄ , г/л											
	0			20			50					
	11,4/32,4	0,05/2,6	0,0/1,0	11,4/32,4	0,05/2,6	0,0/1,0	11,4/32,4	0,05/2,6	0,0/1,0	11,4/32,4	0,05/2,6	0,0/1,0
Содержание класса крупности +0,074/+0,040, %	39	45	58	19	30	33	60	55	42			
Продолжительность окисления, мин												
Концентрация H ₂ SO ₄ , г/л	19,8	22,1	21	29,4	33,4	35,9	63,7	66,2	54,1			
Концентрация Fe ³⁺ , г/л	0,8	1,3	1,5	1,4	3,2	5,8	2,2	5,5	7,8			
Концентрация Fe ²⁺ , г/л	0	0	0	2	0	0	1,4	0	0			
Концентрация Zn, г/л	2,4	2,6	2,3	2,2	2,4	2,1	2,2	2,3	2,2			
Выход кека, %	104,6	105,2	107,1	101,25	102,7	104,8	108,7	107,8	110			
Содержание S _{общ.} , %	9,5	10,3	11,6	9,9	11,8	10,9	9,7	9,2	10,0			
Содержание S _{окс.} , %	6,6	8,7	9,8	5,7	10,7	10,4	9,1	9,0	9,8			
Содержание S _{сульфиды} , %	3	1,6	1,8	4,2	1,1	0,5	0,6	0,2	0,2			
Содержание Zn, %	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01			
Содержание Fe, %	4,1	3,9	4,4	3,4	4,0	4,1	3,4	3,1	4			
Степень окисления сульфидов, %	75,3	86,7	85	65,2	90,8	95,8	95,9	98,3	98,3			
Извлечение Zn, %	99,5	99,5	98,9	99,5	99,5	99,5	99,5	98,9	99,5			

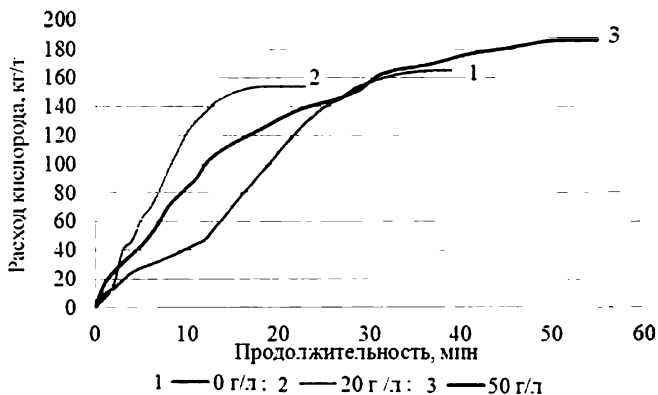


Рисунок 7.22. Зависимость расхода кислорода и продолжительности автоклавного окисления свинцового концентрата от кислотности пульпы

7.3.2. Определение оптимальной температуры и давления кислорода автоклавного окисления свинцового концентрата

Для определения оптимальной температуры автоклавного окисления и давления кислорода эксперименты проведены на концентрате, измельченном до 97 % класса минус 40 мкм. Начальная концентрация кислоты в растворе составляла 50 г/л.

На рисунке 7.23 показано влияние температуры на продолжительность процесса автоклавного окисления и расход кислорода.

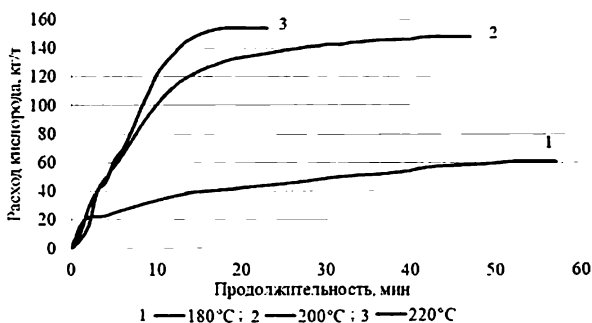


Рисунок 7.23. Кинетика автоклавного окисления свинцового концентрата при различной температуре

При температуре 200 °C показатели процесса снижаются, а при 180 °C процесс окисления прекращается. Повышение давления кисло-

рода с 3 до 3,3 МПа не оказывает значительного влияния на процесс автоклавного окисления.

Таблица 7.27. Определение оптимальной температуры и давления кислорода при автоклавном окислении свинцового концентрата

Показатели процесса	Температура процесса, °С					
	180	200	220	220	220	220
	Общее давление, МПа					
	1,7	2,4	3,0	3,1	3,2	3,3
Продолжительность окисления, мин	58	45	41	19	30	33
Концентрация H ₂ SO ₄ , г/л	21	22,1	21,1	29,4	33,4	35,9
Концентрация Fe ³⁺ , г/л	1,5	1,3	1,2	1,4	3,2	5,8
Концентрация Fe ²⁺ , г/л	0	0	0	2	0	0
Концентрация Zn, г/л	2,3	2,6	2,4	2,2	2,4	2,1
Выход кека, %	107,1	110,2	109,6	108,2	110,7	109,8
Содержание S _{общ} , %	11,6	10,3	9,9	9,9	10,8	10,8
Содержание S _{ок} , %	9,8	9,4	9,5	9,5	10,7	10,6
Содержание S _{сульфид} , %	1,8	0,9	0,4	4,2	0,1	0,2
Содержание Zn, %	0,50	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
Содержание Fe, %	4,4	3,9	4,1	3,4	4,0	4,1
Степень окисления сульфидов, %	85	92,5	96,7	97,0	99,2	98,2
Извлечение Zn, %	73,2	99,4	99,5	99,5	98,9	99,5

Оптимальные условия автоклавного окисления свинцового концентрата:

- крупность концентрата не менее 97 % класса минус 40 мкм;
- исходная концентрация серной кислоты в растворе пульпы – 50 г/л;
- температура автоклавного окисления – 220 °С;
- давление кислорода – 3,0-3,1 МПа.

При данных условиях процесса степень окисления сульфидов составит 98-99 %, извлечение цинка в раствор – 98-99 %, выход кека – 105-110 %.

7.3.3. Определение крупности концентрата и кислотности пульпы при автоклавном окислении свинцово-цинкового концентрата

Результаты исследований представлены в таблице 7.28.

Таблица 7.28. Определение оптимальной крупности и кислотности пульпы при автоклавном окислении свинцово-цинкового концентрата

Показатели процесса	Начальная концентрация H ₂ SO ₄ , г/л							
	0				50			
Содержание класса крупности +0,074/0,040, %	11,6/ 30,2	0,4/ 4,8	0,0/ 1,7	0,0/ 0,2	11,6/ 30,2	0,4/ 4,8	0,0/ 1,7	0,0/ 0,2
Продолжительность окисления, мин	67	52	27	31	60	53	52	29
Концентрация H ₂ SO ₄ , г/л	23,4	29,4	22,1	19,8	77,4	72,2	87,8	86,9
Концентрация Fe ³⁺ , г/л	0,4	0,8	0,6	0,3	4,4	5,1	4,2	4,8
Концентрация Fe ²⁺ , г/л	0,8	1,1	0,8	1,1	0,8	2,8	0,0	0,8
Концентрация Zn, г/л	30,4	33,6	32,3	28,9	31,0	34,5	45,6	33,7
Выход кека, %	59,8	60,4	68,4	61,3	60,9	63,3	61,7	59,2
Содержание S _{общ.} , %	9,9	10,5	10,8	7,45	11,2	10,3	8,7	9,7
Содержание S _{ок.} , %	5,6	5,4	6,3	6,4	9,9	9,2	8,1	9,6
Содержание S _{сульфид.} , %	4,3	5,1	4,5	1,1	1,3	1,1	0,6	0,1
Содержание Zn, %	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1
Степень окисления сульфидов, %	77,4	73,2	76,3	94,5	93,2	94,2	96,8	99,5
Извлечение Zn, %	99,7	99,7	99,6	99,3	99,3	99,7	99,3	99,7

7.3.4. Определение оптимальной температуры и давления кислорода автоклавного окисления свинцово-цинкового концентрата

Результаты исследований представлены в таблице 7.29.

Оптимальные условия автоклавного окисления свинцово-цинкового концентрата:

- крупность концентрата не менее 96 % класса минус 40 мкм;
- исходная концентрация серной кислоты – 50 г/л;
- температура автоклавного окисления – 220 °С;
- давление кислорода – 0,7-0,8 МПа (общее – 3,0-3,1 МПа).

При данных условиях процесса степень окисления сульфидов составит 94-99 %, извлечение цинка в раствор – более 99 %.

Таблица 7.29. Определение оптимальной температуры и давления кислорода при автоклавном окислении свинцово-цинкового концентрата

Показатели процесса	Температура, °С					
	180	200	220	220	220	220
	Общее давление, МПа					
	1,7	2,4	3,0	3,1	3,2	3,3
Продолжительность окисления, мин	58	77	55	53	50	50
Концентрация H ₂ SO ₄ , г/л	14,7	40,1	43,4	49,4	50,2	45,9
Концентрация Fe ³⁺ , г/л	4,5	4,3	5,2	5,4	5,2	5,8
Концентрация Fe ²⁺ , г/л	1,2	0,2	0,2	0,2	0,0	0,0
Концентрация Zn, г/л	32,3	34,6	35,4	29,2	33,4	34,1
Выход кека, %	69,6	64,2	59,6	60,2	61,7	59,8
Содержание S _{общ} , %	11,6	10,3	9,9	9,9	8,5	10,8
Содержание S _{ок} , %	8,8	9,1	9,5	9,5	8,4	10,4
Содержание S _{сульфидн} , %	2,8	1,2	0,4	0,4	0,1	0,4
Содержание Zn, %	2,5	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
Степень окисления, %	85,3	93,7	97,9	98,1	99,5	97,9
Извлечение Zn, %	90,8	99,7	99,7	99,7	99,4	99,7

7.3.5. Определение оптимальных параметров автоклавного окисления смеси свинцового, свинцово-цинкового и золотосульфидного концентратов

Оптимальные условия автоклавного окисления исследуемых концентратов практически совпадают.

Автоклавное окисление смесей концентратов проведены при температуре 220 °С, давлении кислорода 3,0 МПа. Концентраты перед смешиванием измельчали и проводили кислотную обработку для удаления части железа и разрушения карбонатов.

Основная задача оптимизации автоклавного окисления смеси концентратов заключалась в определении минимального содержания свинца в смеси (оптимальное соотношение свинцового и золотосодержащего концентратов) для максимального извлечения драгоценных металлов и свинца в веркблей при последующей плавке.

В таблице 7.30 представлены составы смесей концентратов. Для удобства оформления таблиц введены обозначения концентратов: КС – свинцовый концентрат; ППС – свинцово-цинковый концентрат; ЗС – золотосульфидный концентрат.

Таблица 7.30. Составы исследуемых смесей ППС:ЗС

Характеристики смеси	Наименование смеси				
	ППС (4)	ППС (3)	ППС (2)	ППС (1)	ППС (0,5)
Соотношение ППС:ЗС	4:1	3:1	2:1	1:1	0,5:1
Содержание Fe, %	17,2	18,2	19,9	23,2	26,5
Содержание Sb, %	1,3	1,6	2,0	3,0	4,0
Содержание As, %	1,4	1,8	2,3	3,4	4,5
Содержание S, %	22,8	23,6	25,0	27,6	30,3
Содержание Zn, %	14,8	13,9	12,3	9,3	6,2
Содержание Pb, %	22,5	21,1	18,8	14,2	9,6
Содержание Au, г/т	4,4	5,5	7,4	11,0	14,7
Содержание Ag, г/т	213,7	200,9	179,5	136,8	94,1

Кислотная обработка смесей проведена при Ж:Т = 1:1, при комнатной температуре. Результаты, полученные при кислотной обработке смесей, представлены в таблице 7.31.

Таблица 7.31. Кислотная обработка смесей

Показатели процесса	Наименование смеси				
	ППС (4)	ППС (3)	ППС (2)	ППС (1)	ППС (0,5)
Выход кека, %	96,8	97,1	97,9	98,2	98,2
Расход H ₂ SO ₄ , кг/т	30,3	34,6	34,0	18,9	14,5
Извлечение Fe, %	6,4	4,9	3,2	1,9	1,1
Извлечение Zn, %	1,5	1,6	1,4	1,5	1,7

Показано, что при кислотной обработке расход кислоты и извлечение железа в раствор снижается пропорционально содержанию свинцового концентрата в смеси. Извлечение цинка в раствор во всех опытах в среднем составляло 1,5 %.

Автоклавное окисление смесей проводили в одинаковых условиях с последующим кондиционированием в течение 2 часов, при температуре 90-95 °С. Результаты представлены в таблице 7.32.

Таблица 7.32. Показатели автоклавного окисления смесей ППС:ЗС

Показатели процесса	Наименование смеси					
	ППС (4)	ППС (3)	ППС (2)	ППС (1)	ППС (0,5)	
Концентрация в растворе автоклавного окисления, г/л						
H ₂ SO ₄	93,1	112,7	124,9	115	266	
Fe ³⁺	8,96	10,8	14,6	26,9	68,9	
Fe ²⁺	0,0	0,0	0,6	2,5	0,0	
Zn	53	48,7	43,2	20,7	22	
As	2,4	3,4	4,9	5,0	15,9	
Содержание в кеке автоклавного окисления, %						
Sb	1,58	1,41	1,92	1,15	0,91	
As	0,85	0,96	1,52	1,44	1,55	
S _{общ}	8,42	8,82	8,26	7,43	5,1	
S _{ок}	8,3	8,6	8,0	7,0	4,9	
S _{сульфид}	0,12	0,22	0,26	0,43	0,2	
Pb	26,6	26,7	22,3	24,1	22,3	
Au, г/т	6,4	7,9	10,0	21,4	31,2	
Ag, г/т	307,5	287,0	242,6	265,7	222,0	
Основные показатели автоклавного окисления, %						
Продолжитель- ность, мин	81	69	60	51	61	
Выход, %	69,5	70,0	74,0	51,5	42,2	
Степень окисления S, %	99,5	99,1	99,0	98,4	99,1	
Извлечение в раствор, %	As	57,8	62,7	51,1	78,2	85,5
	S	74,3	73,8	75,5	86,1	93,9
	Fe	22,1	22,3	25,2	38,5	61,6
	Zn	99	99	99	99	99

Показано, что при автоклавном окислении смесей происходит разрушение сульфидов. При этом цинк извлекается в раствор более, чем на 99 %.

Выход кека автоклавного окисления начинает снижаться при соотношении ППС:ЗС ≤ 2:1 (рисунок 7.24).

Извлечение серы, мышьяка и железа в раствор увеличивается при снижении содержания свинца в исходной смеси.

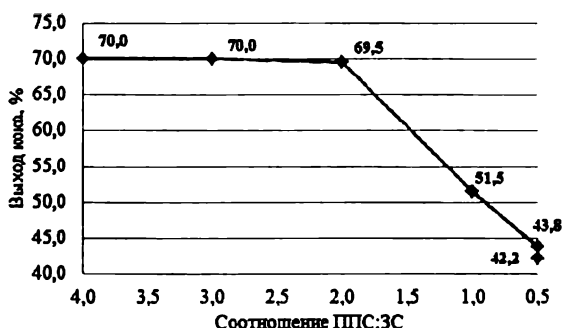


Рисунок 7.24. Зависимость выхода кека от величины соотношения ППС:ЗС

На рисунке 7.25 представлены зависимости автоклавного окисления смесей, полученные по показаниям кислородомера.

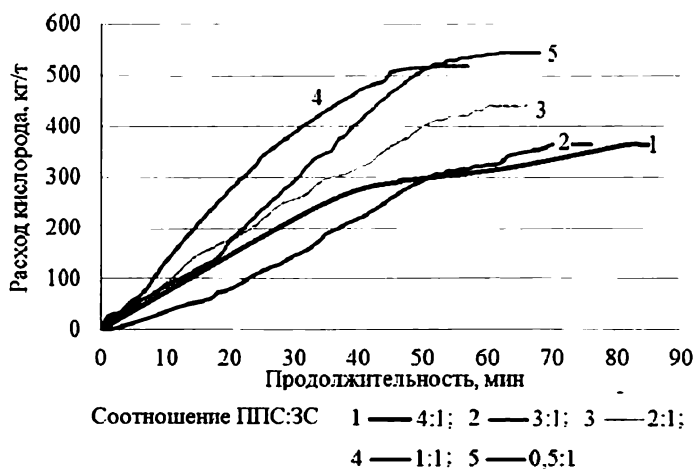


Рисунок 7.25. Зависимость автоклавного окисления смеси цинцово-цинкового (ППС) и золотосульфидного (ЗС) концентратов от расхода кислорода

На рисунке 7.25 видно, что с увеличением доли ЗС в смеси, расход кислорода увеличивается с 370 до 540 кг/т. Это связано с увеличением содержания сульфидной серы и мышьяка в окисляемом материале.

Анализ таблицы 7.32 показывает, что соотношение концентратов в смеси не влияет на основные показатели автоклавного окисления – степень окисления сульфидов и извлечение цинка в раствор. Увеличение содержания ЗС в смеси приводит к снижению выхода кека, увеличению извлечения железа, мышьяка и серы в раствор. Несмотря на высокое извлечение мышьяка в раствор, при увеличении содержания ЗС в смеси увеличивается содержание мышьяка в кеках автоклавного окисления.

Смесь свинцового концентрата (КС) с различным содержанием золотосульфидного концентрата (ЗС) окисляется аналогичным образом.

В таблице 7.33 приведены составы смесей КС:ЗС, в таблице 7.34 – результаты опытов по автоклавному окислению смесей.

Таблица 7.33. Составы исследуемых смесей КС:ЗС

Характеристики смеси	Наименование смеси			
	КС(5)	КС(1)	КС(0,5)	КС(0,1)
Соотношение КС:ЗС	5:1	1:1	0,5:1	0,1:1
Содержание Fe, %	12,3	20,6	24,8	30,9
Содержание Sb, %	1,1	3,0	4,0	5,4
Содержание As, %	1,2	3,4	4,5	6,1
Содержание S, %	15,8	23,8	27,7	33,5
Содержание Zn, %	1,1	0,7	0,5	0,2
Содержание Pb, %	50,1	30,2	20,3	5,8
Содержание Au, г/т	3,7	11,0	14,7	20,0
Содержание Ag, г/т	384,8	234,3	159,1	49,7

Таблица 7.34. Автоклавное окисление смесей КС:ЗС

Показатели процесса	Наименование смеси			
	КС(5)	КС(1)	КС(0,5)	КС(0,1)
Концентрация в растворе, г/л				
H ₂ SO ₄	25,5	34,5	48,9	68,9
Fe ³⁺	3,3	7,8	17,9	67,9
Fe ²⁺	0,0	0,0	0,6	2,5
Zn	2,9	1,7	1,1	0,2
As	1,35	2,39	5,87	15,02
Содержание в кеке, %				
Sb	1,5	1,1	0,9	1,3
As	0,69	0,82	1,26	1,43
Собщ	9,8	9,7	7,9	5,8
Сульфид	0,2	0,2	0,6	0,3
Pb	49,0	30,9	27,4	11,3
Au, г/т	3,6	11,3	19,9	38,9
Ag, г/т	376,9	239,3	215,0	96,4

Показатели процесса	Наименование смеси			
	КС(5)	КС(1)	КС(0,5)	КС(0,1)
Основные показатели АВВ				
Продолжительность, мин	70	72	60	65
Выход кека, %	102,1	97,9	74,0	51,5
Степень окисления сульфидов, %	99,5	99,1	99,0	98,4
Извлечение в раствор As, %	34,5	19,9	37,6	70,1
Извлечение Fe, %	17,0	5,7	24,0	66,5
Извлечение Zn, %	>99	>99	>99	>99

На рисунке 7.23 представлена зависимость соотношения смеси КС:ЗС от продолжительности автоклавного окисления и расхода кислорода.

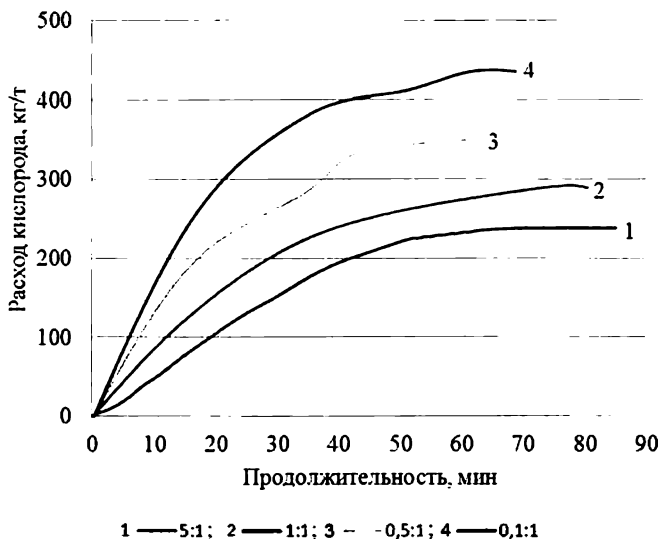


Рисунок 7.23. Зависимость соотношения смеси КС:ЗС от продолжительности автоклавного окисления и расхода кислорода

При увеличении массовой доли концентрата ЗС увеличивается извлечение мышьяка и железа в раствор, а также расход кислорода.

Содержание свинца в смеси снижали на 15-20 %. При этом происходило увеличение содержания железа, серы, сурьмы и мышьяка. Из-

влечение серы и мышьяка в раствор также увеличивается с уменьшением массовой доли свинца в смеси.

Выход кека снижается пропорционально соотношению КС:ЗС.

Извлечение цинка в раствор составляет 99 %.

При автоклавном окислении свинцовых концентратов (КС и ППС) и их смесей с золотосодержащим концентратом (ЗС) в кеке остается значительное количество серы (до 10 %) и мышьяка (до 1,5 %). С целью снижения негативного влияния серы и мышьяка на последующий пирометаллургический процесс проведены исследования по щелочной обработке кеков автоклавного окисления.

7.3.6. Щелочная обработка кеков автоклавного окисления свинцовых концентратов

Навеску кека автоклавного окисления свинцово-цинкового концентрата (ППС) агитировали при заданном соотношении Т: Ж. Щелочную обработку проводили при комнатной температуре (25-30 °С).

Щелочь в сухом виде порциями вносили в пульпу. Показатель рН достигает 9 и стабилизируется. По достижению расхода щелочи 90 кг/т кека показатель рН снова начинает расти. Видимо, рН стабилизируется в процессе растворения серы. После растворения основной массы серы рН начинает расти. Таким образом был определен необходимый расход щелочи.

Данная закономерность сохраняется при разных Ж:Т.

Полученную пульпу фильтровали. Фильтрат анализировали. Кек промывали водой, сушили при температуре 65-80 °С и анализировали.

В таблице 7.35 представлены данные по определению оптимальных параметров щелочной обработки автоклавного окисления свинцово-цинкового концентрата (ППС).

Пооперационное извлечение металлов в щелочной раствор рассчитывали по анализу твердых продуктов.

Показано, что оптимальным соотношением Ж:Т является 1,0-1,5. При этом до 90 % серы переходит в щелочной раствор, выход кека составил 90 %. Расход щелочи составил 105-110 кг на 1 тонну кека автоклавного окисления или 63-66 кг на 1 тонну концентрата. Более полно процесс протекает при рН = 11,0-11,5. При данных условиях извлечение свинца в раствор не превышает 0,3 % (50-100 мг/л).

Таблица 7.35. Оптимизация параметров щелочной обработки кеков автоклавного окисления свинцово-цинкового концентрата (ППС)

Параметры щелочной обработки	Значения параметров			
Определение оптимального Ж:Т				
Ж:Т	3	2	1,5	1
pH конечн.	11,5	11,4	11,6	11,4
Расход NaOH, кг/т	110	105	110	110
Выход кека, %	89	88	89	89
Концентрация S, г/л	29,7	42,6	58,1	82,2
Концентрация Pb, г/л	0,50	0,65	0,79	0,90
Содержание в кеке S, %	1,1	1,6	1,3	1,9
Содержание в кеке Pb, %	59,4	60,1	59,3	59,3
Извлечение (по операции) S, %	90	86	88	83
Извлечение (по операции) Pb, %	0,3	0,2	0,2	0,2
Определение оптимального расхода щелочи				
Ж:Т	1	1	1,5	1,5
pH конечн.	11,4	9,2	11,6	9,3
Расход NaOH, кг/т	110	50	110	50
Выход кека,%	89	92	89	95
Концентрация S, г/л	82,2	51,5	58,1	38,9
Концентрация Pb, г/л	0,90	0,5	0,79	0,67
Содержание в кеке S, %	1,9	5,4	1,3	4,6
Содержание в кеке Pb, %	59,3	60,1	59,3	60,6
Извлечение (по операции) S, %	83	52	88	59
Извлечение (по операции) Pb, %	0,2	0,1	0,2	0,2

7.3.7. Щелочная обработка кеков автоклавного окисления золотосодержащего концентрата

Опыты по щелочной обработке кеков автоклавного окисления золотосодержащего концентрата (ЗС) проводили в условиях, аналогичных щелочной обработке свинцовых продуктов.

Содержание в кеке серы – 0,6 %, мышьяка – 4,1 % и сурьмы – 0,6 %.

В таблице 7.36 представлены данные по определению оптимальных параметров щелочной обработки кеков автоклавного окисления золотосодержащего концентрата (ЗС).

Таблица 7.36. Оптимизация параметров щелочной обработки кеков автоклавного окисления золотосодержащего концентрата

Параметры щелочной обработки		Значения параметров		
Определение оптимального Ж:Т				
Ж:Т		2	3	5
рН конечная		11,2	11,4	11,5
Расход NaOH, кг/т		25	40	40
Температура, °С		25	25	25
Выход кека, %		96,7	93,5	88,1
Концентрация, г/л	S	1,2	1,12	0,55
	As	0,53	0,47	0,33
Содержание в кеке, %	S	0,36	0,40	0,34
	As	3,36	3,01	3,12
Извлечение (по операции), %	S	58	37	50
	As	3	5	5
Определение оптимальной температуры				
Температура, °С		45	70	95
Ж:Т		3:1	3:1	3:1
рН конечная		11,5	11,2	11,5
Расход NaOH, кг/т		190	155	160
Выход кека, %		87,0	84,4	82,3
Концентрация, г/л	S	1,3	1,6	1,7
	As	5,5	6,4	6,3
Содержание в кеке, %	S	0,21	0,09	0,11
	As	2,71	1,30	1,14
Извлечение (по операции), %	S	70	87	85
	As	42	73	77

При комнатной температуре не происходит выщелачивания мышьяка, причем увеличение соотношения Ж:Т не приводит к положительному результату.

Приемлемое извлечение мышьяка в раствор – до 73 % - наблюдается при нагреве пульпы до 75 °С. При нагреве увеличивается выщелачивание серы.

7.3.8. Щелочная обработка продуктов автоклавного окисления смеси свинцово-цинкового и золотосодержащего концентратов

Опыты проведены в вышеописанных условиях при температуре 75 °С, соотношении Ж:Т = 1:5, таблица 7.37.

Таблица 7.37. Щелочная обработка (ЩО) автоклавного окисления смеси свинцово-цинкового и золотосодержащего концентратов (ППС и ЗС)

Условия и показатели процесса	Отношение ППС и ЗС					
	4:1	3:1	2:1	1:1	0,5:1	
рН конечная	11,4-11,5					
Расход NaOH, кг/т	100	105	110	105	105	
Выход кека, %	88,4	87,9	88,6	88,1	85,2	
Концентрация, г/л	S	13,8	13,3	13,9	11,2	7,0
	As	0,21	0,54	1,89	1,12	0,90
	Pb	13,0	10,5	9,5	5,8	3,7
Содержание, %	S	1,2	1,7	1,3	1,3	1,8
	As	0,8	0,7	0,5	1,0	0,9
	Pb	22,6	23,8	19,2	21,5	24,4
Извлечение в раствор ЩО (по операции), %	S	87,4	83,1	86,1	84,6	69,9
	As	16,8	35,9	70,8	38,8	50,5
	Pb	24,8	21,5	23,5	11,6	6,9
Извлечение в растворы автоклавного окисления и ЩО (общее), %	S	96,8	95,6	96,6	97,8	97,0
	As	64,9	76,1	85,7	86,7	92,8
	Pb	24,8	21,5	23,5	11,6	6,9

Извлечение серы в щелочные растворы снижается с понижением соотношения ППС:ЗС, это обусловлено исходным содержанием серы в кеках и исходных смесях. Общее извлечение серы в раствор независимо от соотношения ППС:ЗС находится на уровне – 96-98 %.

Пооперационное и общее извлечение мышьяка возрастает с понижением соотношения ППС:ЗС с 17 до 50 % и с 65 до 93 % соответственно.

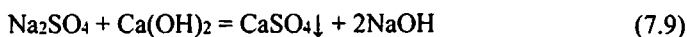
Негативным моментом является растворение свинца в щелочных растворах. С понижением соотношения ППС:ЗС потери свинца снижаются с 25 до 7 %. Так как щелочной раствор является полностью обратным, то потери свинца при реализации промышленной схемы будут менее значимыми.

При охлаждении горячих фильтратов из раствора выпадает осадок, по стехиометрии соответствующий силикату свинца (осадок присоединяли к кеку). Этот факт объясняет снижение потерь свинца с понижением соотношения ППС:ЗС, так как массовое отношение кремнекислоты к свинцу в ППС (4) – 0,4, а в ППС (0,5) – 1,2. Вероятно для снижения потерь свинца при проведении щелочной обработки следует вносить оксид кремния, который используется на последующей операции в качестве флюса.

Кроме того, эта проблема может быть решена отдельной гидрометаллургической обработкой концентратов.

Таким образом показано, что выбранный режим является оптимальным для всех типов предлагаемого сырья и позволяет получить кеки с низким содержанием серы и мышьяка, пригодные для плавки.

Снижение расхода щелочи при использовании замкнутого водоборота возможно очисткой растворов от серы и мышьяка известью. При этом будет происходить частичная регенерация щелочи по реакциям:



7.3.9. Вещественный состав кеков высокотемпературного автоклавного окисления и щелочной обработки

Исследование состава кеков проведено с использованием количественного рентгенофлуоресцентного анализа (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MnO) метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (Na_2O , MgO , фазового на As , Fe , Sb , Pb , Zn), гравиметрического (S), пробирно-гравиметрического (Au) и пробирно-атомно-абсорбционного (Ag) анализов.

В таблице 7.38 представлены химические составы кеков автоклавного окисления (АВВ) и щелочной обработки (ЩО) свинцово-цинкового концентрата (ППС).

Таблица 7.38. Химический состав кеков автоклавного окисления и щелочной обработки свинцово-цинкового концентрата

Химические компоненты	Массовая доля, %	
	Кек АВВ	Кек ЩО
SiO ₂	17,1	18,5
Al ₂ O ₃	1,1	1,8
MgO	0,5	0,8
CaO	0,4	0,7
Fe	8,75	14,6
Pb	39	65,0
Zn	0,1	0,2
Собщ.	8,48	1,4
Сульфиды	0,6	1,0
Сок.	7,88	0,4
Sb	0,26	0,4
As	0,1	0,1
Ag г/т	500	833,3

Основные минеральные фазы в исследуемых продуктах определены по данным рентгеноструктурного фазового (дифрактометрического) анализа, выполненного на аппарате «XRD-6000», Shimadzu при Cu фильтрованном излучении.

Результаты дифрактометрического анализа кеков автоклавного окисления и щелочной обработки свинцово-цинкового концентрата представлены в таблице 7.39.

Таблица 7.39. Фазовый состав кеков автоклавного окисления и щелочной обработки свинцово-цинкового концентрата

Наименование материала	Состав
Кек автоклавного окисления	Англезит, агрегаты магнетит-гематитовые, кварц
Кек щелочной обработки	Массикот, гематит, кварц

Минералогический состав кеков автоклавного окисления и щелочной обработки свинцово-цинкового концентрата представлен в таблице 7.40.

Таблица 7.40. Минералогический состав кеков автоклавного окисления и щелочной обработки свинцово-цинкового концентрата

Минерал, группа минералов	Массовая доля, %	
	Кек АВВ	Кек ЩО
Кварц	15,5	16
Серицит	1,5	0,2
Оксиды железа (гематит, маггемит)	25,0	29,1
Англезит	57,1	н.о.*
Массикот	н.о.*	53,9
Прочие	0,9	0,8
Всего	100	100

Примечание: *н.о. – не обнаружено.

Проведенные исследования показывают, что кеки автоклавного окисления свинцово-цинкового концентрата на 57 % состоят из англезита, а кек щелочной обработки на 54 % состоит из оксида свинца (массикота). Прочими компонентами являются гематит и кварц. Кек щелочной обработки по составу является благоприятным материалом для последующей восстановительной плавки.

Химический состав продуктов переработки свинцового концентрата (КС) представлен в таблице 7.41.

Таблица 7.41. Химический состав кеков автоклавного окисления и щелочной обработки свинцового концентрата

Химические компоненты	Массовая доля, %	
	Кек АВВ	Кек ЩО
SiO ₂	2,1	2,5
Al ₂ O ₃	0,1	0,1
Fe	3,3	4,6
Pb	64,4	78,0
Zn	0,01	0,2
Собщ	9,48	0,8
Сульфиды	0,4	0,7
Сок	9,08	0,1
Sb	0,06	0,4
As	0,01	0,1
Ag г/т	438	786,3

Минералогический состав кеков представлен в таблице 7.42.

Таблица 7.42. Минеральный состав кеков автоклавного окисления (АВВ) и щелочной обработки (ЩО) свинцового концентрата

Минерал, группа минералов	Массовая доля, %	
	КЕК АВВ	КЕК ЩО
Кварц	2,1	2,2
Оксиды железа (гематит, маггемит)	7,1	13,1
Англезит	89,9	н.о.
Массикот	н.о.	84,0
Прочие	0,9	0,6
Всего	100	100

Данные анализов свидетельствуют о том, что качественный состав кеков свинцового концентрата аналогичен кекам свинцово-цинкового концентрата. Содержание оксида свинца в кеке щелочной обработки составляет 84 %. Он также является благоприятным для плавки материалом.

Изучен вещественный состав продуктов переработки золотосодержащего концентрата (ЗС).

Химический, фазовый и минералогический составы данных продуктов представлены в таблицах 7.43, 7.44.

Таблица 7.43. Химический состав кеков автоклавного окисления и щелочной обработки золотосульфидного концентрата

Химические компоненты	Массовая доля, %	
	Кек АВВ	Кек ЩО
SiO ₂	49,7	58,5
Al ₂ O ₃	4,1	4,8
Fe	3,8	4,7
Собщ.	0,2	0,1
Сульфидн	0,1	0,1
Sb	0,9	1,1
АСобщ.	3,9	0,8
АСок.	2,5	0,4
АСульфидн.	1,4	0,5
Au, г/т	78,7	92,6
Ag г/т	30,8	36,3

Таблица 7.44. Минеральный состав кеков автоклавного окисления и щелочной обработки золотосульфидного концентрата

Минерал, группа минералов	Массовая доля, %	
	КЕК АВВ	КЕК ЩО
Кварц	66,0	75,4
Серицит	14,0	10,1
Гематит	5,0	6,8
Скуокрицит	8,0	7,2
Скородит	4,6	0,2
Прочие	2,4	0,3
Всего	100,0	100,0

Кек автоклавного окисления почти не содержит серы (0,2 %), а содержание мышьяка довольно высокое – 3,9 %. Мышьяк содержится в форме скородита (арсенат железа – $\text{FeAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$). При последующей щелочной обработке практически весь мышьяк извлекается в раствор. Сурьма остается в кеке в виде скуокрицита.

Данный материал почти не содержит вредных для плавки примесей и может быть подшихтован к кекам щелочной обработки свинцовых концентратов для извлечения драгоценных металлов в веркблей при совместной восстановительной плавке.

Изучены составы кеков автоклавного окисления и щелочной обработки смесей свинцовых и золотосульфидных концентратов с разным содержанием свинца.

Качественный состав кеков смеси при соотношении ППС:ЗС = 4:1 (ППС (4)) с содержанием свинца 22,5 % и смеси при соотношении ППС:ЗС = 0,5:1 (ППС (0,5)) с содержанием свинца 9,6 % представлен в таблице 7.45.

Таблица 7.45. Фазовые составы кеков автоклавного окисления и щелочной обработки смесей с разным содержанием свинца

Наименование продукта	Состав продукта
Кек АВВ(22,5% Pb)	Плюмбоярозит, бёдантит, гематит, кварц, мусковит
Кек АВВ(9,6% Pb)	Англезит, бёдантит, кварц, мусковит, скуокрицит
Кек ЩО	Кварц, смесь оксидов свинца

Свинец является комплексообразователем и связывает железо, мышьяк и серу в нерастворимые в кислой среде соединения – ярозиты. При щелочной обработке данные соединения разрушаются, сера и мышьяк переходят в раствор.

Сурьма при автоклавном окислении образует антимонат железа FeSbO_4 (скуокрикт), который практически не растворяется и при дальнейшей щелочной обработке.

Продукты щелочной обработки смесей концентратов имеют низкое содержание мышьяка и серы. Свинец почти полностью присутствует в виде оксида (массикота). Данные продукты являются благоприятными для пиromеталлургической переработки [323].

1. Исследованиями по автоклавному окислению свинцовых, свинцово-цинковых, золотосульфидных концентратов и их смесей показано, что оптимальными условиями для окисления свинцовых концентратов являются: $t = 220$ °С, $P_{\text{O}_2} = 3,0$ МПа, начальная кислотность пульпы – 50 г/л, тонина помола – не менее 96 % класса минус 40 мкм. Продолжительность автоклавного окисления при этих условиях составляет от 20 до 50 минут, степень окисления сульфидов – 97-99 %, извлечение цинка – более 99 %.

2. Оптимальными условиями автоклавного окисления для смесей свинцовых и золотосульфидных концентратов являются: температура – 220 °С, давление кислорода – 0,7-0,8 МПа. Оптимальная крупность для золотосодержащей смеси – не менее 96 % минус 74 мкм. Продолжительность автоклавного окисления, в зависимости от состава смеси, составляла от 50 до 80 минут. Увеличение содержания золотосодержащего концентрата в смеси приводит к снижению выхода кека, увеличению извлечения железа, мышьяка и серы в раствор, однако при этом увеличивается содержание мышьяка в кеках.

3. Показано, что состав кеков автоклавного окисления совпадает с данными моделирования, что подтверждает адекватность физико-химической модели. При автоклавном окислении свинцовых концентратов кеки состоят из англезита, кварца и гематита, а при окислении смесей – из англезита, плюмбоярозита, бёдантита, кварца и гематита. При автоклавном окислении свинцовых концентратов (КС и ППС) и их смесей с золотосодержащим концентратом (ЗС) в кеке остается значительное количество серы (до 10 %) и мышьяка (до 1,5 %). Это может негативно сказаться на последующих пиromеталлургических процессах.

4. Исследованиями по щелочной обработке кеков автоклавного окисления показано, что оптимальным соотношением Ж:Т является 3-5. При этом до 90 % серы и до 75 % мышьяка переходит в щелочной раствор. Расход щелочи, независимо от исходного сырья, составляет 105-110 кг на 1 тонну кека автоклавного окисления или 63-66 кг на 1 тонну концентрата. Наиболее полно процесс протекает при $pH = 11,4-11,5$.

Для выщелачивания серы достаточно комнатной температуры, а для растворения мышьяка необходим нагрев примерно до 75 °С.

Кеки щелочной обработки по своему составу являются благоприятным продуктом для восстановительной плавки [323].

На рисунке 7.27 представлена технологическая схема совместной переработки золотосодержащего и свинцово-цинкового концентратов. На рисунке 7.28 представлена принципиальная аппаратурная схема совместной переработки золотосодержащего и свинцово-цинкового концентратов. В таблице 7.46 представлена спецификация принципиальной технологической схемы.

Технологическая схема совместной переработки золотосодержащего и свинцово-цинкового концентратов включает предварительную кислотную обработку, высокотемпературное автоклавное окисление, кондиционирование окисленной пульпы, сгущение и фильтрацию продукта окисления, щелочную обработку кека автоклавного окисления.

Щелочной раствор подвергается очистке от мышьяка гидроксидом кальция. Мышьяковистый осадок направляется на очистку продуктивного цинкосодержащего раствора автоклавного окисления известняком. Из очищенных от железа и мышьяка цинкосодержащих растворов содой осаждают карбонат цинка. После сгущения и фильтрации цинковый осадок прокаливают с получением товарного оксида цинка.

Кек автоклавного окисления, содержащий свинец и драгоценные металлы, направляют на восстановительную плавку. Полученный черновой свинец (веркблей) рафинируют. Товарными продуктами являются марочный свинец, свинцово-сурьмянистый плав и золото-серебряный слиток (сплав Доре)

Извлечение золота в сплав Доре – 97 %, серебра – 95 %, свинца в марочный свинец – 90 %, в свинцово-сурьмянистый плав – 5 %.

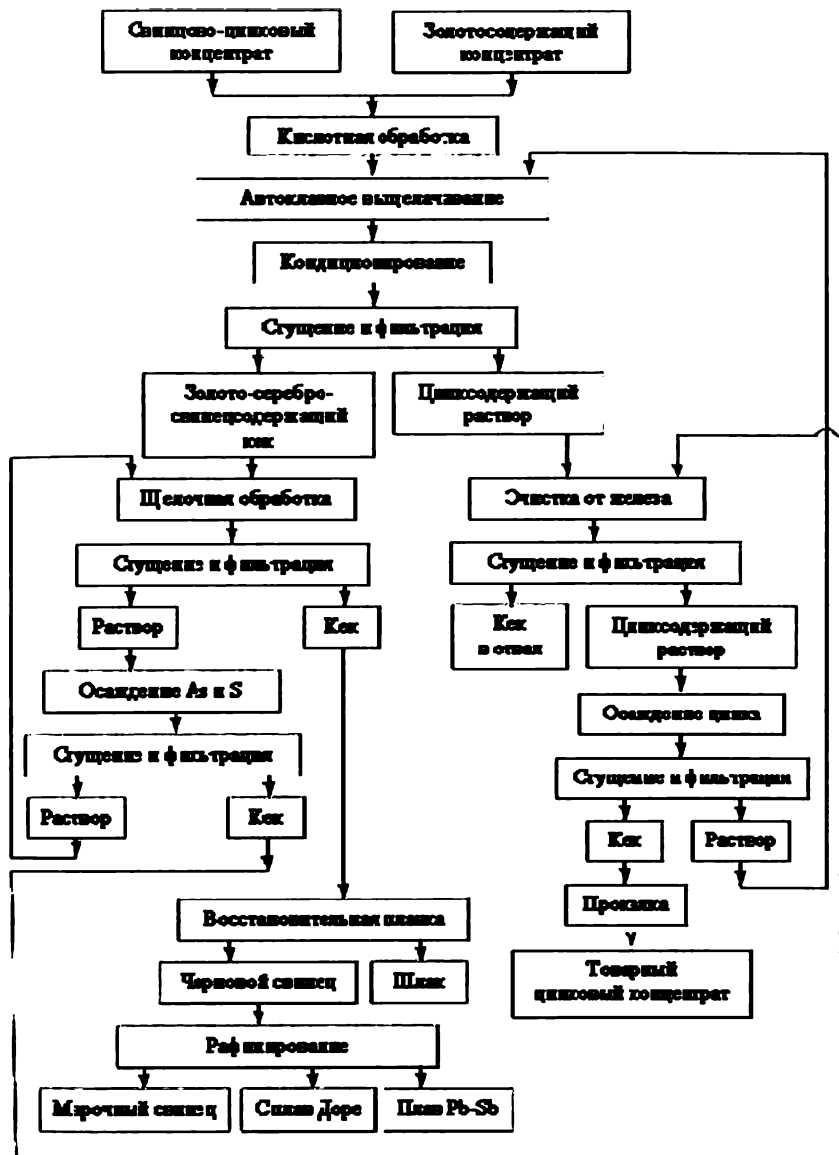


Рисунок 7.27. Принципиальная технологическая схема совместной переработки золотосодержащего и свинцово-цинкового концентратов

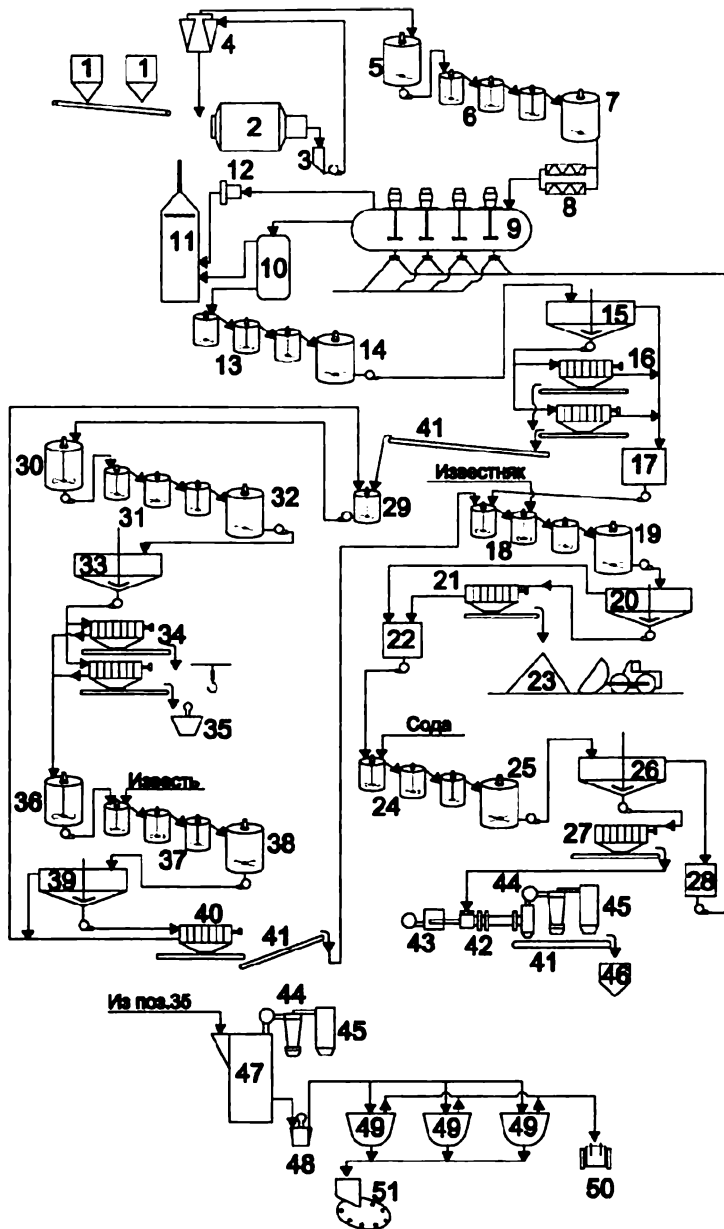


Рисунок 7.28. Предварительная принципиальная аппаратурная схема совместной переработки золотосодержащего и свинцово-цинкового концентратов

Таблица 7.46. Спецификация к рисунку 7.28

Номер позиции	Наименование	Кол-во, шт.	Характеристика
1	Бункер-питатель	2	Вместимость 50 м ³
2	Шаровая мельница	1	МЩЦ-2100Х2200
3	Зумпф насоса	1	
4	Гидроциклоны	3	
5	Расходный чан	1	Вместимость 30 м ³
6	Чаны кислотной обработки	3	Вместимость 15 м ³
7	Расходный чан	1	Вместимость 30 м ³
8	Насосы высокого давления	2	Felüwa, ФРГ, 25 м ³ /ч
9	Автоклав	1	Вместимость 85 м ³
10	Сепаратор	1	Вместимость 40 м ³
11	Скруббер	1	Вместимость 40 м ³
12	Расширительный бак	1	Вместимость 1 м ³
13	Чаны кондиционирования	3	Вместимость 30 м ³
14	Расходный чан	1	Вместимость 30 м ³
15	Сгуститель	1	Диаметр 18 м
16	Пресс-фильтр	2	Площадь фильтрации 40 м ²
17	Бак	1	Вместимость 30 м ³
18	Чаны осаждения железа	3	Вместимость 15 м ³
19	Расходный чан	1	Вместимость 30 м ³
20	Сгуститель	1	Диаметр 18 м
21	Пресс-фильтр	1	Площадь фильтрации 40 м ²
22	Бак	1	Вместимость 30 м ³
23	Бурт отвального кека		
24	Чаны осаждения цинка	1	Вместимость 10 м ³
25	Расходный чан	1	Вместимость 30 м ³
26	Сгуститель	1	Диаметр 18 м
27	Пресс-фильтр	1	Площадь фильтрации 40 м ²
28	Бак	1	Вместимость 30 м ³
29	Чан распульковки	1	Вместимость 10 м ³
30	Расходный чан	1	Вместимость 30 м ³
31	Чаны щелочной обработки	3	Вместимость 15 м ³
32	Расходный чан	1	Вместимость 30 м ³
33	Сгуститель	1	Диаметр 18 м
34	Пресс-фильтр	2	Площадь фильтрации 40 м ²
35	Контейнер		
36	Расходный чан	1	Вместимость 30 м ³
37	Чаны осаждения мышьяка	3	Вместимость 10 м ³
38	Расходный чан	1	Вместимость 30 м ³

Продолжение таблицы 7.46

Номер позиции	Наименование	Кол-во, шт.	Характеристика
39	Сгуститель	1	Диаметр 18 м
40	Пресс-фильтр	1	Площадь фильтрации 40 м ²
41	Конвейерная линия		
42	Барабанная печь	1	Марка БН-2,0. Завод «Прогресс»
43	Теплогенератор		Марка ТГ. Завод «Прогресс»
44	Циклон	2	Марка СИОТ-М № 4. ОАО «Энергомаш, г.Тверь.
45	Рукавный фильтр	2	Марка СРФ-ВЕНТ, ОАО «Энергофильтр», г.Санкт-Петербург
46	Бункер	1	
47	Плавильная печь	1	Марка Ausmelt
48	Ковш		
49	Рафинировочный котел	3	
50	Электротермическая плавильная печь	1	
51	Карусельная разливающая машина	1	

7.4. Автоклавно-сорбционное окисление упорных золотосодержащих концентратов

Основные технологические схемы переработки золотосодержащих руд включают процесс обогащения руды, предварительное окисление полученных концентратов с их последующим цианированием.

Анализ современного состояния техники и технологии цианирования золотых руд (концентратов) показал, что мировая золотодобывающая промышленность располагает большим количеством вариантов технологических схем с применением цианистого процесса (рисунок 7.29), которые в совокупности обеспечивают законченный цикл обработки руды на месте даже для технологически упорных руд при достаточно высоком сквозном извлечении золота [324, 325, 170].

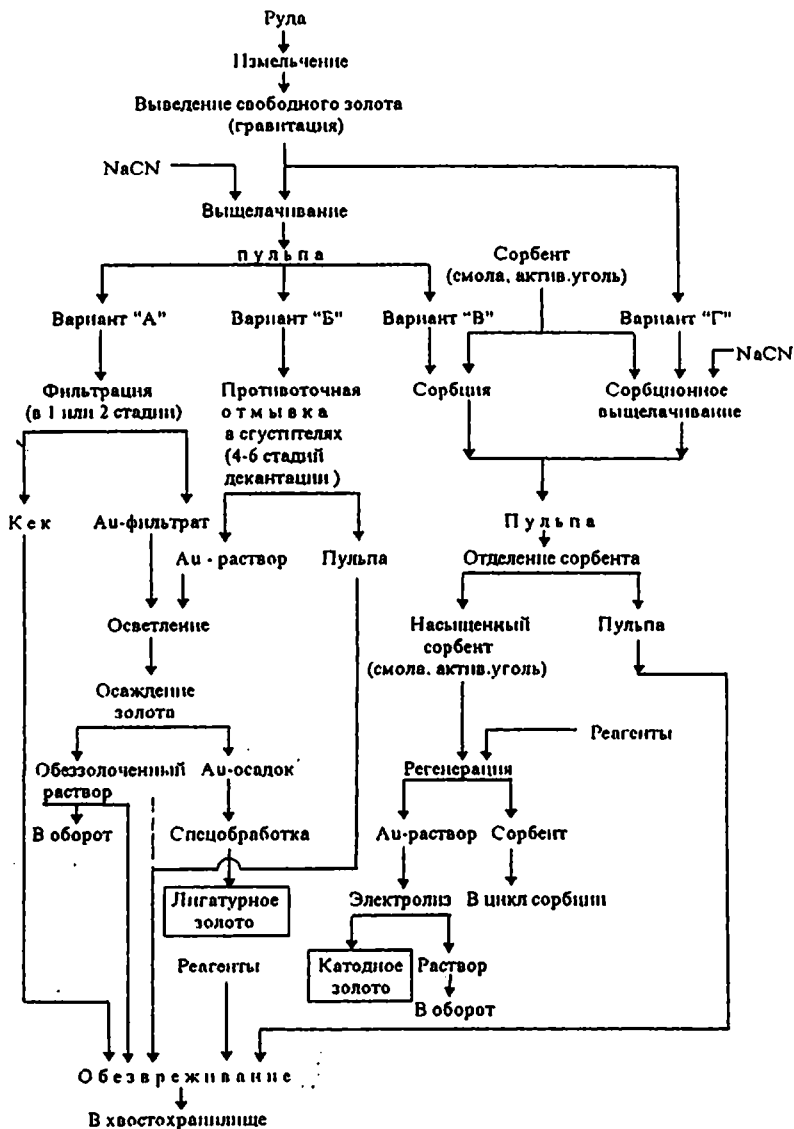


Рисунок 7.29. Варианты цианирования золотосодержащих руд (В.В. Лодейщиков)

Опыты проведены в автоклаве с рабочим объемом 2 дм³. С целью определения оптимальных параметров автоклавного окисления флотоконцентрата проведены исследования при различной температуре и продолжительности процесса, таблица 7.47.

Таблица 7.47. Автоклавное окисление золотосодержащего концентрата при различной температуре и продолжительности процесса

Т, °С	Р, МПа	t, ч	Выход кека, %	Концентрация в жидкой фазе, г/л			Содержание в кеке, %		Степень окисления, %
				H ₂ SO ₄	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe _{обн.}	Fe _{сулфид.}	
180	1,70	2	85,10	196	20,44	12,88	16,00	6,90	67,70
		3	74,50	343	43,20	1,40	12,50	0,90	96,30
200	2,40	2	72,40	304	44,80	0,00	9,50	0,25	99,00
		3	76,60	260	52,64	0,00	13,40	0,08	99,70
220	3,00	2	76,80	343	57,12	0,00	11,50	0,06	99,80
		3	78,80	309	44,80	0,00	13,10	0,08	99,70

Следующая серия экспериментов проведена в автоклаве при температуре 220 °С, продолжительности 2 часа, начальной концентрации серной кислоты 10 г/л, масса концентрата 500 г, соотношении Ж:Т = 2:1 и интенсивности перемешивания 650 об/мин. В качестве растворителей использовали хлорид натрия, хлорид кальция, искусственно созданный карналлит (карналлит образуется в природных солёных бассейнах при их высыхании, этот минерал является двойной солью хлорида калия и хлорида магния KCl·MgCl₂·6H₂O), йодид калия и бромид калия. Концентрацию растворителя принимали со значительным избытком из расчета 18 г/л галогенид-иона.

С целью определения эффективности вскрытия (разложения сульфидных золотосодержащих минералов) кеки автоклавного окисления цианировали в лабораторном агитаторе при концентрации цианистого натрия 2 г/л и соотношении Ж:Т = 2:1. Продолжительность цианирования составляла 24 часа. В качестве сорбента использовали смолу АМ-2Б в количестве 5 % объемных. Номер опыта по цианированию соответствует номеру опыта по автоклавному окислению.

Результаты цианирования продуктов автоклавного окисления представлены в таблицах 7.48 и 7.49.

Таблица 7.48. Автоклавное окисление флотконцентрата с добавлением галогенсодержащих растворителей

Номер опыта	Растворитель, г/л				Выход кека автоклавного окисления, %	Концентрация в жидкой фазе						Содержание в кеке, %		Степень окисления сульфидов, %
	NaCl	CaCl ₂	Карналлит	KJ		KBr	г/л		мг/л		Fe _{общ.}	Fe _{сульфид.}		
							H ₂ SO ₄	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Au			Ag	
1	30	-	-	-	-	294,0	22,4	0	<0,1	<0,05	18,0	0,075	99,73	
2	-	28,3	-	-	-	294,0	24,6	0	<0,1	0,08	12,3	0,069	99,75	
3	-	-	47,6	-	-	284,2	30,8	0	<0,1	0,62	13,4	0,080	99,71	
4	-	-	-	23,8	-	284,2	17,9	0	<0,1	<0,05	14,7	0,060	99,78	
5	-	-	-	-	27,1	269,5	23,5	0	<0,1	<0,05	15,8	0,063	99,77	
6	-	-	-	-	-	312,3	72,3	0	<0,1	<0,05	3,1	0,060	99,90	

Таблица 7.49. Цианирование кека автоклавного окисления флотоконцентрата

Номер опыта	Выход кека цианирования, %	Содержание в кеке автоклавного окисления, г/т				Содержание в хвостах цианирования, г/т				Извлечение, %				Расход, кг/т	
		Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	NaCN	CaO		
														Au	Ag
1	110	31,9	46,1	0,72	16,3	97,5	61,1	0,2	99,7						
2	118	31,6	29,8	0,26	3,23	99,0	87,2	0,8	35,0						
3	120	28,4	23,9	0,20	2,78	99,2	86,0	0,6	30,0						
4	118	27,4	23,3	0,16	3,12	99,3	84,2	0,9	40,0						
5	118	29,6	26,7	0,52	<1,0	97,9	95,6	0,7	38,0						
6	116	35,4	49,9	0,61	14,6	98,0	66,1	0,8	120						

7.4.1. Галогенсодержащие растворители драгоценных металлов в процессе автоклавного окисления сульфидных концентратов

Процесс автоклавного окисления золотосодержащих руд и концентратов является подготовительной технологической операцией для последующего извлечения драгоценных металлов цианированием.

С целью замены цианида другими растворителями золота и серебра в научных учреждениях различных стран проводятся исследования по поиску альтернативных цианиду растворителей драгоценных металлов.

Исследование сорбционных свойств ионообменных смол и активных углей показало, что эти сорбенты можно использовать в процессе автоклавного окисления золотосодержащих концентратов.

Исследования по поиску галогенсодержащих растворителей проведены на флотоконцентрате, содержащем 27 г/т золота, 46 г/т серебра, 24 % серы, 0,9 % мышьяка. Химический состав концентрата представлен на рисунке 7.30.

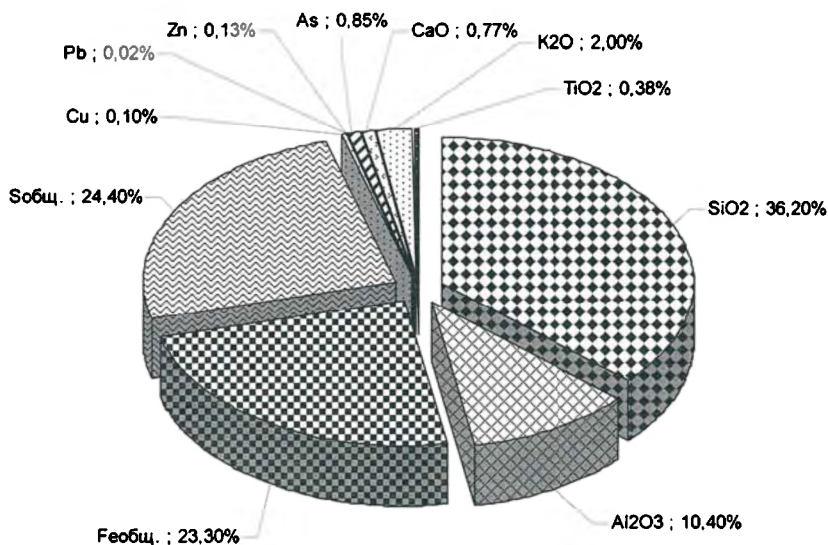


Рисунок 7.30. Химический состав флотоконцентрата

Цианирование кеков автоклавного окисления показало высокое извлечение золота. По сравнению с процессом Флеминга [427-430] показано более высокое извлечение серебра – не происходит образование серебросодержащего ярозита. В результате экспериментов по поиску галогенсодержащих растворителей драгоценных металлов в процессе автоклавного окисления сульфидного флотоконцентрата для дальнейших исследований выбран недорогой хлорид натрия.

7.4.2. Хлорид натрия и сорбент в процессе автоклавного окисления сульфидных золотосодержащих концентратов

В процессе автоклавно-сорбционного окисления золотосодержащего флотационного концентрата происходит разрушение сульфидных минералов, образование галогеном хлоридных комплексов золота и осаждение золота на сорбент [292, 305-315].

Проведены исследования автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентра с различными сорбентами.

Ионообменные смолы:

- Слабоосновной анионит – АМ-2Б;
- PuroGold;
- Сильноосновной анионит – АВ-17-8чс.

Активированные угли:

- Каусорб-212 (на кокосовой основе, прочность на истирание 90 % по ГОСТ 1618870) ОАО «Сорбент» г. Пермь;
- Каусорб-221 (на кокосовой основе, прочность на истирание 90 % по ГОСТ 1618870) ОАО «Сорбент» г. Пермь;
- Аквасорб (на древесной основе, прочность на истирание 60 % по ГОСТ 1618870) ОАО «Сорбент» г. Пермь;
- Norit RO 3515.

Исследования по автоклавно-сорбционному окислению проведены в лабораторных автоклавах с рабочим объемом 2 и 12 дм³.

Автоклав представляет собой герметичную емкость из нержавеющей стали с титановым вкладышем, снабженную импеллерной мешалкой. Число оборотов мешалки 0÷750 об/мин. Автоклав оснащен внешним электрическим обогревом, имеет датчик для измерения температуры, регулятор напряжения в цепи нагрева, амперметр, таймер с дисплеем, бесступенчатый (плавный) регулятор скорости вращения мешалки с электронным дисплеем, манометр для измерения давления

внутри автоклава. Газовая фаза выпускается с помощью игольчатого клапана. Кислород подается через редуктор из баллона по трубке в пространство под лопастную мешалку. На лабораторной автоклавной установке присутствует система непрерывного измерения расхода кислорода и поддержания давления на заданном уровне.

Исследования проведены по следующей методике: на первой стадии в автоклаве объемом 12 дм³ концентрат подвергали автоклавно-му окислению при $t = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 0,7\text{ МПа}$, Ж:Т = 2:1. Скорость вращения мешалки – 700 об/мин.

В ходе эксперимента с помощью системы непрерывного измерения расхода кислорода фиксировали общее давление в автоклаве и расход кислорода (суммарный и текущий) и по характеру зависимости расхода кислорода от времени определяли степень завершенности процесса окисления сульфидов и прекращали подачу кислорода. Средняя продолжительность составила 1 ч 12 мин, что позволяет окислить сульфиды на 99 %

После двух аналогичных опытов полученную пульпу объединили и, не фильтруя, разделили на равные части. Одну часть отфильтровали для определения плотности окисленного концентрата, отношения Ж:Т и содержания драгоценных металлов в кеке автоклавного окисления.

Результаты опытов по автоклавному окислению флотоконцентрата представлены в таблице 7.50.

Таблица 7.50. Автоклавное окисление флотоконцентрата

№	τ _{окисл.} , мин	Eh, мВ	рН	Концентрация в жидкой фазе, г/л			Степень окисления сульфидов, %
				H ₂ SO ₄	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
1	69	580,3	0,12	190,4	30,52	0	99,1
2	75	582,7	0,15	191,1	31,36	0	99,3

Результаты, представленные в таблице 7.50, показывают высокую степень окисления сульфидов.

На остальной пульпе последовательно провели сорбционное автоклавное окисление с различными сорбентами (с загрузкой 7-11 % массовых). В качестве растворителя драгоценных металлов использован хлорид натрия с концентрацией 31-32 г/л.

Автоклавно-сорбционное окисление флотоконцентрата проводили при температуре 200 °С в течение 1 ч. Общее давление в автоклаве 2,4 МПа. Скорость вращения мешалки – 350 об/мин.

После остывания пульпу выгружали на фильтр через сито с размером ячейки 0,315 мм. Сорбент, отделенный от пульпы, высушивали и взвешивали.

Результаты опытов осаждения золота на различные сорбенты представлены в таблице 7.51.

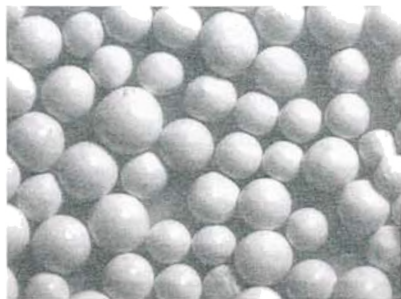
Таблица 7.51. Осаждение золота на сорбенты

Тип сорбента	Концентрация растворителя, г/л	масса автоклавного окисления, г	Загрузка сорбента (от массы), %	Содержание Au в хвостах, г/т	Извлечение Au, %
Ионообменные смолы					
AM-2Б	31,37	440,2	10,68	0,66	97,67
PuroGold	32,24	513,0	7,80	1,27	95,51
AB-17-8чс	31,73	470,5	8,50	0,99	96,50
Активированные угли					
Каусорб 212	31,49	450,3	8,88	0,53	98,13
Каусорб 212	31,55	455,4	8,78	1,41	95,02
Аквасорб	32,71	551,5	7,25	4,24	85,02
Norit RO 3515	32,22	511,6	7,82	1,42	94,98

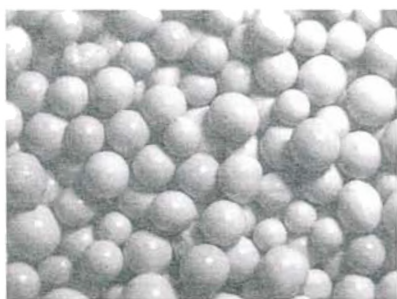
Из таблицы видно, что максимальное извлечение золота составило 98,13 % при использовании сорбента Каусорб 212. Наилучшей из ионообменных смол оказалась смола AM-2Б, при этом извлечение составило 97,67 %, емкость 0,42 кг/т.

На рисунках 7.31-7.33 представлен внешний вид ионообменных смол, из которых видно, что в процессе автоклавно-сорбционного окисления не происходит разрушение структуры сорбента.

На рисунках 7.34-7.37 представлен внешний вид активированных углей. После однократного использования углей не происходит значительного разрушения сорбента. Однако многократное использование угля Norit RO 3515 (после трех стадий) приводит к разрушению сорбента и потере драгоценных металлов с кеком автоклавного окисления.

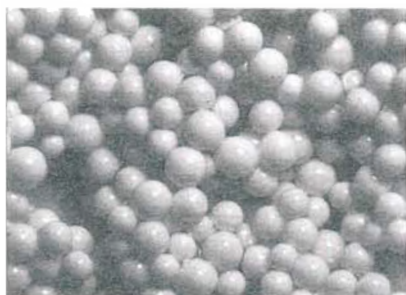


До

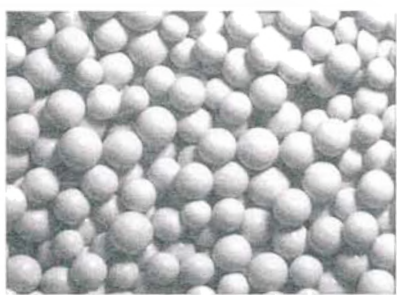


После

Рисунок 7.31. Внешний вид ионообменной смолы АМ-2Б до и после автоклавного окисления

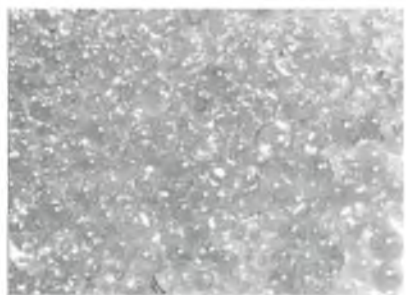


До

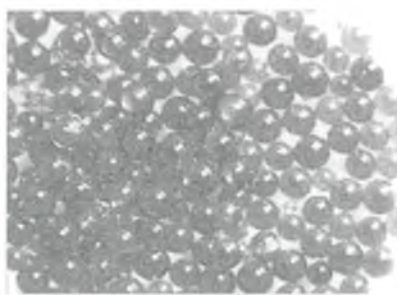


После

Рисунок 7.32. Внешний вид ионообменной смолы PuroGold до и после автоклавного окисления



До



После

Рисунок 7.33. Внешний вид ионообменной смолы АВ-17-8 до и после автоклавного окисления



До



После

Рисунок 7.34. Внешний вид активированного угля Каусорб 212 до и после автоклавно-сорбционного окисления



До



После

Рисунок 7.35. Внешний вид активированного угля Каусорб 221 до и после автоклавно-сорбционного окисления



До



После

Рисунок 7.36. Внешний вид активированного угля Аквасорб до и после автоклавно-сорбционного окисления



До



После

Рисунок 7.37. Внешний вид активированного угля Norit RO 3515 до и после автоклавно-сорбционного окисления

В таблице 7.52 представлены результаты по автоклавно-сорбционному окислению флотоконцентрата. В качестве сорбента использовался активированный уголь марки Norit RO 3515, таблица 7.53.

Определение оптимальных параметров автоклавно-сорбционного окисления проведено на флотоконцентратах, полученных в процессе укрупненных испытаний технологии флотационного обогащения руды месторождения «Пионер». Концентраты доизмельчили до 0,074 мм.

Исследования проведены в двухлитровом автоклаве с загрузкой 500 г концентрата, при соотношении Ж:Т = 2:1. Начальная концентрация серной кислоты 10 г/л, концентрация хлорида натрия 9 г/л, загрузка активированного угля Norit RO 3515 60 г/кг.

В таблицах 7.54 и 7.55 представлены результаты автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата при различной температуре и продолжительности процесса.

Результаты исследований, представленные в таблицах 7.54, 7.55, показывают, что при температурах 180 и 200 °С извлечение золота и серебра на активированный уголь увеличивается с увеличением продолжительности автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата. Степень окисления сульфидов – 96,3-99,7 %. При температуре 220 °С степень окисления составляет 99,8 %, но при увеличении продолжительности процесса с двух до трех часов происходит снижение извлечения золота и серебра за счет разрушения активированного угля и потери с цеками насыщенного драгоценными металлами угля.

В таблице 7.56 представлены результаты исследований по определению оптимальной концентрации хлорида натрия, в таблице 7.57 – извлечение золота и серебра на активированный уголь в процессе автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата.

Таблица 7.52. Автоклавно-сорбционное окисление флотоконцентрата с добавлением галогенсодержащих растворителей и активированного угля

Номер опыта	Растворитель, г/л			Выход кека автоклавного окисления, %		Концентрация в жидкой фазе, г/л			Содержание в кеке, %		Степень окисления сульфидов, %
	NaCl	CaCl ₂	Карналлит	KJ	KBg	H ₂ SO ₄	Fe ³⁺		Fe ²⁺		
							Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe _{общ.}	Fe _{сульфид.}	
7	30	-	-	-	-	294,0	39,48	0	15,9	0,225	99,3
8	-	28,3	-	-	-	333,2	54,88	0	12,8	0,084	99,3
9	-	-	47,6	-	-	323,4	53,20	0	16,6	0,070	99,6
10	-	-	-	23,8	-	245,0	22,40	0	23,0	0,100	99,6
11	-	-	-	-	27,1	333,2	31,92	0	19,6	0,092	99,5

Таблица 7.53. Извлечение золота и серебра на активированный уголь в процессе автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата

Номер опыта	Выход угля, %	Содержание в угле, г/т				Содержание в маточном растворе, мг/л				Содержание в кеке, г/т				Извлечение на активированный уголь, %			
		Au		Ag		Au		Ag		Au		Ag		Au		Ag	
		Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
7	115,0	310	170	0	0,49	14,8	4,16	86,48	49,7	4,16	14,8	86,48	49,7	4,16	14,8	86,48	49,7
8	110,3	264	127	0	<0,1	47,9	4,25	86,60	21,6	4,25	47,9	86,60	21,6	4,25	47,9	86,60	21,6
9	106,3	288	140	0	<0,1	49,6	4,38	84,53	19,0	4,38	49,6	84,53	19,0	4,38	49,6	84,53	19,0
10	113,0	410	430	0	<0,1	6,3	1,24	96,10	83,6	1,24	6,3	96,10	83,6	1,24	6,3	96,10	83,6
11	103,3	440	350	0	0,97	15,0	1,68	85,20	61,9	1,68	15,0	85,20	61,9	1,68	15,0	85,20	61,9

Таблица 7.54. Автоклавно-сорбционное окисление флотоконцентрата при различных температурах и продолжительности процесса

Номер опыта	Температура, °С	Давление кислорода, МПа	Продолжительность, ч	Выход кека, %	Концентрация в жидкой фазе, г/л			Содержание в кеке, %		Степень окисления, %
					H ₂ SO ₄	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe _{общ.}	Fe _{сульфид.}	
1	180	1,7	2	85,1	196	20,44	12,88	16,0	6,90	67,7
2			3	74,5	343	43,20	1,40	12,5	0,90	96,3
3	200	2,4	2	72,4	304	44,80	0	9,6	0,35	99,0
4			3	76,6	260	52,64	0	13,4	0,08	99,7
5	220	3,0	2	76,8	343	57,12	0	11,5	0,05	99,8
6			3	78,8	309	44,80	0	13,1	0,08	99,7

Таблица 7.55. Извлечение золота и серебра на активированный уголь в процессе автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата

Номер опыта	Выход угля, %	Содержание в угле, г/т		Содержание в маточном растворе, мг/л		Содержание в кеке, г/т		Извлечение на активированный уголь, %	
		Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
		1	100,0	100	93	<0,1	0,13	22,6	26,4
2	118,7	170	110	<0,1	0,09	19,7	26,9	45,20	28,90
3	102,7	350	99	<0,1	0,09	12,2	30,8	70,90	21,50
4	92,0	500	470	<0,1	0,06	5,6	42,2	86,55	44,50
5	98,3	480	130	<0,1	0,05	7,1	45,9	83,85	17,90
6	61,7	500	41	<0,1	0,1	14,8	33,3	61,30	5,47

Таблица 7.56. Автоклавно-сорбционное окисление флотоконцентрата при различных температурах и продолжительности процесса

Номер опыта	Концентрация NaCl, г/л	Выход кека, %	Концентрация в жидкой фазе, г/л		Содержание в кеке, %		Степень окисления, %	
			H ₂ SO ₄	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe _{сумм.}		Fe _{суффил.}
7	3	86,8	328,3	26,30	0	14,8	0,09	99,6
8	5	81,2	289,1	44,80	0	12,8	0,06	99,8
9	7	88,0	225,4	33,04	0	14,6	0,08	99,7
10	9	61,0	333,2	64,40	0	6,2	0,15	99,5
11	15	84,0	323,4	45,92	0	12,8	0,07	99,7
12	20	66,4	313,6	14,00	0	15,7	0,13	99,4
13	30	80,6	294,0	39,48	0	15,9	0,22	99,3
14	60	75,2	367,5	43,12	0	19,0	0,10	99,5

Таблица 7.57. Извлечение золота и серебра на активированный уголь в процессе автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата

Номер опыта	Выход угля, %	Содержание в угле, г/г		Содержание в маточном растворе, мг/л		Содержание в кеке, г/г		Извлечение на активированный уголь, %	
		Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
7	78,0	390	62	<0,1	<0,05	6,9	23,7	75,3	12,4
8	118,1	370	40	<0,1	<0,05	3,8	35,6	89,3	8,9
9	90,2	440	88	<0,1	0,10	5,2	25,5	83,9	17,5
10	100,0	410	120	<0,1	<0,05	6,7	33,8	85,7	25,9
11	105,0	440	62	<0,1	0,24	5,1	25,6	86,6	15,4
12	69,0	550	83	<0,1	0,22	8,1	34,4	80,9	13,1
13	115,3	310	170	<0,1	0,49	4,1	14,8	86,5	49,7
14	102,0	290	89	<0,1	3,80	5,6	22,6	85,0	20,7

Исследования проведены в автоклаве с рабочим объемом 2 дм³, при температуре 220 °С, парциальном давлении кислорода 3 МПа, продолжительности 2 ч. В автоклав загружали 500 г концентрата при соотношении Ж:Т = 2:1. Начальная концентрация серной кислоты 10 г/л. Загрузка активированного угля марки Norit RO 3515 – 60 г/кг.

Показано, что для извлечения драгоценных металлов достаточная концентрация хлорида натрия в процессе автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата составляет 5 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации NaCl не увеличивает извлечение золота, которое при различной концентрации хлорида натрия в большей степени зависит от загрузки активированного угля.

С целью определения оптимальной загрузки активированного угля для максимального извлечения золота и серебра на сорбент проведены эксперименты по автоклавно-сорбционному окислению флотоконцентрата в условиях, описанных выше, с различной загрузкой активированного угля при концентрации хлорида натрия 5 г/л, рисунок 7.38.

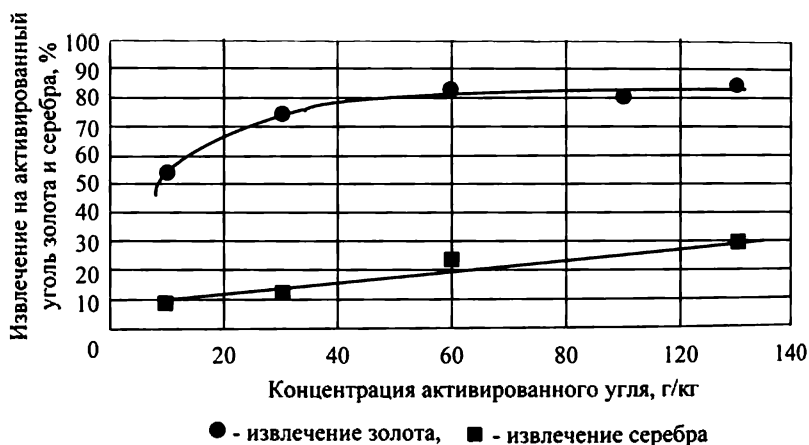


Рисунок 7.38. Зависимость извлечения золота и серебра на активированный уголь от загрузки угля в процессе автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата

Показано, что при увеличении концентрации активированного угля в процессе автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата извлечение золота и серебра увеличивается. Оптимальная загрузка сорбента – 60 г на 1 кг концентрата.

В процессе автоклавно-сорбционного окисления происходит разрушение активированного угля, что значительно снижает извлечение драгоценных металлов.

С целью снижения разрушения сорбента проведены исследования автоклавного процесса в двухстадиальном режиме. На первой стадии окисление флотоконцентрата проводилось при температуре 200-220 °С, парциальном давлении кислорода 24-30 атм., при соотношении Ж:Т = 2:1, начальной концентрации серной кислоты 10 г/л, продолжительностью процесса 2 часа. Загрузка концентрата в автоклав – 500 г.

После окисления флотоконцентрата температуру в автоклаве снижали до 30 °С и загружали активированный уголь массой 60 г/кг и хлорид натрия до концентрации 30 г/л.

Вторая стадия автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата проведена при температуре 180, 200 и 220 °С, парциальном давлении кислорода 17, 24 и 30 атм., продолжительностью процесса 0,5 и 1 час. Интенсивность перемешивания пульпы в автоклаве во второй стадии снизили с 700 до 350 об./мин.

В таблице 7.58 представлены результаты исследований по двухстадиальному автоклавно-сорбционному окислению флотоконцентрата. В таблице 7.59 – извлечение золота и серебра на активированный уголь.

Исследования показали, что максимальное извлечение золота на активированный уголь в процессе автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата составляет 96-98 % при температуре первой и второй стадии процесса 200 °С. Проведение процесса в две стадии снизило потери угля и драгоценных металлов с хвостами автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата.

На рисунке 7.39 представлена зависимость извлечения золота на активированный уголь от температуры автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата во второй стадии процесса, которая проведена при температуре 210, 140, 100, 80, 60, 30 °С при продолжительности 0,5 и 1 час, без давления кислорода, с добавлением хлорида натрия 30 г/л и активированного угля 30 г.

Таблица 7.58. Двухстадийное автоклавно-сорбционное окисление флотоконцентра

Номер опыта	Условия 1-ой стадии		Условия 2-ой стадии		Выход кска, %	Концентрация в жидкой фазе, г/л			Содержание в кексе, %		Степень окисления, %		
	Т, °С	τ, час	P _{о2} , атм.	T, °С		τ, час	P _{о2} , атм.	H ₂ SO ₄	Fe ³⁺	Fe ²⁺		Fe _{общ.}	Fe-сульфид.
15	200	2	24	220	0,5	30	274,4	17,64	0,56	15,6	0,143	99,3	
16	220	2	30	220	1	30	318,5	56,56	0,84	13,0	0,063	99,8	
17	200	2	24	200	0,5	24	299,0	15,68	0,84	14,8	0,125	99,4	
18	220	2	30	200	1	24	289,1	16,80	1,40	13,9	0,087	99,6	
19	220	2	30	180	0,5	17	215,1	18,52	0	13,8	0,075	99,7	
20	229	2	30	180	1	17	220,5	27,44	0	14,5	0,063	99,8	

Таблица 7.59. Извлечение золота и серебра на активированный уголь в процессе двухстадийного автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентра

Номер опыта	Выход угля, %	Содержание в угле, г/т		Содержание в растворе, мг/л		Содержание в кексе, г/т		Извлечение на активированный уголь, %	
		Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
15	113,3	390	55	<0,1	<0,05	2,24	26,8	92,5	12,8
16	114,3	390	55	<0,1	0,76	5,20	37,2	87,6	12,3
17	120,0	400	38	<0,1	<0,05	0,66	30,3	98,5	11,9
18	118,0	370	66	<0,1	<0,05	1,11	23,5	96,6	19,3
19	127,5	330	50	<0,1	<0,05	2,40	31,3	92,8	10,0
20	120,8	390	73	<0,1	<0,05	1,07	26,3	97,1	20,4

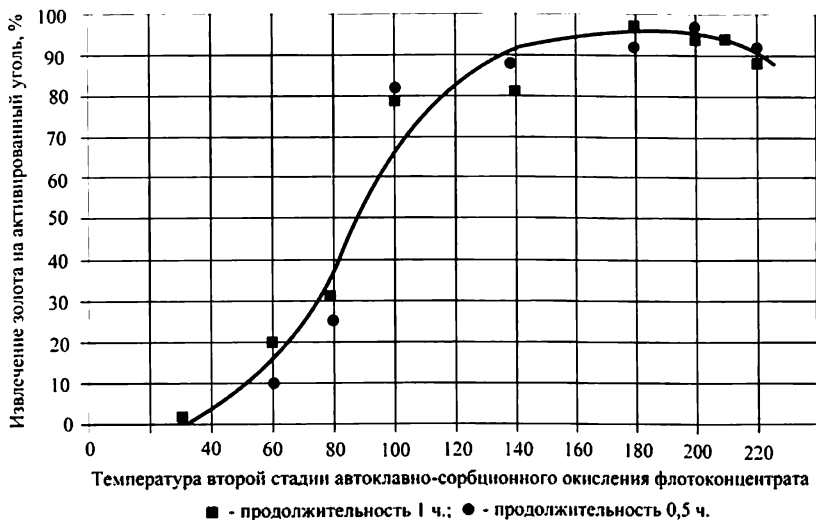


Рисунок 7.39. Зависимость извлечения золота на активированный уголь от температуры второй стадии автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата

Как видно из рисунка 7.39, для максимального извлечения золота на активированный уголь вторую стадию автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата необходимо проводить при температуре 180-200 °С. При повышении температуры более 200 °С происходит разрушение сорбента. При температуре ниже 180 °С происходит снижение извлечения золота на активированный уголь.

7.4.3. Сорбция золота на активированный уголь в процессе автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата

В процессе автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата ёмкость насыщенного активированного угля по золоту не превышает 0,5 кг/т. С целью донасыщения активированного угля драгоценными металлами проведена шестиступенчатая сорбция в автоклаве с рабочим объемом 2 дм³ по схеме, представленной на рисунке 7.40. В автоклав загрузили 30 г хлорида натрия, 30 г активированного угля. Автоклавно-сорбционное окисление флотоконцентрата проведено при температуре 200 °С, продолжительностью – 0,5 часа, давлении кислорода 2,4 атм., при перемешивании 350 об./мин.

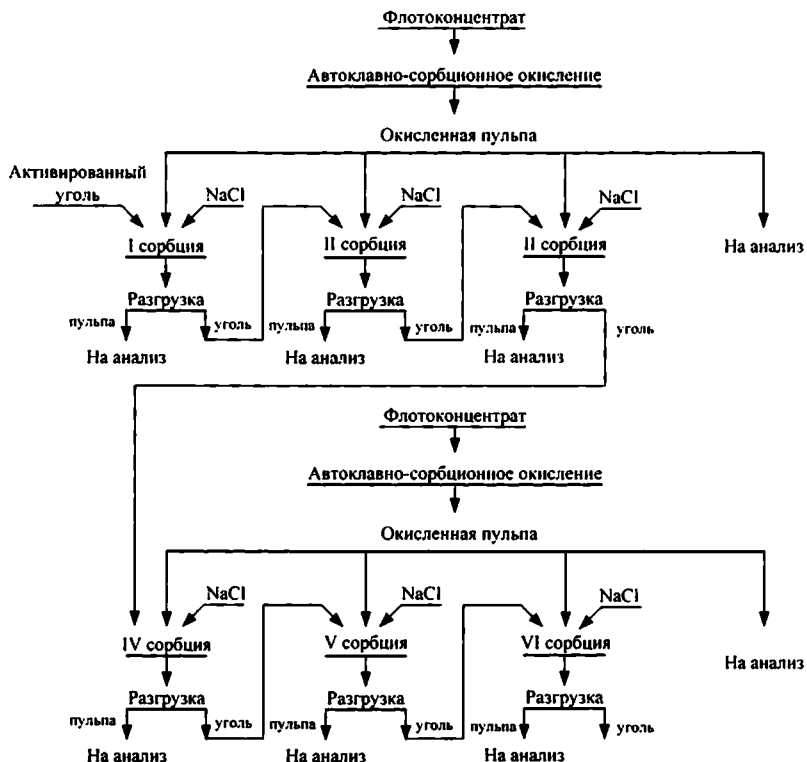


Рисунок 7.40. Шестиступенчатая сорбция золота на активированный уголь в процессе автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата

На рисунке 7.41 представлена зависимость содержания золота в активированном угле по ступеням сорбции. Три стадии сорбции на активированный уголь в автоклаве повышают содержание золота до 1,02 кг/т. Дальнейшее увеличение ступеней сорбции незначительно повышает ёмкость активированного угля по золоту до 1,11 кг/т.

В процессе многократного использования активированного угля отмечается его разрушение. Так, на первую стадию сорбции в автоклав было загружено 30 г сорбента, а после шести циклов сорбции масса угля уменьшилась до 24 г. С учетом отбора угля на анализ (3 г) общие потери активированного угля после шести циклов сорбции составили 3 г (10 %) [292, 304-310, 313-315, 326].

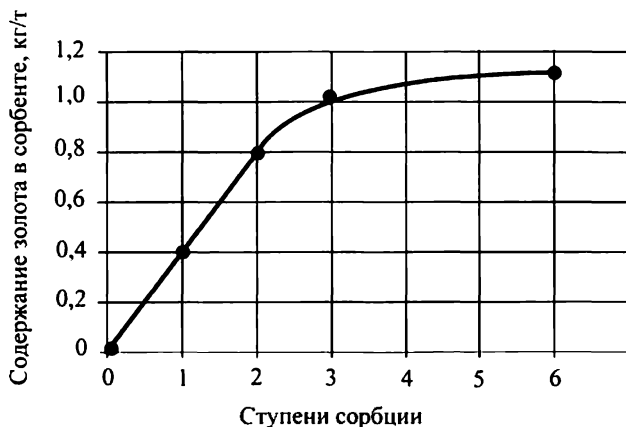


Рисунок 7.41. Зависимость содержания золота в сорбенте по ступеням сорбции

В работе [326] приведены результаты исследований Иргиредмета насыщенного активированного угля, полученного в процессе автоклавно-сорбционного окисления флотоконцентрата при температуре 200 °С и продолжительности 2 часа.

В таблице 7.60 представлены результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа активированного угля Norit RO 3515 и этого же угля после автоклавно-сорбционного окисления.

Таблица 7.60. Атомно-эмиссионный анализ активированного угля Norit RO 3515 до и после автоклавно-сорбционного окисления (АСО)

Определяемый элемент	Массовая доля, %	
	Norit RO 3515 до АСО	Norit RO 3515 после АСО
Si	0,5	0,4
Al	0,2	0,1
Mg	0,6	0,4
Ca	0,4	0,08
Fe	0,6	4,0
Na	0,2	0,1
K	0,5	0,5
Mn	0,01	0,003
Ni	0,0004	0,0015
Cr	0,001	0,006

Продолжение таблицы 7.60

Mo	-	0,0006
Cu	0,001	0,008
Pb	0,0004	0,005
Sb	-	0,015
As	-	0,15
Bi	-	0,0004
Zn	0,003	0,03
P	0,1	-
Ag	1 г/т	1,5 г/т
Au	-	300 г/т

В процессе автоклавно-сорбционного окисления изменяется элементный состав активированного угля, увеличивается содержание никеля, свинца, цинка, железа. На уголь осаждаются не только драгоценные металлы, но и молибден, сурьма, мышьяк и висмут.

Химический анализ активированного угля после автоклавно-сорбционного окисления показал, что сера, железо и мышьяк находятся в окисленной форме, таблица 7.61.

Таблица 7.61. Химический анализ активированного угля Norit RO 3515 после автоклавно-сорбционного окисления

Массовая доля элементов, %					
С _{общ.}	С _{ок.}	Fe _{общ.}	Fe _{сульфид}	Fe _{ок.}	As _{общ.}
3,6	3,43	3,75	0,205	3,6	0,269

Анализ активированного угля на дифрактометре ДРОН-2,0 (Cu-K α -излучение) показал, что уголь после автоклавно-сорбционного окисления является рентгеноаморфным и имеет более высокий уровень фона по сравнению с исходным активированным углем, что обусловлено высоким содержанием железа.

С целью установления количества и размерности тонкодисперсного золота крупностью менее 25 мкм на навеске угля после автоклавно-сорбционного окисления выполнен сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ по методике [327], таблица 7.62. Навеску угля истерали в агатовой ступке до крупности менее 74 мкм и анализировали в сцинтилляционном спектрометре на базе спектрографа СТЭ-1.

Таблица 7.62. Распределение тонкого и тонкодисперсного золота по крупности

Интервал крупности, мкм	25-15	<15-12	<12-9	<9-6	<5-3	Итого
Массовая доля частиц, %	6,6	7,5	1,7	9,2	75,0	100,0
Массовая доля золота, присутствующего за счет частиц в данном интервале крупности, г/т/%	1,6/60,6	0,7/26,52	0,04/1,52	0,12/4,55	0,18/6,82	2,64/100,0
Средний диаметр золотины	8,7 мкм					

Результаты сцинтилляционного анализа показывают, что в интервале крупности от 3 до 25 мкм преобладают частицы золота размером 3-5 мкм (75 %). При этом основная массовая доля золота находится в интервале крупности от 12 до 25 мкм.

На рентгеноспектральном микроанализаторе «CAMEBAX SX-50» исследован насыщенный активированный уголь, рисунок 7.42.

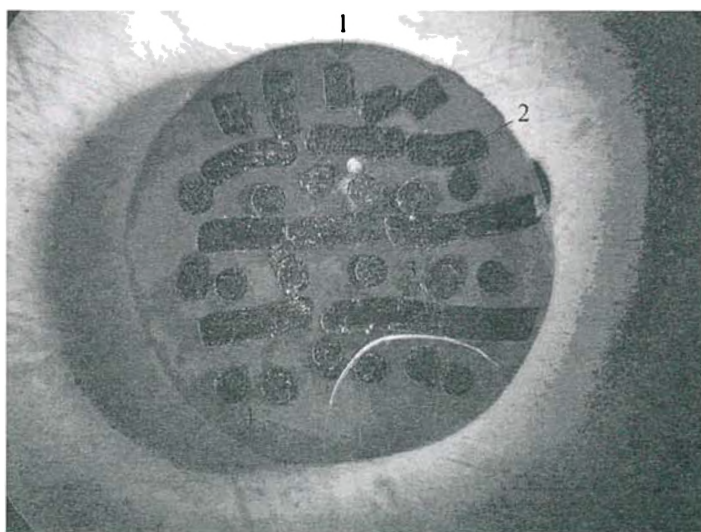


Рисунок 7.42. Внешний вид брикета из шлифов насыщенного активированного угля

На рисунке 7.43 представлены фотографии шлифов (1-4 на брикете) насыщенного активированного угля. Микроанализом установлено, что данные активированные угли содержат многочисленные силикатные включения размером до 50 мкм и более мелкие, 1-5 мкм включения свинца, железа, меди, хрома, олова. Включения свинца имеют размеры от долей до 10-15 микрон, распределены хаотично по всей массе насыщенного активированного угля, рисунок 7.44. Редки микронные включения меди, рисунок 7.45, цинка и сурьмы, рисунок 7.46.

Серебро регистрируется в виде редких включений размером 1-3-8 мкм, рисунок 7.47.

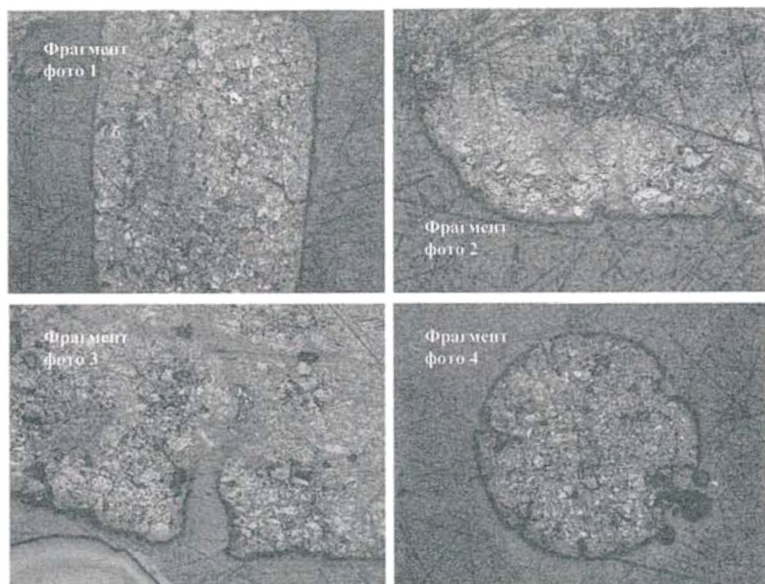
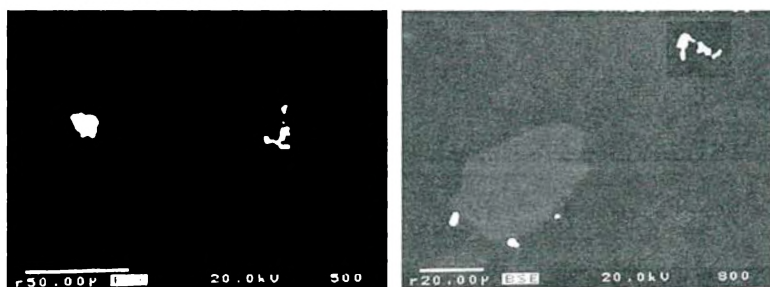


Рисунок 7.43. Фотографии участков. Микроскоп стереоскопический МБС-10. Увеличение 100^x



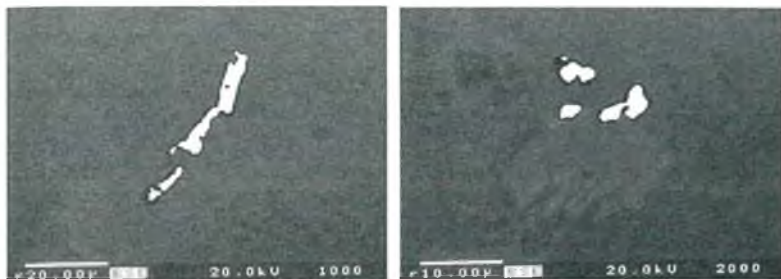


Рисунок 7.44. Растровый снимок во вторичных рассеянных электронах включений свинца в насыщенном активированном угле

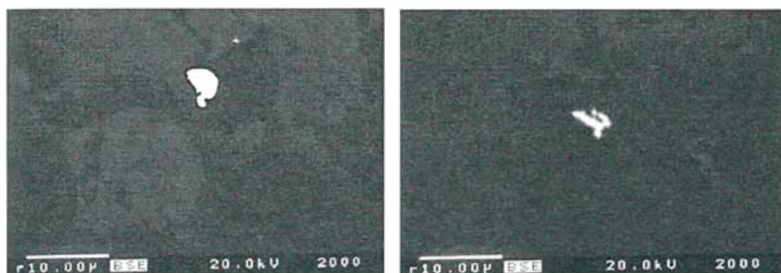


Рисунок 7.45. Растровые снимки во вторичных рассеянных электронах включений меди в насыщенном активированном угле

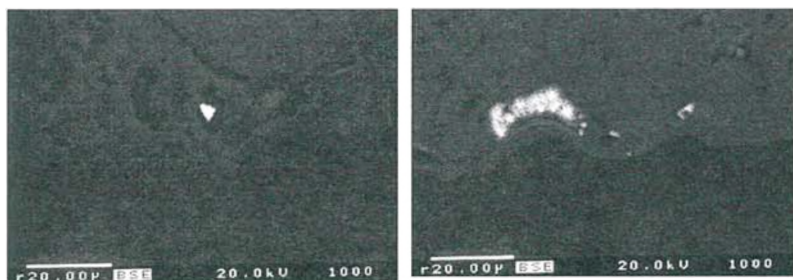


Рисунок 7.46. Растровые снимки во вторичных рассеянных электронах включений цинка (а) сурьмы (б) в насыщенном активированном угле

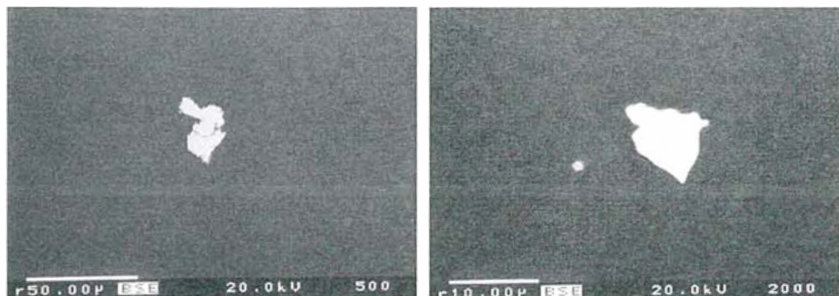


Рисунок 7.47. Растровые снимки во вторичных рассеянных электронах включений серебра в насыщенном активированном угле

Сотрудниками научно-образовательного центра «Поверхностные явления в переработке сырья цветных, редких и благородных металлов и создании новых материалов на их основе» (г. Красноярск) проведены исследования насыщенного активированного угля Norit RO 3515.

Методика исследований

Изображения атомно-силовой микроскопии (АСМ) получены с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 (НТ-МДТ, Москва) в полуконтактной моде на воздухе.

Измерения рентгеновских фотоэлектронных спектров проводились на фотоэлектронном спектрометре SPECS (SPECS GmbH, Германия) укомплектованным энергоанализатором электронов РНОIBPS HSA3500 150 MCD9 при возбуждении излучением Mg Ka рентгеновской трубки (1253,6 эВ). Энергия пропускания энергоанализатора составляла 20 эВ при регистрации обзорных спектров, 8 эВ для узких сканов. Вакуум в аналитической камере спектрометра был порядка 10^{-9} мБар. При определении относительных концентраций элементов и при разложении линий вычитали нелинейный фон по Ширли, принимая форму линий гауссовско-лоренцовской (50 %). Для обработки спектра использовали пакеты программ SpecsLab и CasaXPS. Концентрации определяли по обзорному спектру, используя эмпирические коэффициенты элементной чувствительности (по Скофилду) библиотеки CasaXPS.

На рисунке 7.48 показаны типичные изображения поверхности гранул насыщенного активированного угля Norit в АСМ (слева – рельеф, справа – фазовый контраст). Видны поры и частицы продуктов, осажженных на угле.

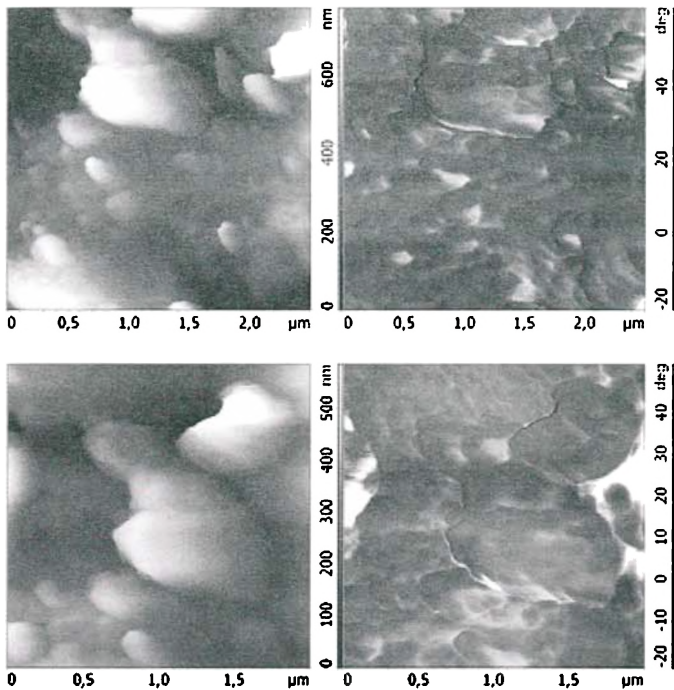


Рисунок 7.48. Изображение поверхности гранулы насыщенного активированного угля атомно-силовой микроскопией (слева – рельеф, справа – фазовый контраст)

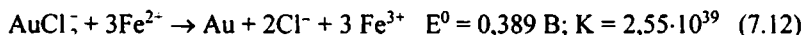
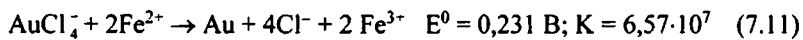
В таблице 7.63 приведены относительные атомные концентрации в насыщенном активированном угле.

Таблица 7.63. Концентрации элементов на поверхности насыщенного активированного угля по данным РФЭС

Образец активированного угля	Концентрации, % ат.										
	C	O	Au	Fe	Sb	As	Si	S	Cl	N	Ca
1. Norit RO 3515, гранулированный	65,2	28,4	0,097	1,1	1,0	0,17	1,3	0,60	0,54	1,0	0,49
2. Norit RO 3515, измельченный	74,4	21,7	сл.	0,40	сл.	-	1,2	0,89	0,46	сл.	сл.
3. Blucher GmbH	73,1	21,0	-	1,1	0,89	0,27	1,6	0,75	0,5	0,70	-

Золото обнаружено только на гранулированном угле Norit RO 3515, концентрация золота примерно в 10 раз ниже, чем железа или сурьмы. Спектры Au $4f_{7/2,5/2}$ хорошо описываются одним дублетом (то есть одной химической формой золота) с энергией связи Au $4f_{7/2}$ 84,1 эВ, практически совпадающей с энергией металлического золота (84,0 эВ). Незначительный сдвиг может указывать на малый размер частиц металла (10 нм и менее) или недостаточно хороший электрический контакт с носителем. В общем, спектры показывают, что золото находится только в металлической форме, хотя нельзя быть абсолютно уверенным, что восстановление не произошло до начала измерений при длительном контакте с атмосферой. После измельчения обнаруживаются только следовые количества золота, то есть Au находится только на внешней поверхности гранул. Это представляется дополнительным аргументом в пользу того, что золото восстанавливается до металлического, а не сорбируется в виде комплекса Au(I) или (III), иначе бы оно попадало и в объем гранулы, как это обычно бывает при сорбции из цианистых растворов.

В работах [182, 328, 329] установлено, что хлоридные комплексы золота $AuCl_4^-$ и $AuCl_2^-$ хорошо сорбируются на поверхности угля с последующим восстановлением до металла.



В диссертационной работе [330] термодинамическими расчетами показано, что при охлаждении пульпы после завершения автоклавного окисления ОВП системы и стабильность комплекса $AuCl_4^-$ снижается, в результате чего комплекс $AuCl_4^-$ становится неустойчивым и золото способно восстанавливаться.

Наиболее интенсивные линии в спектрах дают углерод и кислород, причем доля кислорода несколько выше для поверхности гранулированного угля. Как показывают результаты разложения, спектры углерода C 1s содержат, помимо линии графита (углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, энергия связи 284,5 эВ) линии с энергиями связи 285,3-285,6 эВ, которые можно отнести на счет углерода со связями C-C и C-H в sp^3 -гибридизации, в частности, от неизбежно образующейся и наблюдаемой в спектрах пленки углеводородных загрязнений. Некоторый вклад в эту линию, как известно, дает асимметрия полосы графита. Кроме того, можно выделить линии с энергиями связи 286,5 эВ, 288,2 эВ, 289,8 эВ, которые приписывают атомам углерода в функциональных

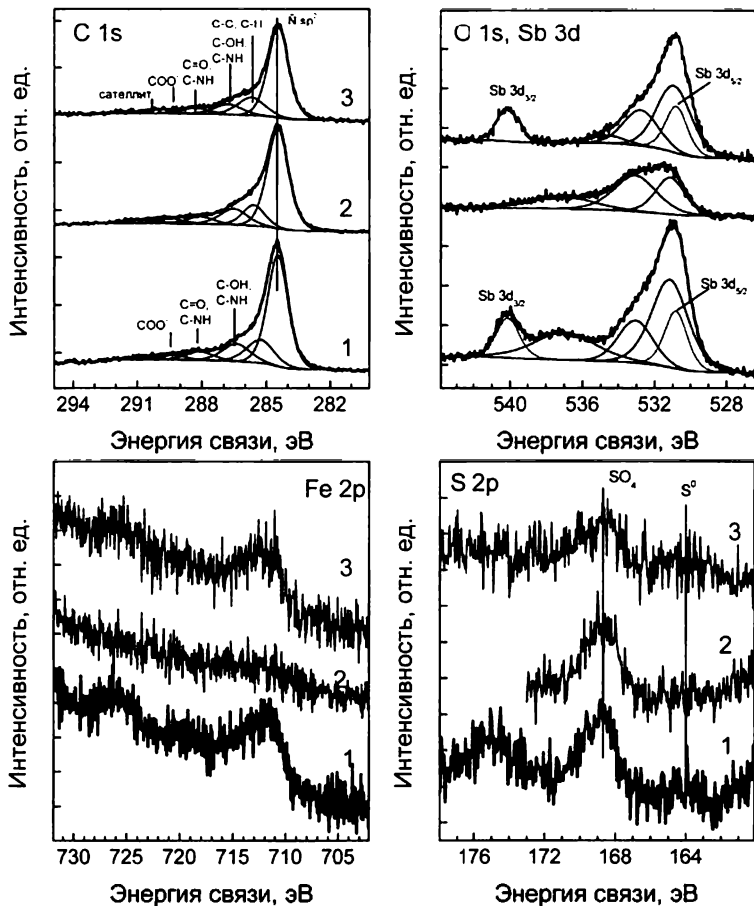
группах C-OH, C=O, COO⁻, соответственно. Слабая линия около 290,8 эВ представляет собой сателлит от π-системы связей. Концентрации таких групп на всех трех образцах близки и находятся, практически, в пределах ошибки подгонки, таблица 7.64.

Таблица 7.64. Результаты подгонки спектров C 1s

Образец активированного угля	C sp ²		C-C, C-H (sp ³)		C-OH		C=O, C-NH		COO ⁻ , CO ₃ ²⁻	
	ЭС, эВ	%	ЭС, эВ	%	ЭС, эВ	%	ЭС, эВ	%	ЭС, эВ	%
1. Norit RO 3515, гранулированный	284,46	60	285,3	17	286,4	12	288,1	6,0	289,4	3,2
2. Norit RO 3515, измельченный	284,46	61	285,6	13	286,5	13	288,1	5,7	289,4	3,7
3. Blucher GmbH	284,44	53	285,7	16	286,8	9,5	288,3	5,4	289,9	3,9

Спектры кислорода O 1s и сурьмы Sb 3d_{5/2,3/2} накладываются, однако разложение позволяет достаточно надежно выделить компоненты, относящиеся к разным химическим формам этих элементов. На образце 1 интенсивность линий кислорода составляет больше половины (74 %). Основной вклад дает линия 531,2 эВ, которая, видимо, включает несколько компонентов с близкими ЭС, прежде всего, OH-группы в составе оксигидроксидов железа и сурьмы, карбоксильной группе на угле, и т.д. Присутствует также линия физически адсорбированной воды (533,1 эВ). Довольно необычная очень широкая линия с ЭС около 537 эВ принадлежит, по-видимому, объемной воде в микропорах угля, менее вероятно ее отнесение к кристаллизационной воде в солях сурьмы и(или) железа. Данная форма кислорода (объемная вода) частично сохраняется после измельчения гранул, но отсутствует на активированном угле Blucher.

Сурьма обнаружена на поверхности гранул образцов 1 и 3. Спектры сурьмы описываются дублетом Sb 3d_{5/2,3/2} с энергией связи Sb 3d_{5/2} 530,8 эВ, который можно отнести на счет Sb(V) в стибатах или хлоридных комплексах. Первое отнесение более вероятно, так как концентрация хлора ниже, чем сурьмы. На измельченных образцах линии сурьмы практически отсутствуют, то есть она осаждается на внешней поверхности и в объем гранул не проникает. Аналогичным образом ведет себя мышьяк (видимо, в виде арсената), концентрация которого в 6 раз ниже, чем сурьмы, на образце №1 и в 3,4 раз ниже на образце 3.



- 1 – поверхность гранул активированного угля Norit RO 3515;
 2 – измельченные гранулы активированного угля Norit RO 3515;
 3 – поверхность активированного угля Blucher GmbH

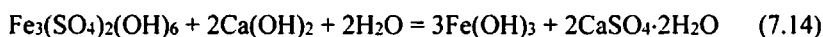
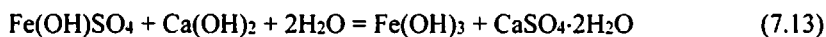
Рисунок 7.49. Линии спектров элементов активированных углей (Ю.Л. Михлин, А.А. Карачаров ИХХТ СО РАН)

7.5. Автоклавное окисление упорных золотосодержащих концентратов с высоким содержанием серы

В работе [331] рассмотрен процесс автоклавного окисления упорных золотосодержащих концентратов с высоким содержанием серы. Исследования проведены на флотоконцентрате. Золото (29 г/т) содержится в арсенопирите (7,3 %) и пирите (49 %). Массовая доля мышьяка – 3,4 %, серы – 29 %.

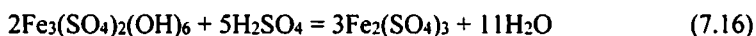
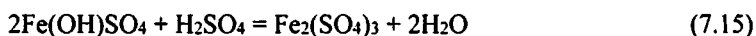
Высокотемпературное автоклавное окисление пирита и арсенопирита протекает с образованием сульфат-иона по реакциям (5.3) и (5.6). Сульфат трехвалентного железа подвергается гидролизу по реакции (5.4), (5.5). Мышьяк переходит в раствор в виде мышьяковой кислоты и нерастворимого арсената железа. FeAsO_4 считается наименее токсичным соединением для складирования в хвостохранилище.

Основной сульфат железа и ярозит не устойчивы в щелочной среде, в которой ведут цианирование (pH 10-11). Разрушение этих соединений приводит к увеличению расхода извести по реакции:



Во избежание этих нежелательных явлений – увеличения расхода цианида, практикуют процесс кондиционирования автоклавной пульпы [332].

При кондиционировании происходит растворение образовавшихся при автоклавном выщелачивании (окислении) основного сульфата железа и ярозита. При температуре ниже 100 °С эти соединения становятся неустойчивыми:



В таблицах 7.65 и 7.66 представлены результаты исследований по определению оптимальной температуры кондиционирования.

В результате кондиционирования в растворе снижается концентрация серной кислоты и повышается концентрация железа и мышьяка. Происходит растворение гидроксидных форм железа и арсената железа. Снижается содержание сульфатной серы с 12 до 2-6 %. Степень разложения основного сульфата составляет 80 %, разлагается более 75 % арсената железа.

Таблица 7.65. Состав жидкой фазы до и после кондиционирования

№ оп.	Температура кондиционирования, °С	Содержание компонентов, г/л							
		As	Fe _{общ.}	S _{общ.}	H ₂ SO ₄	Fe ²⁺	Fe ³⁺	pH	Eh, мВ
3	Без кондиц.	1,36	11,0	34,2	53,39	0,45	10,55	0,76	550
1	95	4,97	46,9	53,4	42,2	1,90	45,00	0,5	559
7	85	5,99	52,5	59,2	42,3	2,30	50,20	0,56	543
8	70	5,45	46,7	56,2	45,32	0,80	45,90	0,69	570

Таблица 7.66. Состав твердой фазы до и после кондиционирования

№ оп.	Температура кондиционирования, °С	Анализ кека, %				Выход кека, %	Извлечение в раствор S(SO ₄ ²⁻), %	Извлечение в раствор As, %
		As	Fe	S _{общ.}	S(SO ₄ ²⁻)			
3	Без кондиц.	2,98	23,80	12,80	11,6	93	-	-
1	95	1,38	4,87	6,31	5,63	33	83	83
7	85	1,42	5,99	3,17	2,07	28	94	85
8	70	1,91	12,20	6,04	5,82	37	80	75

Почти 80 % железа в процессе кондиционирования переходит из кека в раствор, резко снижая отрицательное влияние основного сульфата железа. Также авторы отмечают существенное уменьшение выхода кека, почти в три раза. В промышленном масштабе этот результат кондиционирования даст снижение капитальных затрат на передел цианирования

Таким образом, кондиционирование приводит к следующим положительным эффектам:

- существенное снижение расхода дорогостоящих реагентов;
- уменьшение выхода кека;
- уменьшение капитальных затрат на передел цианирования;
- стабилизация параметров процесса цианирования.

Исследования показали, что автоклавное окисление упорных высокосернистых концентратов возможно, но требует соблюдения особых условий. Во избежание образования элементарной серы и серосульфидных гранул температура автоклавного выщелачивания должна быть достаточно высокой (225 °С). Это, а также высокая концентрация в растворе железа и сульфат-ионов, приводит к интенсивному гидролизу солей железа с образованием гидроксидных форм, в особенности основного сульфата железа. При последующей нейтрализации окисленного остатка (перед цианированием) основной сульфат взаимодействует с известью, что резко повышает расход этого реагента. Во избежание этого выгруженную из автоклава окисленную пульпу целесообразно подвергать кондиционированию (выкрутке) при температуре 95 °С в течение 2-3 ч. При этом происходит обратное растворение основного сульфата железа, ярозита и частично арсената железа. В результате резко сокращается расход извести (для нейтрализации растворов может быть использован более дешевый известняк), уменьшается выход автоклав-

ного остатка и соответственно сокращается нагрузка на сорбционный передел [332].

Авторы отмечают, что разложение арсената железа в процессе кондиционирования не должно вызывать опасение, так как на последующих стадиях нейтрализации мышьяк снова перейдет в осадок в виде арсената железа.

Мышьяк в процессе автоклавного окисления золотосодержащих сульфидных руд попадает в кислые технологические растворы. Поиску условий перевода мышьяка в осадок совместно с железом в виде его арсената, с возможностью его длительного хранения в хвостохранилище, посвящены работы сотрудников Национального минерально-сырьевого университета «Горный» [333-335].

Очистку растворов автоклавного окисления упорных золотосодержащих руд от мышьяка с образованием арсената железа авторы [333, 334] рекомендуют осуществлять нейтрализацией растворов при $\text{pH} = 0,2-8,5$ в три стадии. На первой и второй добавляют CaCO_3 , на третьей – Ca(OH)_2 при температуре $90-95\text{ }^\circ\text{C}$ в течение $40-60$ мин. При выводе промышленной воды из оборотного цикла после второй стадии нейтрализации ($\text{pH} = 4,4$) необходимо провести фильтрацию пульпы с последующей нейтрализацией фильтрата Ca(OH)_2 до $\text{pH } 7,5-8,5$.

Автоклавное окисление сульфидных золотосодержащих концентратов при относительно невысоких параметрах процесса исследовано в работах [336-338].

Температура автоклавного окисления $130\text{ }^\circ\text{C}$, давление кислорода не более $1,0$ МПа. Помимо традиционного дробления и декарбонизации требуется тонкое измельчение концентрата – $R_{80} = 8-15$ мкм. Последующее извлечение золота в цианистый раствор не ниже, чем при традиционном высокотемпературном процессе.

Серьезным недостатком технологии выщелачивания золотосодержащего сульфидного сырья при температурах ниже $170\text{ }^\circ\text{C}$ является образование серы, что приводит к высокому расходу цианида при дальнейшем цианировании автоклавного кека. При температурах 130 и $150\text{ }^\circ\text{C}$ элементная сера находится в пульпе в расплавленном состоянии и обволакивает частицы сульфидов, в первую очередь – золотосодержащий пирит, препятствуя его контакту с кислородом, замедляя процесс окисления.

В работе [336] исследовано автоклавное окисление упорных сульфидных золотосодержащих концентратов при температуре $110-150$

°С в два этапа. Первый этап – низкотемпературное выщелачивание (НТВ). Второй этап – автоклавное окисление элементарной серы (АОС) из кека автоклавного выщелачивания (АОВ).

Исследования проведены по следующей методике:

1. Кек после НТВ распульповывали водой с известью (расход СаО 150-200 кг/т концентрата) до Ж:Т = 4-5.

2. При необходимости проводилось предварительное растворение элементарной серы (варка известково-сернистого отвара (ИСО), причем, варка ИСО осуществлялась в автоклаве.

3. Сваренный ИСО подвергался автоклавному окислению (вторая стадия АОС) при температуре 130 °С и давлении $P_{O_2} = 1,0$ МПа.

4. После опыта пульпа фильтровалась, промывалась. Раствор анализировался и отправлялся на распульповку кека с известью. Кек после АОС отправлялся на химический анализ и цианирование с дальнейшим анализом на золото.

Проведя исследования на флотоконцентратах, содержащих 23-24 % серы, 8-9 % мышьяка, 1,2-1,5 $S_{орг.}$, авторы пришли к выводу о нецелесообразности предварительного растворения элементарной серы с целью сокращения времени окисления.

Во время варки ИСО золото обрабатывалось раствором, содержащим тиосульфат-ион. Как следствие, возрастает концентрация золота, перешедшего в тиосульфатный раствор. Основная часть золота переходит в этот раствор и только 24 % металла переходит в раствор при цианировании. При варке ИСО концентрация тиосульфат-иона достигает 16 г/л, в то время как в совмещенном процессе АОС содержание $S_2O_3^{2-}$ не превышает 3,5 г/л [336].

Результаты автоклавного окисления при умеренных температурах, без предварительного растворения серы показали, что:

- организация оборота раствора АОС позволяет сократить время этой операции до 1-1,5 ч;

- накопление тиосульфат-иона в конечном растворе не происходит;

- накопление золота в растворе АОС также не происходит;

- элементарная сера растворяется практически полностью и не создает проблем при последующем цианировании кеков;

- извлечение золота в цианистый раствор – на уровне традиционного высокотемпературного автоклавного окисления золотосодержащих концентратов [337].

8. ОПЫТ РАБОТЫ ЗАРУБЕЖНЫХ ЗОЛОТОДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ПО АВТОКЛАВНО-ЦИАНИСТОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Одним из основных разработчиков технологии автоклавного окисления золотосодержащих руд и концентратов, а также и аппаратурного оформления данного технологического процесса является компания Sherritt.

Канадская компания Sherritt более 60 лет разрабатывает автоклавные процессы для извлечения цветных и драгоценных металлов. На 40 предприятиях в разных странах используется технология и автоклавы Sherritt [339].

Для автоклавного окисления упорных золотосодержащих руд компания Sherritt поставила технологию и оборудование на следующие золотодобывающие предприятия:

Homestake McLaughlin, USA;

São Bento Mineração, Brazil;

Placer Dome (now Goldcorp) Campbell Mine, Canada;

Placer Dome (now Barrick) Porgera, Papua New Guinea;

Lihir Gold Limited (now Newcrest), Papua New Guinea;

Placer Dome (now Barrick) Pueblo Viejo, Dominican Republic;

Lihir Gold (now Newcrest) Million Ounce per Year Expansion, Papua New Guinea;

Agnico Eagle, Kittila, Finland (technical and operations support only); and

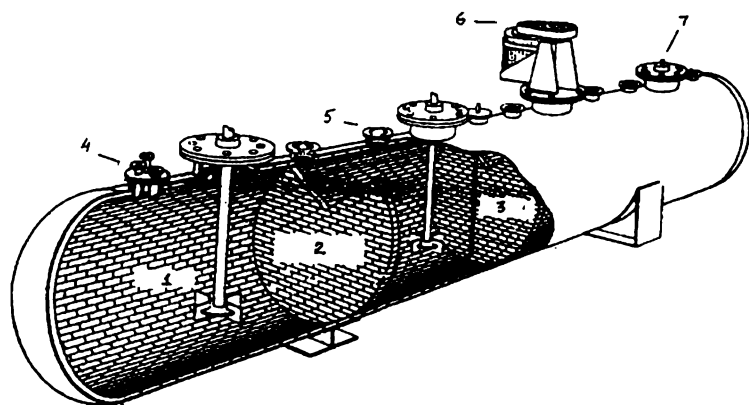
AngloGold Ashanti Brasil Mineração Córrego do Sitio Project, Brazil.

В 2008 году компания Sherritt разработала технологию и оценку капитальных затрат, проектирование больших автоклавов для золотодобывающего предприятия Lihir Gold Limited (Папуа Новая Гвинея).

Компания Sherritt разработала процесс автоклавного окисления упорных золотосодержащих концентратов для золотодобывающего предприятия Córrego do Sitio (Бразилия). Новый автоклав начал работу в 2012 году.

Автоклавное окисление упорных золотосодержащих руд и концентратов осуществляется в многосекционных горизонтальных аппаратах-автоклавах различной производительности (рисунок 8.1) с механическими перемешивающими устройствами. Стальной кожух автоклава

облицован внутри свинцовой и двойной кирпичной футеровкой. Мешалки, как правило, состоят из титанового стержня и керамических лопастей. Перед автоклавом и после него обычно устанавливаются специальные колонны для нагрева и охлаждения пульпы.



- 1 – перемешивающее устройство; 2 – перегородка между секциями;
3 – погружная труба; 4 – блок обслуживания; 5 – люки;
6 – двигатель; 7 – вал мешалки

Рисунок 8.1. Четырехсекционный горизонтальный автоклав, футерованный кирпичом и свинцом

Отмывка окисленной пульпы от водорастворимых примесей и избыточной кислоты производится в большинстве случаев методом противоточной декантации в сгустителях.

Первые (крепкие) промывные растворы из цикла противоточной декантации направляются в оборот, а слабые – на нейтрализацию и в отвал вместе с хвостами цианистого выщелачивания. Промытый золотосодержащий остаток, после его разбавления водой до необходимой плотности и корректировки pH (известкование), подвергается цианированию в режиме СІР («уголь - в пульпе») с последующим извлечением золота из насыщенного угля обычными методами.

Важно подчеркнуть, что автоклавное окисление золоторудных материалов (перед цианированием), подобно обжигу, характеризуется высокой интенсивностью вскрытия дисперсного золота в сульфидах и может быть осуществлено в достаточно короткие промежутки времени (1,5-3 ч). Данный процесс применим как к концентратам, так и к исходным (необогаченным) рудам. Как правило, промышленные автоклавы

ные установки требуют меньших капитальных затрат (по сравнению с окислительным обжигом). При реализации данной технологии легче решаются экологические проблемы (сера, мышьяк). Однако эксплуатационные расходы значительно выше, чем при обжиге, а обслуживание автоклавных установок требует высококвалифицированного труда и наличия на предприятиях мощной ремонтно-механической базы. В значительной мере это связано с опасностью возникновения всякого рода аварийных ситуаций, особенно в пусковой период эксплуатации, который, как правило, является достаточно продолжительным.

Существует ряд аспектов, касающихся особого подхода к конструированию и эксплуатации автоклавов, с целью снижения риска для операторов и предупреждения возможных аварий. Установлено, в частности, что титан не может быть использован для изготовления разбрызгивающих труб, по которым подается кислород в автоклавы, поскольку имели место случаи возгорания этих труб. Ключевым моментом, определяющим «операционную жизнеспособность» автоклавных окислительных установок, является выбор наиболее подходящих клапанов для подачи питания в автоклавы и сброса остаточного давления по окончании работы аппаратов. По информации, представленной в [340, 341], монтаж сопел и их эксплуатация внутри автоклава составляет одну из основных статей операционных затрат по данному разделу.

Для обеспечения надежности работы автоклавов в непрерывном режиме необходимо использовать двойные линии питания (с соответствующими насосами), на что также расходуются значительные средства. Важным аспектом автоклавной технологии является тщательная шихтовка руд, причем не только с целью усреднения руд по золоту, но также и для того, чтобы поддерживать соответствующий (желательно постоянный) уровень содержания минералов – потребителей (например, карбонатов) и генераторов кислоты в автоклавах.

Корпус (кожух) автоклава изготавливается из обычной стали толщиной 5-6 см. Внутренняя поверхность автоклава футеруется двойным слоем кислотоупорного кирпича (на специальном строительном растворе) со свинцовыми и керамическими прокладками (рисунок 8.2.).

Агитаторы (перемешивающие устройства) типа Rushton (рисунок 8.3) представляют собой титановые валы с многолопастными импеллерами. Мощность мешалок от 19 до 110 кВт.

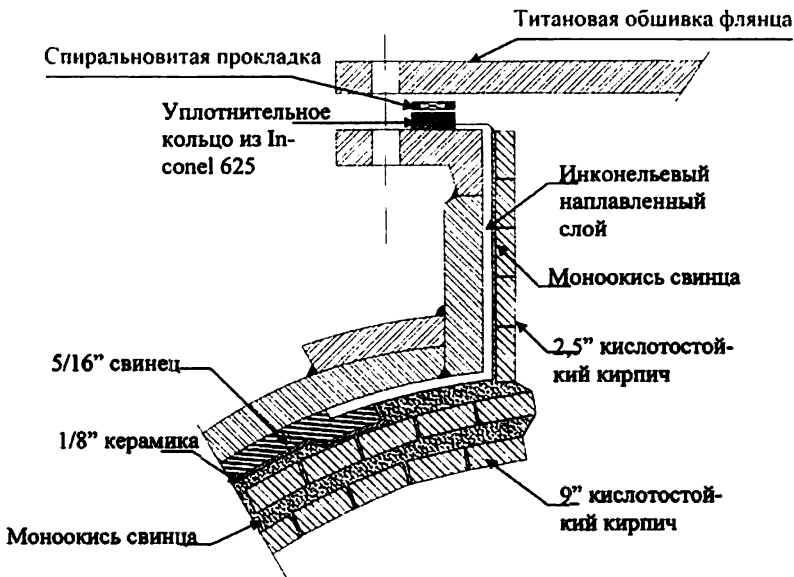


Рисунок 8.2. Футеровка автоклава (Varick Goldstrike)

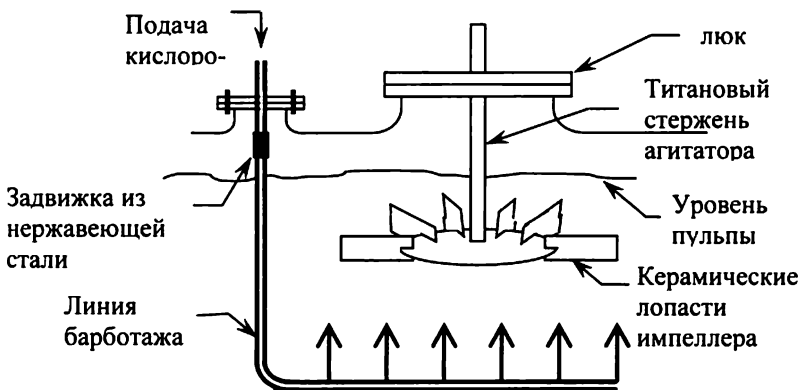
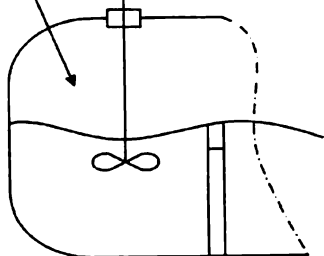


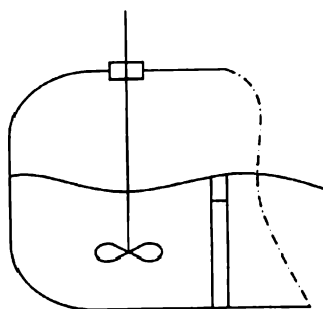
Рисунок 8.3. Схема агитации и диспергирования кислорода в автоклаве

Важным моментом является глубина погружения импеллера в пульпу, что должно обеспечивать необходимую интенсивность на кислораживания пульпы и сокращение продолжительности процесса (рисунок 8.4) [176].

Мешалка-агитатор, близко
расположенная к уровню
всасывания кислорода в
пульпу



Продолжительность
4-6 часов



Продолжительность
6-8 часов

Рисунок 8.4. Влияние степени погружения мешалки в пульпу на продолжительность процесса

Размер люков над агитаторами допускает возможность подъема и отпуска мешалок в процессе их монтажа и ремонта (рисунок 8.5).

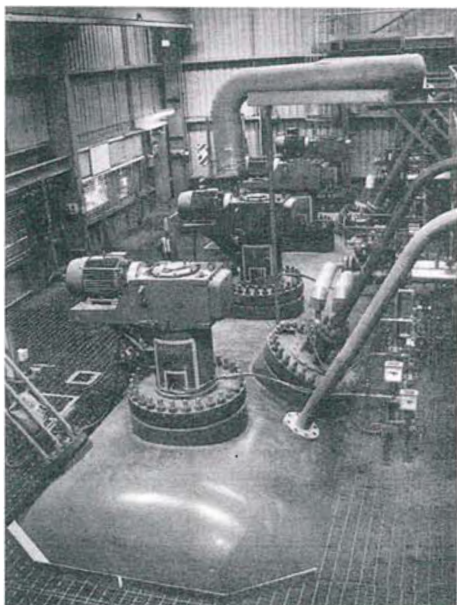


Рисунок 8.5. Общий вид автоклава с приводами агитаторов

Разработан новый тип перемешивателя (AGR) с 2-мя импеллерами и интенсивным перемешиванием внутри «драфтовой» трубы (рисунок 8.6), что исключает подачу O_2 под импеллер и повышает степень утилизации кислорода (O_2 подается в газовый слой над пульпой).

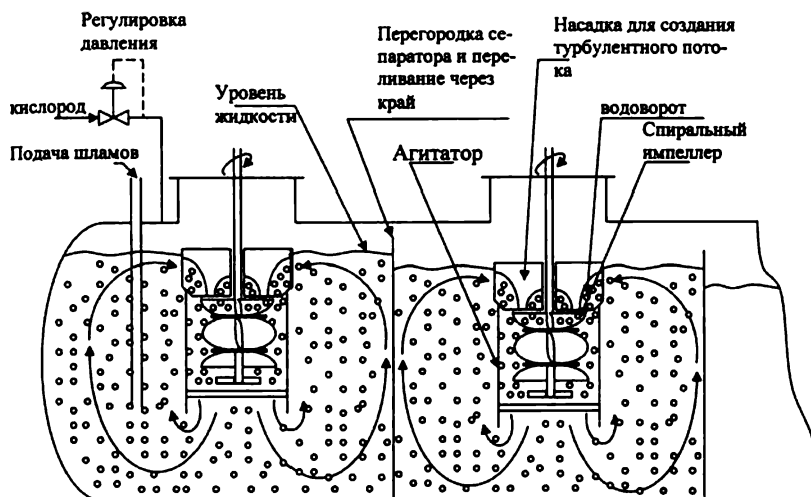


Рисунок 8.6. Схема работы агитатора AGR

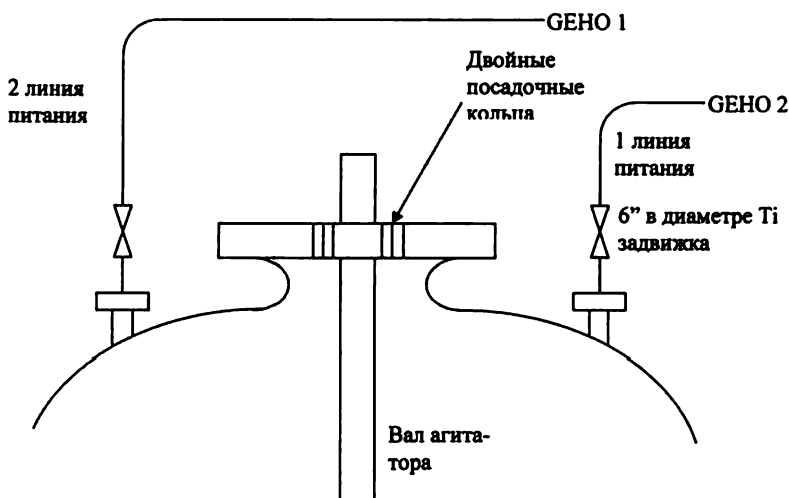


Рисунок 8.7. Схема подачи питания в автоклав

Подача пульпы производится насосами, работающими под высоким давлением (поршневые насосы GEHO, рисунок 8.8).

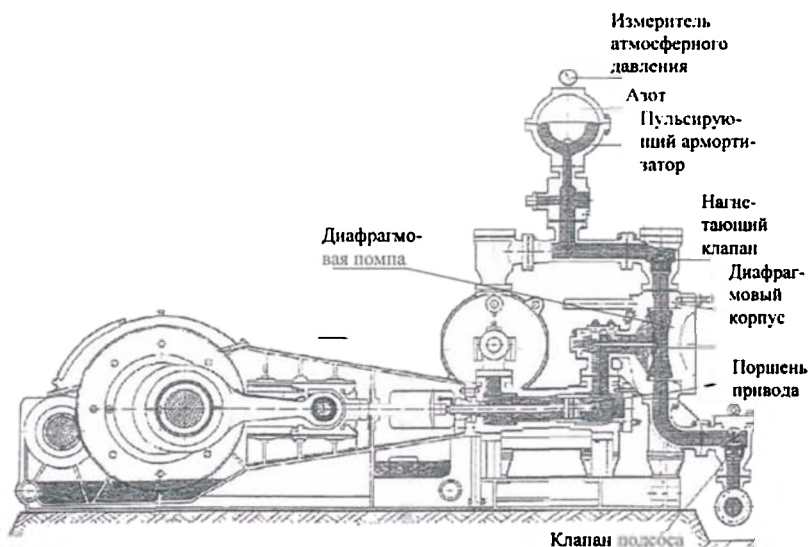


Рисунок 8.8. Поршневой насос GEHO

Пульпа подается через систему из двух «блокирующих» клапанов (рисунок 8.9).

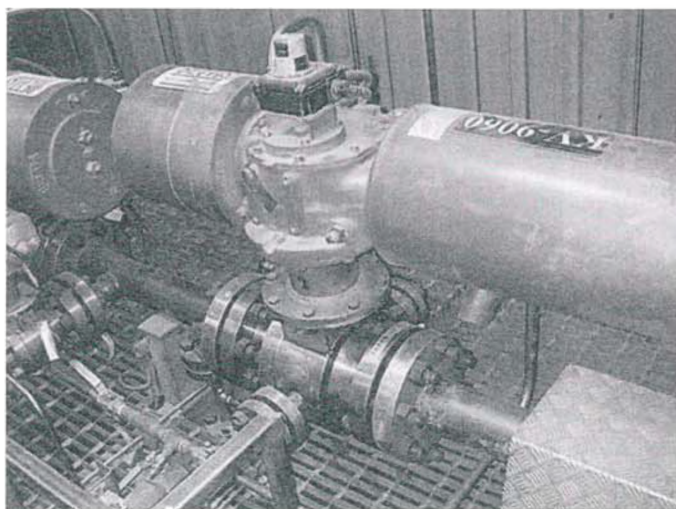


Рисунок 8.9. Двойные блокирующие клапаны на линии питания автоклава

Стоимость насосов GEHO достаточно высока: 250 тыс. долл. за один и 500 тыс. долл. на 1 автоклав (2 насоса). Каждый насос обеспечивает 70 % общей производительности, так что выключение одного насоса (для замены мембран через 700-1000 часов работы) не приводит к остановке производства. Насосы GEHO подают пульпу при давлении, превышающем давление в автоклаве [291].

Концентраты перед подачей в автоклав разбавляются частью окисленной пульпы. Это не приводит к снижению производительности цикла автоклавного окисления, поскольку она определяется не общим тоннажем питания, а количеством окисленной серы, содержание которой в питании соответственно снижается, но производительность окисления также пропорционально уменьшается.

Кроме пульпы, в автоклавы подаются кислород, охлаждающая вода (при переработке концентратов), либо пар (переработка бедных по содержанию серы руд). Подача осуществляется через специальные сопла, смонтированные на верхней поверхности кожуха автоклава.

Некоторые автоклавы экипированы донными дренажами, что облегчает проведение ремонтных работ внутри барабана.

Определенную сложность представляет транспортировка кожухов (барабанов) автоклава, чем, как правило, занимаются специализированные фирмы.

Стоимость стального корпуса автоклава на фабрике Мак-Лафлин составляла (1990 г.) 350 тыс. долл. После облицовки (футеровки) и экипировки перемешивающими устройствами и другими приспособлениями общая стоимость автоклава возросла в несколько раз.

Охлаждение пульпы и рекуперация тепла

Окисленная пульпа, выходящая из автоклава под давлением порядка 2 тыс. кПа (20 атм.) и при температуре 200 °С, должна быть декомпрессирована и охлаждена до температуры (65-70 °), существенно ниже точки кипения растворов. Обычно это производится в системе Flash-башен (1, 2 или 3 стадии, рисунок 8.10).

В 1-ю Flash-башню пульпа вводится через специальный дроссельный клапан (рисунок 8.11). Выделяющийся при разбрызгивании пульпы пар проходит через циклон, где из него отделяется твердая фаза пульпы, возвращаемая в этот же чан ниже слоя (уровня) пульпы. Далее пар, в случае необходимости подогрева питания автоклава, поступает в систему Splash-колонн. Избыток пара сбрасывается в вентиляционную трубу.

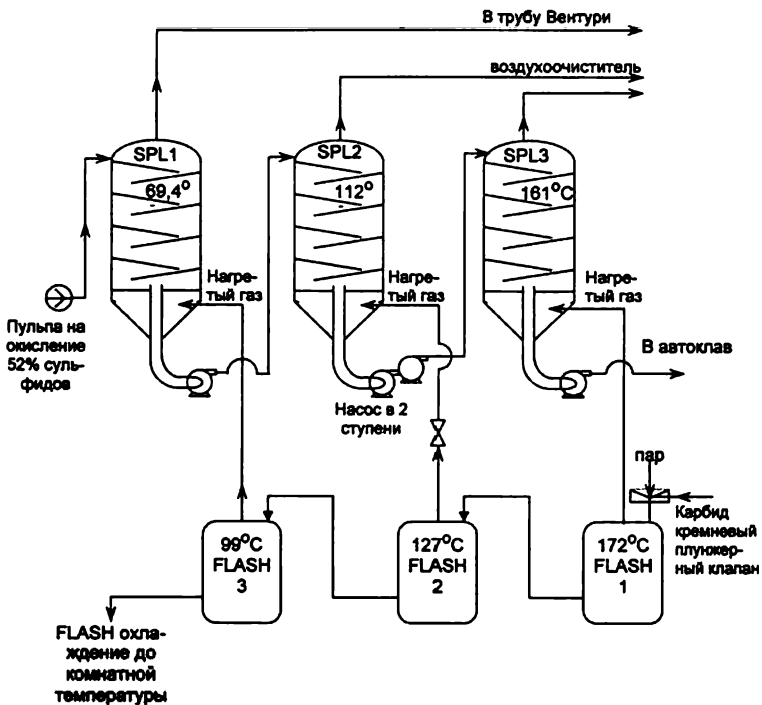


Рисунок 8.10. Трехстадийная система охлаждения (Flash) – нагрева (Splash) пульпы

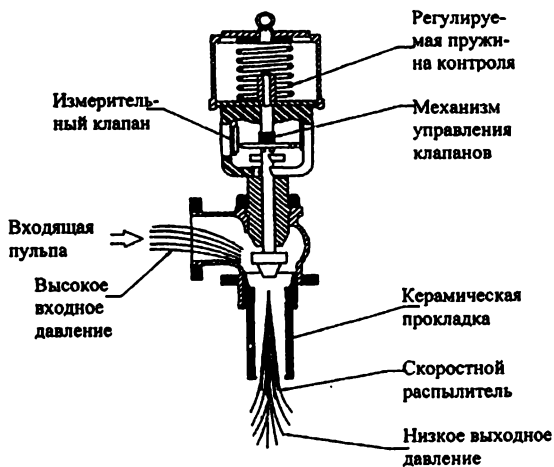


Рисунок 8.11. Дроссельный клапан для подачи пульпы из автоклава в первую Flash-башню

Оформление общей системы Flash-Splash схематически представлено на рисунке 8.12.

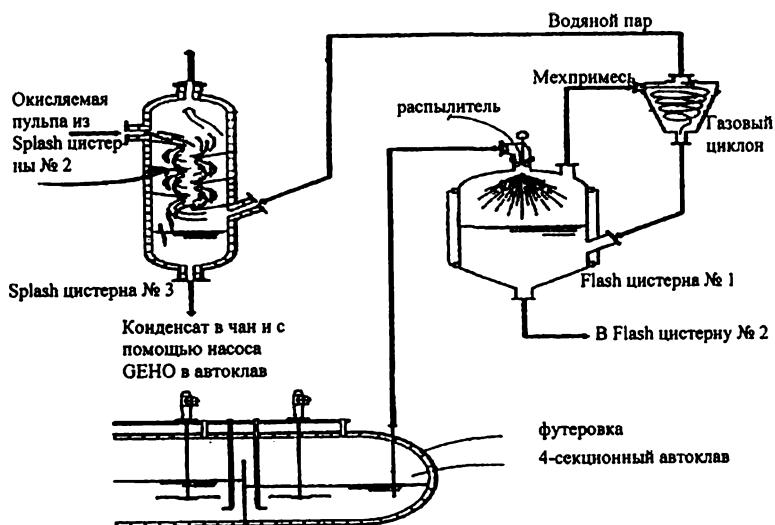


Рисунок 8.12. Аппаратурное оформление системы Flash-Splash

Наиболее важна утилизация тепла в случае переработки методом автоклавного окисления исходных (необогащенных) руд с недостаточным количеством естественного топлива – серы. При переработке концентратов иногда предварительный подогрев пульпы перед автоклавным окислением производится только оборотной (окисленной) пульпой. Однако целесообразно предусматривать и возможность использования в этом цикле некоторого количества пара, как это, в частности, принято на фабрике Campbell Red Lake в Канаде.

Схема переработки концентратов по технологии автоклавного окисления с рециркуляцией окисленной пульпы через автоклав эффективно используется и на бразильской фабрике Sao Bento.

Следует отметить, что проектирование систем Flash-Splash представляет достаточно сложную задачу и освоение их, как правило, занимает продолжительное время (до 3-4 мес.). Эффективность работы таких систем во многом определяется правильным подбором и расположением соответствующих клапанов (форсунок) и сооружением самих башен (колонн), работающих хотя и при обычном (атмосферном) давлении, но и в чрезвычайно высококоррозионной среде [341].

На предприятиях, где эксплуатируются несколько параллельно работающих автоклавов, каждый автоклав оборудован, как правило, отдельной (сепаратной) системой Flash-Splash.

Кислородные системы

Процесс автоклавного окисления осуществляется с использованием кислорода, который подается в каждую секцию автоклава через погруженную в пульпу трубу, протянутую под импеллер (рисунок 8.3). В случае применения агитаторов AGR (рисунок 8.6) кислород может подаваться в «надпульповое» пространство. Для подачи O_2 целесообразно использовать трубы, изготовленные из специальных сплавов: Inconel-625, Ferralium-225. Попытки применения для этой цели металлического титана приводили к возгоранию трубок и созданию аварийных ситуаций, представляющих опасность для обслуживающего персонала и вынуждающих остановку автоклавов для проведения восстановительных ремонтных работ. Имеется много примеров с описанием такого рода ситуаций (фабрики Getchell, Kidd Creek и др.) [341].

Возможность возгорания в «кислородных» системах имеется и за пределами автоклавов, если в этих системах (трубопроводы, вентили, прокладки и т.д.) используются «несовместимые» с O_2 конструкционные материалы (например, неметаллы).

Наиболее подходящие материалы для транспортировки O_2 до автоклава:

- никель и его сплавы (монель, инконель),
- медь и ее сплавы (латунь, бронза),
- нержавеющая и «литая» сталь.

Важной является «чистоплотность» O_2 -систем: отсутствие в них остатков масел, некоторых сортов гидроуглеродов, ржавчины, осколков сварных деталей и др. «огнеопасных» материалов.

Обычно кислород производится на отдельно установленных стандартных станциях. Производители таких станций за рубежом: BIG THREE INDUSTRIES, США; UNION CARBIDE, LINDE DIVISION, AIR LIQUID, Франция; LI-QUID AIR, Австралия и другие.

Кислород производится из воздуха (удаление CO_2 , паров воды; сжижение и криогенная фракционная отгонка N_2 и O_2 ; рекомпрессия газообразного кислорода для поставки потребителю). По информации 1992 г. компания BIG THREE IND на тот период имела 22 кислородных

станции с общей длиной трубопроводов 1200 миль и продолжительностью работы 2 млн. ч без каких-либо серьезных аварий.

В процессе автоклавного окисления не рекомендуется использовать очень чистый (более 95 % объемных) сухой O_2 , при котором опасность возгорания особенно высока. В стартовый период работы автоклава лучше всего иметь концентрацию O_2 около 30 % и проводить «компрессию» в автоклаве постепенно. То же - в случае возобновления работы автоклава после вынужденных остановок.

Очень важно предотвратить попадание пульпы (шламов) из автоклава в кислородную систему. Поэтому в системе подачи O_2 должно поддерживаться более высокое давление, чем в автоклаве. Например, кислородные компрессоры на станциях O_2 работают с давлением 600 фунт/дюйм² (4140 кПа). Рассматриваются и другие возможности решения данной проблемы, а также необходимые мероприятия по предупреждению аварийных ситуаций в кислородных системах, используемых на фабриках с автоклавным окислением.

Необходимо учитывать, что если одна кислородная станция обслуживает 2 и более автоклавов, опасность попадания пульпы в O_2 - систему существенно возрастает (если один автоклав работает под более высоким давлением, чем другой).

Извлечение кислорода из рециркулирующих газов

Кислород является одной из значительных статей эксплуатационных затрат по циклу автоклавного окисления (порядка 20 % от общих затрат). Поэтому коэффициент его использования имеет большое значение. Одним из путей повышения этого коэффициента является регенерация кислорода из рециркулирующих в цикле автоклавного окисления газов, обогащенных балластными примесями, главным образом – CO_2 .

Основным способом очистки газов от CO_2 является CATACARB-процесс, заключающийся в поглощении CO_2 раствором карбоната калия по обратимой реакции: $K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3$.

Процесс разработан фирмой FLUOR DANIEL WRIGHT (Канада).

Технико-аппаратурная схема процесса приведена на рисунке 8.13.

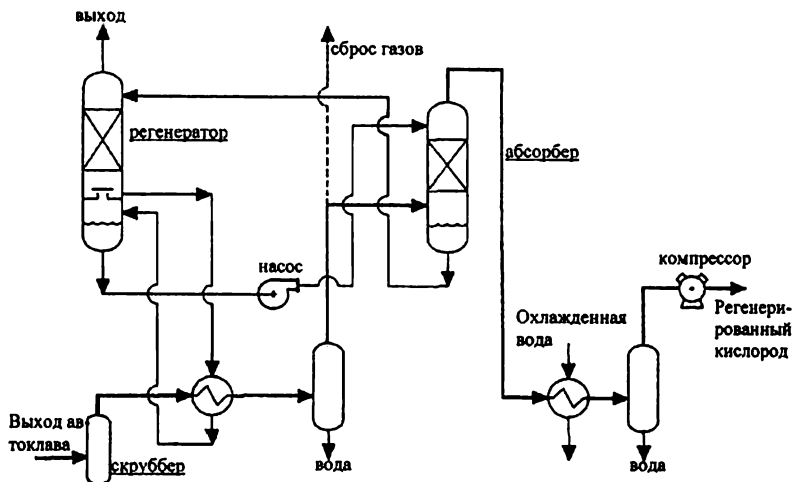


Рисунок 8.13. Упрощенная технолого-аппаратурная схема утилизации кислорода из рециркулирующих газов

Вентиляционные газы из автоклава пропускаются через K_2CO_3 – скруббер при высоких значениях T и P , где происходит абсорбция CO_2 . После сброса давления в скруббере происходит обратное выделение CO_2 в газовую фазу с одновременным образованием K_2CO_3 , который (в виде раствора) выгружается из аппарата и возвращается в процесс (цикл регенерации). Далее очищенный от CO_2 кислород подвергается рекомпрессии и поступает в общую кислородную систему. Компрессия O_2 представляется достаточно опасной операцией. Поэтому компрессор располагается в отдельном, специально защищенном помещении.

Производителем (изготовителем) станции «регенерации» O_2 , позволяющей увеличить степень использования O_2 с 60 до 95 %, является фирма EICKMEYER & ASSOCIATES (США).

Аппарат для выведения CO_2 из газов (Bentfield UNIT) создан фирмой UNION CARBIDE [342].

Контроль процесса

На Getchell, Barrick Mercur и Barrick Goldstrike установлены цифровые системы контроля, обеспечивающие контроль потока и уровень пульпы в системе Flash-Splash. Контроль автоклавного процесса не обя-

зан быть комплексным, но его конструирование (проектирование) должно осуществляться на высоком уровне - это очень важно.

На Sao Bento при обработке концентратов применяются цифровые системы контроля, которые измеряют потоки на входе в автоклав, выход пульпы и температуру внутри 1-й секции автоклава - автоматически.

Последующие отделения автоклава, где изменения параметров незначительны, контролируются вручную. Контрольно-измерительные приборы, применяемые на Sao Bento, мало отличается от других объектов, курируемых Sherrit Gordon [342].

На Goldstrike установлена система контроля за количеством подаваемого в автоклав кислорода, которое определяется исходя из содержания сульфидной серы в питании. При степени утилизации O_2 около 60 % его расход составляет 3,1 кг (6,8 л) на 1 кг сульфидной серы. Одновременно фиксируется количество кислорода, «компенсируемое» из вентиляционных газов. Инертные газы, такие как N_2 и CO_2 , аккумулируясь в атмосфере автоклава, увеличивают общее давление и вытесняют O_2 из атмосферы над пульпой в автоклаве. С помощью контролируемых клапанов инертные газы выводятся из системы, что позволяет регулировать необходимое давление внутри автоклава (рисунок 8.14).

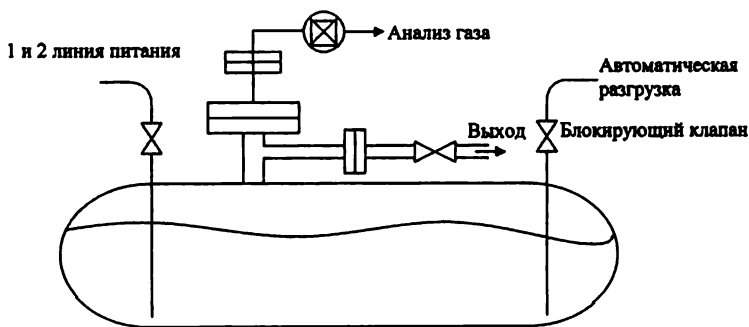


Рисунок 8.14. Схема вывода газов из автоклава

Контроль температуры (с поддержанием ее на необходимом первоначальном уровне) на Goldstrike, где осуществляется переработка исходных (необогащенных) руд, производится путем инъекции пара в первые два отделения автоклава. В последующие 3 отделения автоклава для этой же цели автоматически подается охлаждающая вода. Вода мо-

жет подаваться и во все 5 отделений, если это вызывается необходимо-стью (как, например, при обработке богатых серой руд и концентратов).

Уровень пульпы обычно замеряется в последнем отделении автоклава с помощью уровнемера с радиоактивным источником и модулируется дроссельным клапаном, установленным на 1-й Flash-башне.

Отбор проб пульпы из автоклава осуществляется системой, состоящей из первичного пробоотборника и следующего за ним подвижного 2-го пробоотборника трубчатого типа. Между этими пробоотборниками установлены емкости (чаны) для сброса (рассеивания) давления.

Автоклавная установка на Goldstrike оснащена системами контроля (DCS). Она включает 2 операционных станции, контролирующие 15 показателей процесса (графики, сигналы, дистанционные остановки и пуски).

Контроль производится в двух секциях: одна - собственно для автоклавов, другая - для вспомогательного цикла.

Замер температуры осуществляется как внутри (пульпы), так и снаружи автоклава (кожуха).

Техника безопасности автоклавной технологии

Автоклавные процессы потенциально опасны. Поэтому должны предприниматься специальные меры по защите персонала и строго соблюдаться технические условия эксплуатации оборудования. Операторы должны управлять работами под давлением из специального помещения, расположенного вдали от автоклава.

Важным моментом является обнаружение утечек из автоклава, для чего используются специальные методы (детекторы утечек в виде очень тонких отверстий в кожухе автоклава и сканирующие «термические детекторы» IR, позволяющие обнаруживать «горячие» пятна на поверхности автоклава: отсутствие пятен означает и отсутствие проблемы).

Источником создания аварийных ситуаций может служить попадание шламов в системы подачи пара, воды и кислорода, а также возгорания в различных частях общей автоклавной системы, особенно - в системе подачи кислорода при использовании неподходящих (несовместимых с O₂) конструкционных материалов.

Важной проблемой является подбор материалов, способных работать в коррозионно-опасных средах при повышенных давлениях и температурах.

Подчеркивается важность учета и анализа возможных опасных ситуаций при автоклавном окислении уже на стадии проектирования промышленных установок. Приводятся рекомендации фирмы SHERRITT GORDON по данному вопросу, в том числе возможность быстрого отключения (вывода из системы) опасных производственных участков, в том числе систем подачи топлива (т.е. сульфидной серы в руде или концентрате) и кислорода, а также быстрого и безопасного (для окружающих) сброса давления.

Обследование и ремонт автоклавов производятся по специальному графику. При работах внутри автоклава учитываются такие вредности, как концентрирующиеся в кирпичной кладке (облицовке) мышьяк, свинец и прочие загрязнения, а также опасные условия: тепло, узкие входные отверстия (люки) и ограниченное пространство, затрудняющие проведение обследований и ремонтных работ. Приводится форма составления «протоколов безопасности» и высказаны рекомендации по организации работ на случай планируемых остановок производства и отключения автоклавов.

В других материалах обсуждается целесообразность «кодирования» (по цвету) всех трубопроводов с целью ориентирования операторов и ремонтных рабочих.

Учитывая, что автоклавное окисление очень не похоже на другие гидрометаллургические процессы, подчеркивается важность четкого документирования всех автоклавных процедур с привлечением поставщиков оборудования, проектировщиков и фирм-консультантов и особо строгого выполнения технологических инструкций.

Разработана специальная система обучения операторов ЗИФ (большинство из которых не знакомы с автоклавной технологией) «искусству» ведения производства при высоких T и P . Процесс обучения охватывает период от 1 до нескольких месяцев и обязательно предполагает прохождение стажировки на других (действующих) предприятиях аналогичного профиля. В процессе обучения используются динамические «стимуляторы» для компьютерного тренинга, а также специальные видеофильмы и методические руководства. Стоимость последних, также, как и стоимость всего процесса обучения, довольно высока [342].

На рисунке 8.15 представлено краткое описание технологическо-аппаратурной схемы процесса автоклавного окисления сульфидных золотосодержащих концентратов.

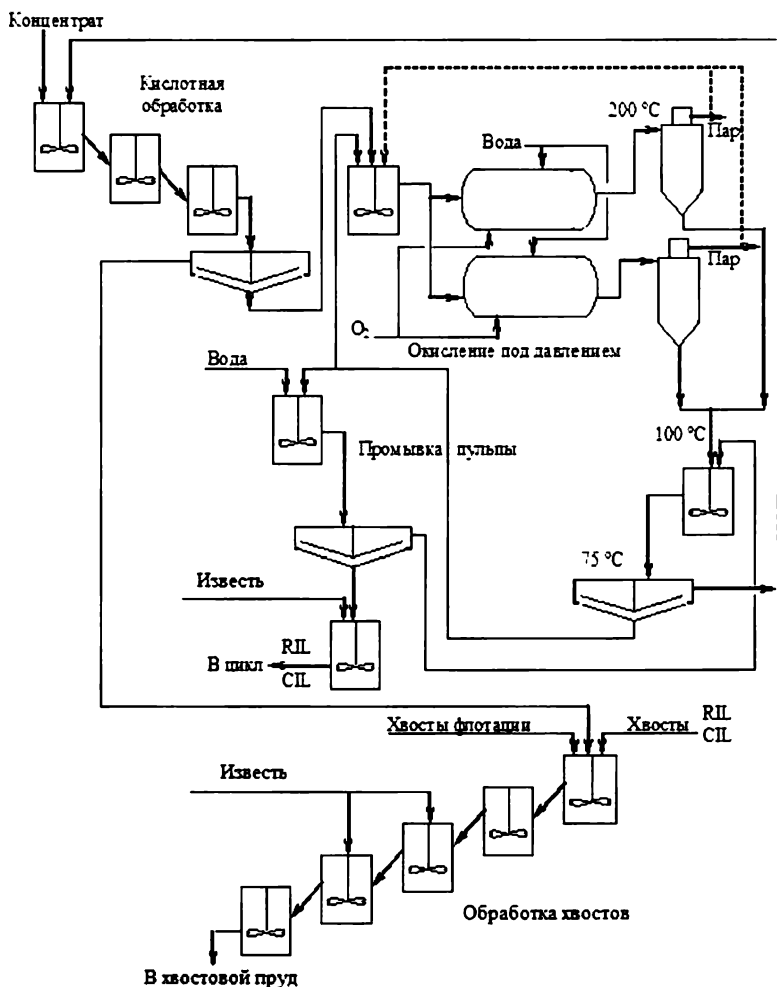


Рисунок 8.15. Технологическо-аппаратурная схема процесса автоклавного окисления пиритных золотосодержащих концентратов

Схема составлена на основе обобщения мирового опыта переработки упорного золоторудного сырья по технологии автоклавного окисления с последующим цианированием. В качестве аналогов приняты золотодобывающие предприятия Campbell (Канада) и Sao Bento

Minerasan (Бразилия), осуществляющие переработку данным способом пиритных золотосодержащих концентратов.

Согласно рекомендуемой технологии, золотосодержащий флотационный концентрат (после предварительного доизмельчения до крупности минус 0,04-0,06 мм и сгущения) поступает в три последовательно расположенных чана-реактора, в которых производится кислотная предобработка материала с целью разложения карбонатов и других кислотоактивных примесей. Подкисление производится циркулирующим сливом 1-го сгустителя системы противоточной декантации (ПТД) при водной промывке окисленной пульпы. В случае необходимости в процесс вводится некоторое количество свежей кислоты (H_2SO_4), до создания pH среды на уровне 3 и ниже. Предобработанный шлам поступает в сгуститель и далее (через контактный чан) - в чан-питатель автоклавов, где смешивается с паром, производимым из разгрузки автоклавов в охлаждающей flash-башне. Сюда же вводится некоторое количество окисленной пульпы из 1-го сгустителя ПТД. Целью данного технического приема (кроме подкисления) является дисперсия образующейся в автоклавном процессе элементарной серы, формирование необходимой концентрации ионов Fe^{3+} в автоклаве и уменьшение массовой доли сульфидной серы в питании автоклавов до уровня, облегчающего контроль теплового баланса.

Автоклавное окисление производится в двух 5-секционных аппаратах (по типу принятых на фабрике Campbell) с ориентировочными габаритами $D = 3$ м и $L = 15$ м, при соблюдении следующих параметров: $T = 200$ °С, $P = 2100$ кПа, продолжительность обработки 2 ч. В автоклавы подается кислород и охлаждающая вода с целью избежания излишнего перегрева пульпы.

Окисленная пульпа из автоклавов поступает в охлаждающую flash-башню (где температура снижается с 200 до 100 °С) и далее самотеком - в закрытый чан, куда подается слив 2-го промывного сгустителя, для снижения температуры пульпы до конечного значения - 75 °С. После этого пульпа насосом подается в двухстадийную систему ПТД водной промывки. Нижний продукт 2-го сгустителя нейтрализуется известью, после чего поступает в цикл RIL (CIL) извлечения золота.

Кислые сточные воды (слив сгустителя кислотной предобработки) смешиваются с карбонатсодержащими хвостами флотационного обогащения, после чего дополнительно нейтрализуются известью и сбрасываются в хвостовой пруд.

Представленная на схеме система переработки хвостов флотационно-гидрометаллургического процесса должна быть скорректирована в соответствии с дополнительными рекомендациями по обезвреживанию пульпы (очистка от цианидов, тиоцианатов и мышьяка).

В таблице 8.1 представлены основные показатели работы ряда зарубежных золотоизвлекательных предприятий по автоклавно-цианистой технологии [176].

Ряд золотоизвлекательных предприятия, использующих автоклавное окисление, находится в стадии проектирования и строительства: в Канаде – Frankfield, Courageous Lake, Duporquit, Joanna Hosko; в Эквадоре – Quimsacocha, Fruta del Norte; в Румынии – Cestej; в США – Donlin, Hycroft [343].

Таблица 8.1. Основные показатели работы зарубежных золотоизвлекательных предприятий по автоклавно-цианистой технологии (по данным В.В. Лодейщикова, 2007 г.)

Предприятие, страна	Barrick Goldstrike (BG), США	Barrick Mercur (BM), США	Homestake McKaughin (HM), США	Firstmiss Getchell (FG), США	Newmont Twin Creeks (NTC), США	Minerasan Sao Bento (MSB), Бразилия	Placer Dome Campbell (PDC), Канада	Placer Dome Porgera (PDC), Папуа-Н.Гвинея
Год запуска автоклавного процесса	1990	1988	1985	1989	2004	1987	1991	1990
Тип питания	Руда	Руда	Руда	Руда	Руда	Концентрат	Концентрат	Концентрат
Состав питания, %	S – 1,1-3,2 As – 0,15 Сорг. – 0,18 CO ₂ – 3,5 Au – 5-7 г/т	S – 0,8-1,7 Карбонаты – 20 Au – 3,0 г/т	S – 2,8 Au – 7,6 г/т	Сульфиды ~3,0 As – 2,0-2,3 CO ₂ – 4,5 Au – 4,7 г/т	Au – 3,9 г/т	S – 18-19 As – 9,0 CO ₂ – 8,0 Fe – 35,0 Сульфиды – 55,0 Карбонаты – 9,0 Au – 30 г/т	S – 14-18 As – 11,5 CO ₂ – 4,8 Au – 200-450 г/т Крупность 95 % кл. минус 0,074 мм	S – 9,0 Au – 40-100 г/т
Производительность: т/сут	1400(1991) 11500(1993) 15900(2004)	810(1991) (проект - 845)	2700(1991) 47 т/ч на автоклав	2590(1990) (проект - 2700)	7500	280	71(1991) 100 (2004)	1400(1990) 2700(1994)

Продолжение таблицы 8.1

Предприятие, страна	Barrick Goldstrike (BG), США	Barrick Mercur (BM), США	Homestake McLaughlin (HM), США	Firstmiss Getchell (FG), США	New-mont Twin Creeks (NTC), США	Minerasan Sao Bento (MSB), Бразилия	Placer Dome Campbell (PDC), Канада	Placer Dome Porgera (PDC), Папуа-Н.Гвинея
Режим автоклавного выщелачивания:	Кислая (10-15 г/л св. H ₂ SO ₄)							
Среда		Щелочная	Кислая	Кислая	Кислая	Кислая	Кислая	Кислая
Температура, °С	218-225	220-225	196	210	225	190	200	185-190
Давление, кПа								
Общее	2900	3200-3300	1800(?)	2800	3150	1650	2100	1800
O ₂	345	-	345	690	-	-	-	-
Продолжительность, мин	60 (проект - 90)	70	90	90	60	120	120	180
Плотность пульпы, % тв.	40(1991) 54(2004)	50	-	-	-	-	-	-
Количество автоклавов	1991 - 1 1993 - 6	1	3	3	1	2	1	3
Размер автоклавов, м диаметр	4,0	3,7	4,3	3,7	4,0	4,0	2,8	3,6
длина	24,0	15,2	16,2	25,9	29,0	-	15,2	24,0
Количество секций в автоклаве	5	4	4	6	5	5	5	4

Продолжение таблицы 8.1

Предприятие, страна	Barrick Goldstrike (BG), США	Barrick Mercur (BM), США	Homestake McLaughlin (HM), США	Firstmiss Getchell (FG), США	Newmont Twin Creeks (NTC), США	Minerasan Sao Bento (MSB), Бразилия	Placer Dome Campbell (PDC), Канада	Placer Dome Porgera (PDC), Папуа-Н.Гвинея
Количество агитаторов	5	-	-	8(?)	-	6	6	7
Мощность агитаторов, кВт	110(1991) 75 (2004)	-	-	55	-	1-я секция - 2 агитатора по 102 кВт, остальные - по 66	4 - по 38, 2 - по 19 (2004)	-
Коэффициент машинного времени, %	85 (до 99)	-	-	81,5 (проект)	-	92,0	-	-
Расход кислорода	3,1 кг на 1 кг S; 45 кг на 1 т руды	2,2 кг на 1 кг S	35-45 кг на 1 т руды	110кг на 1 т руды	-	460 м ³ на 1 т концентрата (2500 мм ³ на 1 т S)	-	-
Степень утилизации кислорода, %	70 (проект - 60)	-	80	60-65	-	-	94 (теоретич.)	-
Кислородная станция	BIG THREE 157,5 т/сут (1991) 540 т/сут (1993)	37 т/сут O ₂	AIR PRODUCTS 300 т/сут 98 % O ₂	285 т/сут 99,9 % O ₂	-	UNTON CARBIDE 100 тыс.н. м ³ /сут O ₂	-	-

Продолжение таблицы 8.1

Предприятие, страна	Barrick Goldstrike (BG), США	Barrick Mercur (BM), США	Homestake McLaughlin (HM), США	Firsimiss Gatchell (FG), США	Newmont Twin Creeks (NTC), США	Minerasan Sao Bento (MSB), Бразилия	Placer Dome Campbell (PDC), Канада	Placer Dome Porgera (PDC), Папуа-Н.Гвинея
Расход H ₂ SO ₄ на подкисление исходной пульпы (питание автоклавов)	2,3 кг на 1 т руды	-	Добавляется сульфидный материал	135-153 т/сут 52,5 кг на 1 т руды	20 кг на 1 т руды	-	Рециркулирующий кислотный раствор из 1-го промывного ступителя	-
Расход пара, кг на 1 т	60-120	-	-	-	-	-	-	-
Расход известня (известняка) на нейтрализацию кислотной пульпы	12 кг на 1 т руды	-	Известь 133 т/сут (35-40 кг на 1 т руды)	Известняк 90-150 т/сут (70-160 кг на 1 т руды)	Известь 43 кг на 1 т руды	Известь 40 кг на 1 т концентрата	-	-
Рекуперация тепла	Да 32-41 т/ч пара в 3-х стадийной системе Splash/Flash	Да 3-х стадийная система Splash/Flash	Да 3-х стадийная система Splash/Flash	Да 2-х стадийная система Splash/Flash	Да	Нет Избыток пара выводится в стему	Нет Пар из башни направляется на подогрев пульпы	Нет

Продолжение таблицы 8.1

Предприятие, страна	Barrick Goldstrike (BG), США	Barrick Mercur (BM), США	Homestake McKaughin (HM), США	Firmiss Getchell (FG), США	Newmont Twin Creeks (NTC), США	Minerasan Sao Bento (MSB), Бразилия	Placer Dome Campbell (PDC), Канада	Placer Dome Porgera (PDC), Папуа-Н.Гвинея
	с окончательным охлаждением пульпы в кожухотрубном теплообменнике (в 2004 г. - 2 стадии)						перед автоклавом	
Стоимость автоклавного окисления	\$ 12,8 на 1 т руды (1991)	\$ 10,0 на 1 т руды (1989)	-	Общая стоимость металлургической обработки \$ 38,9 на 1 т руды	-	-	\$ 120 на 1 т концентрата (US 103/т)	-
Капзатраты на цикл автоклавного окисления	-	\$ 9,6 млн. (1987)	\$ 100 млн.	\$ 32 млн.	-	\$ 23,6 млн., включая лицензирование	-	\$ 23,6 млн. - только автоклавы

Продолжение таблицы 8.1

Предприятие, страна	Barick Goldstrike (BG), США	Barick Mercur (BM), США	Homestake McKaughin (HM), США	Firstmiss Getchell (FG), США	Newmont Twin Creeks (NTC), США	Minerasan Sao Bento (MSB), Бразилия	Placer Dome Campbell (PDC), Канада	Placer Dome Porgera (PDC), Папуа-Н.Гвинея
Общие капитальные затраты	-	-	\$ 284 млн.	\$ 87 млн.	\$250 млн.	\$ 86 млн.	-	\$ 250 млн.
Степень окисления сульфидов, %	97-98	70 (проектная)	-	-	95	-	98 (проектная)	-
Процесс извлечения золота	CIL	CIL	CIL	CIL	CIL	CIL	CIL	-
Степень извлечения золота, %	89	85-90	90-94	89 (включая переработку окисленной руды)	90-93	92,4 (факт) 93,5 (проект), в т.ч. 25 % гравитацией	98,5 (проект)	95,0

Примечание: прочерк в таблице означает отсутствие достоверных данных.

За рубежом первым промышленным предприятием, использующим автоклавное окисление золоторудного сырья, была фабрика Homestake MacLanghlin (Мак Лафлин) в США, запущенная в эксплуатацию в 1985 г. В настоящее время известен опыт 18-ти предприятий в 6 странах мира (США, Канада, Бразилия, Австралия, Новая Зеландия, Папуа-Новая Гвинея), где извлечение золота из технологически упорного сырья производится цианированием после предварительного вскрытия золотосодержащих сульфидов методом автоклавного окисления. 8 из этих предприятий применяют данный процесс к исходным (необогащенным) рудам, а остальные 10 – к трудноцианируемым флотационным концентратам, преимущественно пирит-арсенипиритового типа [136, 180-182, 343-383].

В таблице 8.2 приведен перечень золотодобывающих предприятий, осуществляющих переработку упорных золотосодержащих руд и концентратов по технологии: автоклавное окисление – цианирование.

Ниже дается краткое описание указанных предприятий с основными показателями их деятельности.

8.1. Золотодобывающее предприятие Мак-Лафлин (McLanghlin)

Фабрика **Мак Лафлин** является первым в мире предприятием, осуществившим в промышленных масштабах технологию автоклавного окисления золотосодержащих руд перед цианированием, с целью вскрытия золота, тонковкрапленного в сульфидах железа. Предприятие является первым примером кислотной автоклавной переработки необогащенной руды.

Перерабатываемые на фабрике руды подразделяются на 2 категории: окисленные (Au 2,2 г/т) и сульфидные с тонковкрапленным золотом в пирите и с некоторым количеством сорбционно активного углерода (05-1%). Содержание золота в упорных сульфидных рудах колеблется в широких пределах (от 2 до 12 г/т), составляя в среднем 7,6 г/т.

Таблица 8.2. Перечень золотодобывающих предприятий, применяющих автоклавное окисление упорных руд и концентратов

Наименование предприятия	Страна	Год пуска в эксплуатацию	Питание автоклава	Объем переработки, т/сут	Среда выщелачивания	Количество автоклавов
Мак Лафлин (McLaughlin)	США	1985	Руда	2700	Кислая	3
Сао Бенто (Sao Bento)	Бразилия	1987	Концентрат	200-240	Кислая	2
Кэннон (Cannon)	США	1987	Концентрат	20	Кислая	1
Меркьюр (Mercur)	США	1988	Руда	680-900	Щелочная	1
Гетчелл (Getchell)	США	1989	Руда	2700-3000	Кислая	3
Голдстрайк (Goldstrike)	США	1990	Руда	1400	Кислая	1
		1991	"-	5450	"-	3
		1993	"-	11580	"-	6
Поргера (Porgera)	Папуа-Новая Гвинея	1990	Концентрат	1350	Кислая	3
		1994	"-	2700	"-	
Кэмбелл (Campbell)	Канада	1990	Концентрат	70	Кислая	1
Искей Крик (Eskey Creek)	Британская Колумбия	1990	Концентрат	400	Кислая	1
Нерко Кон (Nerco Con)	Канада	1992	Концентрат	90	Кислая	1

Продолжение таблицы 8.2

Наименование предприятия	Страна	Год пуска в эксплуатацию	Питание автоклава	Объем переработки, т/сут	Среда выщелачивания	Количество автоклавов
Лоун Три (Lone Tree)	США	1994	Руда	2300	Кислая	1
Твин Крик (Twin Creeks)	США	1997	Руда	7500	Кислая	2
Лихир (Lihir)	Папуа-Н. Гвинея	1997	Руда	11400	Кислая	3
Хилгроув (Hillgrove)	Австралия	1999	Концентрат	24	Кислая	1
Макраес (Macraes)	Новая Зеландия	1999	Концентрат	560	Кислая	1
Киттила (Kittila)	Финляндия	2008	Концентрат	500	Кислая	1
Пуэбло Вьехо (Pueblo Viejo)	Доминиканская Республика	2012	Руда	24000	Кислая	4
Коррего до Ситио (Corrego do Sítio)	Бразилия	2012	Концентрат	192	Кислая	1

Обработка окисленных руд на фабрике производится методом прямого цианирования (CIL) после измельчения до крупности 80 % класса минус 0,074 мм с извлечением золота в товарную продукцию около 80 %. Для упорных руд такой же крупности (2700 т/сут) принята классическая автоклавно-цианистая технология, включающая следующие основные операции:

- подкисление и подогрев пульпы в теплообменниках до 90-120°C;

- автоклавное окисление в 3-х параллельно работающих 4-х секционных аппаратах (4,4x16,5 м) при температуре 175 °С, давлении 2,2 МПа, рН=1,8-1,9 в течение 90 мин, с расходом кислорода 35-45 кг на 1 т твердого;

- охлаждение и 2 стадии противоточной промывки пульпы в высокоскоростных сгустителях с последующей ее нейтрализацией известью (35 кг на 1 т руды) до рН=10,5;

- предварительное цианирование и сорбционное выщелачивание золота (CIL) с получением металла Доре.

Извлечение золота по данной технологии из руды – 90-94 %.

В 1990-1991 гг. произведена реконструкция фабрики, заключающаяся в создании (дополнительно к существующей схеме) линии флотационного обогащения руды с целью сокращения эксплуатационных затрат и вовлечения в отработку более бедных руд.

Получаемый флотационный концентрат (170 т/сут с содержанием Au 22 г/т и сульфидов – 18,5 %) подшихтовывается к богатым рудам, направляемым на автоклавное окисление.

8.2. Золотодобывающее предприятие Сао Бенто (Sao Bento)

Золотодобывающее предприятие **Сао Бенто** (Бразилия) функционирует с 1987 г. На фабрике перерабатывается 2 вида сырья:

- а) Упорные руды с дисперсным золотом в сульфидах. Содержание основных компонентов: Au 9-11 г/т; S 4-5 %; As 3-4 %.

- б) Окисленные руды с цианируемым золотом. Общие запасы руды (1998 г.) 8,5 млн. т со средним содержанием Au 10,2 г/т.

До 1990 г. общая схема переработки упорных руд включала в себя следующие технологические переделы:

- измельчение до крупности 75 % класса минус 0,074 мм;

- гравитационное концентрирование золота из части песков гидроразделителей с доводкой и плавкой гравитоконцентратов на металл Доре;

- флотацию хвостов гравитации с выделением отвальных по золоту хвостов;

- доизмельчение флотационного концентрата (серы – 18,7 %, мышьяк – 9,9 %; Fe – 34 %; Au – 40 г/т) до крупности 90 % класса минус 0,044 мм;

- предварительное «закисление» концентрата (H_2SO_4) с целью разложения карбонатов;

- автоклавное окисление в атмосфере кислорода (460 м^3 на 1 т концентрата) при температуре 190 °С и давлении 1,6-1,7 МПа (16-17 атм) в течение 2 ч в двух параллельно установленных 5-секционных аппаратах с механическими перемешивателями;

- охлаждение и противоточная промывка в сгустителях; нейтрализация слива и сгущенного продукта окисленной пульпы последовательно известняком (до pH = 4,5) и известью (до pH = 10,5-11,0) в присутствии флокулянта NALCO. Расход извести – 40 кг на 1 т питания;

- сорбционное выщелачивание золота (CIL), элюирование по методу Задра с последующей плавкой осадков на металл Доре и термической реактивацией угля.

Общее извлечение металла по данной технологии составляло 92 %, в том числе – в гравитационном цикле – 25 %.

Глубокая нейтрализация жидкой фазы окисленной пульпы обеспечивает концентрацию As в растворах на уровне 0,2 мг/л, что соответствует нормам ПДК в Бразилии. Получаемые в данном цикле мышьяксодержащие осадки (арсенаты железа) объединяются с шламовой частью флотационных хвостов и хвостами CIL, направляемыми в хвостохранилище. Вода из хвостохранилища возвращается в оборот. Песковая фракция хвостов используется для закладки горных выработок [384-386].

Переработка окисленных руд на Сао Бенто, после соответствующего измельчения, производится совместно с нейтрализованной пульпой автоклавного цикла (цианирование по методу CIL).

В 1990-1991 гг. на фабрике, в дополнение к автоклавам, установлены реакторы биовыщелачивания, где производится предварительное окисление сульфидов и разложение карбонатов. Такого рода комбинированная бактериально-автоклавная технология вскрытия упорных зо-

лотосодержащих концентратов обеспечивает предприятию значительный технологический и экономический эффект.

За годы работы предприятия осуществлено увеличение производственных мощностей. Первое крупное увеличение производства произошло в 1990 году, когда Gencog (Дженкор) установил первый промышленный реактор BIOX®. Производительность увеличили до 25 тыс. т/мес. Реактор BIOX®, впервые примененный Gencog в Барбертене (ЮАР), перерабатывал часть свежего концентрата. Задача работы состояла в увеличении окисления сульфидов на установке без модификации цикла окисления под давлением.

Реактор BIOX® (емкость 500 м³) обеспечивал время пребывания пульпы в аппарате примерно 2 дня с достижением 50% окисления сульфидов. Выгруженный продукт из реактора BIOX® промывали с целью удаления избытка кислоты и железа, а затем смешивали с питанием автоклавов.

Чтобы довести переработку до 32 тыс. тонн руды в месяц, в 1993 году был установлен второй реактор BIOX®. Как и в случае установки первого реактора BIOX®, окисленную твердую фазу промывали и подсоединяли к питанию автоклава для окончательного окисления.

Расширение производственных мощностей произошло в 1996-1998 годах с последующим приобретением Сао Бенто корпорацией Эльдорадо Голд.

Основная цель расширения предполагала:

- увеличение производительности цикла измельчения от 32 тыс. до 45 тыс. т в месяц;
- уменьшение выхода концентрата при флотации с сохранением высокого извлечения золота;
- повышение производительности цикла окисления сульфидной серы от 1,87 до 2,50 т/ч;
- улучшение промывки твердой фазы и нейтрализации;

Для выделения пирротина при расширении производственных мощностей предприятия разработаны методы, которые включали:

- Селективную флотацию пирротина
- Магнитную сепарацию пирротина из флотационного концентрата.

Цель обоих методов – производство богатого пирротинового концентрата, который можно было бы перерабатывать в менее агрес-

сивной автоклавной среде. в силу чего рабочие условия привели бы к образованию элементарной серы, а не сульфата. Данный прием уменьшил бы потребность в кислороде в цикле автоклавного окисления за счет удаления серы (флотация серы из выгруженного продукта автоклава и горячая фильтрация) перед окислением в цикле BIOX® (см. рисунок 8.16).

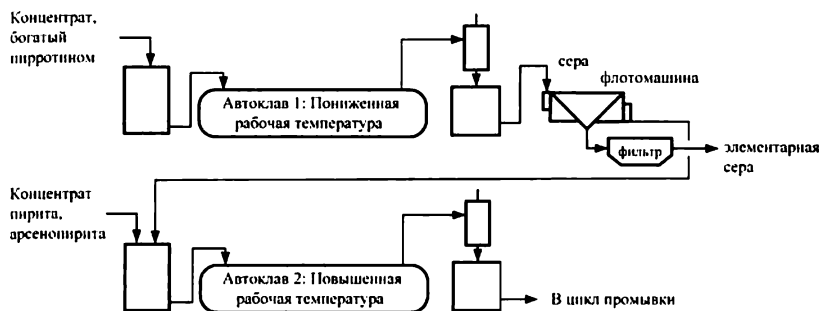


Рисунок 8.16. Последовательная схема работы автоклавного цикла.

Компания Sheritt провела исследования [387, 388], которые показали, что метод был целесообразным, но условия для успешной работы цикла флотации серы не были оптимальными.

Высокое содержание пирротина в концентрате Сао Бенто явилось причиной эксплуатационных проблем автоклава. При рабочих условиях в 1550 кПа и 185°C (первое отделение) пирротин вступал в реакцию частично с образованием элементарной серы, которая потом покрывала поверхность сульфидных минералов, не успевших подвергнуться окислению. Данное явление смачивания приводило к образованию крупных гранул из материала, не вступающего в реакцию, который накапливался в автоклаве.

В связи с этим были изменены рабочие условия автоклавного окисления с увеличением давления до 1600 кПа и рабочей температуры (первое отделение) до 190-200 °С.

Концентрат Сао Бенто содержит переменное количество сидерита (карбонат железа), медленно вступающего в реакцию при слегка кислых условиях, но быстро реагирующего в автоклаве. Переработка BIOX® помогла в растворении данного минерала, однако связанный диоксид углерода (углекислота) был обнаружен в резервуаре, питающем автоклав, в котором частично окисленный осадок BIOX® вступает в реакцию со свежим концентратом. Диоксид углерода внутри автокла-

ва требует вентилирования для поддержания необходимого давления системы и приводит к избыточной потере кислорода в вентиляционном канале.

Несколько усовершенствований было сделано с резервуаром-питателем автоклава, в том числе установлены кольца для подачи воздуха с целью удаления из пульпы растворенного диоксида углерода. Понизили уровень «всасывающей» линии с соответствующей перестановкой насосов Geho, питающих автоклав. Кольцо-диспергатор улучшило перемешивание и способствовало удалению захваченного диоксида углерода. Понижение линии всасывания устранило область застоя на дне резервуара, как хорошо известную «ловушку» для золота.

Рабочая температура и давление автоклава были повышены как часть программы по модернизации. Автоклавы работали при давлении 1690 кПа и температуре 210°C, однако было решено постепенно повышать рабочее давление в системе и температуру. Работа осуществлялась при давлении 1600 кПа с температурой 190-200 °С в первом отделении.

Установка для подачи кислорода

Одна из самых крупных проблем была связана с производительностью кислородной установки. При расширении производственных мощностей был установлен дополнительный резервуар для хранения 50 т. жидкого кислорода, который поставляли грузовиками с предприятия Уайт Мартинс из Белу-Оризонте.

Переработка BIOX®

Увеличение производства концентрата привело к повышению загрузки сульфидов в цикле окисления. До расширения производства на Сао Бенто работали два реактора BIOX®, перерабатывающие примерно 15 % общего объема концентрата. Установлен второй реактор BIOX® в 1994 году с перспективой монтажа еще двух дополнительных реакторов, вентилятора большого размера и дополнительных градирен.

Повышение давления в цикле автоклавного окисления привело к снижению использования реактора BIOX®. Один из реакторов был превращен в резервуар для хранения концентрата и оборудован дополнительными охладителями и воздухораспылителями.

Промывка и цикл нейтрализации

Перед расширением производственных мощностей цикл промывки состоял из двух независимых циклов – один для твердой фазы

продукта, полученного при автоклавном окислении, а другой – для твердой фазы, полученной в BIOX®. Жидкость для промывки с обеих установок была смешана и переработана в цикле нейтрализации известняка/извести для производства конечного твердого продукта для сброса в хвостохранилище и переработанной воды для повторного использования.

Цикл модифицировали как часть программы по расширению производственных мощностей с целью снабжения промывочных операций двойным объемом воды по сравнению с первоначальным проектом. Десять тонн промывной воды на одну тонну твердого привело к улучшенному удалению кислоты, мышьяка и железа. Промывной раствор из пульпы автоклава направлялся в сгуститель BIOX®, верхний продукт которого поступал на нейтрализацию. Схема цикла промывки представлена на рисунке 8.17.

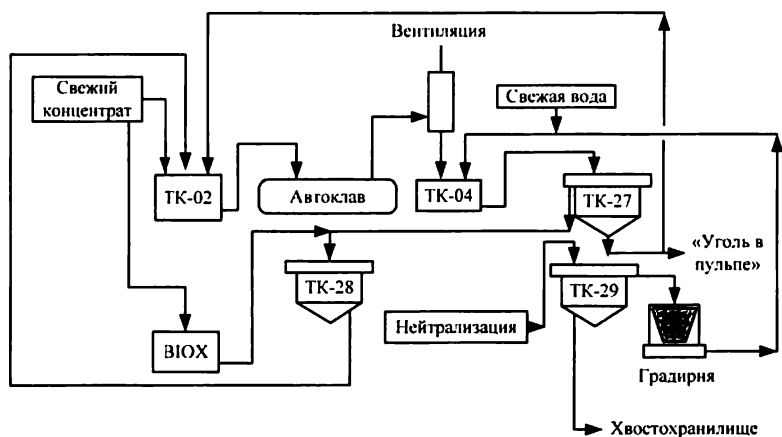


Рисунок 8.17. Схема цикла промывки

В промывном цикле были установлены насосы большого размера с целью перекачивания увеличенного объема промывного раствора.

Повышение степени окисления серы и повышенный объем промывной воды требовали усовершенствования существующего цикла нейтрализации. Первоначальный цикл состоял из шести последовательно работающих реакторов, обеспечивающих время пребывания пульпы порядка 4 часов. Известковую пульпу добавляли в первый реактор, поднимая уровень pH до 5,5, затем её добавляли в последние реакторы, поднимая уровень pH до 7,5. Нейтрализованный продукт направляли в

сгуститель, из которого чистый раствор возвращался в процесс, а твердая фаза отправлялась в хвостохранилище.

Новое соотношение промывочной воды и повышенная скорость окисления серы привели к образованию значительного потока жидкости в цикле нейтрализации. Время пребывания в цикле промывки после модернизации составило 2,5 часа.

Для оценки процесса получения пульпы высокой плотности (HDS), в котором часть произведенного твердого рециркулирует и вступает в контакт с реагентом (известь), а затем с кислотным промывным раствором, были проведены пилотные тесты. Тесты дали положительный результат и были рекомендованы для использования в цикле. Схема цикла показана на рисунке 8.18.

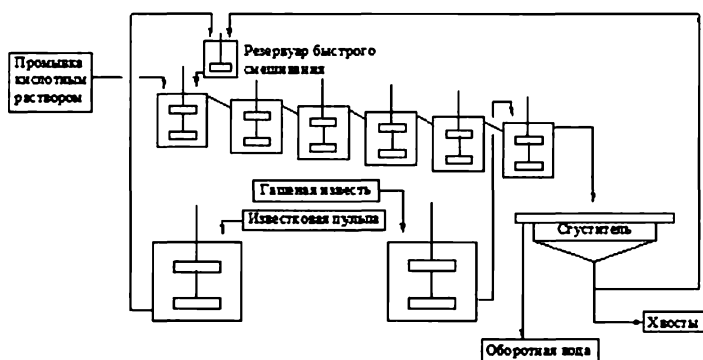


Рисунок 8.18. Цикл нейтрализации пульпы высокой плотности (HDS)

Модификация процесса включала: усовершенствование системы насосов, новый проект внутрирезервуарных желобов, проводники для каждого из резервуаров, систему рециркуляции твердых продуктов и резервуар быстрого смешивания для обработки нижнего продукта сгущения известковым молоком.

8.3. Золотодобывающее предприятие Кэннон (Cannon)

Американская фабрика Кэннон является типичным (единственным в своем роде) примером переработки углисто-сульфидных руд по технологии: флотация + двухстадийное цианирование концентратов с промежуточным автоклавным окислением сульфидов. Исходным сырьем для обработки являются пиритизированные окремененные песчаники с примесью карбонатов и свободного углерода. Золото преимуще-

ственно заключено в пирите и частично связано с углистым веществом. Содержание Au в руде 8-10 г/т.

Перед флотацией (2 стадии) руда измельчается до конечной крупности 95 % класса минус 0,074 мм. Перечищенный флотационный концентрат (выход 1 % от исходной руды) содержит 150-190 г/т Au и 220 г/т Ag. Концентрат подвергается предварительному цианированию, затем автоклавному окислению в кислой среде и повторному цианированию.

Осаждение металла из цианистых растворов осуществляется цинковой пылью. Для обезвоживания цианистой пульпы используются фильтр-прессы Лерокс, обеспечивающие влажность кеков 15-18 %.

Твердая фаза хвостов 2-го цианирования обезвреживается хлором до полного разрушения остаточного цианида, обезвреженная пульпа объединяется с хвостами флотации, направляемыми в хвостохранилище.

Проектная стоимость добычи и переработки 1 т руды 30-40 долл., эксплуатационные затраты в 1987 г. составили порядка 50 долл./т.

Капитальные затраты на строительство золотоизвлекательной фабрики – 2,2 млн. долл.

8.4. Золотодобывающее предприятие Меркьюр (Mercur) (Щелочное автоклавное окисление исходных руд)

Район функционирования предприятия Mercur Mining охватывает часть гор Oquirrh, примерно в 35 милях к юго-западу от Солт Лэйк Сити (Salt Lake City), США. Данный район как основной производитель золота начал осваиваться с 1870 г., в связи с обнаружением серебра на Marion Hill в массиве с названием Silver Chert bed. Производство золота началось более чем через 20 лет после нахождения серебра, так как в тот период не существовало подходящей технологии для экономичного извлечения золота из руд на Mercur, где оно представлено не поддающимися визуальной идентификации частицами микронных размеров. Предприятие Mercur характеризует собой первый пример применения в США процесса McArthur-Forrest цианистого выщелачивания и явилось самым ранним промышленным объектом переработки руд типа «Кэрлин» (Carlin) в стране [162, 389].

Золото в основном приурочено в благоприятной для освоения палеозойской пластовой зоне, образованной в процессе формирования сульфидно-карбонатных жил и представлено в окисленных рудах в виде тончайших свободных металлических зерен. В неокисленных (упорных)

рудах микронные частицы золота ассоциированы с сульфидными минералами и органическим углеродом, присутствующим в форме керогена и асфальтина (битума). Окисление руд месторождения Mercur происходило постепенно, причем в направлении снизу вверх, так что именно верхняя зона месторождения представлена упорными рудами.

В ноябре 1986 г. компанией Barrick принято решение запроектировать и построить на руднике Mercur, дополнительно к существующей фабрике, отдельную установку для переработки упорных руд производительностью 680 т/сут. Таким образом, общая производительность фабрики составила 4500 т руды в сутки с 680 т/сут упорного материала, периодически пропускаемого через измельчительный цикл.

На фабрике Меркьюр (США, штат Юта) перерабатываются 2 типа руд: окисленные (неупорные) и сульфидные (упорные). В первые годы работы фабрики руды шихтовались в отношении 9:1 и обрабатывались по одной технологической схеме (цианирование по методу «CIL»). В 1988 г. произведена реконструкция фабрики. Для упорных руд построена установка окисления под давлением производительностью 680 т/сут, позволившая организовать раздельную переработку указанных выше типов рудного сырья.

Руда добывалась открытым способом и далее подвергалась сортировке (по содержанию золота и степени окисленности, а также ожидаемому извлечению его в процессе CIL), позволяющей разделить руду на отдельные типы (таблица 8.3) с направлением каждого из них в соответствующие металлургические переделы. Это позволило отказаться от проведения селективных горных работ и существенно облегчило условия труда.

Таблица 8.3. Селекция руд на Barrick Mercur

Тип руды	Содержание золота (г/т)	Проектируемое извлечение Au в CIL-процессе
Высокосортная окисленная	Более 1,6	Более 60
Низкосортная окисленная	1,1-1,6	Более 60
Высокосортная упорная	Более 2,0	Менее 60
Низкосортная упорная	1,1-2,0	Менее 60
Кучное выщелачивание	0,7-1,1	Более 60 (цианирование)

Руда, измельченная до крупности $-0,074$ мм, в виде пульпы с 50 % твердого, подвергается постепенному нагреву острым паром с последо-

вательным увеличением температуры до 183 °С и давления до 3350 кПа. Для этой цели используются 3 колонны «мгновенного нагрева» диаметром 2,3 и высотой 9,0 м. Колонны изготовлены из углеродистой стали с футеровкой из кислотоупорного кирпича и снабжены тремя тарелками для увеличения контакта между паром и пульпой. Днище каждой колонны действует как насосная камера для межстадиальных питательных насосов, из которых один (простой) насос находится между 1-й и 2-й колоннами, а другой (двухступенчатый) – между 2-й и 3-й колоннами. На выходе 3-й колонны установлен конденсатор, пульпа из которого направляется на автоклавное выщелачивание.

Автоклавный цикл на Barrick Mercur представлено технологической схемой на рисунке 8.18.

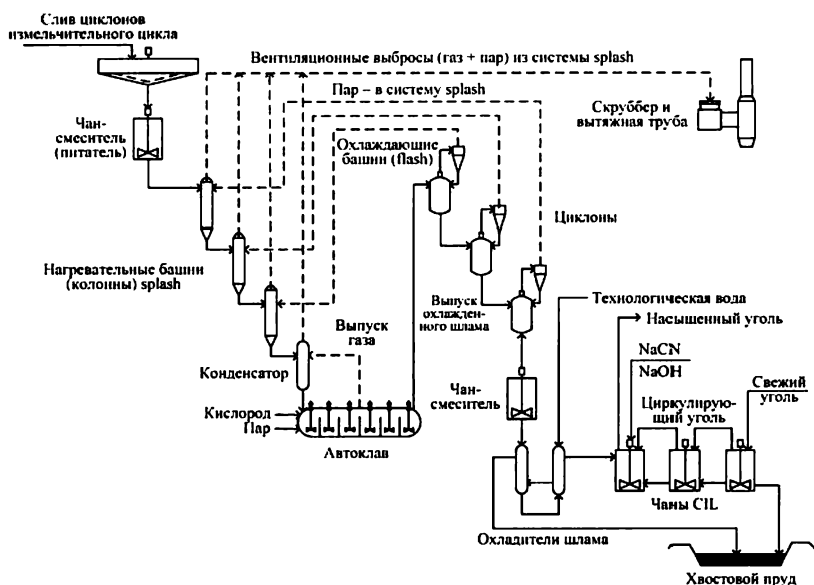


Рисунок 8.18. Цикл переработки упорной руды на Barrick Mercur (упрощенная схема автоклавного окисления)

В данной схеме используются существующие на фабрике переделы дробления и измельчения руды, а также запасные емкости (чаны) для хранения шлама, обеспечивающие непрерывную работу автоклавного процесса. Измельченные шламы сгущаются в высокоскоростном сгустителе диаметром 20 м до плотности 50 % твердого и насосами за-

качиваются в 3-стадиальную систему splash-нагрева, куда рециркулирует оборотный пар из разгрузки автоклава. Закачка шлама производится одним (заменяемым) насосом принудительного действия (Geho) через конденсатор. Давление и температура пульпы при этом повышаются соответственно от атмосферного до 3135 кПа и 213 °С.

Процесс автоклавного окисления упорной руды производится в горизонтальном цилиндрическом автоклаве диаметром 3,7 м и длиной 14 м. Автоклав изготовлен из углеродистой стали и облицован изнутри слоем кислотоупорного кирпича. Аппарат разделен на 4 секции перегородками из нержавеющей стали. В каждой секции имеется самостоятельный одноимпеллерный агитатор. Предельная скорость вращения агитатора не превышает 3,8 м/с во избежание преждевременного износа лопастей мешалки. Кроме того, импеллер агитатора установлен на расстоянии 1-го диаметра выше кирпичной кладки с целью предотвращения эрозии (разрушения) кирпича и поддержания суспензии во взвешенном состоянии.

Кислород, поступающий из накопительного чана, вводится в каждое отделение автоклава. Жидкий кислород доставляется в накопитель автотранспортом из ближайшей кислородной станции. Затем кислород испаряется и в виде газа поступает в отделение автоклава. Выходящие из автоклава шламы проходят через 3 стадии снижения давления в системе flash и, образующийся при этом пар, конденсируется в соответствующих нагревательных splash-колоннах. Дроссели (заслонки) устанавливаются между каждой стадией разгрузки шлама. Продолжительность нахождения шлама в автоклаве обычно составляет 90 мин.

Шламы из конечной стадии разгрузки автоклава, имеющие температуру около 95 °С, просачиваются через теплообменники с целью снижения температуры до 25 °С перед вводом их в цикл CIL - цианирования. Три сепаратных чана CIL предотвращают естественную адсорбцию золота при цианировании в связи с присутствием в исходном материале соединений с «прег-роббинговой» (preg-robbing) способностью.

После выщелачивания золота шламы выводятся в хранилище. Насыщенный уголь из цикла CIL отгрохачивается и поступает на элюирование.

Содержание сульфидной серы в упорной руде в среднем 0,8 %. Это вызывает необходимость введения в процесс пара, для производства которого используется отапливаемый пропаном бойлер. Расход пропана 11 тыс. кг в час.

Особенностью руды, перерабатываемой на фабрике, является наличие в ней до 20 % карбонатов, которые полностью нейтрализуют образующуюся при окислении сульфидов (массовая доля сульфидной серы в руде около 1 %) серную кислоту. Поэтому процесс автоклавного окисления фактически протекает в щелочной среде. Это позволяет использовать менее дорогие конструкционные материалы, например, нержавеющую сталь вместо титана, для изготовления стержней и импеллеров мешалок в автоклавах, паропроводов, нагревающих и охлаждающих колонн и других элементов автоклавной установки. По этой же причине пульпа, выходящая из автоклава, не требует дополнительной нейтрализации перед цианированием.

Продолжительность сорбционного выщелачивания окисленной пульпы составляет 24 ч.

Последующая обработка угля производится по единой (с окисленными рудами) технологии.

Извлечение золота из сульфидной руды (Au 3,0 г/т) по схеме: автоклавное выщелачивание - цианирование составило 83 %. По данным научных исследований эта величина может быть увеличена до 90-91 %.

Проведенными экономическими расчетами установлено, что как капитальные, так и эксплуатационные затраты на переработку сульфидных руд (с применением автоклавного выщелачивания) в 2-3 раза превышают затраты на переработку окисленных руд. При условной производительности 1500-2000 т/сут эксплуатационные затраты на обработку 1 т окисленной руды составляют 10 долл., для сульфидной руды 16-25 долл. Следовательно, для того, чтобы предприятие работало рентабельно, содержание золота в перерабатываемой сульфидной руде должно быть значительно выше, чем в окисленной руде.

Цикл автоклавного окисления на фабрике Mercur прекратил существование в феврале 1986 г. по причине истощения запасов руды.

8.5. Золотодобывающее предприятие Гетчелл (Getchell)

Фабрика Гетчелл (штат Невада) характеризует собой пример трансформации технологии извлечения золота из небогатых пирит-арсенипиритовых руд: от окислительного обжига к автоклавному окислению сульфидов перед цианированием с повышением извлечения золота от 80 до 89 %.

Перерабатываемые на фабрике руды отличаются высокой технологической упорностью. В момент перехода на автоклавную техноло-

гию (1989 г.) среднее содержание золота в рудах составляло 4,0 г/т, серы – 3,5 %, мышьяка – 2,3 %, карбонатного углерода – 1,6 %. Основные технологические операции обработки руды:

- 2 стадии измельчения (SAG + шаровый помол) до 80 % класса минус 0,074 мм;

- сгущение пульпы до плотности 45-50 % тв.;

- H₂SO₄-обработка сгущенного продукта (нейтрализация карбонатов);

- подогрев пульпы и выщелачивание в автоклавах (3 параллельно работающих аппарата 3,6x26,0 м, функционирующих в периодическом режиме) при парциальном давлении кислорода 2,8 МПа и температуре 210 °С;

- охлаждение и нейтрализация пульпы молотым известняком до рН=10,5 (с одновременной продувкой воздуха);

- цианирование по методу CIL в 4-х последовательно установленных чанах 9x9 м;

- элюирование золота из насыщенного угля с осаждением золота из элюатов цинковой пылью;

- отпарка ртути и плавка осадков на металл Доре (МД).

Расход кислорода 110 кг на 1 т руды.

Эксплуатационные затраты (1993 г.) 9,0 долл. за 1 г золота.

Капитальные затраты на строительство фабрики по переработке упорных руд (производительность 3 тыс. т в сутки) – 87 млн. долл.

В имеющихся публикациях описаны многочисленные проблемы, которые пришлось решать в процессе пуска и промышленного освоения автоклавно-окислительного процесса, включая преодоление аварийных ситуаций, выбор и замену конструкционных материалов (для различных частей автоклавной установки), насосов, клапанов, перемешивающих систем, систем нагрева (охлаждения) пульпы.

Проведен анализ факторов, способствующих рациональному использованию кислорода, подаваемого в автоклавы в качестве окислителя сульфидов, в частности, выведение из газов образующегося при взаимодействии кислоты с карбонатами CO₂ и других «балластных» компонентов. С этой целью автоклавы на фабрике Гетчелл снабжены устройствами, позволяющими выводить диоксид углерода из автоклавных вентиляционных газов и тем самым возвращать кислород в произ-

водственный цикл. За счет этого обеспечивается значительное снижение расхода O_2 и повышается степень его утилизации.

В процессе освоения технологии сделан важный вывод о необходимости тщательной шихтовки руд, с целью поддержания постоянства состава руды, без чего эксплуатация автоклавных установок чрезвычайно осложняется. Для этого на предприятии организовано раздельное штабелирование различных сортов руды с предварительным ее опробованием на золото, серу, мышьяк, карбонатный углерод и другие профилирующие компоненты.

8.6. Золотодобывающее предприятие Голдстрайк (Goldstrike)

Предприятие Голдстрайк (штат Невада), принадлежащее, как и Меркьюр, корпорации American Barrick, является самым крупным производителем золота в США (110 млн. т горной массы, 11 млн. т товарной руды, 31 т добытого золота – в 1992 г. и 63 т – в 1995 г.). Оно представляет собой интересный пример последовательного перехода от обработки поверхностных окисленных руд (дамбовое и кучное выщелачивание) и окисленных руд более глубоких горизонтов (фабрика CIL) к переработке первичных сульфидных руд (автоклавное окисление + CIL), на долю которых в настоящее время приходится около 90 % всех запасов золота (из 900 т) и почти 97 % годового производства металла.

Исходным сырьем для автоклавной переработки являются трудноцианируемые сульфидные руды (с примесью минеральной органики), добываемые на двух месторождениях: Бетце Пост и Микле. Золото в рудах очень тонкое (0,5 мкм), ассоциировано с сульфидами, главным образом – пиритом и марказитом. Содержание Au в сульфидах существенно зависит от их гранулометрической характеристики: в «грубых» сульфидах (0,2 мм) содержится Au 16 г/т, в «тонких» (0,02 мм) – 170 г/т.

Среднее содержание Au в рудах 5,4 г/т.

Мощности предприятия локализованы в округах Elko и Eureka (северо-центральная часть штата Невада, США) на геологическом простирании Carlin. Рудник расположен в 40 км севернее города с тем же названием (Carlin), на высоте 1700 футов над уровнем моря в горах Tussoaga. Поверхностная низкосортная минерализация установлена алмазным бурением на площади Goldstrike в 1960-х годах, а в середине 1970-х годов в контурах предприятия создана промышленная установка кучного выщелачивания золота из окисленных руд.

Все золото в сульфидах является упорным, при этом порядка 50 % металла отнесены к упорным углисто-сульфидным рудам. Это делает автоклавную технологию для Ваггикс чрезвычайно важной. Для переработки руд данного типа во 2-м квартале 2000 г. на предприятии был освоен процесс окислительного обжига руды с производительностью 11 тыс.т руды в сутки.

Фабрика по переработке окисленных руд работает по технологии CIL-процесса («уголь - в выщелачивание») с производительностью 16 тыс.т руды в сутки, с использованием автоклавной технологии.

На рисунке 8.19 изображена схема автоклавного процесса на Goldstrike [162, 183, 185, 390].

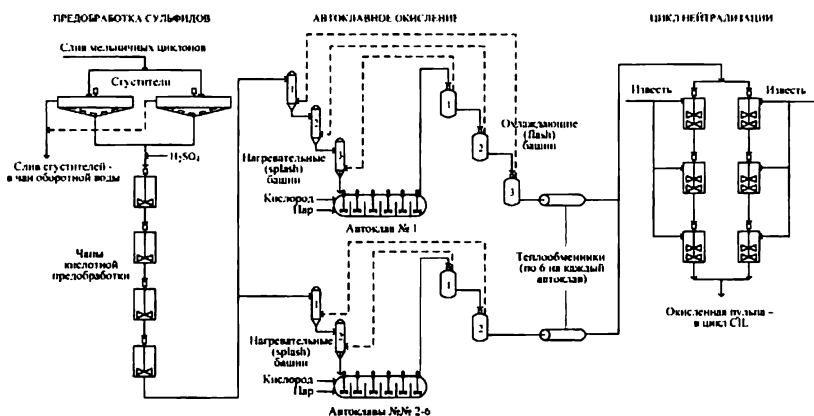


Рисунок 8.19. Цикл автоклавной преобработки руды

Шламы из измельчительного цикла (80-85 % класса минус 0,135 мм) в виде пульпы плотностью 35 % твердого поступают в 3 ступителли. Нижний продукт ступителлей (54 % твердого) насосами закачивается в цепочку из 4-х чанов для кислотной обработки руды. С целью разрушения карбонатов (CO_3^{2-}) в чаны добавляется серная кислота. В эти же «закисляющие» чаны вводится (инжектируется) воздух для удаления образующегося CO_2 . Уровень карбонатов в руде после подкисления составляет менее 2 %. Как правило, 1 % сульфидной серы (S^{2-}) в питании автоклава разрушает 0,9 % CO_3^{2-} , а «типичное» питание автоклава содержит от 2 до 2,5 % S^{2-} . При более высоком содержании серы каждый 1 % S^{2-} разрушает менее 0,9 % CO_3 .

Шлам из «закисляющих» чанов поступает в серию нагревательных сосудов (splash), расположенных перед автоклавами, где пульпа

разогревается до температуры 165-175 °С. Источником тепла является пар, выделяемый при охлаждении пульпы, выходящей из автоклавов, в башнях (колоннах) flash. Шлам (подкисленная пульпа) поступает в головную часть аппарата splash и каскадом спускается вниз через разделительную перегородку, в то время как пар из flash-системы подается в нижнюю часть аппарата splash и поднимается вверх, контактируя со шламом и отдавая ему часть тепла посредством прямого обмена. Днище каждого сосуда splash служит своеобразной коробкой (зумпфом) для межстадиальных питающих насосов.

Разгрузка последнего (с наибольшим давлением) splash-аппарата подается с помощью двух замещающих насосов в автоклав. Каждый насос способен доставлять примерно 60 % требуемого объема питания в автоклав. Насосы работают параллельно, каждый – с индивидуальной линией всасывания и разгрузки.

Все 6 автоклавов имеют наружный диаметр 4,6 м; автоклав № 1 – общую длину 23 м и автоклавы №№ 2-6 – длину 25 м. Каждый автоклав разделен на 5 секций (отделений), в каждом отделении имеется агитатор и инъекционные трубы для кислорода, пара и воды. Продолжительность автоклавного окисления составляет 40-60 мин. Процесс осуществляется при температуре 215-220 °С и давлении примерно 2900 кПа.

Внутренняя облицовка автоклавов состоит из 8 мм слоя свинца на кожухе из углеродистой стали; 3 мм fibrefrax rareg и 23 см слоя кислотостойкого кирпича.

Степень окисления сульфидной серы в автоклавах обычно достигает 90-92 %. Содержание остаточной серы поддерживается на уровне менее 0,2 %. Повышение этой величины до 0,25 % и выше приводит к ухудшению извлечения золота в процессе CIL - цианирования.

Концентрация свободной кислоты в разгрузке автоклавов зависит от содержания S^{2-} и CO_3^{2-} в исходном питании, но обычно колеблется в пределах от 10 до 25 г/л.

Из автоклава окисленные шламы проходят через серию охлаждающих (flash) колонн. Давление и температура при этом снижаются соответственно до атмосферного и до 96 °С. Пар, выделяемый в результате мгновенного снижения давления во flash-колоннах, по трубопроводу подается в соответствующий нагревательный (splash) сосуд, а шламы, прошедший flash-цикл, подвергается затем дополнительному охлаждению от 96 до 48 °С в кожухотрубных холодильниках (теплообменни-

ках). Охлаждающая вода подается на жохух теплообменного аппарата, а шлам пропускается через трубы. В конечном итоге цикл flash/splash представляет собой систему извлечения (утилизации) тепла, которая позволяет снизить до минимума расход свежего пара и тем самым является неотъемлемой частью снижения общих эксплуатационных затрат.

После того, как шламы пройдут через систему охлаждения, они подаются насосами в две параллельные цепочки чанов-нейтрализаторов, где величина pH жидкой фазы пульпы повышается с 1-2 до 10,5. Нейтрализованные шламы автоклавно-окислительного цикла закачиваются в две параллельные выщелачивающие системы по 8 чанов CIL - цианирования с последующим извлечением золота по стандартной технологии элюирования с использованием процесса Zadra.

Наряду с основными технологическими аппаратами, в гидрометаллургическом цехе установлено вспомогательное оборудование для обеспечения процесса флокулянтами, серной кислотой, кислородом, известью, паром и компрессорным воздухом для автоклавов. Также используется система технологического контроля Bailey Network 90 (DCS – дистанционная контролирующая система)

Автоклавная установка на Голдстрайк пущена в эксплуатацию в 1990 г. с первоначальной производительностью 1400-1500 т руды в сутки.

Отличием данной руды от перерабатываемой на фабрике Меркьюр является низкое содержание карбонатов (около 3 %). Поэтому выщелачивание сульфидов (массовая доля 1,5-3,5 %) происходит в кислой среде. Пульпа перед цианированием нейтрализуется известью. В остальном технология аналогична принятой на Меркьюр. Извлечение золота составляет 89 %. В 1992-1993 гг. на площади предприятия Голдстрайк введена в строй обогатительная фабрика Бетце-Пост. Осуществлена реконструкция основной фабрики с увеличением ее мощности до 15 тыс. т руды в сутки и переводом всего технологического процесса на переработку сульфидных руд.

Существующая в настоящее время технология переработки руды включает в себя следующие операции:

- двухстадиальное измельчение (SAG = шаровый помол) до крупности минус 0,1 мм;

- сгущение пульпы и подкисление серной кислотой до концентрации H_2SO_4 5 г/л. Подогрев пульпы острым паром до 218 °С и окисление сульфидов кислородом в автоклавах под давлением 2,9 МПа (3

цепочки по 2 пятисекционных автоклава 4,4×26 м вместимостью по 1500 м³ каждый) в течение 1 ч;

- охлаждение пульпы до 32 °С (испарительные башни и кожухотрубные теплообменники);

- нейтрализация пульпы гашеной известью с повышением рН от 1 до 10;

- цианирование в режиме CIL в течение 12 ч;

- переработка насыщенного золотом угля по стандартной технологии: десорбция золота горячими растворами NaOH + NaCN, электролиз элюатов, плавка катодов на металл Доре, термическая реактивация угля;

- обезвреживание хвостов CIL медным купоросом в присутствии пероксида водорода.

Основные расходные коэффициенты (кг на 1 т руды): H₂SO₄ – 10,0; O₂ – 75,0; NaCN – 0,5; известь – 12; острый пар – 120. Удельные затраты на обработку руды – 17,5 долл./т. Численность персонала – 1550 человек.

На примере золотодобывающего предприятия Голдстрайк рассмотрим более подробно мероприятия по экономии тепловой энергии в автоклавах.

8.6.1 Сокращение расхода энергии в автоклавах предприятия Barrick Goldstrike

Авторы работ [378, 391, 392] рассматривают возможность экономии тепловой энергии на автоклавах Goldstrike за счет изменения температуры и увеличения скорости агитатора в первом отделении автоклава. Авторы отмечают необходимость контроля избыточного кислорода в автоклавах.

Компания Бэррик Голд Майнс Инк. перерабатывает 17500 сухих коротких тонн в сутки (15900 т/с) упорной золотосодержащей руды по схеме: мокрое измельчение, автоклав, установка CIL («уголь-выщелачивании»). Золото связано с сульфидными минералами и не извлекается цианированием. На рисунке 8.20 представлена упрощенная схема технологического процесса.

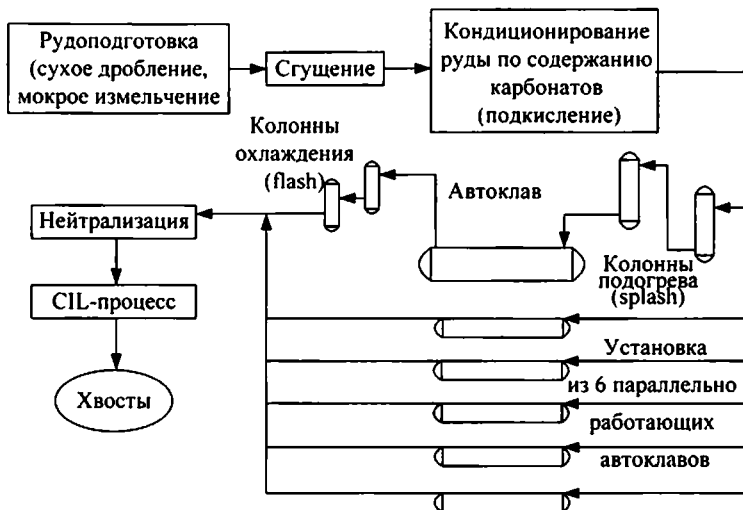


Рисунок 8.20. Общая схема технологического процесса на Barrick Goldstrike

Упорную золотосодержащую руду подвергают мокрому измельчению. Пульпу сгущают до 54 % твердого и кондиционируют с серной кислотой с целью уменьшения содержания карбонатов. Продукт кислотной обработки направляется центробежными насосами в колонны подогрева, а затем в автоклавы, где происходит разложение сульфидных минералов. Пульпу, выгруженную из автоклавов, охлаждают и нейтрализуют перед закачиванием в цикл цианирования по методу CIL.

На рисунке 8.21 представлено описание одного автоклавного цикла. Размер автоклава-примерно 80 футов (24 м) длиной и 13 футов (4 м) в диаметре. Каждый автоклав состоит из внешнего стального корпуса, покрытого свинцом с внутренней стороны для коррозионной устойчивости. Вся внутренняя поверхность корпуса покрыта керамическим кислотостойким кирпичом с целью предотвращения воздействия кислоты на свинцовое покрытие и сталь. Емкость автоклава разделена на пять отделений стенками от пола до примерно 90 % верха внутри емкости автоклава. Пульпа вводится в автоклав, постепенно перетекает из одного отделения в следующее до тех пор, пока емкость автоклава не заполнится.

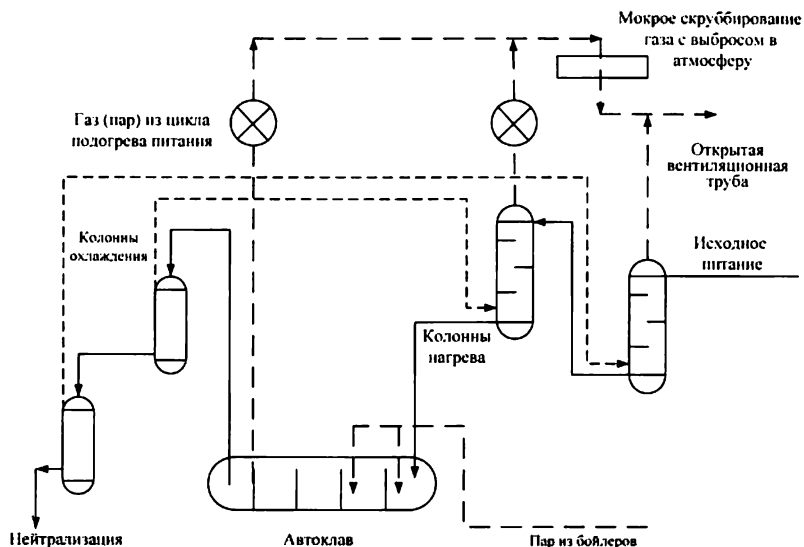


Рисунок 8.21. Подробное изображение одного автоклавного цикла

Окисление сульфида в автоклавах – экзотермическая реакция – пульпа получает тепло. Автоклавы, в которые подается питание с высоким содержанием серы, образуют достаточно тепла для поддержания быстрой реакции окисления в первом отделении без дополнительного добавления «топлива». Однако концентрация сульфидов в руде Голдстрейк недостаточна для образования тепла, необходимого для поднятия температуры питания и начала быстрого окисления. Пар из трех пропановых парогенераторов добавляется к пульпе в два первых отделения каждого автоклава, чтобы дополнить тепло реакции сульфида и поддерживать температуру пульпы первого отделения. Большая часть пара добавляется в первое отделение, и часто – это единственное отделение, которому требуется пар.

Распределение пропана

Система хранения и распределения пропана на автоклаве Голдстрейк состоит из трех резервуаров, вмещающих 90 тыс. галлонов (340 тыс. л) жидкого пропана. Жидкий пропан подается в одну из трех работающих параллельно испарительных колонн. Они обеспечивают тепло, необходимое для преобразования жидкого пропана в газ для подачи в систему распределения. Для распределения газообразного пропана до

соответствующих точек автоклавной установки (как показано на рисунке 8.22) используется последовательное соединение труб и клапанов.

После заполнения (в зависимости от потребностей в тепле) установки, система распределения пропана содержит достаточно топлива для поддержания операций в течение 3-10 дней. Запасы емкости обычно полны на 70-90%.

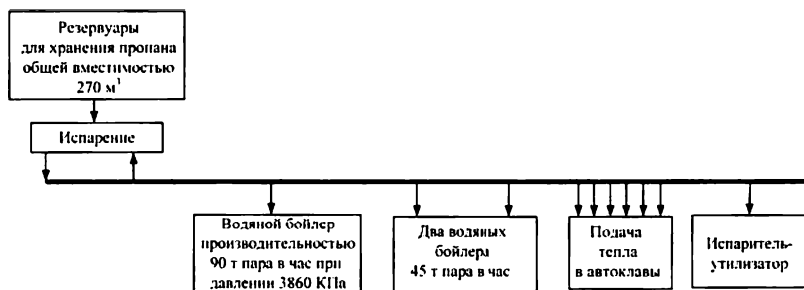


Рисунок 8.22. Система распределения газообразного пропана

Распределение пара

Обычно около 95 % пропана, доставляемого в автоклав, сжигается в трех водяных паровых котлах, в которых энергия от сжигания передается воде, образующей пар. Три паровых котла подают тепло в общий коллектор для пара и вместе способны поставить около 400 килофунтов/ч (181 т/ч) насыщенного пара при 560 фунтах на квадратный дюйм (3860 кПа на датчике). Паровые котлы должны образовывать достаточно тепла для поддержания давления, достаточного для преодоления автоклавного давления пульпы. Потери пара возможны в результате трения, конденсации, в отверстиях для спуска пара, коллекторе, пропускающем пар в автоклав. Ряд небольших потребителей пара снабжается из основного коллектора (рисунок 8.23), но большая часть образованного пара поступает в пульпу в первые отделения автоклавов. Контрольные клапаны в системе труб между емкостью автоклава и коллектором пара регулируют добавление пара в автоклавы.

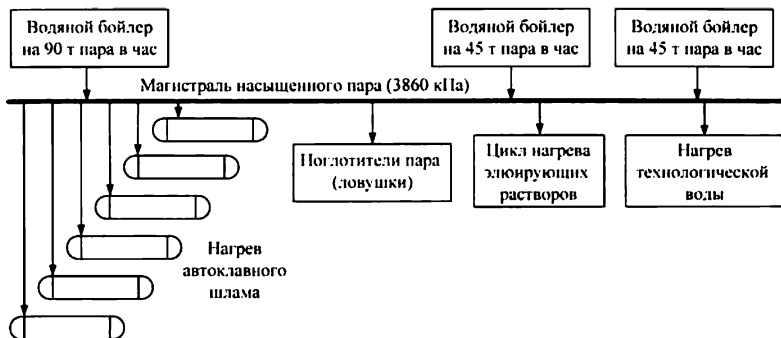


Рисунок 8.23. Система генерации и распределения пара в автоклавном цикле

Потоки газа

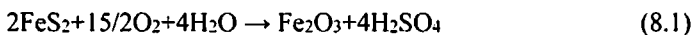
Автоклавы нагреваются сочетанием добавления пара водяного котла и энергией, освобождаемой во время реакции окисления сульфида (реакция 8.1). Автоклавы «прессируются» добавлением избытка кислорода, образованием газа диоксида углерода (реакция 8.2) и частичным давлением пара из горячей пульпы. Три газа комбинируются в зоне пара и создают давление, пока оно не достигает контрольного заданного значения 430 фунтов на кв.дюйм (2900 кПа). В этой точке клапан контроля давления начинает открываться, позволяя газам выйти из автоклава. Вентиляционный клапан регулируется автоматически, используя ввод газа из зоны испарения с помощью сенсора давления газа.

Расход кислорода и контроль вентиляционного клапана

Автоклавы на Голдстрайк были установлены для окисления содержащихся в руде минералов до тех пор, пока 90 % или более не перейдет в раствор. Существует много форм сульфидных минералов в питании автоклава, однако пирит (FeS_2) считается первостепенным сульфидным минералом.

Окисление пирита в автоклавах приводит к образованию твердых частиц оксида железа и серной кислоты в растворе. Реакция 8.1 показывает образование гематита (Fe_2O_3) как первичного окисленного железного продукта, но много различных модификаций оксида железа могут образоваться в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала и степени реакции. Требуется значительное количество кисло-

рода, чтобы поддержать быстрое окисление пирита с образованием гематита. Газообразный кислород чистотой 99 % добавляется во все пять отделений автоклава для создания благоприятного химического потенциала (поднять окислительно-восстановительный потенциал системы).



Сульфидное содержимое в руде Голдстрайк изменяется в пределах от 1 % до 3 %. Изменение концентрации сульфида и зависимость реакции от наличия кислорода делает добавление кислорода в автоклавы контрольным элементом. Контроль добавления кислорода в автоклавы основан на вычислении использования кислорода по реакции 8.1.

Степень использования кислорода определяется соотношением теоретически необходимой массы кислорода (реакция 8.1, идет до завершения 93 %) к фактической массе кислорода, добавляемой в автоклавы. Она рассчитывается, как описано ниже:

O_2 поток (фунтов/час) теоретически / O_2 поток (фунтов/час) фактически

Автоклавы работают со средним использованием O_2 70 %. ± 10 % кислорода может быть использовано оператором в зависимости от потребности системы. Внезапные изменения содержания сульфидов или карбонатов в руде, изменения степени измельчения и различные концентрации мышьяка – основные переменные, влияющие на избыточное добавление кислорода, которое поддерживается операторами для обеспечения степени окисления более 90 %.

Кислород поступает в каждое отделение на глубину пульпы примерно $\frac{3}{4}$ и разгружается под импеллером агитатора. Агитатор втягивает пузырьки кислорода и делает из них пузырьки меньшего размера, создавая большую межфазную (газ/раствор) поверхность контакта. Движение пульпы вдоль лопаток агитатора смешивает пульпу и пузырьки внутри автоклава на протяжении всего отделения автоклава. Газ проходит через пульпу в зону пара внутри автоклава, добавляя избыточное давление в емкости (которое выше точки кипения пульпы). Учитывая высокое качество кирпичной облицовки автоклава в зоне пара, можно предположить, что на границе фаз шлам/пар разрушения ее происходить не будет.

Образование диоксида углерода

Руда, подающаяся в автоклав, содержит избыточное количество кальцита (CaCO_3). Опыт работы показал, чтобы стабильно управлять

автоклавами при минимальном количестве серной кислоты в разгружаемой пульпе, оптимальное соотношение $\text{CO}_3:\text{S}$ в питании составляет 0,9. Избыток карбонатов должен быть выведен до того, как пульпа поступит в автоклав. Серная кислота добавляется к пульпе, чтобы превратить избыток кальцита в газ диоксида углерода (CO_2) и гипс (CaSO_4), основываясь на следующей реакции [391]:



Так как пульпа, отрегулированная до $0,9 \text{ CO}_3/\text{S}^-$, начинает реагировать в автоклавах, то серная кислота по реакции (8.1) будет образовываться как продукт окисления пирита. Некоторая часть этой кислоты будет в свою очередь реагировать с имеющимися карбонатами в питании автоклава и по реакции (8.2) образует газ диоксида углерода (CO_2). Раствор в пульпе быстро насыщается карбонатом, поэтому большая часть газа CO_2 , образованного в автоклаве, продвигается в зону испарения и добавляет лишнее давление в емкость.

Количество диоксида углерода, участвующего в повышении общего давления в аппарате, варьирует в зависимости от количества карбонатов, добавляемых в автоклавы и процентного содержания «реакционноактивных» карбонатов, которое может быть ниже 70 % от общего содержания карбонатов в питании автоклавов.

Повышенное давление водяного пара

Тепло добавляется в автоклаве введением пара в пульпу первых двух отделений, а также экзотермическими реакциями, происходящими в пульпе. По мере прохождения пульпы из первого отделения в последующие температура меняется. Стандартные параметры температурного режима представлены в таблице 8.4.

Таблица 8.4. Стандартные значения температуры пульпы в автоклаве.

Отделение 1	Отделение 2	Отделение 3	Отделение 4	Отделение 5
400 °F (204 °C)	410 °F (210 °C)	440 °F (227 °C)	435 °F (224 °C)	430 °F (221 °C)

Температурный профиль постоянно изменяется в зависимости от количества вентиляционных газов, скорости реакций окисления, производительности автоклава по пульпе, соотношения Ж:Т (плотность пульпы), количества окисляющихся сульфидов, количества кислорода, добавленного к пульпе, и других факторов. Максимальная температура

обычно фиксируется между третьим и четвертым отделениями, значение падения температуры в последних отделениях зависит, главным образом, от происходящего выхода газов.

При давлении 420 фунтов на кв. дюйм (2900 кПа) температура кипения пульпы около 452 °F (233 °C) [392]. Парциальное давление пара в области испарения – динамическая переменная, но при нормальной температуре и давлении пар составляет 75 % по объему газа в зоне испарения. Большинство оставшихся газов составляют диоксид углерода и кислород.

Газы в зоне испарения переносятся вдоль линии взаимодействия между пульпой и паром. Промежуточный поток трех газов, которые определяют общее давление в автоклаве, зависит, главным образом, от количества сульфидов в питании автоклава. Избыточное добавление кислорода согласовывается с количеством сульфида в питании автоклава (с учетом степени утилизации O_2 – 70 %). Концентрацию карбонатов контролируют, основываясь на количестве сульфида в питании автоклава (окисление выполняется до соотношения CO_2/S^2 0,9). Температура пульпы зависит от количества окисляемых сульфидов в пульпе (плотность пульпы и степень окисления контролируются, поэтому они обладают минимальной изменчивостью). Существует четкая корреляционная зависимость между позицией вентиляционного клапана (% открытия) и содержанием сульфидов в питании автоклава.

Извлечение и потери тепловой энергии

Splash and Flash-система рекуперации тепла

Уменьшение потребностей в пропане автоклавов произойдет только в том случае, если тепло, добавляемое в первые два отделения производится не в паровых котлах, а поступает из других источников, например, из горячей окисленной пульпы, выходящей из автоклава.

Давление в пульпе, которая разгружается из автоклава, должно быть сброшено, так как последующие технологические процессы проходят при атмосферном давлении. Давление понижается в два этапа: на первом давление понижается от 420 фунтов на кв.дюйм (2900 кПа) до 100 фунтов на кв. дюйм (690 кПа). На втором этапе давление снижается от 100 фунтов на кв. дюйм (690 кПа) до давления, которое немного ниже атмосферного (около 11,7 фунтов на кв. дюйм (81 кПа)). Температура пульпы в автоклаве обычно около 430 °F (221 °C), когда ее разгружают. Точка кипения воды при давлении 100 фунтов на кв. дюйм (690

кПа) составляет около 335 °F (168 °C). Следовательно, значительное количество пара выделяет тепло из пульпы до достижения давления 690 кПа. Пар, быстро испаряющийся при понижении давления, пускается по трубам в емкость для конденсации, в которой его перемешивают с поступающей пульпой (см. рисунок 8.21). Более холодная пульпа является причиной того, что значительная часть переходного пара конденсируется в воду, а тепло из конденсации передается в пульпу.

Емкости, которые предварительно нагревают загружаемую пульпу автоклава, называют накопительными или конденсирующими. На рисунке 8.21 показаны два этапа flash and splash рекуперации тепла. Тонкие пунктирные линии указывают направление циркулирующего пара, выделяющегося из пульпы, подвергаемой «декомпрессии».

Потери тепла через клапаны

Клапан на верху автоклава открывается и закрывается для поддержания давления в емкости, которое обычно составляет 420 фунтов на кв. дюйм (2900 кПа). При нормальных рабочих режимах излишний поток кислорода или высокое содержание сульфидов в питании могут стать причиной открытия клапанов и выделений испарений, которые могут составить 75 % пара. Выпущенные газы являются потерянной энергией. Газы пропускают через специальный газоочиститель, перед тем как их разгружают в атмосферу.

Клапан расположен над стенами 4-5 отделений, поэтому данные испарения обеспечивают большую часть пара, необходимого для замены того, который испаряется. Добавление кислорода оказывает значительное влияние на количество выброса в атмосферу. Повышение степени использования O₂ на 10% может повысить температуру последнего отделения на 5-7 °F (3-4 °C). Это – обратимый процесс, поэтому понижение использования кислорода на 10% может понизить температуру последнего отделения на 5-7 °F (3-4 °C).

Емкости автоклавов изолируют кирпичом и цементным раствором. Как только пульпа достигает максимальной температуры, температура должна оставаться постоянной, до тех пор, пока пульпа не покинет автоклав. Вместо этого наблюдается уменьшение температуры в последних отделениях из-за испарения газа (см. таблицу 8.4).

Пониженные температуры пятого отделения приводят к меньшему переходу пара из аппаратов flash в нагреватели splash. Повышенный поток кислорода может являться причиной охлаждения подаваемой

пульпы в автоклав на 5-7 °F (3-4°C). Поэтому повышенный ток кислорода может заставить открыться паровые клапаны в первых двух отделениях автоклава, позволяя большему количеству пара из коллектора котла поступить в автоклав, заставляя водонагреватели увеличивать пропускную способность и сжигать больше пропана.

Потери тепла в аппаратах splash высокого давления

Первые емкости flash и splash имеют почти одинаковое высокое давление- 100 фунтов на кв. дюйм (690 кПа), поэтому они соединяются открытой трубой. Как только установленное давление для данных систем достигается, контрольный клапан давления на верху конденсирующей емкости открывается, чтобы выпустить проходящий пар, который не был конденсирован поступающей холодной пульпой. Данный выпущенный газ с высоким содержанием пара объединяется с потоком газа из автоклава перед газоочистителем Вентури. Твердые частицы из смешанного газового потока удаляются в газоочистителе перед выбросом газа в атмосферу.

Окисление сульфидов начинается в конденсирующей емкости высокого давления splash. Наличие серы и значительного количества накипи в емкости, которые наблюдаются при отключении splash-колонны, указывают, что в ней происходит частичное окисление сульфидов. Некоторое количество кислорода из flash-аппаратов попадает в пар, поступающий в систему splash. Это способствует образованию кислоты, которая вступает в реакцию с кальцитом, в результате образуется диоксид углерода. Газы из данного процесса увеличивают отверстие конденсирующего воздуховыпускного клапана, что приводит к дополнительным потерям пара в атмосферу.

Потери тепла в аппарате splash низкого давления

Емкости низкого (атмосферного) давления splash и flash также имеют почти одинаковое давление, потому что они соединены открытой трубой. Выпущенный воздух на верху конденсирующей емкости (splash) поступает в систему газоочистителей Вентури перед водным скрубберованием. Неконденсированный переходный пар смешивается с тонкими частицами воды из сброса Вентури для удаления твердых частиц до его выброса в атмосферу.

Изменения, повлиявшие на требуемое количество энергии

Количество пропана, используемого испарителями кислородной установки, изменилось незначительно. Однако общее количество пропана было сокращено почти на половину, благодаря главным «потребителям» пропана-бойлерам. Бойлеры встраиваются в систему для поддержания давления коллектора и количество пропана, необходимого для поддержания давления, сократилось на 50 %. Среднее давление коллектора сохраняется в течение многих лет. Потребность цикла десорбции увеличилась, но составляет менее 2 % общего производимого пара. Пароотделители работают и потребность установки по переработке воды такая же, как была. Большую часть пара конденсируют в автоклавах.

На потребность пара в автоклаве влияют свойства материала питания, которые включают массу материала, которую надо нагреть, теплоемкость воды и твердых частиц, соотношение воды к твердому в подаваемой пульпе (плотность пульпы) и количество сульфида в материале питания.

Сульфидное окисление – это экзотермическая реакция, которая начинается быстро в первом отделении автоклава. Обычно увеличение сульфида в первом отделении приводит к пониженной потребности в паре, потому что реагирующая руда нагревается сама. Повышенное содержание сульфидов приводит к снижению потребности в паре и, соответственно, к снижению расхода пропана.

Авторы работы [378] показывают, что даже в периоды, когда автоклавы перерабатывали материал с пониженным содержанием сульфидов, потребление пропана составило половину от того, которое требовалось в предыдущие годы.

Уменьшение температуры первого отделения автоклава

Когда температура в первых отделениях падает от 360° до 340 °F (180° и 170 °C), быстрое автоклавное окисление сульфидов прекращается. Извлечение золота из частично окисленной руды – низкое, поэтому падение температуры в автоклавах нежелательно. Операторы вручную регулировали добавление пара в первые отделения автоклава. Понимая затратность плохого окисления, они поддерживали температуру более 400 °F (204 °C) с тем, что если производительность, плотность пульпы или содержание сульфидов в питании внезапно изменятся, запас температуры пульпы не упадет до критического уровня до того, как оператор начнет реагировать на эти изменения.

В идеале следовало бы использовать автоматический контроль за температурой, однако паровые котлы чувствительны к быстрым изменениям в давлении коллектора пара и возможен выброс пламени, если потребность в паре возрастает слишком быстро. Группа контроля за процессами компании Бэррик смогла спроектировать автоматические контрольные клапаны пара и сбалансировать потребности в паре. Имея автоматический контроль, операторам нет необходимости поддерживать излишне высокие температуры – контроллер постоянно следит за температурой и быстро реагирует. Температура первого отделения составляла более 405 °F (207 °C). С автоматическим контролем температура в первом отделении составила в среднем 370 °F (187 °C) без риска значительных потерь в извлечении золота. Было достигнуто значительное сокращение в потреблении пара: 40 тыс. БТЕ/тонна руды (11 тыс. ккал/тонна).

Повышенная скорость агитатора

Сульфидное окисление в первом отделении автоклава создаёт тепло. Когда большое количество сульфида реагирует, то образуется больше тепла и поэтому меньше тепла требуется из парового коллектора. Кислород, который добавлен в первое отделение, должен раствориться в пульпе до того, как он эффективно начинает реагировать с сульфидами. Газообразный кислород разгружают из открытой, имеющей двухдюймовый конец, трубы прямо под вертикальный вал агитатора Раштон турбинного типа. 45 кВт электроэнергии используется агитатором для того, чтобы из больших пузырей кислорода образовались маленькие. Множество маленьких пузырей имеют большую площадь поверхности, которая важна для быстрой передачи кислорода в фазу растворения.

Скорость агитаторов составила 56 об/мин с приводной мощностью 45 кВт. Чтобы повысить число оборотов агитатора до 76 об/мин (с приводной мощностью 78 кВт), были установлены новые коробки передач. Дополнительная электрическая энергия составила 50% от стоимости энергии, сэкономленной из-за уменьшенного расхода пропана. Увеличение скорости агитатора на несколько об/мин сэкономило около 12 тыс. БТЕ на тонну переработанной руды (3300 ккал/тонна).

Установка стенок из титана

По первоначальному проекту требовалось, чтобы корпус автоклава был футерован 10 дюймами кирпича и цементного раствора для защиты футеровки от избыточного тепла. Кроме футеровки были построены четыре кирпичные стенки, чтобы разделить автоклав на пять отделений. Толщина каждой стенки составила 13,5 дюймов (34 см). Каждая стенка поднималась почти до верха. Чтобы достичь стабильности стен, использовались различные конструкции. Однако стенки продолжали трескаться и разваливаться, что требовало частичной или полной перестройки ежегодно. Кирпичная футеровка дополнительно повреждалась при падении кусков сломанных стенок рядом с нижними агитаторами. В 2002 году во всех шести автоклавах установили титановые стенки, чтобы сократить расходы на их перестройку. Температурный профиль отделений автоклава в таблице 8.4 показал наличие большого запаса тепла в заднем отделении автоклава, который был изолирован от передних отделений кирпичными стенами толщиной 13,5 дюйма (34 см). При замене кирпичных стен на титановые толщиной 3,8 дюйма (1 см) стал возможным пропуск небольшого количества тепла к передним отделениям встречным потоком к потоку пульпы. Примерно 1000-3000 БТЕ/т (780-830 ккал/тонна), образованные при окислении серы, пропущенные к выпускному отверстию автоклава и конденсирующие емкости высокого давления, поступили в передние отделения, нагревая пульпу и уменьшая потребность в добавлении пара.

Выпуск воздуха над отделениями 4 и 5 в автоклавах вызывает падение температуры пульпы в этих отделениях. Оператор может увеличить скорость подачи кислорода в автоклавы и большее количество кислорода разгрузится в зоне испарения, выпускной клапан откроется и пар, кислород, диоксид углерода выпустятся в вентиляционную систему. Пар из отделений ниже выпускных отверстий сбрасывают для поддержания частичного давления водяного пара над пульпой. Данный перенос заставляет температуру пульпы в отделениях ниже выпускного отверстия заметно снижаться.

Пульпа с пониженной температурой в отделении 5 пропустит меньше пара в перепускную трубу. Если бы конденсирующая емкость splash переносила столько же тепла в охлажденную пульпу, как это было перед добавлением дополнительного кислорода, тогда уменьшение в перепускном паре не оказывало бы влияния на потребности системы в энергии. Потерю энергии просто переносят из автоклавного выходного

отверстия к конденсирующему выходному отверстию и система восстанавливает столько тепла, сколько сможет. Однако если конденсирующая емкость не увеличена до максимума для передачи тепла, тогда добавление кислорода в автоклавы, создавая падение в потоке перепускового пара, приведет к меньшему предварительному нагреванию пульпы автоклавного питания. Большее количество пара из парового коллектора потребуется для восполнения того, что было потеряно в выпускном отверстии автоклава. Ранее процесс осуществлялся с 60 % использования кислорода в автоклавах, после реконструкции эта величина составила 70 %. Эффект от повышения степени использования кислорода оценивается в 13 тыс. БТЕ на тонну переработанной руды (3600 ккал/тонна).

8.7. Золотодобывающее предприятие Поргера (Porgera)

В 1990 г. введено в строй золотодобывающее предприятие Поргера (Папуа - Новая Гвинея) с плановой мощностью 28 т золота в год в течение первых шести лет эксплуатации. В 1991-1992 гг. производительность фабрики составила порядка 1 млн. т со средним содержанием золота в руде 36 г/т. Переработка руды на фабрике производится методом флотационного обогащения с извлечением золота в низкосортные пиритные концентраты (содержание серы в концентратах 9 %) на уровне 90-95 %. Технологическая схема переработки концентратов включает следующие основные операции: окисление пирита в автоклавах кислородом при температуре 190 °С и давлении 1800 кПа в течение 3 ч; отделение шлама от кислого раствора в сгустителях; цианирование шлама по стандартной угольно-сорбционной технологии с получением в конечном итоге металлических слитков золота.

Применяемые на фабрике секционные горизонтальные автоклавы характеризуются следующими параметрами: длина 27 м, внутренний диаметр 3,6 м, рабочий объем 160 м³. Автоклавы изготовлены из 25 мм углеродистой стали и изнутри футерованы свинцом и огнеупорными материалами. Каждый автоклав снабжен 7-10 мешалками из титана мощностью по 7-10 кВт. Продолжительность пребывания пульпы в автоклаве составляет 3 ч. При этом обеспечивается степень окисления сульфидной серы до 95 % и более. Для снабжения автоклавов кислородом построена кислородная станция, потребляющая 46 тыс. м³ воздуха в час.

За сентябрь-декабрь 1991 г. в автоклавах переработано 110 тыс. т концентратов. Извлечение золота в металлургическом цикле составило более 95 %.

В ноябре 1993 г. на предприятии был закончен 4-й этап строительства с увеличением мощности по переработке руды до 9,4 тыс. т в сутки. Общие запасы руд в горном отводе составили 50,7 млн. т со средним содержанием золота 6,0 г/т, в том числе 5 млн. т с содержанием 15,2 г/т. Плановая длительность эксплуатации предприятия 17 лет.

8.8. Золотодобывающее предприятие Кэмпбелл (Campbell)

Рудник Кэмпбелл, одно из трех предприятий Плейсер Доум Канада, располагается в Балмертауне, в северном Онтарио. Участок расположен примерно в 177 км к северу от транс-канадской магистрали и в 500 км к северо-западу от Виннипега.

Руда обладает упорными свойствами. 50 % золота благоприятно для гравитационного извлечения, остальная часть тонко вкраплена в пирит/арсенопиритовой матрице. Первоначально фабрика, построенная в 1949 году, была спроектирована для упорной руды с производительностью 360 т/сут. Со временем производительность постепенно увеличили до уровня 1500 т/сут [380, 393-397].

На предприятии производится переработка богатых по содержанию золота и упорных по отношению к цианированию пирит-арсенопиритных руд методом гравитационно-флотационного обогащения. Длительное время извлечение золота из флотационных концентратов на фабрике осуществлялось с применением обжигово-цианистой технологии. В начале 90-х годов процесс обжига заменен на автоклавное окисление, для чего используется один автоклав относительно невысокой производительности (70 т концентрата в сутки). Последующая переработка окисленной пульпы производится по стандартной технологии CIL, рисунок 8.24.

Замена обжигового передела на автоклавное окисление вызвано следующими обстоятельствами (Frostiak and Haugard, 1992):

- увеличением извлечения золота;
- усовершенствованием экологической системы, исключающей эмиссию SO₂ и обеспечивающей более низкий уровень мышьяка в хвостах;
- снижением расхода цианида на обработку окисленных шламов;

- более высоким качеством получаемых золотых слитков;
- меньшим «задалживанием» золота в цианистом цикле выщелачивания;
- лучшими условиями труда для рабочих.

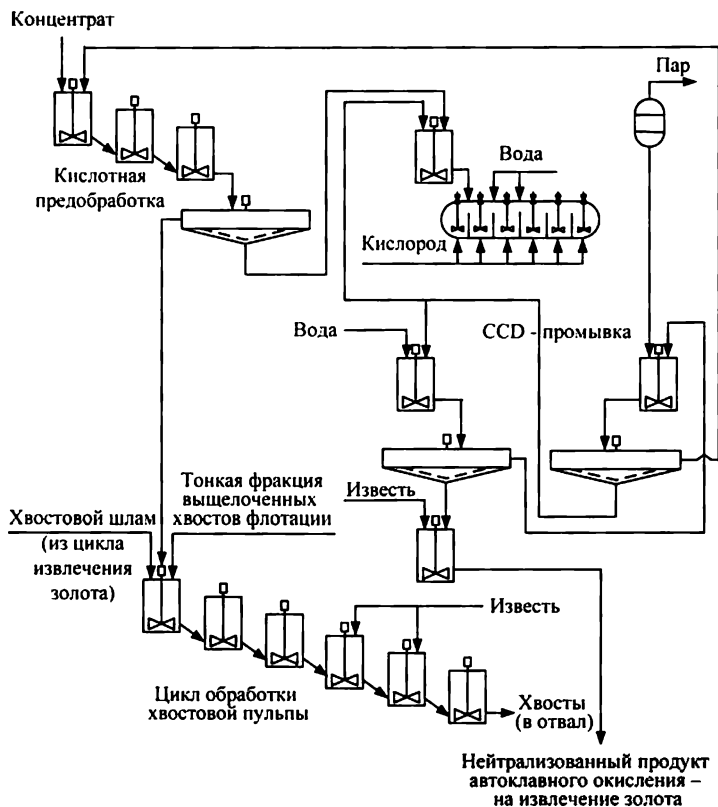


Рисунок 8.24. Технологическая-аппаратурная схема автоклавного окисления концентратов на руднике Campbell

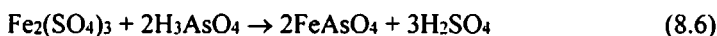
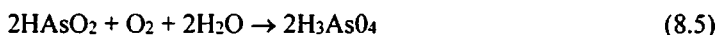
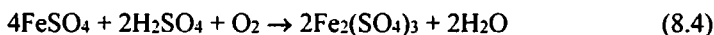
Хотя загрязнение воздуха при использовании автоклавных процессов снижается, тем не менее, возникает необходимость в изучении степени загрязнения воды, а также в изучении долговременной стабильности химических соединений, образующихся в процессе автоклавного окисления и после его окончания. Продолжаются обстоятельные дебаты о достоинствах гидрометаллургических процессов в сопоставлении с пирометаллургическими. Существует мнение, что гидрометаллургические технологии являются менее вредными для окружающей среды.

На руднике Campbell компании Placer Dome автоклавный процесс реализован в июле 1991 г. и представляет собой один из ранних примеров применения автоклавов для переработки сульфидных золотых концентратов (Au 213 г/т) с относительно высоким содержанием мышьяка (10 %) и серы (18 %). Первым же примером такого рода является предприятие Sao Bento в Бразилии.

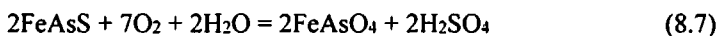
Условия автоклавного процесса на Campbell:

- температура 190-195 °С;
- давление 2200 кПа;
- диаметр автоклава 2,75 м;
- производительность автоклава – 100 т флотоконцентрата в сутки;
- количество автоклавов – 1.

В процессе автоклавного окисления арсенопирит окисляется с образованием серной кислоты и арсената железа (III). Химизм процесса описывается следующими реакциями:



Суммарная реакция:



Образующийся при температуре 175 °С арсенат железа рассматривается как кристаллический продукт. При комнатной температуре этот арсенат железа (из высокотемпературного автоклавного цикла) считается устойчивым при значении pH около 8. Мышьяк, остающийся в жидкой фазе автоклавной пульпы, нейтрализуется известью, образуя комплексную фазу: кальций–железо (III)–арсенат–сульфат. Была проведена большая работа в Imperial College Лондонского Университета [398], имеющая целью получение более четкого представления об устойчивости соединений мышьяка применительно к условиям автоклавного процесса [162].

8.8.1. Условия безопасности в процессе остановки автоклавов на предприятии Campbell

М. Timmins в работе [380] описывает технологический процесс и условия техники безопасности, меры предосторожности на предприятии

Кэмпбелл, которые оказались успешными по техническому обслуживанию автоклава. Не потребовалось оказания медицинской помощи, не отмечено телесных повреждений, повышенного содержания свинца в крови работников. Не было зарегистрировано крупных аварий или значительных потенциально опасных ситуаций.

После обычных стадий дробления и измельчения руда подвергается гравитационному обогащению с использованием двух концентраторов Нельсон 30" и стола Дейстера. При помощи флотации извлекается оставшееся золото в сульфидных минералах. Содержание ценного компонента во флотационном концентрате составляет 200 г/т. Далее его перерабатывают окислением под давлением, цианированием по технологии CIL («уголь-в-выщелачивание») и электролизом.

Катодный осадок и концентрат столов Дейстера плавят в индукционной печи и отливают золотые слитки. В 2003 году рудник Кэмпбелл произвел более 197 тыс. унций (6,18 т) золота и отлил 13 тыс. слитков [394].

Автоклавное окисление

Автоклавным окислением перерабатывают 100 т/сут флотационного концентрата и примерно 14 т/сут. сульфидной серы [388]. Карбонатные минералы в сгущенном флотоконцентрате разрушают окислением в цикле предварительной кислотной обработки. Кислоту, которую используют для подкисления, «извлекают» из рециркулирующего слива 1-го сгустителя декантационной промывки. Она генерируется в результате окисления сульфидов в автоклаве и дополняется свежей серной кислотой для поддержания pH не выше 3.0. Предварительно обработанную пульпу переносят в сгуститель с верхним продуктом, пребывающим в цикл переработки отходов. Сгущенная пульпа закачивается в контактный чан и далее - в резервуар для питания автоклава, где ее смешивают с переработанным продуктом разгрузки автоклава.

Окисление под давлением выполняется в автоклаве с пятью отделениями, который снабжен четырьмя агитаторами мощностью по 50 л.с. и двумя агитаторами мощностью по 25 л.с., первое большое отделение имеет два агитатора. Автоклав диаметром 2,8 м и 15, 2 м длиной работает при 200 °C и давлении 350 фунтов на кв. дюйм (2100 кПа) со временем пребывания пульпы 2 часа. Кислород с чистотой 93 % подают в первые четыре отделения автоклава. При содержании серы в концентрате (14 %) тепла, образованного при окислении сульфидных минералов,

лов, достаточно для поддержки реакции окисления, а для регулирования температуры в каждое отделение добавляется охлаждающая вода.

Пульпа внутри автоклава проходит самотеком из первого отделения в следующие. Уровень пульпы контролируется в последнем отделении регулированием разгрузки пульпы в футерованную кирпичом flash башню, работающую при атмосферном давлении. Мгновенное парообразование уменьшает температуру пульпы до 100 °С. Пульпа самотеком переходит в закрытый чан, в который добавляют слив второго промывочного сгустителя. Затем пульпу закачивают насосом в двухэтапный цикл противоточной декантационной промывки. Нижний продукт 2-го промывочного сгустителя нейтрализуют известью и перемещают в цикл «уголь-при-выщелачивании».

Опасные факторы, связанные с работой на автоклаве

Существует ряд опасных и вредных факторов, которые связаны с работой на автоклаве. Подвижные части и оборудование могут представлять угрозу безопасности и должны отключаться. Ряд специальных деталей оборудования и клапаны требуется заблокировать перед входом в автоклав.

Питание автоклава может содержать от 4 до 15 % мышьяка [395]. Кирпичный цементный раствор содержит значительное количество свинца и кремния. В ходе выполнения рабочих заданий, включающих удаление накипи или кирпичной кладки, могут выделяться вредные вещества. Они могут быть перенесены на другие участки предприятия: столовые или рабочие помещения, в которых люди принимают пищу. В таблице 8.5 приведены результаты мероприятия по взятию образцов воздуха, проведенного при удалении накипи автоклава. Данные показывают, что уровни мышьяка намного превышают нормы, когда проводятся работы по удалению накипи. Существует мнение, что свинец не представляет опасности при выполнении данной работы. Однако следует пояснить, что если работа включает разборку кирпичей, принимаются меры по борьбе со свинцовым загрязнением.

Автоклав представляет собой ограниченное пространство. Входные люки довольно небольшие, и поэтому будет трудно вынести рабочего, который находится в бессознательном состоянии, а также существует незначительная вероятность концентрации газов. Вентиляция является обязательной перед входом в замкнутое пространство. Также

осуществляется отбор проб воздуха в автоклаве на кислород. Данная система включает систему взаимопомощи.

В первые двенадцать часов после остановки работы среда автоклава особенно горячая. Это как раз период интенсивной работы механиков, которые очищают и удаляют накипь со стенок автоклава.

Таблица 8.5. Результаты исследования образцов воздуха во время остановки работы автоклава [396].

Место взятия образцов	Свинец, мг/м ³	Мышьяк, мг/м ³
Носимый сотрудником вне автоклава	0,0016	0,0146
Внутри каждого отделения автоклава	0,0073	0,1642
Расположенный в области обмена воздуха	0,0027	0,0159
Рассеянный на рабочем мостике перед автоклавом	<0,0006	0,0081
Рассеянный на перилах на входе в участок шарового измельчения	0,0008	0,0068
Средняя предельная концентрация предельного уровня воздействия в течение 8 часового воздействия	0,05	0,01

Уровень шума усиливается замкнутым пространством корпуса. При использовании отбойных инструментов уровень шума может быть очень высоким.

Кислородная пульпа обладает повышенной кислотностью, уровень pH примерно 1. Контакт кожи с пульпой или влажным кирпичом может вызвать раздражение кожи или химические ожоги.

Техника безопасности при остановке автоклава на капитальный ремонт

Цель мероприятий: предотвратить телесные повреждения и/или разрушение оборудования при остановке автоклава. Данные мероприятия должны также гарантировать защиту работающих от находящихся в воздухе загрязняющих веществ и сообщить о методах гигиены после выхода из автоклава. Руководители обязаны требовать от рабочих зна-

ний и соблюдения техники безопасности. Ниже приведены правила работы при небольших (кратковременных) и крупных остановках.

Методы работы при остановках автоклава

Процедуры при небольших остановках

Один или два раза в год автоклав выводится из эксплуатации для осмотра и ремонта агитаторов, оросителей, разгрузочных клапанов, замены дросселей и выполнения небольших «кирпичных» работ. Ниже представлено краткое описание указанных процедур.

- Планирование работ по остановке работы автоклава.
- Сбор нужных инструментов, материалов и оборудования.
- Снятие пяти входных люков и выкачивание насосом пульпы из автоклава.
- Выполнение процедуры блокировки.
- Установка вентиляционной системы.
- Удаление накипи автоклава.
- Ремонт внешнего оборудования, осмотр и ремонт кирпичной футеровки.
- Тщательная прочистка (предотвращает забивку дроссельных заслонок).
- Закачивание пульпы в автоклав.
- Переустановка крышек.
- Повторный запуск автоклава с введением пара.

Процедуры при основных (главных) остановках автоклава

Каждый год в течение 7-10 дней производится остановка автоклава для проведения крупных кирпичных работ и капитального ремонта всего автоклавного цикла.

С момента пуска автоклава в 1991 году дважды производилась смена футеровки в паро-газовой зоне автоклава, приводя к среднему сроку службы слоя футеровки 5-6 лет [396].

- Планирование работ по остановке автоклава.
- Строительство ограждений для защиты от свинца.
- Подготовка сменных областей грязных/чистых комнат.
- Подготовка душевых установок и оборудования для рабочих.
- Сбор необходимых инструментов, материалов и оборудования.
- Снятие крышек люков и выкачивание пульпы из автоклава.

- Выполнение процедуры блокировки.
- Удаление накипи в автоклаве.
- Снятие внешнего оборудования, в том числе сборной конструкции агитаторов и оросителей.
- Установка вентиляции и систем сбора пыли.
- Удаление накипи из паро-газовой зоны и ликвидация повреждений кирпичной стенки, которая требует ремонта.
- Очистка и пескоструйная обработка внутреннего пространства автоклава. Вакуумирование пыли.
- Установки новых кирпичей.
- Переустановка внешнего оборудования.
- Закачивание пульпы в автоклав.
- Переустановка крышек.
- Повторный запуск автоклава с введением пара.

Специальные меры безопасности

Вентиляционная система, ослабляющая действие свинца - главная остановка автоклава

Основная кирпичная стена, подвергаемая разрушению, образует значительное количество свинца. Накопление и полное ограждение корпуса необходимо, чтобы предотвратить утечку свинца от выделения с рабочего места. Ограждение построено из дерева и покрыто чистым полиэтиленом (обшитое с внешней стороны). Решетка пола покрыта фанерой. Весь участок герметичен, проверен на утечку и в нем всегда поддерживается отрицательное давление.

Воздух пропускается через расположенный внутри воздухоборник, который покрыт фильтром размером 24"×24". Данный фильтр размещают на равных интервалах. Через двери из фанеры, которые должны быть все время закрыты, получают доступ в автоклав.

Свинец - тяжелый металл и, следовательно, необходима дополнительная вентиляция для его безопасного извлечения. Чтобы обеспечить правильный захват и предотвратить оседание в трубах скорость воздуха в автоклаве составляет, по крайней мере, 200 фут/мин (60 м/мин) и 300 фут/мин (90 м/мин) в трубопроводе.

Для того, чтобы этого добиться, запроектирована усовершенствованная система вентиляции и сбора пыли. На Кэмпбелл данная система состоит из четырех устройств «негативной» вентиляции (венти-

ляция под разряжением), каждое с мощностью 4 тыс. куб. фут./мин. Три воздухозаборника подсоединяют к трубам, которые сами подсоединены к отверстиям автоклава, обычно расположенным на каждом конце. Важно закрыть другие неиспользуемые люки, чтобы оставить открытыми только активные люки, что делает систему более эффективной. Каждый вентилятор выхлопной вентиляции соединен с двумя фильтрующими элементами НЕРА. Воздух, выходящий из системы, чистый и может быть отправлен обратно на рабочее место.

В огороженном помещении построена комната смешивания цемента со свинцом. Система «негативной» подачи воздуха обеспечивает поддержание самого высокого отрицательного давления всего огороженного места.

Загрязненное помещение подсоединено к серединной и чистой комнатам для переодевания персонала. Данные комнаты построены в помещении, соединенным с основным зданием.

Вокруг автоклава был уложен изолированный брезент и, чтобы поддержать тепло, его нагревали. Очень важно уменьшить воздействие резкого изменения температуры на кирпичную стену. Показано, что основное временное прекращение работы автоклава должно производиться зимой.

Меры блокировки

В общей сложности 20 блокировок применяются в автоклавном цикле к моторам (агитатор и насос) и клапанам (пар и кислород). Было бы непрактично просить каждого рабочего производить блокировку каждой части. Поэтому используется ящик многоблочной блокировки. Все блокировки располагаются в блокировочном ящике со списком заблокированного оборудования. Каждый сотрудник может заблокировать «ящик» и безопасно войти в помещение автоклава, заполнив нужную блокировочную форму.

Вентиляция и освещение при небольших остановках

Отличная вентиляция достигается вентилятором в 3 тыс. куб. фут./мин (900 куб. м/мин), который установлен на одном конце автоклава. Разгрузка вентилятора производится за пределами здания, в котором расположен автоклав. Это обеспечивает одну перемену воздуха каждую минуту. Этого достаточно для обеспечения необходимого охлаждения и «легкого» вентиляционного режима в автоклаве. Люки, которые не используются, накрываются крышками из фанеры для

улучшения потока воздуха через весь автоклав. Освещение обеспечивается последовательным соединением тревожной сигнализации в каждом отверстии люка.

Вход в ограниченное пространство

Ежедневно заполняется форма входа в ограниченное пространство. Измерение кислорода производят в начале каждой смены и по всей покидаемой площади работ, при временном отключении вентиляции. Форму собирает и заполняет сотрудник по технике безопасности на предприятии.

Наборы средств для высвобождения и экипировки работающего персонала хранятся вместе и пригодны для каждого типа остановок. Обычно их хранят на блокировочной станции, близкой к автоклаву. Набор состоит из:

- гибкого натяжного эвакуационного приспособления
- кислородного аппарата Флинна (включает комплект для искусственного дыхания)
- аптечки первой помощи
- веревки и крепления.

Средства защиты органов дыхания

Требуемый уровень защиты органов дыхания зависит от типа выполняемой работы. При удалении накипи и работы на кирпичной стенке внутри автоклава образуются значительные количества мышьяка и свинца. Вдыхание теплого воздуха также может вызвать проблемы дыхания. Для того, чтобы подать рабочим свежий воздух внутри автоклава, используется аппарат «положительного» давления. Фильтровальная установка подсоединяется к воздушному коллектору и обеспечивает воздух при положительном (регулируемом) давлении до 5 полных дыхательных масок через гибкие шланги.

Система компактная, переносная и безаварийная. Профильтрованный воздух был испытан на приборах и рудничном воздухе и очень эффективен при удалении частиц, излишней влаги и масла из воздуха. Поток воздуха через дыхательную маску также обеспечивает хорошее охлаждение для рабочего.

При установке кирпичей и работах с наружными металлическими изделиями не образуется такого же количества загрязняющих веществ. Возможно снять шланги и заменить их небольшими вентиляторами и фильтровальными устройствами, носимыми на ремне.

Меры по защите здоровья и гигиене, рабочее расписание

Меры по защите здоровья и гигиене обязательны. Они служат для защиты рабочих и гарантируют, что на других рабочих местах не содержится загрязнений.

До и после основного периода прекращения работы берется анализ крови на содержание свинца. Рабочих также просят сдать мочу для исследования на содержания в ней мышьяка после прекращения работы. От рабочих требуют носить костюмы Тивекса (с капюшоном и обувью), пользоваться резиновой защитной обувью, резиновыми перчатками поверх перчаток из латекса и применять стандартный защитный головной убор и очки.

После работы костюмы Тивекса удаляются в отходы, в специальные контейнеры для мусора. Обувь защищает ноги от загрязнения. Рабочий может надеть чистую обувь в чистом помещении перед принятием душа.

Рабочие принимают душ сразу же после выхода из автоклава при работах по удалению накипи и со свинцом. Если не производится удаление накипи или работы по сносу кирпичных и других конструкций, рабочие моют только руки и лицо в чистом помещении.

Противогазы моют мылом и водой и высушивают перед каждым использованием. При основных работах рабочие также меняют спецодежду после принятия душа.

Обращение с опасными отходами и ликвидация отходов

При каждом основном техническом осмотре образуется большое количество побочных продуктов, загрязненных свинцом и мышьяком. Побочными продуктами могут быть кирпич, дерево, сталь или пластик.

- Накипь автоклава содержит большое количество золота. Ее хранят в мусорных контейнерах и далее перерабатывают в цикле дробления.
- Материал сноса (кирпичи или цементный раствор) хранят в больших мешках. Далее материал сортируют, дробят на мелкие кусочки и добавляют прямо в конвейер для питания стержневой мельницы. Конвейер и окружающие участки затем промывают.
- Сильно загрязненное дерево распиливают и хранят в больших мешках, а затем ликвидируют.

- Не слишком загрязненное дерево распиливается, а затем сжигается на огне рядом с хвостохранилищем.
- Обломки новых кирпичей хранят в мешках, а затем захоранивают в хвостохранилище.
- Резиновые шланги, ведра, вентиляционные трубы тщательно промывают, а затем или разрезают на куски с целью ликвидации или повторно используют в фабричном цикле.
- Костюмы Тивекса и перчатки прессуют в барабанах и ликвидируют как опасные материалы.

Средства общения и сигнализация

Весь участок снабжен огнетушителями и предупредительными знаками по загрязнению свинцом.

Перед началом каждой остановки автоклава проводится инструктаж. Контрактники или новые сотрудники проходят полную подготовку по блокировке, работах в ограниченном пространстве, использованию средств индивидуальной защиты и противогазов, а также общей технике безопасности и гигиене. Для специальных заданий производится специальная подготовка.

В начале каждой смены проводится ежедневный инструктаж до начала работ.

Отработка спасательных операций проводится, по крайней мере, раз в год, когда автоклав не работает. Спасательная операция состоит из оказания помощи работнику, которого обнаружили в бессознательном состоянии внутри автоклава. Для этого используют гибкое натяжное приспособление.

8.9. Золотодобывающее предприятие Искей Крик (Eskay Creek)

Аналогичная технология (гравитация – флотация – автоклавное окисление и цианирование упорного флотационного концентрата) практикуется и на небольшом по производительности (400 т руды в сутки) руднике Искей Крик (Eskay Creek), где производится добыча и переработка богатых по содержанию золота (50-100 г/т) и серебра (до 2-4 кг на 1 т) руд со средней массовой долей сульфидов порядка 10 %. Запасы золота на месторождении по состоянию на январь 1988 г. составляли 1,6 млн. т и имели тенденцию к увеличению. Общее извлечение металлов по принятой технологии составляет 97 %, в том числе в гравитационном цикле – 50 %.

Особенностью рудника является то, что он расположен в горах (Британская Колумбия) на высоте 1200 м над уровнем моря в местности, где высота снежного покрова зимой достигает 12 м. Поэтому все здания построены с учетом нагрузок от 5-метрового слоя снега, имеют общие перекрытия и крыши с уклоном 60° для сползания снега.

Из-за отсутствия на руднике места для строительства дамбы водохранилища было принято решение складировать хвосты обогащения в полусухом виде. Перед утилизацией хвосты флотации подвергают сгущению (удельная нагрузка $22,2$ т/сут на 1 м^2) и фильтрованию на крупнейшем в Северной Америке автоматическом пресс-фильтре фирмы «Ларокс» массой более 60 т (удельная производительность фильтра 150 т/ч на 1 м^2). Влажные хвосты обогащения смешивают с пустой породой и складировуют в оз. Альбино в 8 км от рудника.

Работа персонала организована вахтовым методом по 2 недели с доставкой самолетом.

Рудник «Искэй Крик» ежегодно производит 7,8 т золота и 373,2 т серебра в руде и концентрате и входит в пятерку крупнейших мировых производителей серебра.

8.10. Золотодобывающее предприятие Нерко Кон (Nerco Con)

Автоклавное предприятие на руднике Нерко Кон (Канада) интересно тем, что здесь производят автоклавное окисление мышьяковистых золотосодержащих концентратов текущего производства с одновременной утилизацией высокомышьяковистых токсичных отходов, накопившихся на предприятии за годы применения обжиговой технологии.

Сырьем для автоклавного окисления является шихта, составленная из сульфидного мышьяковистого концентрата (40 %), обжиговой пыли (30 %) с высоким содержанием триоксида мышьяка и огарка одностадийного обжига (30 %). Шихта составляется из расчета отношения железа к мышьяку не менее 1,2:1. Концентрат предварительно проходит кислотную обработку для разложения карбонатов.

Автоклавное окисление проводят при температуре 210°C и общем давлении 2200 кПа. Продолжительность пребывания пульпы в автоклаве около 120 мин. При выщелачивании происходит связывание большей части мышьяка, содержащегося в шихте, в арсенат железа. Некоторое количество мышьяка находится в автоклавном остатке в виде сложных сульфатоарсенатов железа (III), мышьяксодержащего гетита и остаточного арсенипирита.

Выщелоченная пульпа промывается противотоком в системе из двух сгустителей. Слив первого сгустителя частично идет на кислотную обработку концентрата, а частично – на нейтрализацию хвостами флотации и известью. Сгущенный продукт второй стадии промывки нейтрализуют известью и направляют на цианирование (CIL). Извлечение золота составляет 84-90 %.

Достоинством технологии является доизвлечение золота из накопившихся на предприятии отходов с одновременным переводом высокотоксичных соединений мышьяка в относительно безвредные соединения, что делает возможным осуществлять сброс хвостов в обычное хвостохранилище.

8.11. Золотодобывающее предприятие Лоун Три (Lone Tree)

В перерабатываемой на заводе **Лоун Три** (США) руде основными сульфидами являются пирит, марказит и арсенопирит, представленные, как и во многих других рудах, грубо- и тонкозернистыми разновидностями. Отличительной особенностью руды является то, что золото почти исключительно приурочено к тонкозернистым легко окисляемым разновидностями пирита. Поэтому для вскрытия золота не требуется полного окисления сульфидов. Лабораторные исследования и пилотные испытания показали, что для большинства сортов добываемой руды окисление всего 60-70 % сульфидов обеспечивает извлечение золота на 90 %. Карбонаты в руде практически отсутствуют.

Руда, измельченная до крупности 80 % класса минус 75 мкм, в виде пульпы с содержанием твердого 50 % поступает на автоклавное окисление. Пройдя две стадии подогрева, пульпа подается в 4-х камерный автоклав полезной емкостью 170 м³. По проекту температура автоклавного окисления составляет 453 К, давление 1650 кПа, продолжительность пребывания пульпы в автоклаве 48 мин. Это должно было обеспечить степень окисления сульфидов 75 % и последующее извлечение золота 90 %. Однако в действительности для получения таких показателей пришлось увеличить температуру до 469 К и общее давление до 1860 кПа.

Выщелоченная пульпа проходит два последовательно соединенных самоиспарителя, кожухотрубчатый теплообменник и поступает на нейтрализацию известью и цианирование по методу CIL. Извлечение золота из автоклавного остатка составляет 88-90 %.

Применяемое на заводе неполное окисление сульфидов, обусловленное особенностями минералогического строения руды, существенно улучшает показатели автоклавного передела: уменьшается расход кислорода и извести, возрастает производительность автоклава.

8.11.1. Высокотемпературное автоклавное окисление концентратов драгоценных и цветных металлов

G.L. Simmons и J.C. Gathje в работе [379] приводят результаты исследований по высокотемпературному автоклавному окислению концентратов благородных и цветных металлов.

Корпорация Ньюмонт Майнинг стала собственником вновь вводимого предприятия Феникс, купив Бэттл Маунтин Голд (БМГ) в 2000 году. Предыдущие металлургические исследования БМГ сосредоточились на использовании пенной флотации для производства быстрореализуемых медных концентратов и извлечения всех ценных компонентов меди, золота и серебра. Однако было трудно поддерживать приемлемую степень концентрации из-за большого разнообразия типов руд. В результате этого Ньюмонт Металлурджикал Сервисес (НМС) и сотрудники группы Невада Оперэйшэнс приступили к разработке технологического процесса, который можно бы легко приспособить к различным разновидностям руды.

Содержание цветных металлов в концентратах Феникс варьирует от 15 % до 25 % Cu, от 1 % до 10 % Zn и от 0 % до 2 % Pb. Концентраты имеют высокое содержание драгоценных металлов: до 300 г/т Au и 1500 г/т Ag. Программа испытаний сосредоточилась на переработке руды с целью получения концентратов драгоценных металлов с большим содержанием меди. Было установлено, что окисление под давлением можно применять для растворения и извлечения ценных компонентов меди. Цинк также может быть растворен, но свинец остается в виде осадка в продукте автоклавного окисления (РОХ). Извлечение драгоценных металлов может быть осуществлено цианированием остатка РОХ. Данную технологию испытывали на автоклавной установке предприятия Лоун Три и оборудовании для выщелачивания предприятия Феникс.

При стандартной переработке данных концентратов окислением под давлением производится автоклавный продукт, из которого можно получить высокое извлечение золота цианированием. Но то же самое не подходит для серебра, которое включается в матрицу ярозита при авто-

клавном окислении. При последующем цианировании достигается минимальное извлечение серебра. Однако извлечение серебра можно повысить посредством разрушения ярозитовой решетки [399, 400]. Можно использовать процесс «кипящей извести», но он «грязный» и дорогостоящий. Хотя на этот процесс обычно ссылаются в литературе, но нет доказательств его использования в промышленном масштабе.

Это привело Ньюмонт к разработке автоклавного окисления (РОХ), в котором достигается высокое извлечение Au и Ag при цианировании твердой фазы РОХ, и который не требует предварительной обработки. При данном процессе также производятся чистые сливные воды РОХ, которые требуют небольших усилий для удаления загрязняющих металлов, а твердые частицы РОХ обладают удовлетворительными характеристиками с точки зрения их обезвоживания (сгущение, фильтрация). Все эти факторы содействуют снижению эксплуатационных и капитальных затрат.

Лабораторные исследования

Этап 1.

Проведено несколько лабораторных серийных автоклавных тестов с использованием концентрата меди, полученного ранее при флотационных испытаниях. В таблице 8.6 даны результаты анализов данного концентрата

Таблица 8.6. Анализы питания для этапа I автоклавных испытаний

Cu	Au	Ag	S ⁻ .	Fe
%	г/т	г/т	%	%
18,2	30,5	329	35	31,3

В таблице 8.7 приведены результаты, полученные при первых испытаниях. Данные результаты показали, что процесс РОХ может обеспечить высокое растворение ценных минералов меди. Извлечение меди составило >98 %. Эти данные также подтвердили, что осадок автоклавного окисления (РОХ) поддается цианированию для извлечения золота. При 220 °С РОХ производил осадок, из которого 94 % золота можно извлечь цианированием. При пониженной температуре 210 °С извлечение золота из осадка автоклавного окисления (РОХ) составило 89 %.

Возникли проблемы с выщелачиванием серебра из остатков РОХ: менее 10 % серебра поддавались цианированию. Такие же результаты были получены даже при тонком измельчении осадка (до <10 мкм) перед цианированием.

В сериях обоих тестов (220 и 210 °С) использовали кипящую известь при T= 90 °С и продолжительности пребывания 4 часа. В первой серии испытаний известь добавляли с расходом 190 кг/т и результаты показали значительное повышение извлечения серебра: 94,5 %. Меньшее количество добавленной извести использовалось при второй серии испытаний, и это привело к хотя и повышенному, но в целом низкому извлечению серебра: 51,2 %.

Таблица 8.7. Результаты предварительных серийных автоклавных испытаний

	Переизмельчение	Кипящая известь	Извлечение		Расход	
			Au	Ag	NaCN	Ca(OH) ₂
			%	%	кг/т	кг/т
Автоклав 220 °С		*	**	**		
Выщелачивание А	нет	нет	95,2	3,9	2,7	15
Выщелачивание В	<10 мкм	нет	94,2	4,6	2,8	17
Выщелачивание С	<10 мкм	да	94,2	94,5	1,8	190
Автоклав 210 °С		*	**	**		
Выщелачивание А	нет	нет	89,1	3,7	2,6	17
Выщелачивание В	<10 мкм	нет	89,8	6,1	2,2	20
Выщелачивание С	<10 мкм	да	89,3	51,2	2,3	94

* – Кипение извести при 90 °С в течение 4 часов

** – 24-часовое цианирование в бутылках при концентрации NaCN=5 г/л

Примечание: экстракция меди >98 % и окисление S⁻ >98 %

Результаты испытаний показали, что кипящая известь может являться частью технологического процесса.

Этап 2

На 2-м этапе испытаний произведено несколько партий концентрата, и в таблице 8.8 представлены анализы одного из концентратов, используемых при лабораторных испытаниях.

Таблица 8.8. Состав концентрата для этапа 2 лабораторных испытаний

Cu	Zn	Pb	Fe	Au	Ag
%	%	%	%	г/т	г/т
15,8	3,44	1,99	27,2	49,7	607
F	Cd	Bi	CO₃	As	Hg
мг/т	мг/т	мг/т	%	мг/т	мг/т
780	617	848	0,37	400	19,4
Sb	S_{общ}	SO₄	S^o	S⁼	
мг/т	%	%	%	%	
112	31,2	0,11	4,20	27,0	

Концентрат содержал 15,8 % Cu, 49,7 г/т Au и 607 г/т Ag. Содержание сульфидной серы составило 27,2 % и плюс 4,2 % S^o. Присутствие S^o очень важно, потому что она представляет серу, которая потребляет кислород при процессе РОХ. Окисление данной формы серы не приводит к повышению извлечения металлов.

Присутствие значительного количества элементарной серы (некоторая в форме агломератов) в первых испытаниях создало ряд проблем во время непрерывной технологической операции в пилотной установке при <200 °С. Основываясь на другом опыте работы с автоклавами [401, 402], были произведены изменения и вскоре было обнаружено, что данные изменения можно контролировать, для того чтобы образующийся в результате осадок РОХ был благоприятен для прямого цианирования с извлечением серебра. Данный процесс убрал потребность в кипящей извести.

Изменение состоит в добавлении известняка в питание автоклава для регулирования соотношения между серой из сульфида и карбонатом (S⁼:CO₃), что прямо противоположно стандартной практике [403, 404], которая в многих автоклавных технологических процессах предусматривает удаление карбонатов путем предварительного подкисления питания автоклава.

Эффективность данного процесса подтверждена данными, представленными в таблице 8.9. Было известно, что автоклавное оборудова-

ние на Лоун Три имело температурное ограничение 205 °С, и поэтому данные испытания были проведены при температуре 195 °С и 200 °С. В испытании А процесс РОХ проводили при 200 °С и соотношении S⁻:CO₂ 1,2:1. Извлечения золота и серебра без кипящей извести составили 89,4 % и 89,4 % соответственно и повысились до 94,0 % и 96,6 % с использованием кипящей извести.

Все остальные испытания были проведены при 195 °С при более высоком соотношении S:CO₂ (меньше добавление карбоната). Данные таблицы показывают снижение извлечения серебра для прямого цианирования без кипения извести по мере того, как увеличиваются соотношения S:CO₂. Например, в испытании В при соотношении 1,6:1, извлечение серебра составило 71,9 % и понизилось до 44,1 % при соотношении 2,1:1. Извлечение серебра понизилось даже до 10,1 % без добавления известняка. Данные опыты подтвердили полезность добавления известняка. При сравнении с результатами испытаний этапа 1, они также показали, что повышение температуры является благоприятным для процесса.

Было принято решение о продолжении испытаний на автоклавной пилотной установке, чтобы проверить эффективность использования добавления известняка в непрерывном процессе. Основываясь на результатах этапа 1, было решено запустить пилотную установку при температуре 220 °С.

Результаты испытаний на пилотной установке

Пилотные испытания проведены на оборудовании предприятия Хазен Ресерч Инк., расположенного в Голдене (штат Колорадо). Установка пилотного автоклава представляет собой устройство, состоящее из четырех отделений из титана, которые имеют рабочий объем примерно 30 л. Установка смонтирована таким образом, что питание (пульпа) насосом прокачивается через теплообменник и далее – в 1-е отделение автоклава, из которого струя переливается через разделительные перегородки между отделениями. Перегородки имеют переменную высоту, что обеспечивает минимально короткую продолжительность циркуляции шламов. Кислород подается в каждое отделение вместе с необходимым количеством охлаждающей воды, и вся установка нагревается за счет внешнего разогрева.

Контролируемые параметры процесса:

- Расход питания и процент твердой фазы

Таблица 8.9. Результаты этапа 2 лабораторных испытаний автоклавного процесса с добавлением карбоната

Испытание	Автоклавное окисление					Цианирование					
	Темп. °С	S:CO ₂	Кислота г/л	S ²⁻ Окис %	Извлечение		Питание		Извлечение		
					Cu %	Zn %	Au	Ag	Известь Кип I/	Au %	Ag %
A	200	1,2	12	97	89,5	94,5	24,0	425	Нет	89,4	89,4
B	195	1,6	21	93	89,5	97,9	44,2	535	Нет	89,9	71,9
C	195	2,1	25	89	88,9	98,4	51,8	603	Нет	91,2	44,1
D	195	84 (без доб. CO ₂)	25	90	92,0	98,9	33,6	861	Нет	85,4	10,1
D	195	1,6	22	95	94,7	97,3	35,7	627	Нет	89,7	91,6
E	220	1,6	24	98	97,5	98,8	36,3	463	Нет	89,5	47,4
									Да	88,5	62,2

I/ «Кипение» извести проводили в течение четырех часов при температуре 90 °С с добавлением 200 кг Ca(OH)₂ на метрическую тонну концентрата.

- Расход кислорода
- Температура
- Давление
- Количество воды для охлаждения

Рабочие условия, которые создавались на установке, были основаны на анализе лабораторных результатов Хатч Инжиниринг, Торонто, Канада.

Всю пульпу из автоклава собрали и из нее были отобраны пробы на анализ для составления металлургических балансов. Оставшуюся пульпу нейтрализовали и разделили на твердое и жидкое для обеспечения раствором цикла непрерывной жидкостной экстракции растворимой меди. Твердую фазу промыли и использовали как питание для лабораторных испытаний по цианированию. Важные данные были получены при взятии образцов из четырех отделений автоклава, которые дали ценную информацию о кинетике процесса.

Питание пилотной установки

Три образца руды были получены с участка вновь вводимого предприятия Феникс и поставлены на Лоун Три, где их переработали во флотационной установке. Четыре концентрата были предназначены для испытания на пилотной установке. Два из них показаны в таблице 8.10, они были основными концентратами, которые использовали для испытания. Один с содержанием меди 15 % был определен как PH15, а другой с содержанием меди 17 % был определен как PH17.

Таблица 8.10. Состав концентратов для испытаний

Компоненты	Единица измерения	проба PH15	проба PH17
Cu	%	15,4	17,3
Zn	%	3,46	3,39
Pb	%	1,99	2,12
Fe	%	26,8	26,9
Au	г/т	54,2	60,7
Ag	г/т	579	634
CO ₃ ²⁻	%	0,34	0,38
S ^o	%	4,71	4,24
S ⁼	%	26,0	27,7

Оба концентрата содержали элементарную серу (S^0), это учитывалось при определении количества серы, требующей окисления, и количества карбоната (CO_3^{2-}), которое требовалось добавить. Например, можно считать, что концентрат PH15 содержит 30,7 % S (как S^{2-} плюс S^0).

Этап 1 пилотных испытаний – металлургия меди и серы

Условия испытаний и результаты на первом этапе приведены в таблице 8.11. Процесс испытан при температуре 220 °C со временем от 60 до 90 минут. Соотношение $S^{2-}:CO_3$ в исходном концентрате без добавления карбоната составляло 90 % (опыты 1,2,8 со знаком н/р). Добавка карбоната производилась для получения соотношения S/ CO_3 от 3,6 до 1,0-1,2. Все эксперименты проводились при плотности пульпы 16 % твердого. Другие опыты, результаты которых в таблице 8.11 не приведены, включали в себя дополнительное доизмельчение концентратов до 80 % класса минус 10 мкм, окисление при $T=190$ °C в течение 20 минут и использование лигносульфоната в качестве дисперсанта шламов.

На рисунках 8.25 и 8.26 извлечение меди и соответствующее окисление сульфидов для этапа 1 показаны в виде функции времени пребывания в автоклаве. Очевидно, что на извлечение меди незначительно влияет добавление карбоната. Скорость извлечения меди и уровень окончательного извлечения выше без карбоната. Окончательное извлечение понизилось на 3 % при добавлении карбоната. Данные по окислению серы на рисунке 8.26 показывают такую же динамику, но влияние карбоната на окисление серы было меньшим, чем на извлечение меди. Окончательное окисление серы не отличается на более, чем один процент.

Из таблицы 8.31 следует, что известковое кипечение в опытах 3 и 4 оказывает отрицательное действие на извлечение золота. Данные отклонения не исследовались, а при последующих испытаниях этого явления не наблюдалось. Содержание железа в растворе автоклава в опытах 3 и 4 было гораздо ниже, чем в экспериментах без добавки карбоната. Содержание железа снизилось с 5-6 г/л до <0,5 г/л.

Таблица 8.11. Общие результаты автоклавного окисления и цианирования (этап 1)

Тест	°C	мин	S ⁻ :CO ₂	Потеря веса	Раствор			Извлечение при цианировании, %						Плотность питания, % тв.	Степень окисления серы, %	Экстракция, %		
					Кисл. г/л	Fe г/л	Ау	Ау	Ау	Ag	Ag	С	С			С	С	С
1	220	75	н/р	-40	55,7	5,28	98,1	96,5	6,6	85,3				98,9	99,0	9,6	99,9	
2	220	60	н/р	-46	51,8	6,39	97,9	97,2	7,8	84,3				98,8	99,1	12,8	99,9	
3	220	75	1,2	-20	28,8	0,386	93,3	84,9	52,8	76,4				98,3	96,1	0,6	99,6	
4	220	75	1,0	-28	19,7	0,420	94,7	85,6	88,1	97,3				98,2	94,6	0,6	99,4	
8	220	90	н/р	-47	59,3	4,89	96,5	96,9	5,2	88,8				99,0	99,0	8,9	99,0	
11	220	75	3,6	-30	57,5	4,30	97,1	96,6	32,4	87,6				98,4	98,8	6,9	99,9	

Примечание: н/р-не регулировалось; к/и-«кипящая известь»

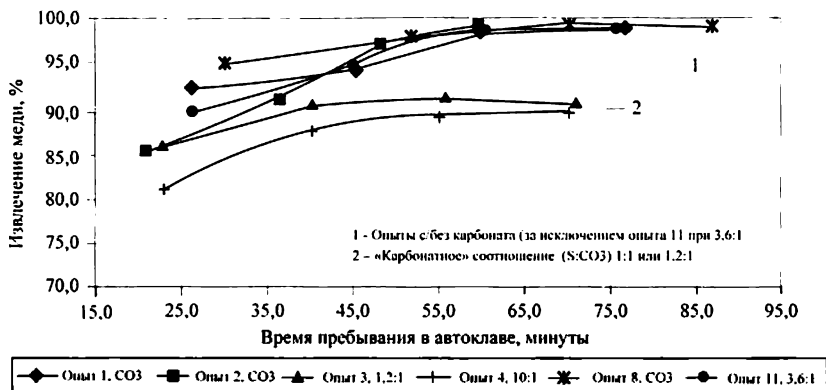


Рисунок 8.25. Автоклавное извлечение меди в виде функции времени пребывания при температуре 220 °С, с и без добавления карбоната

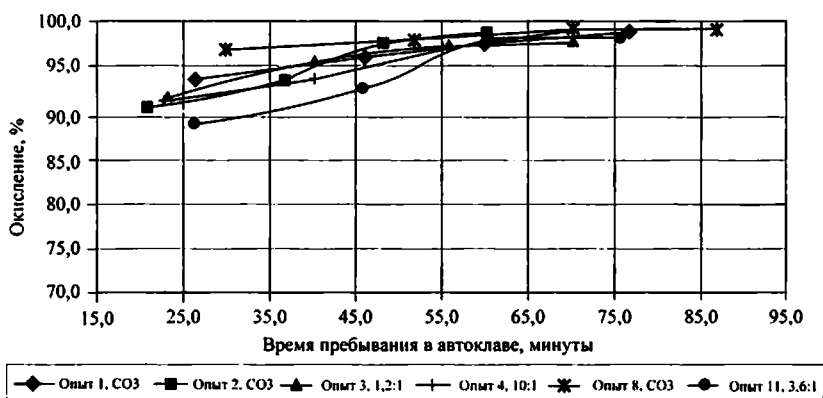


Рисунок 8.26. Автоклавное окисление серы в виде функции времени пребывания при температуре 220 °С, с и без добавления карбоната

Этапы 2 и 3 пилотных испытаний – металлургия меди и серы

Результаты этапа 1 проанализировали и испытания продолжили с почти такими же условиями. Изменение состояло в том, что продолжительность обработки была принята равной 75 мин, а плотность пульпы уменьшена с 15-17 до 12 % тв. Аналогичные условия – и на 3 этапе испытаний. Результаты экспериментов по обоим этапам представлены в таблице 8.12 и на рисунках 8.27 и 8.28.

Таблица 8.12. Результаты автоклавного окисления и цианирования (этапы 2 и 3).

Тест	°С	мин	S ⁻ :CO ₂	Потеря веса %	Раствор			Извлечение при цианировании, %				Плотность питания, % тв	Степень окисления S ⁻ , %	Извлечение, %			
					Кисл. г/л	Fe г/л	Au С	Ag к/и	Ag к/и	Ag к/и	Ag к/и			Cu	Fe	Zn	
Фаза 2																	
14	220	75	н/р	50,4	52,5	3,01	96,5	96,1	4,9	72,3	12,0	96,6	99,5	13,1	99,7		
19	220	75	1,0	23,5	12,7	0,218	96,9	96,0	94,6	96,9	12,7	98,6	97,7	1,3	98,6		
20	220	75	1,0	27,5	13,6	0,207	95,8	92,0	96,3	98,5	12,7	98,5	95,1	0,5	97,6		
Фаза 3																	
22	220	75	1,0	30,1	13,8	0,187	96,7	95,0	92,6	99,2	12,0	98,7	94,1	0,5	97,5		
23	220	75	1,2	28,0	21,1	0,251	96,9	96,9	85,8	90,3	11,9	98,5	96,7	0,8	98,6		
24	220	75	1,5	40,9	28,3	0,303	95,6	95,6	67,8	57,4	11,9	98,5	97,7	0,9	99,0		
28	220	75	1,0	30,1	14,7	0,163	95,9	95,9	87,0	95,8	10,2	98,4	95,1	0,5	98,1		

Примечания: н/р-не регулировалось; к/и-«кипящая известь»

Действие добавления известняка на металлургию меди и поведение сульфида были снова четко определены в этапах 2 и 3. Например, данные на рисунке 8.27 показывают, что по мере того, как повышается добавление карбоната, (соотношение $S^{2-}:CO_2$ становится меньше), уровень извлечения меди несколько снижается. Окончательное извлечение меди изменилась с ~ 95 % до 98 % при увеличении соотношения $S:CO_2$ с 1:1 до 1,5:1. Извлечение меди без добавления карбоната составило 99 %. Все испытания окисления под давлением завершились с более чем 98 % окислением S^{2-} (рисунок 8.28).

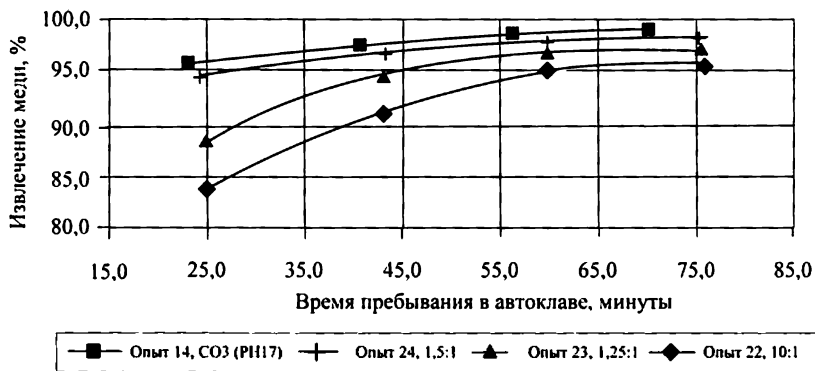


Рисунок 8.27. Извлечения меди в процессе автоклавного окисления в виде функции времени пребывания при температуре 220°C, с и без добавления карбоната (этапы 2 и 3)

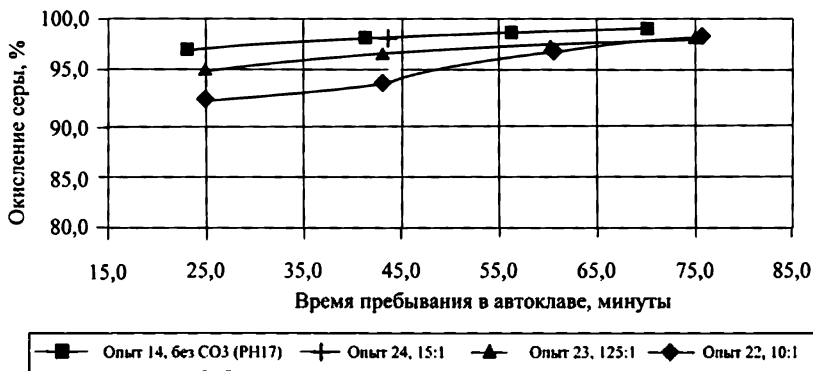


Рисунок 8.28. Степень окисления серы в автоклаве в зависимости от времени пребывания при температуре 220°C, с и без добавления карбоната (этапы 2 и 3)

Добавление карбоната в автоклав привело к осаждению сульфата кальция (возможно ангидрита, который превращается в гипс, см. таблицу 8.13) и в результате этого - к уменьшению количества кислоты. Концентрация кислоты в автоклаве в виде функции времени пребывания показана на рисунке 8.29. Стандартная концентрация кислоты составляет примерно 48 г/л (без добавления карбоната в отделении 1) и постепенно повышается до окончательной концентрации примерно 55 г/л. Добавление карбоната привело к увеличению концентрации от 11 г/л до 27 г/л в первом отделении автоклава, и только к минимальному повышению производительности в остальных отделениях.

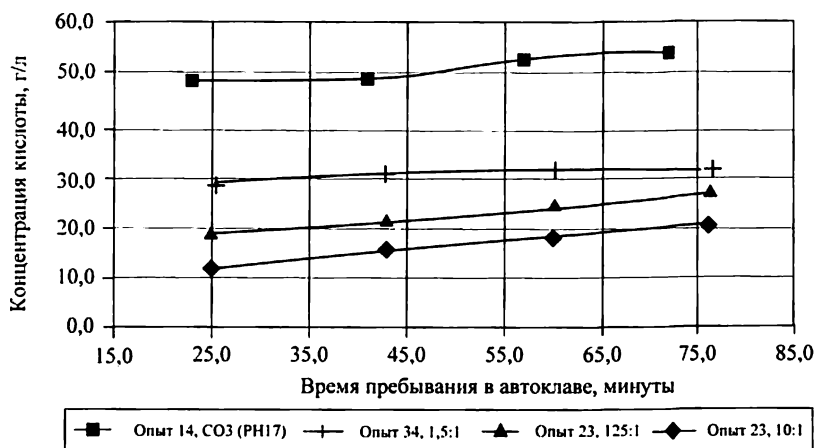


Рисунок 8.29. Концентрация кислоты в автоклаве в виде функции времени пребывания при температуре 220 °С, с и без добавления карбоната (этапы 2 и 3).

Этапы 1-3. Металлургия золота и серебра

Данные таблицы 8.11 показывают, что извлечение золота из кеков автоклавного окисления мало зависит от изменения соотношения $S^{2-}:CO_2$. Обычно извлечение золота без добавления карбоната составляло 97 %, понижаясь до 96 % при добавлении карбоната. В то же время из этой же таблицы видны преимущества добавления карбоната с целью достижения высокого извлечения серебра без известкового кипячения. Например, извлечение серебра без добавления карбоната составило только 5-8 %, но повысилось до 88 % при добавлении карбоната.

В таблице 8.12 показана такая же динамика для этапов 2 и 3. В опыте 14 извлечение золота без добавления карбоната 96,5 % и незначи-

тельно изменилось в других испытаниях с добавлением карбоната. Извлечение серебра в опыте 14 составило 4,9 %, а в других опытах при добавлении карбоната извлечение серебра варьировало от 68 % до 96 % в зависимости от соотношения $S^{2-}:CO_2$.

Оптимальное соотношение составляет примерно 1:1, и чем меньше карбоната добавляют (повышенное соотношение), тем значительно снижается извлечения серебра.

Увеличение соотношения $S:CO_2$ очень мало влияет на извлечение золота и несколько снижает извлечение меди. Добавление карбоната не влияет на извлечение цинка. Извлечение железа в раствор снизилось с 7 % до 0,5 %. В результате чистота раствора который применяют для жидкостной экстракции меди и электролиза, была значительно повышена.

Минералогия

Дополнительная информация о процессе была получена при проведении минералогических исследований различных продуктов испытаний. Целью исследований являлось лучшее понимание динамики процесса.

Данные исследования (таблица 8.13) показали значительные различия между составом продуктов, которые были произведены с или без использования карбоната (соответственно опыты 19 и 14).

Таблица 8.13. Результаты полуколичественного фазового анализа твердых продуктов автоклавного окисления

Формы минералов	Опыт 14 (без карбоната), %	Опыт 19 (с карбоната), %
Англезит	-	2
Гипс	-	46
Гематит	58	23
Ярозит	4	-
Плюмбоярозит	4	-
Кварц	12	9
Тальк	12	5
Итого	90	85
Англезит	$PbSO_4$ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Fe_2O_3 $(K, Ag)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ $(Pb, Ag)_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$	
Гипс		
Гематит		
Ярозит		
Плюмбоярозит		

Без добавления карбоната твердый продукт автоклава содержит значительное количество серебросодержащего ярозита ($(K, Ag)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$) и серебросодержащего плюмбоязозита ($(Pb, Ag)_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$). Добавление карбоната устраняет образование этих продуктов и приводит к образованию ангидрита (полагают, что ангидрит-форма сульфата кальция, образованного в автоклаве, и он превращается в гипс при разбавлении и охлаждении). В опыте 19 было также отмечено присутствие англезита ($PbSO_4$).

Более детальное исследование твердого продукта из тех же самых опытов было проведено с использованием инструментальных методов для установления поведения серебра. Результаты данных исследований представлены в таблице 8.14 и показаны на рисунке 8.30. Без добавки карбоната 79 % серебра представлено плюмбоязозитом. При добавлении карбоната фактически ярозит не образуется и 83 % серебра заключено в гематите. Также небольшое количество серебра, заключенного в непрореагировавшем сульфиде меди, что также объясняет и более низкое извлечение меди при использовании карбоната.

Таблица 8.14. Распределение серебра в твердом продукте автоклавного окисления

Формы минералов	Распределение серебра, %	
	Опыт 14 (без карбоната)	Опыт 19 (с карбонатом)
Гематит	18,0	83,2
Ярозит	78,9	1,4
Сульфиды меди	0,7	12,8
Электрум, самородное золото	2,4	2,6
Итого	100,0	100,0

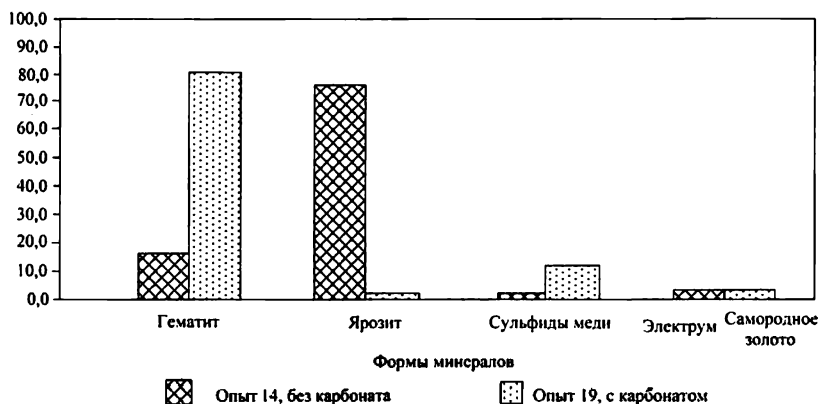


Рисунок 8.30. Распределение серебра в твердой фазе продукта автоклавного окисления

Сгущение и фильтрация

Извлечение растворимой меди зависит, в частности, от эффективности твердо-жидкостной сепарации продукта автоклавного окисления. Одним из непредвиденных преимуществ процесса стало улучшение, обнаруженное при сгущении и фильтрации твердого продукта автоклавного окисления. Результаты показаны в таблице 8.15, в которой сравниваются характеристики сгущения и фильтрации при автоклавном окислении с и без добавления карбоната. Показано, что скорость сгущения и фильтрации значительно повысилась с добавлением карбоната. Таблица 8.15. Действие добавки карбоната на твердо-жидкостную сепарацию

Условия испытаний	Сгущение		
	Удельная площадь, м ² /т/с	Флокулянт, г/т	Скорость подъема, м ³ /м ² -ч
Без карбоната С карбонатом (1:1)	0,41 до 0,43 0,16 до 0,25	40 до 100 30 до 45	1,5 до 2,4 5,8 до 8,7
Без карбоната С карбонатом (1:1)		Вакуумная фильтрация Скорость при 2:1 промывке кг/м ² -ч 70 до 122 172 до 285	

В заключение авторы [379] отмечают, что использование добавок карбоната для достижения регулируемого осаждения сульфата при окислении под давлением концентратов драгоценных и цветных металлов оказывает воздействие на весь металлургический процесс. Устраняется потребность в известковом кипячении и образуется твердый продукт автоклавного окисления, который благоприятен для цианирования с высоким извлечением золота и серебра.

8.12. Золотодобывающее предприятие Твин Крикс (Twin Creeks)

Одним из крупных объектов, применяющих автоклавную технологию окисления к золоторудному сырью, является предприятие на месторождении Твин Крикс, дислоцированном в окрестностях г. Голконда (штат Невада).

На месторождении выделяются 2 зоны:

а) верхняя, представленная окисленными рудами с запасами 22 млн. т и средним содержанием Au 3,3 г/т;

б) нижняя (основная) с трудноцианируемыми сульфидными рудами (запасы 60 млн. т, Au 3,9 г/т).

Последние характеризуются сложным вещественным составом (карбонаты, сульфиды, углистое вещество) и наличием очень тонкого золота.

В состав предприятия входят 2 завода: «Юпитер» и «Сэйдж». Завод «Юпитер» производительностью 2540 т в сутки построен в 1995 г. для переработки высококарбонатных окисленных руд методом прямого цианирования. Завод «Сэйдж» производительностью 7530 т/сут (2 очереди по 3760 т/сут), построенный в 1997 г., создан для переработки труднообогатимых сульфидных руд месторождения «Твин Крикс» с применением технологии: автоклавное окисление – цианирование (CIL). Оба завода расположены в непосредственной близости друг от друга, что позволяет использовать мощности одного из них (Сэйдж) для цианирования окисленной руды, поступающей с завода «Юпитер».

Переработка сульфидных руд месторождения «Твин Крикс» осуществляется на заводе «Сэйдж» совместно с золотосодержащими флотационными концентратами фабрики «Лоун Три», богатыми рудами подземного рудника «Дип Стар» в г.Карлин, а также карьера «Муле Каньон», расположенных в этом же регионе и принадлежащих одной компании «Ньюмонт».

Гидрометаллургический цикл переработки руды, измельченной до крупности 80 % класса минус 22 мкм, предусматривает кислотное автоклавное окисление в течение 48-67 мин при температуре 225 °С и давления 3,15 МПа с добавлением серной кислоты из расчета 20 кг/т. В автоклавы подают кислород, который вырабатывают на специальной установке. Пульпу после нагревания в автоклавы закачивают поршневыми насосами. После проведения автоклавного окисления пульпу охлаждают до температуры 36 °С и подвергают нейтрализации известковым «молоком». Остывшая пульпа подвергается сорбционному цианированию (CIL) совместно с измельченной окисленной рудой (пульпой) завода «Юпитер», перекачиваемой на завод «Сэйдж» по специальному трубопроводу. Цианирование осуществляется в течение 18 ч, при плотности пульпы 38 % тв. в 7-ми последовательно расположенных аппаратах. Последующая переработка насыщенного угля (8,6-10,3 кг Au

на I т) производится по стандартной технологии: десорбция золота, электролиз элюатов, плавка катодов на металл Доре.

Капзатраты на строительство завода (2 очереди в течение 4 лет) – 250 млн. долл. Длительные сроки строительства вызваны необходимостью устранения неполадок в работе автоклавной установки в начальный период ее работы.

8.13. Золотодобывающее предприятие Лихир (Lihir)

Рудной базой завода Лихир (Папуа Н. Гвинея) является крупное и относительно богатое месторождение с содержанием золота в руде 5-8 г/т. Золото находится в руде в субмикронном состоянии и ассоциировано, в основном, с пиритом и, в меньшей степени, марказитом. Отличительной особенностью руды является высокое содержание в ней сульфидной серы (по проекту 7,2 %) и водорастворимого хлор-иона (от 200 до 1000 г/т) при низком содержании мышьяка (менее 0,2 %) и карбонатов. Прямое цианирование руды даже после сверхтонкого измельчения дает извлечение золота не более 30 %.

Завод был пущен в 1997 г. Руду после дробления подвергали двухстадийному измельчению. Пульпу сгущали и одновременно отмывали свежей водой от хлор-иона до остаточного содержания 50 г/т. Сгущенный продукт подвергали кислотной обработке для разрушения карбонатов. Для этого в процесс направляли часть окисленной пульпы после самоиспарителя. Автоклавное окисление проводят в трех параллельно работающих горизонтальных автоклавах диаметром 4,5 м и длиной 31,2 м. Процесс ведут при температуре 205 °С и давлении 2650 кПа.

Выщелоченная пульпа (степень окисления сульфидной серы 98 %) разгружается через самоиспаритель и поступает на двухстадийную противоточную промывку в сгустителях, промывку ведут морской водой. Сгущенный и отмытый автоклавный остаток нейтрализуют известью до pH 10,5 и направляют на цианирование по методу CIL.

Для сохранения производительности золота на прежнем уровне при понижающемся содержании его в руде потребовалось значительно увеличить производительность автоклавного передела, что удалось благодаря изначально предусмотренным резервам. С этой же целью на заводе проводят смешивание различных сортов руды, стремясь получить шихту с максимальным отношением золота к сере, поддерживая содержание серы 5-6,5 %.

8.14. Золотодобывающее предприятие Хилгров (Hillgrove)

На заводе **Хилгров** (Австралия) с 1999 г. работает небольшая промышленная установка по автоклавному окислению арсенипиритного концентрата, являющегося одним из продуктов обогащения сульфидных сурьмяных руд. Производительность установки 20 т/с. Золото в концентрате тонкодисперсное, прямым цианированием извлекается менее 10 %.

Концентрат текущего производства в смеси с лежалым концентратом (из штабеля) поступает в промежуточные емкости для приготовления пульпы с таким содержанием твердого, которое необходимо для проведения автоклавного окисления в автогенном режиме. Автоклавное окисление ведется в пятикамерном автоклаве при температуре 220 °С и общем давлении 3180 кПа, время пребывания пульпы в автоклаве 145 мин. Кислород подается под мешалку в каждое отделение автоклава. Для регулирования температурного режима предусмотрена подача воды в каждое отделение, а при пуске – пара. Степень окисления сульфидной серы 88-91 % (по проекту 98 %). Выщелоченная пульпа через самоиспаритель поступает на двухстадийную промывку в сгустителях, кислый раствор первого сгустителя нейтрализуется известью и идет в хвостохранилище, содержание мышьяка в жидкой фазе менее 5 мг/л. Сгущенный продукт второго сгустителя направляется на цианирование. Извлечение золота из автоклавного остатка более 92 %.

8.15. Золотодобывающее предприятие Олимпиас (Olympias)

Золотоносные месторождения Olympias и Skouries расположены в восточной части полуострова Халкидики (Греция). Они являются частью горнодобывающего района Кассандра, в недрах которого содержатся, главным образом, полиметаллические руды: сульфиды карбонатного замещения Pb-Zn-Ag-Au, медный скарн и порфириды Cu-Au.

Минерализации генетически связываются с вулканической активностью третичного периода. Известно, что драгоценные металлы извлекались из этих руд ещё в античные времена короля Македонии Филиппа и его сына Александра Македонского. В современной Греции в этом горнорудном районе в течение 30 последних лет компанией Cassandra Mines S.A. добывались цинковый концентрат, свинец, серебро и золото-арсенипиритовый концентрат. В декабре 1995 года активы Cassandra Mines S.A., которые состояли из шахт и завода в Стратони, шахт и завода в Олимпиас и месторождения в Скуриес, были выкуплены ка-

надской компанией TVX Gold, создавшей для этого греческую компанию TVX Hellas. Основной целью этого приобретения было развитие золотодобычи в Olympias и Skouries.

Производство и сбыт сфалеритовых и галеновых концентратов как конечной продукции добычи и переработки тяжелых сульфидов в Олимпии началось в начале 80-х годов. Пирито-арсенопиритовый концентрат, содержащий трудноизвлекаемое золото, складировался без дальнейшей переработки. Последующие изыскания в этом районе проводились одной из государственных компаний с целью оценки экономической целесообразности открытия здесь фабрики по производству металлического золота. После подписания соглашения с греческим правительством о приобретении активов Kassandra Mines S.A TVX Hellas провела дополнительную геологоразведку и подготовила ТЭО, дающие оценку возможности ежегодного производства золота в объеме 254000 унций. Запасы оценивались в 3795000 унций, из которых 475000 содержались в складированных пирито-арсенопиритовых концентратах и «хвостах». Компания получила разрешение на подготовку проекта по окружающей среде (EIS). Однако запланированное компанией использование в технологии извлечения золота цианидов вызвало волну протестов защитников окружающей среды, в результате которой правительство вынуждено было приостановить свое разрешение.

Поэтому на руднике Олимпиас был реализован процесс автоклавного окисления упорных золотосодержащих концентратов. Получаемые в цикле обогащения концентраты содержат: железо - 40 %, сера - 41 %, мышьяк - 12 %, золото - 25 г/т, серебро - 35 г/т. Минеральный состав концентрата: пирит - 67,5 %, арсенопирит - 22,2 %, сульфиды цветных металлов (Cu_2S , ZnS , PbS) - 2,8 %. Расчетное годовое производство концентратов 100 тыс. т в год.

Основным разработчиком технологии автоклавного окисления золотосодержащих руд и концентратов, а также аппаратуры для реализации данной технологии (автоклавов), является фирма Шеррит Гордон (Канада).

На рисунке 8.31 представлена типовая схема процесса извлечения золота из упорных сульфидных концентратов с применением автоклавного окисления. Данная схема разработана для концентратов фабрики Олимпиас (Греция), однако в принципе она применима и к большинству других аналогичных объектов.

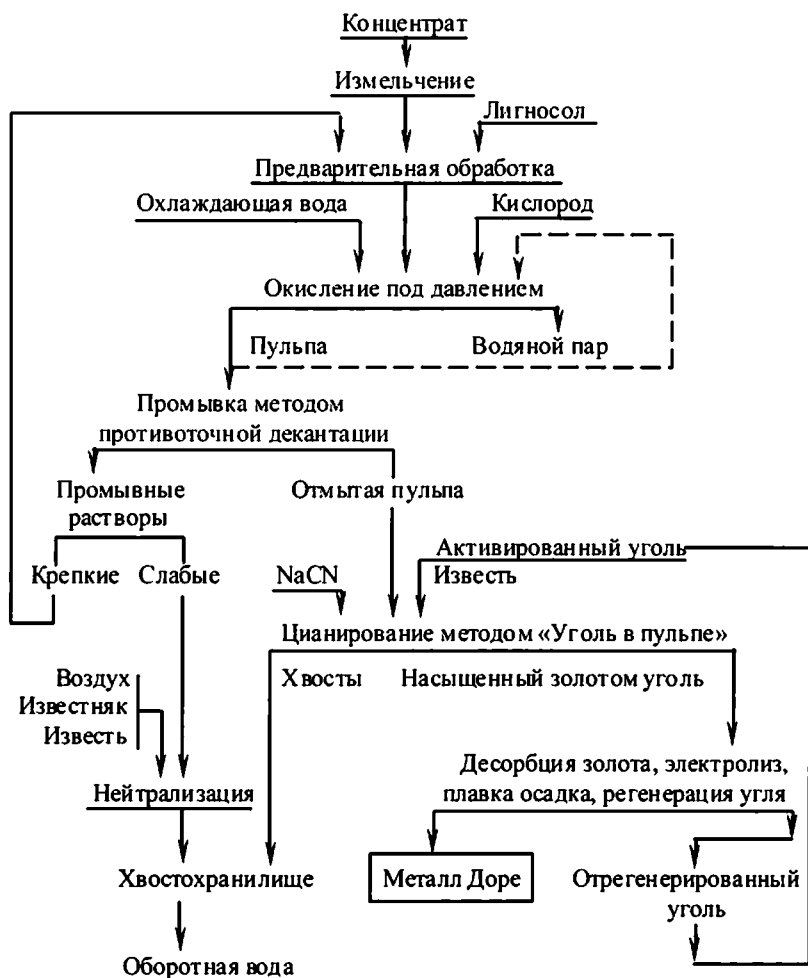


Рисунок 8.31. Технологическая схема переработки пирит-арсенопиритовых золотосодержащих концентратов с применением автоклавного окисления

Согласно принятой схеме, после окисления в автоклавах и перед тем, как поступить на цианирование, пульпа подвергается нескольким стадиям сгущения, промывки методом противоточной декантации и нейтрализации. Осадки, получаемые в процессе нейтрализации кислых промрастворов, направляются в хвостохранилище. Часть растворов, обогащенных кислотой, возвращается на стадию автоклавного окисления, либо – на стадию предварительной обработки концентратов (если в них содержатся карбонаты). В тех случаях, когда в процессе автоклавного окисления не образуется значительных количеств элементарной серы, а процесс шламообразования при нейтрализации пульпы протекает не очень активно, при обработке концентратов по представленной на рисунке 8.31 схеме достигается очень высокое извлечение золота (более 95 %) при относительно небольшой продолжительности цианирования.

В случае переработки концентратов с высоким содержанием серы (каковым, в частности, является концентрат Олимпиас), часть окисленного твердого продукта рекомендуется возвращать в технологический процесс на доокисление. С целью «рассеивания» жидкой элементарной серы и предотвращения захвата ею золота, в пульпу, поступающую в автоклав, вводится лигносол.

В качестве альтернативного варианта на концентратах Олимпиас испытано бактериально-химическое окисление с цианированием кеков БВ, показавшее, однако, более низкое (по сравнению с автоклавным процессом) извлечение золота в гидрометаллургическом цикле [340].

8.15.1. Испытания комбинированной технологии переработки золотосодержащего арсенопирит-пиритного сырья биовыщелачиванием и автоклавным окислением

В течение нескольких лет компания TVX Hellas разрабатывает месторождение Олимпиас в Греции. На месторождении накоплены и заскладированы отвалы пиритного концентрата и хвостов цинковой флотации, а также имеются запасы руды в естественном залегании. Было предложено перерабатывать и флотировать руду в двухэтапном флотационном цикле, чтобы произвести концентраты свинца и цинка с последующей флотацией оставшихся сульфидов из цинковых хвостов с целью получения арсенопирит-пиритного концентрата.

Исследования показали, что окисление под давлением (POX) пиритного концентрата Олимпиас по сравнению с бактериальным окислением (BIOX) привело к одинаковому или немного повышенному извле-

чению золота при значительно меньшем расходе цианида. Оценочная величина капитальных вложений на процесс окисления под давлением была выше, чем при бактериальном окислении, но в процессе РОХ значительную часть мышьяка осаждали в автоклаве в виде экологически стабильного соединения.

На оборудовании SGS Lakefield Research провели анализ технической возможности переработки пиритных концентратов комбинированием технологий бактериального окисления BIOX® и окисления под давлением. Путем комбинирования двух технологий большая часть сульфидной серы, присутствующей в концентрате, может быть окислена воздухом, применяя процесс BIOX®. Это оставляет относительно небольшую часть сульфидов, которая должна быть окислена кислородом в автоклаве для завершения окисления и осаждения мышьяка [381, 405-407].

На рисунке 8.32 показан рекомендуемый технологический процесс, который базируется на результатах укрупненных лабораторных экспериментов и испытаниях на пилотной установке.

TVX Hellas провела ряд полномасштабных испытаний на SGS Lakefield Research с 1999 до 2000 года с целью воспроизведения технологического процесса, представленного на рисунке 8.32.

В соответствии с проектом и спецификациями оборудования, предоставленными GoldFields, TVX Hellas спроектировала пилотную установку BIOX® для переработки 100 кг концентрата в сутки. Частично окисленный продукт BIOX® использовался в качестве исходного продукта для испытания в автоклаве.

Цикл окисления в пилотной установке состоял из следующих технологических операций:

- 1) цикл BIOX®
- 2) Сгущение (посредством декантации) продукта BIOX® с целью удаления ~10% объема жидкости BIOX® (данная часть жидкости, минуя автоклав, была направлена прямо в цикл нейтрализации).
- 3) Автоклавное окисление частично окисленной пульпы BIOX® (плюс небольшая часть непереработанного пиритного концентрата) на непрерывно работающей пилотной установке.

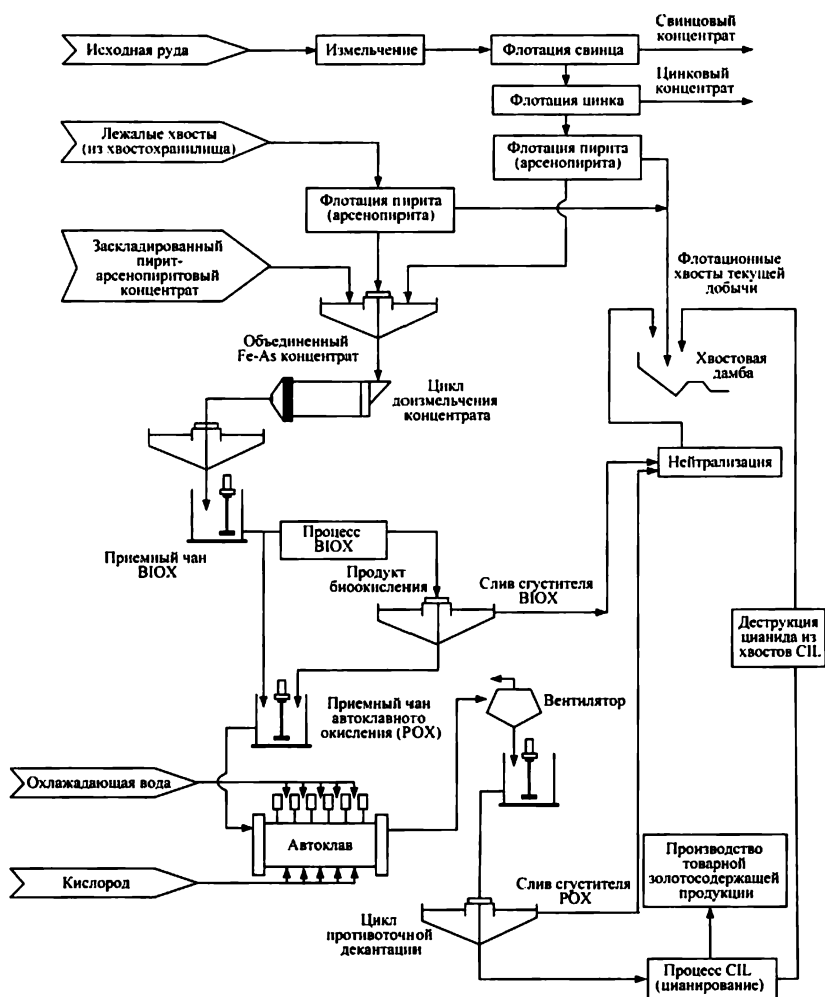


Рисунок 8.32. Технологический процесс переработки концентрата Олимпиас

4) Сгущение/промывка кека автоклавного окисления.

5) Нейтрализация кека автоклавного окисления и части жидкости BIOX®.

6) Сгущение нейтрализованного продукта в режиме получения шлама высокой плотности.

7) Цианирование («уголь-при-выщелачивании») отмытых проб из разгрузки продукта автоклава и образцов пульпы из отдельных секций. Данные испытания были проведены в режиме разовых экспериментов.

Целью испытаний пилотной установки была оценка и оптимизация цикла BIOX®, оценка поведения частично окисленной BIOX® пульпы в автоклаве, изучение процесса растворения мышьяка и осаждения в автоклаве, извлечение золота и нейтрализацию растворов BIOX® и автоклавного окисления с целью производства экологически стабильных сточных вод и отходов производства.

Установка окисления под давлением перерабатывала пиритные концентраты из следующих источников: заскладированная руда из горных выработок (ROM) и так называемый post-East концентрат (PEC). В таблице 8.16 показаны средние значения химических и минералогических анализов трех переработанных образцов концентрата.

Таблица 8.16. Химические и минералогические анализы образцов концентрата

Концентрат	Химический анализ					Молярное соотношение Fe:As	Минералогический анализ		
	Au, г/т	Ag, г/т	S ²⁻ , %	Fe, %	As, %		AsPy, %	Py, %	Соотн. AsPy: Py
Из склада	23	22	39	38	8,6	6,0	19	66	0,28
Из смеси рядовых руд	23	32	29	30	11,2	3,6	24	46	0,54
Смесь PEC	25	41	32	32	10,8	3,9	23	50	0,47

AsPy-арсенопирит; Py-пирит.

Минералогическое исследование концентратов показало, что основными минералами были пирит и арсенопирит при пропорциях 46-66 % массы пирита и 19-24 % массы арсенопирита. Анализы показали, что запасы концентрата содержали, главным образом, пирит, тогда как смеси концентратов ROM и PEC содержали больше арсенопирита. Золото присутствовало в виде субмикроскопических частиц в арсенопирите

или пирите, богатом мышьяком. Фактически свободное золото в концентратах отсутствовало, и только небольшой процент золота был ассоциирован с жильными минералами.

На рудах ROM и PEC были проведены непрерывные пилотные флотационные испытания в SGS Lakefield Research. Технологический процесс включал использование цианида в качестве подавителя пирита при флотации цветных металлов. Цианид реагировал с сульфидами с образованием тиоцианата, который «адсорбировался» на поверхности пиритного концентрата. Тиоцианат высокотоксичен для бактерий BIOX®, даже при достаточно низкой концентрации: 2 мг/л CNS в растворе. Поэтому, промывка концентрата перед циклом BIOX® оказалась очень важной.

Цикл BIOX®

Представители TVX Hellas и GoldFields Mining Services Ltd руководили программой BIOX® и управляли процессом в течение 160 дней.

Главной целью непрерывного цикла BIOX® являлось производство полуокисленного продукта BIOX® в качестве питания для автоклавного окисления. Данные испытания впервые дали возможность переработать смесь свежих концентратов в непрерывном режиме. Все предыдущие пилотные испытания проводили только на «лежалых» концентратах. Процесс BIOX® использует смешанные культуры *thiobacillus ferrooxidans*, *thiobacillus thiooxidans* и *leptospirillum ferrooxidans* для разрушения структуры сульфидных минералов. Активный посевной материал от небольших пилотных испытаний в Греции отправили в Lakefield с целью повторной активации и внесения закваски в реакторы пилотной установки.

Установка BIOX® состояла из двух одинаковых систем: одного первичного реактора и двух вторичных реакторов, изготовленных из нержавеющей стали.

Первичные реакторы BIOX имели «неазрорируемый» объем 622 литра каждый, а вторичные реакторы – 208 литров каждый. Установку спроектировали для переработки 100 кг концентрата в сутки при времени пребывания 5 суток, трое суток - первая стадия и двое суток - вторая стадия.

Рабочие условия пилотной установки:

Соотношение твердого/жидкого

4/1 и 5,7/1

Температура пульпы	40 - 45°C
Уровень рН пульпы	1,2 - 1,8
Концентрация растворенного кислорода	от 2 до 6 мг/л

Питание в пилотную установку подавали с определенной скоростью, чтобы обеспечить поступление необходимых питательных солей, (сульфата аммония, фосфата аммония и сульфата калия) в резервуар для питания.

Контроль за уровнем рН осуществлялся добавлением жидкой извести. Для того, чтобы общее содержание карбоната достигло 3 % в питании установки, известь также добавляли в резервуар для питания. В зависимости от состава питания среднее потребление извести составило от 125 до 250 кг/т.

Измеряли интенсивность поглощения кислорода (которая является мгновенным измерением уровня выработки кислорода в активном посевном материале, и, возможно, самым важным критерием оценки бактериальной активности). Также измерялись уровни концентрации двухвалентного и трехвалентного железа, а также окислительно-восстановительный потенциал.

Анализировались следующие образцы: пробы питания, профильные образцы из каждого реактора и конечный продукт из каждой серии. На рисунке 8.33 показаны, а в таблице 8.17 приведены результаты по операциям.

При работе пилотной установки была отмечена высокая активность окисления, 90% сульфидной серы окислились за пять суток.

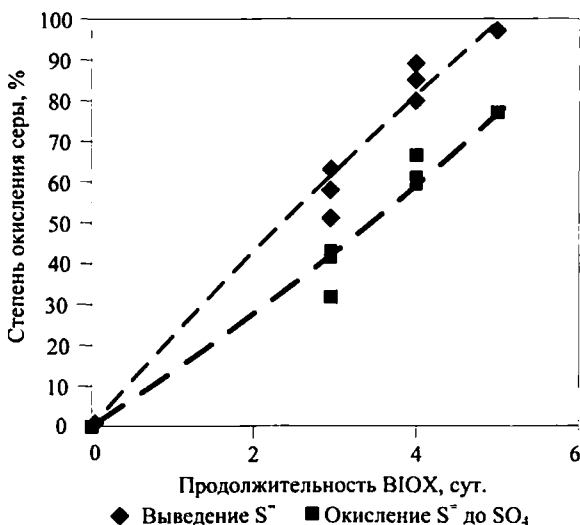


Рисунок 8.33. Степень окисления сульфидов в зависимости от продолжительности BIOX

Таблица 8.17. Результаты пилотных испытаний по циклу ВЮХ.

Смесь	Резервуар	Время преб., сутки	Анализ твердой фазы					Анализ раствора				
			S ⁻ , %	S ⁰ , %	S ^{SO4} , %	S ^{общ.} , %	As, %	Fe, %	As, г/л	Fe, г/л	SO ₄ , г/л	
	Питание	-	39	-	-	39	9,0	39	-	-	-	-
1	Перв.	3	17	6	8	31	2,1	20	19	69	44	44
	Вторичн. R1	1	5	6	12	26	1,3	13	21	78	48	48
	Вторичн. R2	1	2	9	13	24	1,0	11	22	80	49	49
2	Питание	-	29	-	-	29	11,3	31	-	-	-	-
	Перв.	3	16	6	6	28	3,4	20	30	67	41	41
	Вторичн. R1	1	5	8	10	23	1,4	11	35	82	48	48
3	Питание	-	32	-	-	32	11,0	33				
	Перв.	3	14	7	7	38	5,3	21	28	63	36	36
	Вторичн. R2	1	8	8	10	26	2,8	15	41	86	36	36

Высокий уровень интенсивности поглощения кислорода показал достаточную активность бактерий во всех реакторах. Растворение железа и мышьяка составило в среднем 60-75 % и 80-90 % соответственно, с образованием раствора BIOX®, содержащего до 85 г/л Fe (в основном в виде железа трехвалентного) и 40 г/л мышьяка.

Для завершения окисления оставшихся сульфидов и других форм серы продукт цикла BIOX® направили на автоклавное окисление. Часть раствора BIOX® слили с пульпы и сразу же пустили в цикл нейтрализации. Продукт BIOX® должен содержать достаточное количество оставшихся сульфидов и элементарной серы для поддержания экзотермической реакции в автоклаве. Экспериментально установлено, что установке BIOX® требуется только первая и вторая стадия для достижения требуемого уровня окисления сульфидов. Остаточное содержание сульфидов в продукте BIOX® регулировалось количеством реакторов, работающих на линии, и конфигурацией реактора. ГолдФилдс Майнинг Сервисес рекомендовал следующие рабочие параметры установки, основанные на результатах пилотных испытаний:

Плотность пульпы питания	20 % твердого
Величина pH в первом и втором реакторах	1,2 - 1,7
Рабочая температура	40 - 45°C
Время пребывания:	
первые реакторы	трое суток
вторые реакторы	одни сутки

Цикл автоклавного окисления (POX)

Основной целью автоклавного окисления было окисление оставшихся сульфидов и серы и раскрытие золота для извлечения цианированием. Дополнительной целью являлось выделение мышьяка в виде стабильного осадка и производство конечных сточных вод, соответствующих промышленным стандартам. После консультации с представителями СНК-Лавалин и TVX Hellas была составлена программа испытаний.

Горизонтальный автоклав SGS Lakefield, изготовленный из титана, имел длину 172,7 см, внутренний диаметр - 25,0 см, разделен на шесть отделений при помощи водосливных стенок. Газ - кислород впрыскивается при регулируемом расходе во все отделения. Кислород

обычно распределялся на 80 % от общего потока в два первых отделения. Общий поток кислорода составлял 28-40 литров в минуту.

Питание автоклава состояло в основном из продукта BIOX® с небольшими добавлениями исходного (не переработанного) пиритного концентрата, для достижения планируемого содержания сульфида. Содержание твердого варьировалось между 15 и 20 %. Питание автоклава содержало примерно 10 % элементарной серы. Кору Квербахо и лигно-сол добавляли в качестве дисперсантов элементарной серы, чтобы предотвратить поглощение серы частицами сульфидов, не вступавшими в реакцию. Рабочими условиями автоклава были 225 °С, избыточное давление кислорода 100 фунтов на кв. дюйм (690 кПа) и время пребывания от 30 до 70 минут.

Профильтрованный и промытый продукт автоклава и образцы из отделений автоклава были подвергнуты нейтрализации - цианированию «уголь-в-пульпе» для извлечения золота и серебра. Испытания проводили в периодическом режиме. Образцы были нейтрализованы при 30 % твердого гидроксидом кальция до pH 11 в течение 12 часов, чтобы достигнуть стабильного pH перед цианированием. Активированный уголь добавлялся в количестве 10 г/л раствора, а процесс CIL производили при 0,5 г/л NaCN в течение 24 часов. В таблице 8.18 представлены результаты испытаний в автоклаве. Показано, что окисление сульфидной серы было 95 % после 30 минут пребывания в автоклаве. После 10 минут в автоклаве - превращение элементарной серы в сульфат составило более, чем 98 %.

Кинетика окисления сульфидной и элементарной серы показала, что риск поглощения сульфида элементарной серой был уменьшен добавлением лигносола. Окисление сульфидов и элементарной серы, превращение железа из двухвалентного в трехвалентное составило более 98 %. Окисление мышьяка до пятивалентного мышьяка было более 98 %, концентрация оставшегося трехвалентного мышьяка в растворе составила 120 мг/л.

Продолжение таблицы 8.18

Параметры	Операция 1		Операция 2		Операция 3	
	Питание окисления под давлением	Продукт окисления под давлением	Питание окисления под давлением	Продукты окисления под давлением	Питание окисления под давлением	Продукты окисления под давлением
<i>Анализы твердой породы</i>						
As, %	3	6	2	5	5	2
Fe, %	20	22	16	22	21	18
S ⁺ , %	15	0,2	6-11	0,1	0,7	11
S ⁰ , %	10	<0,5	7-10	<0,5	<0,5	9
<i>Результаты</i>						
Извлечение Au, %		98		98	98	97
Окисление S ⁺ , %	-	99	-	99	98	98
Осаждение As, %	-	50	-	85	79	85
					96	96
					96	98
					96	85
					96	75

Извлечение золота из кеков автоклавного окисления составило 96-98 % при содержании Au в хвостах цианирования 0,3-0,9 г/т. В то же время извлечение серебра не превышало 50 %, возможно из-за образования серебряного ярозита. Расход цианида натрия и потребление извести для продуктов РОХ составил от 1 кг/т и 80-90 кг/т питания соответственно. Минералогический анализ кека автоклавного окисления показал, что главной фазой в них был сульфат железа.

Эффективность осаждения мышьяка оценивали, основываясь на распределении мышьяка между твердой и жидкой фазами. Распределение мышьяка в твердом увеличилось от 20-40 % (в питании) до 60-80 % в продукте РОХ. Сравнительные параметры осаждения мышьяка по секциям автоклава показали, что мышьяк осаждается в виде нестабильного соединения в первом отделении с последующим повторным растворением во втором отделении автоклава и повторным осаждением в виде стабильного соединения в двух последних отделениях. Повторное растворение осадка во втором отделении совпадает с увеличением образования свободной кислоты через окисление серы.

Известно, что в простых системах мышьяк-кислота растворимость мышьяка увеличивается с увеличением кислотности, с минимальной растворимостью в диапазоне pH от 3 до 5. Высокий уровень кислоты в продукте автоклава 40-60 г/л является одной из причин высокой остаточной концентрации мышьяка в растворе.

Результаты, которые получены во время испытаний на пилотной установке, показали, что остаточный мышьяк и железо в продукте автоклава до определенной степени зависят от первоначальной концентрации мышьяка и железа в питании автоклавного окисления (продукте ВЮХ®). Если этот продукт характеризуется высоким содержанием растворенных Fe и As, то и в разгрузке РОХ концентрации этих компонентов также высоки (операция 1 в таблице 8.18), а степень осаждения мышьяка низка (50 % против 85 % в операциях 2 и 3).

Соотношение железа к мышьяку также важно, как показали Монхемиус и Свош [405], осаждение скородита и других разновидностей арсената железа замедляется при более высоких соотношениях Fe/As в присутствии серной кислоты. Как свидетельствуют минералогические анализы, мышьяк в твердых продуктах РОХ трудно определяется. Мышьяк в этих продуктах присутствовал в виде небольшой примеси в сульфате железа, при этом не было отмечено признаков арсената кальция.

Обогащенный мышьяком сульфат железа образовывал закругленные радиальные структуры диаметром от 4 до 25 μm .

Структуры представляют собой срастание основного сульфата железа и гидроиона ярозита с включением мышьяка. Арсенат мышьяка зафиксирован как «тип 1» арсената железа. SEM-EDS анализ полученных гранул (сканирующий электронный микроскоп - энергорассеивающая рентгеновская спектроскопия) показал соединение богатое железом и серой с небольшими количествами мышьяка.

Твердо-жидкостная сепарация и переработка раствора

Выходящую из автоклава пульпу и часть раствора BIOX®, (которая «обошла» автоклав) смешали и переработали в многоэтапном непрерывном цикле встречной противоточной декантации и нейтрализации. Питание для цикла окисления/нейтрализации содержало 7-10 г/л мышьяка пентавалентного, 125 мг/л мышьяка трехвалентного, 20-30 г/л железа и 90-140 г/л SO_4 . Основной целью данного этапа полупромышленных испытаний было продемонстрировать в пилотном масштабе, что оставшийся трехвалентный мышьяк в растворе можно эффективно окислить до мышьяка пентавалентного, используя SO_2 и воздух как окислитель, осадить мышьяк в виде стабильного продукта, подходящего для захоронения и получить сточные воды, соответствующие промышленным нормам по выбросу.

Окисление трехвалентного мышьяка проводили в трех каскадных 45-л резервуарах с добавлением метабисульфита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ и воздуха в каждый резервуар. Результаты испытаний показали, что необходимое количество SO_2 для полного окисления трехвалентного мышьяка при $\text{pH} \sim 0,4$ в 10-15 раз превышает стехиометрическое соотношение.

Во время пилотных испытаний общее потребление SO_2 составило 2,5 г/л окисленного питания. Данное потребление равняется среднему добавлению 27 моля SO_2 на моль $\text{As}(\text{III})$. Время пребывания в цикле окисления составило 4,2 часа.

Нейтрализацию раствора проводили в два этапа. Используя режим переработки «шлама высокой плотности». Каждый этап нейтрализации проводили в трех 60 л нейтрализующих емкостях с механическими агитаторами. Для поддержания окисляющей среды сжатый воздух впрыскивали во все резервуары, температуру поддерживали на уровне 40 °C.

На первом этапе нейтрализации pH смешанного раствора питания был отрегулирован до 5,5-6 путем добавления известняка с участка добычи Олимпиас. Второй этап нейтрализации проводили с добавлением гашеной извести до pH ~9,2. Время пребывания для каждой стадии нейтрализации составило примерно три часа.

Разгрузка материала второго этапа нейтрализации была перенесена в сгуститель для твердо-жидкостной сепарации. Нижний поток сгустителя был разделен на две части, из которых одна часть (примерно 66 %) была возвращена в первый чан.

Во время этапа нейтрализации общее потребление щелочи (известняка и оксид кальция) составило 600 кг известняка и 200 кг извести на тонну твердого продукта автоклава. Конечный нейтрализованный раствор соответствовал промышленным стандартам сточных вод для требуемых элементов.

Чтобы определить стабильность отходов производства, образцы нейтрализованного шлама, нижний продукт сгустителя противоточной промывки и хвосты CIL были подвергнуты анализу по методике TCLP-1311 для токсичных веществ. Результаты показали, что концентрация всех элементов в продуктах выщелачивания тестируемых образцов была ниже максимальных пределов.

По результатам полупромышленных испытаний сделаны следующие выводы:

- Оптимальное окисление сульфидов достигается двухэтапным окислением BIOX® (4 дня) с последующим автоклавным окислением (40 минут при 220 °C).
- Извлечение золота из кеков автоклавного окисления составило 96-98 % с потреблением NaCN 1 кг/т, извести – 80-90 кг/т.
- Осаждение мышьяка в автоклаве колебалось от 50 до 80 % из-за высокой кислотности. Полное осаждение достигается нейтрализацией.
- As (III) в растворах BIOX полностью окисляется до As (V) SO₂/воздухом.
- Нейтрализация растворов установки (BIOX® и автоклавного окисления) была успешной, образуя сточные воды, отвечающие стандартам.
- Тестирование по методике TCLP-1311 продуктов выщелачивания дало результаты ниже допустимых пределов. Процесс можно было бы упростить, а капитальные и эксплуатационные затраты значительно

снизить, если бы раствор BIOX®, минуя автоклав, попадал сразу в цикл нейтрализации.

- Общее время пребывания в автоклаве определяется скоростью осаждения арсената железа (50-70 минут), а не скоростью окисления сульфида и серы (30-40 минут).

- Направление раствора BIOX® мимо автоклава уменьшит концентрацию железа, мышьяка и сульфата в питании автоклавного окисления, что, в свою очередь, уменьшит количество кислоты, которая образуется осаждением железа (гидролиз), и повысит эффективность осаждения оставшегося мышьяка в автоклаве.

- Это также позволит отрегулировать питание автоклава до необходимой плотности и суммарной концентрации: сульфиды плюс элементарная сера для экзотермической реакции в автоклаве. Не будет необходимости смешивать переработанный пиритный концентрат с продуктом BIOX® в питании автоклавного окисления.

8.16. Золотодобывающее предприятие Макраес (Macraes)

Компания GRD управляет рудником Macraes Gold (южный остров Новой Зеландии), который перерабатывает углеродистую упорную сульфидную золотосодержащую руду. Руду обогащают флотацией, далее ее повторно измельчают и цианируют по методу CIL для того, чтобы максимально уменьшить потери золота за счет природного углеродистого материала с естественной сорбционной активностью.

Пилотные испытания показали, что обжиг и автоклавное окисление могут дать одинаковое извлечение золота. Однако капитальные затраты, более простая стабилизация мышьяка, экологические факторы склонили чашу весов в пользу автоклавного окисления. Компания GRD выбрала Minproc Ltd. подрядчиком для внедрения технологии автоклавного окисления на Macraes Gold, а также для модернизации уже используемых циклов флотации и измельчения при общей стоимости проекта 30 млн. новозеландских долларов (16 млн. US\$).

Предприятие Macraes Gold расположено в 90 км от г. Данидина. Первую установку запустили в октябре 1990 г. На ней перерабатывали 1 млн. т/г окисленной руды и 1,5 млн. т в год сульфидной руды. В 1994 году производительность установки увеличили до 3 млн. т в год сульфидной руды, а затем до 3,4 млн. т в год. Золото ассоциировано с углеродистой упорной сульфидной рудой, которая подвергается флотации. До установки автоклавного окисления, концентрат измельчали и выше-

лачивали в цикле «уголь-при-выщелачивании». Углеродистая руда обладает естественной сорбционной активностью, общее извлечение золота составляло от 70 до 75 %.

Оптимизация проекта происходила в два этапа: первый этап, увеличивший производительность с 3,4 млн. т в год до 3,8 млн. т в год, по сульфидной и окисленной руде, а также внедрение автоклавного окисления. Во второй этап с увеличением производительности до 4,5 млн. т, в цикл измельчения включена рециркулирующая дробилка, улучшена подача воды и эксплуатация установки. При завершении первого этапа производство золота увеличилось со 120 тыс. унций в год до 170 тыс. унций в год. Цикл автоклавного окисления предназначен для переработки концентрата, полученного при обогащении 4,5 млн. т руды в год. С увеличением производительности до 4,5 млн. т в год из хвостов процесса «уголь-при-выщелачивании» получают концентрат и добавляют его в питание автоклава.

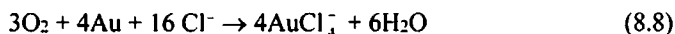
Цикл окисления под давлением Macraes - первое лицензионное применение высокотемпературного автоклавного окисления компании «Ньюмонт». Первоначально автоклавное окисление разработали для предприятия «Твин Крикс» компании «Ньюмонт» в штате Невада для окисления всей руды [180-182, 383].

Разработка высокотемпературного автоклавного окисления

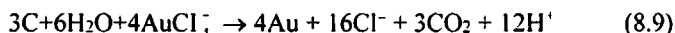
Руда на Макраесе упорная и содержит углеродистое вещество с естественной сорбционной активностью. Флотационный концентрат обесшламливают, сульфидизируют и насыщают кислородом перед циклом «уголь-при-выщелачивании». Цикл «уголь-при-выщелачивании» (CIL) работал с высокими загрузками сорбента и низкой его емкостью, чтобы уменьшить воздействие естественной сорбционной активности. Каждую неделю примерно 112 тонн загруженного угля десорбировали и реактивировали перед возвращением на последний этап цикла «уголь-при-выщелачивании»(CIL). Потери при извлечении золота дали толчок к исследованию альтернативных технологий, в том числе высокотемпературного автоклавного окисления.

При разработке процесса на Твин Крикс в компании «Ньюмонт» (Simmons) [181] определили, что золото «осаждалось» на материал с естественной сорбционной активностью. Исследования показали, что концентрации хлорида и свободной кислоты значительно влияли на извлечение Au при последующем цианировании. Для регулирования кон-

центрации свободной кислоты и промывания руды для контроля уровня хлорида использовали известняк. Авраамидес [182] описывает растворение золота хлоридом уравнением:



и осаждение золота углеродом уравнением:



Золото осаждается на углеродистое вещество и не извлекается цианированием. Испытаны и определены оптимальные условия автоклавного окисления: температура 225 °С, давление кислорода 700 кПа и крупность измельчения 80 % минус 20 микрон.

В 1998 г. были проведены 11 непрерывных пилотных испытаний. Их результаты подтвердили извлечение золота, которое было получено при полупромышленных испытаниях и определили кинетику автоклавного окисления.

Окисление пирита и арсенопирита с образованием различных осадков железа и сульфатов – основные реакции процесса. Все карбонаты, присутствующие в концентрате, реагируют с образованием гипса. Считают, что часть органического углерода окисляется до монооксида углерода и диоксида углерода. Также считается, что пассивация углеродистого вещества происходит в условиях автоклавного окисления. Автоклав работает с содержанием серы 12 % и будет работать в экзотермическом режиме до содержания серы 8,0 %.

Окисленная пульпа сохраняет небольшую естественно-сорбционную активность, в цикле «уголь-при-выщелачивании» поддерживают относительно высокие концентрации активного угля. Кинетика выщелачивания золота быстрая: примерно 93 % золота, растворимого в цианиде, было извлечено за первые три часа в цикле «уголь-при-выщелачивании».

Первый этап проекта оптимизации извлечения золота на Макраесе увеличил производительность обогатительного передела до 3,8 млн. т/год. Хотя цикл окисления под давлением был спроектирован для 4,5 млн. т/год. Предварительно выщелоченный концентрат хранили в отдельном хвостохранилище и добавляли к питанию автоклава. Выход концентрата составляет 3,0 % от руды, что соответствует 13.7 т/ч при загрузки установки 450 т/ч.

В автоклаве образуется серная кислота, которая требует нейтрализации перед сливом в хвостохранилище. Было установлено, что фло-

тационные хвосты имели кислотонейтрализующую способность в три раза больше, чем кислотообразующую способность, делая хвосты подходящими для нейтрализации отходов. Верхний продукт противоточной декантации содержит значительное количество двухвалентных и трехвалентных ионов железа в кислой среде, создавая условия для образования комплексных форм цианида. Поэтому данный верхний продукт декантационной промывки сначала вступает в реакцию с хвостами СІІ в реакторе, осажая цианид в виде комплексного соединения железа. Из реактора продукт разгружается в емкость для хвостов, где оставшаяся кислота нейтрализуется карбонатом, который содержится во флотационных хвостах. Чтобы поддержать уровень рН от 7,0 до 7,5 перед сбросом в хвостохранилище, в эту емкость добавляют также гашеную известь.

На рисунке 8.34 показана технологическая схема автоклавного окисления. На рисунке 8.35 показан общий вид золотодобывающего предприятия Масгаес. На рисунке 8.36 – вид золотодобывающего предприятия Масгаес с указанием технологических циклов, на рисунке 8.37 – план месторождения Масгаес.

Описание установки

Флотационный концентрат сгущают, доизмельчают (80 % минус 18 мкр.) и промывают с использованием существующего оборудования: один 6 м сгуститель, шаровая мельница мощностью 900 кВт и один 15 м сгуститель. Для контроля рН процесса автоклавного окисления в разгрузочный бункер добавляют известь и смешивают с концентратом. Сгущенный измельченный флотационный концентрат хранят в резервуарах, которые обеспечивают 122-часовое пребывание питания перед закачиванием насосом в автоклав.

Автоклав имеет общую длину 12,6 м и 3,5 м внутреннего диаметра. Изготовлен из 40 мм стали. Автоклав футерован мембраной Koch RugoFlex и двумя слоями кислотостойких кирпичей. Кирпичные стенки разделяют автоклав на три отделения, с двумя агитаторами в первом отделении и агитатором в двух других отделениях.

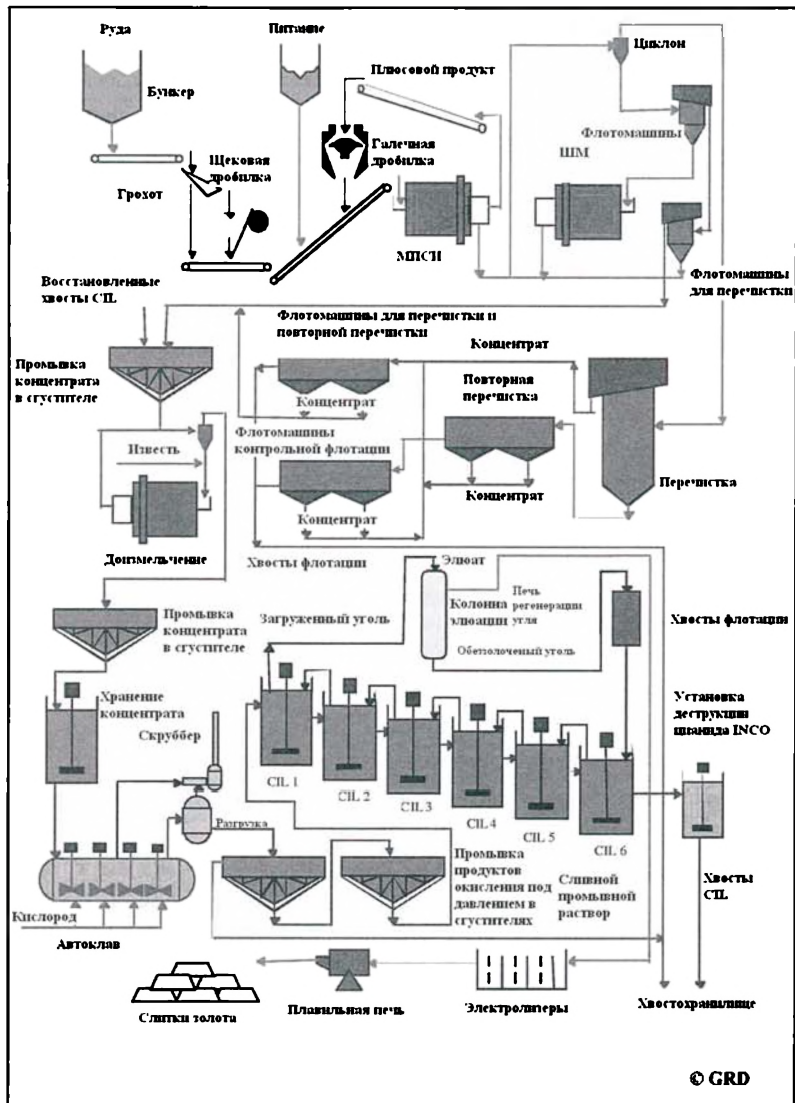


Рисунок 8.34. Технологический процесс

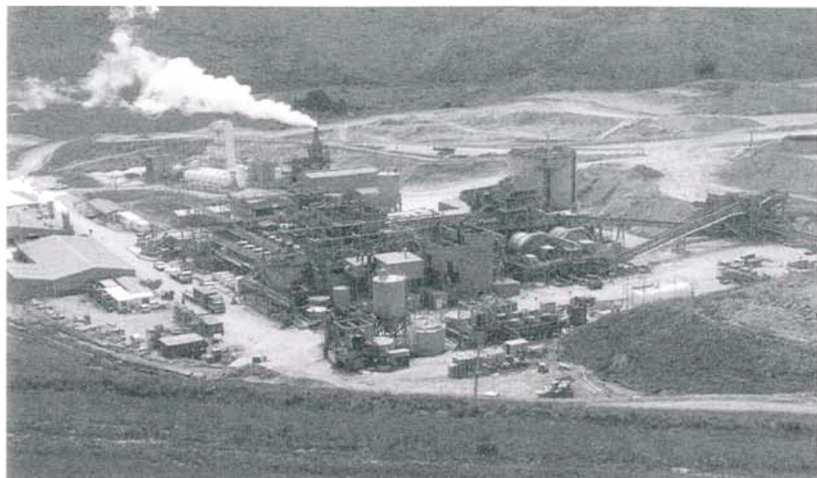


Рисунок 8.35. Общий вид золотодобывающего предприятия Macraes

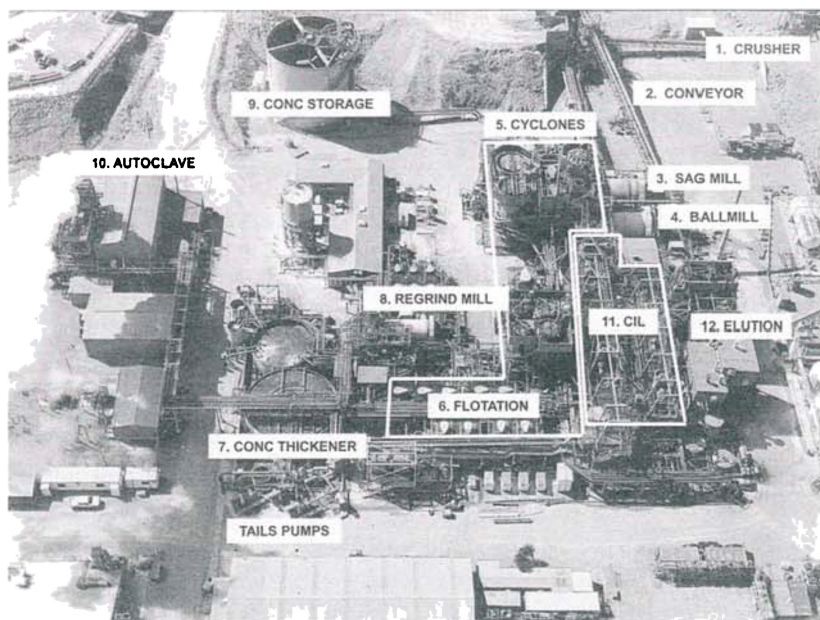


Рисунок 8.36. Золотодобывающее предприятие Macraes

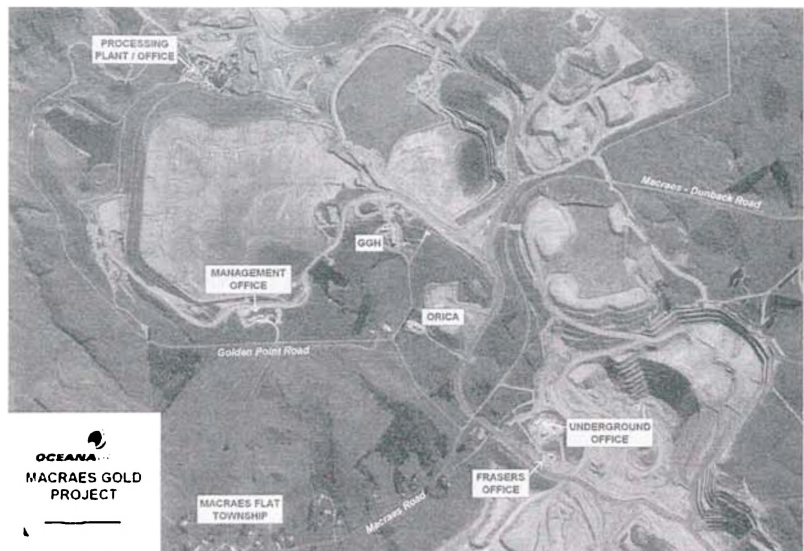


Рисунок 8.37. План месторождения Macraes

Линия впрыскивания, расположенная в центре нижней части каждого агитатора, подает в автоклав кислород, пар и охлаждающую воду. Так как в первом отделении находится два агитатора, пар и охлаждающую воду нужно добавлять только в один из этих агитаторов. Пар используется только при запуске, а при нормальной работе кислород и охлаждающую воду добавляют одновременно при каждом барботировании. Кислород не добавляют при подаче пара.

Пульпа разгружается через погружную трубу и поступает на охлаждение. Линия разгрузки пульпы имеет двойные блокировочные клапаны, модулирующий клапан Survivor, распылитель и регулируемый штуцер. Уровень измеряется изотопным индикатором уровня, установленным в третьем отделении. Отходящий газ выходит через регулирующийся клапан Survivor.

Окисленная пульпа выпускается за один этап в ёмкость высотой 6 м и диаметром 4,5 м. Ёмкость футерована мембраной Puroflex и одним слоем кирпичей из карбида кремния. Аварийный клапан удаляет лишний газ из пульпы. Пульпа выходит из ёмкости через боковую разгрузочную насадку и самотеком направляется в двухэтапный цикл противоточной промывки (декантации).

Аварийный клапан расположен прямо наверху ёмкости с выходящим паром, смешивающимся с отходящим газом. Он направляет избыток пара в скруббер, удаляя любые частицы, которые могут попасть с отходящим газом или из ёмкости. Слив из скруббера поступает самотеком в цикл противоточной декантационной промывки. На трубе нагнетательной системы установлен анализатор кислорода, который измеряет содержание кислорода в отходящем газе.

Окисленную пульпу промывают в двухстадиальном цикле декантационной противоточной промывки технологической водой. Нижний продукт из второго этапа закачивают в первый резервуар CIL. Верхний продукт противоточной декантационной промывки нейтрализуют флоатационными хвостами, а pH регулируют известью перед закачиванием в хвостохранилище.

Кислород поставляет компания «BOC». Кислородная установка (180 т/с) включает хранилище жидкого кислорода 170 т в одной 20 т ёмкости высокого давления и двух 75 т ёмкостей низкого давления, рисунок 8.38.

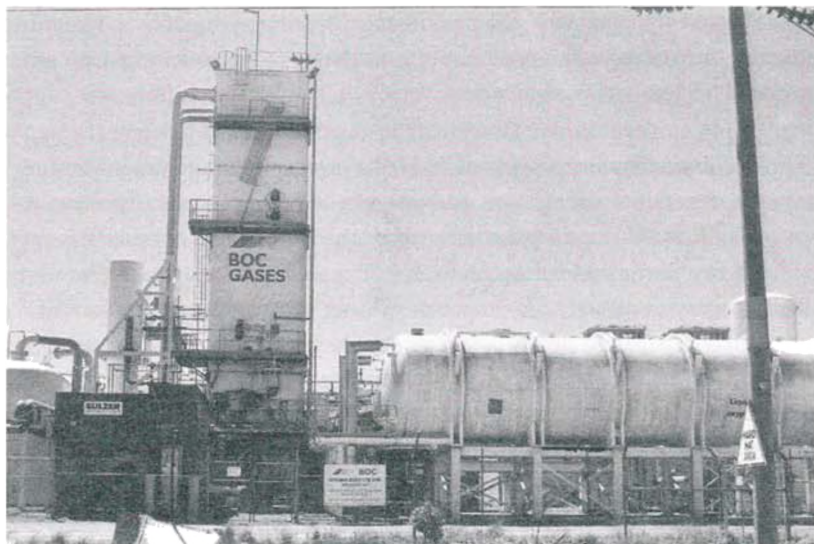


Рисунок 8.38. Кислородная установка

Цикл нейтрализации состоит из двух трубчатых реакторов, установленных последовательно. Верхний продукт и хвосты СІL вступают в реакцию первыми с образованием комплексного цианида перед последним хвостовым трубопроводом, в котором флотационные хвосты нейтрализуют остатки кислоты с образованием гипса. В контейнер для хвостов добавляют гашеную известь.

Установка автоклавного окисления работает с дистанционным управлением. Добавление пара и последующая промывка барботажных линий являются единственными ручными работами, которые выполняют операторы. Все другие операции выполняются посредством распределительной системы контроля в диспетчерской. Программы аварийной остановки устанавливают в здании, где находится автоклав, и в диспетчерской.

Капитальные затраты на установку составили 10,3 млн. долл. США (19,8 млн. новозеландских долларов).

Запуск установки

Большое внимание уделяется эксплуатационной безопасности. К работе приступали после завершения окончательных работ по строительству, предварительному запуску и пуску. Персонал прошел инструктаж по технике безопасности.

При запуске автоклав заполняли смесью серной кислоты и концентрата. Автоклав нагревали до 235 °С и поддерживали данную температуру в течение 4 часов. Все фланцы для работы при высоком давлении изолировали и проверили на утечку газовым анализатором и аэрозолем. Затем автоклав охладили до 225 °С, уменьшив давление. Питание вводили при минимальной скорости подачи. Кислород также был введен в автоклав. При первом запуске первое отделение автоклава охладили до 199 °С, затем температуру автоклава повысили до 218 °С. В последующем автоклавное окисление осуществляли уже при 180 °С. Расчетную скорость подачи питания, хоть и при более низком расчетном содержании серы, устанавливали за первые 4 часа работы; после этого окисленную пульпу закачивали в СІL.

Автоклав ввели в эксплуатацию с концентратом с низкой естественной сорбционной активностью. Этот материал подавали в первые две недели, а в последующие две недели – концентрат с высокой естественной сорбционной активностью. Для концентрата с низкой есте-

ственной сорбционной активностью было достигнуто содержание до 1,93 г/т золота в хвостах CIL, соответствующее извлечению CIL 94,3 %.

Со сменой концентрата на высокоактивный, извлечение поддерживалось на уровне менее 90 % до тех пор, пока постепенное увеличение производительности и изменения подачи кислорода не привели к снижению извлечения золота и получением хвостов с содержанием 4,0 г/т золота. Из производственных показателей стало ясно, что падение уровня извлечения связано с увеличением подачи кислорода в первую половину автоклава. Процесс оптимизировали и среднее извлечение CIL составило более 95 %.

С низким содержанием серы автоклавное окисление протекает медленно.

Температурный режим первого отделения автоклава составляет 205-220 °С. Другие два отделения работают при температуре 225 °С. В первое отделение автоклава воду не добавляли. Большая часть воды поступала во второе отделение. При проектировании планировалось, что вода в соотношении 40/33/27 будет поступать в три отделения. Короткое время пребывания, в сочетании с невысоким содержанием ценного компонента в концентрате, обеспечивает быстрое реагирование автоклава на изменения в подаче питания и добавлении кислорода. В первом отделении можно определить температурные изменения за 10-15 минут после смены подачи питания и добавления кислорода.

Компания «ВОС» запустила кислородную станцию за неделю до запуска автоклава. Между кислородным компрессором и автоклавом отсутствовала буферная ёмкость. Это стало причиной аварийной остановки автоклава и компрессора. После внедрения алгоритма управления и КИПов данную проблему удалось решить. В устройство регулирования давления для запасов жидкого кислорода применялись механические клапаны, которые не справлялись с допустимым давлением и не обеспечивали бесперебойную подачу кислорода. Вместо них компания «ВОС» установила клапаны с приводом. Станция обслуживается пять дней в неделю и управляется из г. Окленда (на расстоянии 1500 км) в остальные дни. Станцией можно полностью управлять на расстоянии, в том числе и при запуске.

При проектировании затраты кислорода оценивались в 75 %. Однако на практике расход кислорода составляет от 85-90 %. При этом содержание серы в питании было меньше проектного. Содержание серы в

питании при проектировании составляло 2,20 т/ч. Фактическое – составляет 2,00 т/ч.

Результаты, достигнутые при производстве

Рабочие параметры автоклава улучшились и извлечение золота постоянно увеличивалось.

До введения процесса автоклавного окисления извлечение золота составляло 70 %, после первого запуска оно стало 80 %. После 7 месяцев работы было достигнуто проектное извлечение 84 %.

Автоклав проектировали с учетом номинальной производительности по руде 4,5 млн. т/год. По завершению проектирования основные проектные параметры изменили, а рабочие параметры, с учетом опыта эксплуатации, оптимизировали. В таблице 8.19 представлены основные параметры и показатели: текущие, проектные и максимально достижимые.

Объем автоклава увеличили с 50 м³ до 57 м³. При начальном проектировании планировалась трехслойная футеровка из кислотоупорного кирпича, но после точного анализа было решено оставить две. Это позволило увеличить объем автоклава на 14 %.

Максимальная производительность насосов по питанию в текущей конфигурации составляет 29 т/ч при 40 % твердого. Повышенная производительность достигается при одновременной работе двух насосов.

Расход кислорода составил 85-90 %, что значительно выше проектных 75 %. Сера практически полностью окисляется (98 % окисления сульфидной серы).

Опыт работы показал, что автоклав работает в экзотермическом режиме при содержании серы 6-7 %.

Таблица 8.19. Параметры процесса окисления под давлением

Параметр процесса	Проектный	Текущий	Максимальный
Объем автоклава, м ³	50	57	57
Подача питания, т/ч	18,7	23,3	29,2
Кислородная станция, т/с	157	146	180
Содержание серы в концентрате, %	12	8-9	12

На установке автоклавного окисления на Макраесе успешно применена технология компании «Ньюмонт» по повышению извлечения золота из сульфидного концентрата с естественной сорбционной активностью. Автоклав работает на самом высоком пределе температуры среди автоклавов для получения золота (225 °С) и давлении 3140 кПа. Капитальные затраты на автоклав составили всего 10,3 млн. долл. США и он был установлен за 62 недели. Проект был выполнен в рамках бюджета и раньше по срокам.

Извлечение золота улучшилось со стандартного 70 % до 84 %; производство золота увеличилось на 20 %.

С целью изучения промышленного опыта автоклавной технологии в октябре 2007 года сотрудники Ирриредмета посетили золотодобывающее предприятие Макраес и выражают признательность руководству компании Oceana Gold Limited за разрешение посетить золотодобывающее предприятие Macraes. Благодарны главному металлургу Oceana Gold Limited, персоналу Macraes. David Carr подробно показал, пояснил все технологические операции от добычи руды до получения сплава Доре.

Далее представлена краткая информация по фабрике Macraes, полученная в процессе посещения этого предприятия.

Золотоизвлекательная фабрика «Макраес»

Характеристика руды месторождения «Макраес»:

- золото связано с пиритом и арсенопиритом;
- упорное золото составляет 15-20 %;
- в руде присутствует органический углерод;
- экономически оправданная степень измельчения - 120-160 микрон;
- расход электроэнергии на переработку руды составляет менее 12 кВт·ч/т;
- среднее содержание серы - 0,3-0,35%.

История ЗИФ «Макраес»

- Фабрика производительностью 1,5 млн. т в год была запущена в эксплуатацию в 1990 г.
 - Производительность фабрики по переработке окисленной руды – 150 т/ч

- Производительность фабрики по переработке сульфидной руды – 185 т/ч
- Измельчение → флотация → доизмельчение концентратов → сорбционное выщелачивание (CIL-процесс)
- Динамика развития фабрики
 - 1994 г. - увеличение производительности до 3 млн. т/год;
 - 1999 г. - реализация первой стадии реконструкции фабрики «Макраес»
 - Установка дополнительной шаровой мельницы с целью повышения производительности до 3,8 млн. т/год;
 - Внедрение процесса автоклавного окисления для повышения извлечения;
 - 2002 г. - увеличение производительности до 4,5 млн. т/год;
 - 2003 г. - увеличение производительности фабрики по переработке окисленной руды до 5,1 млн. т/год;
 - 2005 г. – с переходом от схемы переработки окисленной руды к схеме переработки сульфидной руды производительность фабрики увеличилась до 5,4 млн. т/год;
 - 2007 г. – производительность фабрики - 700 т/ч (5,75 млн. т/год); извлечение золота флотацией - 85,6 %.

Цикл измельчения на ЗИФ «Макраес»

- Две параллельных мельницы полусамоизмельчения в открытом цикле:
 - 5,2 м х 6,4 м мощностью 2,3 МВт;
 - 3,96 м х 5 м мощностью 1,5 МВт .
- Общий замкнутый цикл шарового измельчения:
 - 4,8 м х 7,4 м мощностью 2,6 МВт;
 - 4,9 м х 6,3 м мощностью 2,3 МВт;
 - 12 гидроциклонов «Cavex» фирмы «Wartman» диаметром 15 дюймов.
- Скоростная флотация песков гидроциклона:
 - 2 флотомашин фирмы «Outokumpu» марки SK-500 на стадии основной флотации;
 - 2 флотомашин фирмы «Outokumpu» марки TC-4,5 на стадии перечистой флотации;

- Извлечение золота от руды – 65 %.

Цикл флотации на фабрике «Макраес»

- 3 параллельных линии флотации:
 - 2 флотационные колонны фирмы CESL + 2 флотомашин марки ОК-150;
 - 4 флотационные колонны фирмы «Minproc» + 5 флотомашин марки ОК-38;
 - 6 флотомашин марки ОК-16.
- Общий трехстадиальный цикл перечистной флотации:
 - 3 флотомашин марки ОК-16 на первой стадии перечистной флотации;
 - 2 флотомашин марки ОК-16 на второй стадии перечистной флотации;
 - 4 флотомашин марки ОК-38 на стадии контрольной флотации промпродукта второй стадии перечистной флотации.
- В ноябре 2007 г. флотационные колонны заменены на флотомашин «Outokumpu» марки ТС-300.

Схема доизмельчения и хранения концентрата на ЗИФ «Макраес»

- Доизмельчение концентрата производится до крупности 80 % класса минус 15 микрон;
- Шаровая мельница 2,88 м x 8,2 м, мощность – 900 кВт;
- Гидроциклоны «Cavex» фирмы «Wagman» диаметром 6 дюймов;
- Высокоскоростной сгуститель диаметром 15 м для сгущения до 45% твердого;
- Вместимость емкости для хранения концентрата, установленной перед автоклавом составляет 3500 м³.

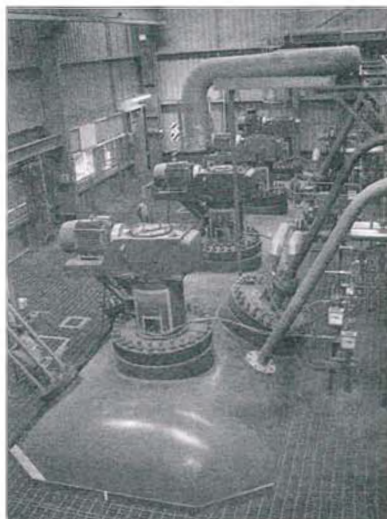
Автоклавное окисление

- Усовершенствованный процесс фирмы «Newmont»:
 - Контроль степени окисления – не менее 98%;
 - Контроль уровня свободной кислоты - не менее 40 г/л;
 - Более высокое давление - 3140 кПа;

- Автогенность после начала реакции
 - Нагревание бойлером мощностью 1,5 МВт осуществляется в течение более чем 20 часов;
 - Для контроля температуры используется охлаждающая вода.

Автоклав на ЗИФ «Макраес»

- Условия работы:
 - температура - 225 °С;
 - давление - 3140 кПа;
 - Оптимальное время пребывания - 45 мин.
 - расход кислорода – 7 т/ч (из них в первую секцию – 80 %);
 - проектная степень окисления сульфидов - 96-98 %.
- Текущая производительность по сере составляет 3,5 т/сут.



Характеристики автоклава:

- диаметр - 3,5 м; длина - 12,6 м;
- внутренний объем – 50 м³;
- 4 агитатора мощностью 22 кВт;
- 3 внутренних секции;
- стенки и перегородки автоклава выполнены из титана;
- верхние линии подачи реагентов;
- контролируемая подача кислорода и охлаждающей воды к каждому агитатору.

Автоклавное оборудование

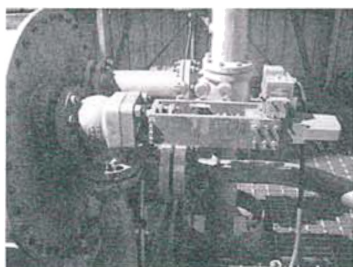
- Устройство автоклава:
 - корпус изготовлен из низкоуглеродистой стали;
 - покрытие из сплава «Инконель»;

- покрытие из материала «Пирофлекс»;
- мембрана из стекловолокна;
- два слоя кислотостойкого кирпича;
- Изотопный индикатор уровня;
- Насосы подачи питания фирмы «Geha» марки ZPM600.

Клапаны автоклава

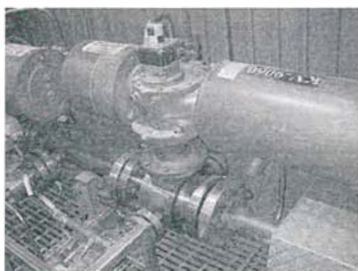
- ***Регулирующие клапаны:***

- корпус клапанов произведен фирмой «Valtek Survivor»;
- стержни и гнезда клапанов произведены фирмой «Caldera»;
- гидроприводы клапанов произведены фирмой «Rexa».



- ***Запорные клапаны:***

- титановые шаровые клапаны фирмы «Mogas»;
- установленные попарно;
- двойные запорные клапаны со сливным клапаном;
- еженедельный осмотр для сведения к минимуму выделения осадка;
- замена и ремонт клапанов проводится во время каждой остановки автоклава.



Сосуд для охлаждения продуктов автоклавного вскрытия

- Размеры сосуда, футерованного кислотостойким материалом:
4,5 м x 8,3 м.
- Питатель зафиксирован в центре сосуда.
- При работе в обычном режиме уровень пульпы составляет 2-3 м.
- Изотопный индикатор уровня.
- Выделяемый пар проходит через скруббер.
- Пульпа охлаждается до 85 °С.



Сгустители противоточной декантации

- Двухстадиальный цикл противоточной декантации
 - Промывка разгрузки автоклава осуществляется с использованием технологической воды.
 - Удаление остатков кислоты и железа из раствора.
 - Повышение плотности твердого до более 48 %.
 - Флокулянт «Magnafloc 358» добавляется в загрузочную воронку.
 - Сгустители изготовлены из нержавеющей стали SAF 2205.



Нейтрализация концентрата

- Одна ёмкость нейтрализации (150 м³).
- Агитация с защитой от перегрузки.
- Добавка извести для увеличения рН до более 8,5.
- Для снижения концентрации ионов Fe²⁺ в растворе используется барботирование воздухом.
- Продолжительность нейтрализации перед циклом сорбционного выщелачивания (СЦЛ-процессом) составляет 1 ч.
- Высокая вязкость пульпы в емкости.

Цикл сорбционного выщелачивания (СЦЛ-процессе)

- 1 аппарат выщелачивания (150 м³).
 - Концентрация растворенного кислорода более 15 мг/л достигается за счет подачи кислорода.
- 6 аппаратов выщелачивания (500 м³)
 - Концентрация растворенного кислорода поддерживается на уровне не менее 7 мг/л за счет барботажа воздуха.
- рН = 10,5-11.
- В начале выщелачивания концентрация цианида должна составлять 400 мг/л.
- Концентрация цианида в конце выщелачивания – 100 мг/л.
- Продолжительность выщелачивания - 48-60 ч.
- Реактор для разрушения цианидов с использованием процесса INCO.

Угольно-сорбционная технология

- Цикл построен на конкурирующей адсорбции для преодоления сорбционной активности руды.
- Для поддержания высокой сорбционной активности в голове процесса поддерживаются :
 - высокая концентрация угля в первом аппарате (более 60 г/л);

- низкая емкость угля по золоту (менее 1,5 г/кг).
- Суточный поток угля на адсорбцию составляет 16 т.
 - 8 десорбций в день + реактивация угля в печах;
 - 66 % угля возвращается во второй аппарат выщелачивания;
 - 33 % угля направляется в последний аппарат выщелачивания.

Извлечение золота

- Непрерывный электролиз.
- 3 последовательно установленных электролизера.
- Катоды из стальной ваты.
- Плавка с получением золотого слитка пробностью 88-92 %.
- Раствор после электролиза возвращается в первый аппарат выщелачивания.

Производительность автоклава

- Определяется главным образом:
 - производительностью кислородной станции (7 т/ч);
 - необходимой степенью окисления
 - кинетикой концентрата:
 - концентрат фабрики «Макраес» - $O_2:S_2$ - 2-2,3
 - концентрат фабрики «Рифтон» - $O_2:S_2$ - 2,2-2,8
 - работоспособностью:
 - интервал для удаления осадков на ЗИФ «Макраес» - каждые 3-3500 т серы;
 - годовой коэффициент машиновремени – 93 %.

Влияние степени окисления

- Для ЗИФ «Макраес»:
 - слишком высокая степень окисления активирует органическое углистое вещество.
- Для ЗИФ «Рифтон»:
 - слишком низкая степень окисления не позволяет извлечь упорное золото;
 - большая часть золота содержится в арсенипирите, поэтому существует непрямая зависимость между степенью окисления и извлечением золота.

- Наиболее оптимальное соотношение между степенью окисления и извлечением золота составляет 88-90 %:
 - повышенная производительность автоклава при высоком содержании серы в питании.

Основные проблемы:

- Контроль за выделением осадков и их влиянием на производительность.
- Строгое соблюдение техники безопасности во время пуска.
- Техническое обслуживание линии подачи кислорода и оборудования.
- Конструкция агитатора для повышения степени утилизации кислорода.
- Переход с концентрата ЗИФ «Рифтон» на концентрат ЗИФ «Макраес».
- Температурный контроль при высоком содержании серы в питании.

Рудник Макраес компании Океана Голд Корпорейшн в Новой Зеландии стал первым, где установили самые большие в мире флотомашины механической флотации с рабочим объёмом 300 м³ [408-413].

8.17. Золотодобывающее предприятие Киттила (Kittila)

Геологические запасы месторождения Kittila в 2007 году оценивались в 3 млн. унций золота. Общая масса руды 18,2 млн. тонн, с содержанием золота 5,12 г/т. Открытым способом планировалось добыть 4,2 млн. тонн руды, подземным – 14,0 млн. тонн.

Руды упорные, золото ассоциировано с арсенопиритом (73 %) и пиритом (23 %). Свободного золота 4 %.

Разведочное бурение расширило ресурсную базу месторождения. В таблице 8.20 представлены запасы и ресурсы месторождения Kittila на 31 декабря 2012 года.

Таблица 8.20. Запасы и ресурсы месторождения Kittila

	Au (g/t)	Tonnage (000's t)	Au (000's oz)
Proven/Probable Reserve	4.49	33.123	4.782
Indicated Reserve	2.65	7.854	700
Inferred Resource	3.88	18.966	2.366

Proven – доказанные; Probable – вполне вероятные запасы; Indicated Reserve – приблизительные (не 100 % точность) запасы; Inferred Resource – предположительные ресурсы.

Эти определения были в 1999 г. внедрены в тексты Стандартов JORG с целью представления сведений о результатах геологоразведочных работ, размере и качестве минеральных ресурсов и запасов.

Сотрудники компании SRK Consulting предложили примерное сопоставление российской классификации с классификацией ресурсов JORC.

Measured – измеренные, оцененные, точно подсчитанные - категория запасов A + B;

Indicated – категория запасов C1 + C2;

Inferred – категория запасов C2 + P1;

Unclassified – P1 + P2 + P3.

Добыча руды из карьера планировалась в течение трех – четырех лет. Размеры основного карьера: 850 метров в длину, 350 метров в ширину и 160 метров в глубину. На карьере работают пять 100-тонных самосвалов Caterpillar 777F и два экскаватора Cat 395 CL.

С 2010 года руда добывается из шахты. Золотодобывающее предприятие Kittila находится в Лапландии на севере Финляндии, в 900 км от Хельсинки и в 150 км от Северного полярного круга. Доказанные и вероятные запасы на 2014 год содержат 4700000 унций (32 млн. тонн руды, с содержанием 4,6 г/т золота).

Расчетное время эксплуатации рудника 2009-2034 годы. В 2013 году произведено 146421 унция золота. В 2014 году планируется произвести 150000 унций золота. С 2015 до 2016 года будут осуществляться мероприятия по увеличению производительности цикла измельчения на 1000 тонн в сутки.

Себестоимость производства золота составила в 2013 году 601 доллар за унцию. Затраты составили 72 евро/т. За первое полугодие 2014 года произведено 70382 унции золота, с себестоимостью производства золота 825 долларов. В течение шести месяцев переработано 555000 тонн руды (3065 т/сутки). Затраты за этот период времени составили 77 евро/т.

Руда первоначально добывалась из двух карьеров Suuri и Rouga и шахты. С ноября 2012 года добыча руды осуществляется только из шахты. С целью увеличения объема переработки руды до 4000 тонн в сутки завершены исследования рудной зоны Rimpi.

На рисунке 8.39 представлен общий вид золотодобывающего предприятия Kittila, на рисунке 8.40 – технологическая схема.

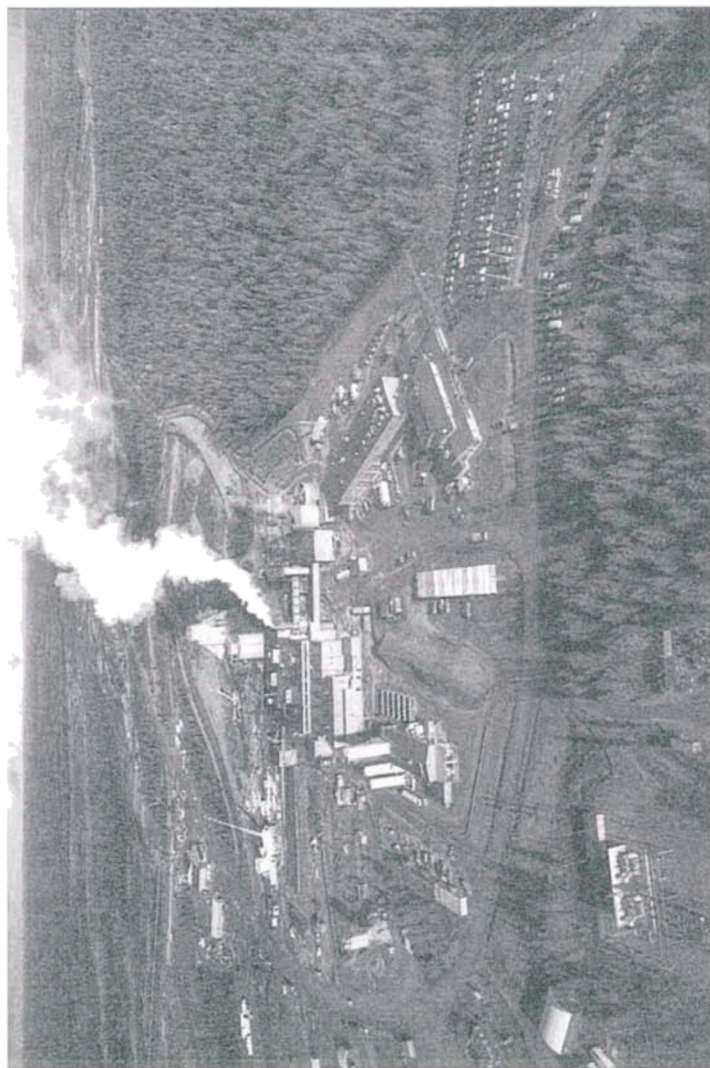


Рисунок 8.39. Золотодобывающее предприятие Kitila

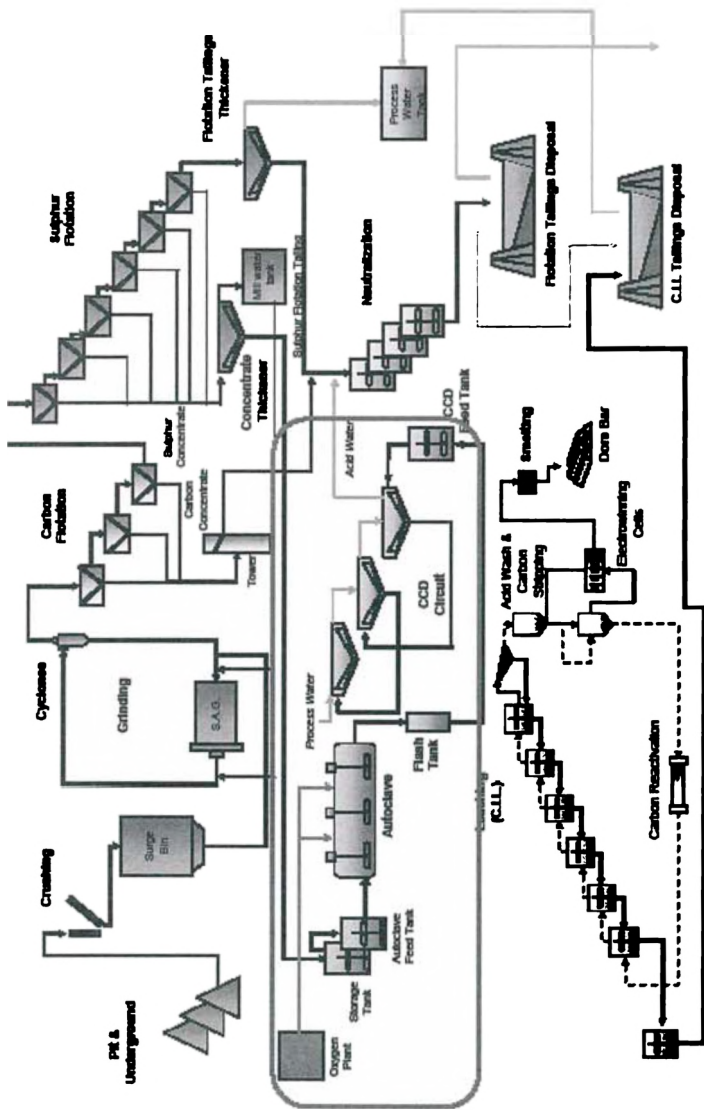


Рисунок 8.40. Технологическая схема золотодобывающего предприятия Китита

Измельчение руды происходит в мельнице Outotec диаметром 5,5 м, длиной 9,2 м. Производительность мельницы 124 т/час. Скорость вращения мельницы регулируется электродвигателем 4400 кВт. Тонина помола 80 % - 75 мм. Измельченная руда через шесть циклонов поступает на угольную флотацию, затем на сульфидную флотацию во флотомашины OutotecTankCell-40®.

Извлечение углеродистого вещества в процессе угольной флотации увеличили с 2 % в январе 2009 года до 35 % в сентябре 2011 года. В этот же период извлечение золота в сульфидный флотоконцентрат увеличилось на 19 %, с 74 до 93 %.

Флотационный сульфидный концентрат поступает на автоклавное окисление. Автоклав диаметром 3,4 м, длиной 23,5 м разделен на шесть секций (DSB/West Welding Oy), рисунок 8.41.

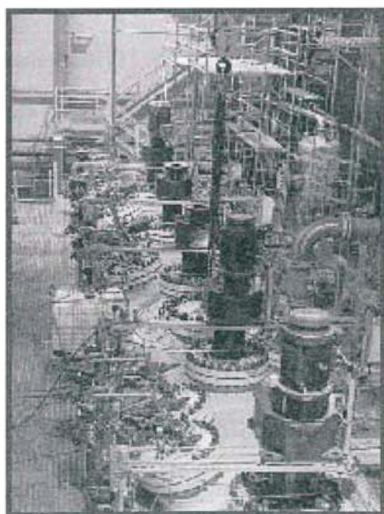
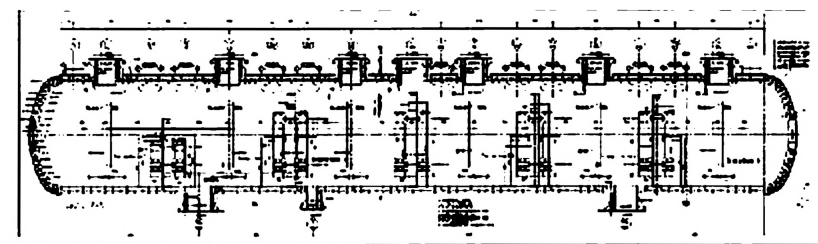


Рисунок 8.41. Автоклав

Время окисления сульфидного флотационного концентрата 60 мин. Рабочая температура в автоклаве 207 °С. Давление в автоклаве 24-25 бар. Производительность кислородной станции 300 т/сут. После сбрасывания давления пульпу промывают, раствор нейтрализуют в четырех реакторах с мешалками, с целью осаждения железа, мышьяка и других металлов. Шлам из четвертого реактора перекачивается в хвостохранилище. Промытый кек автоклавного окисления поступает на сорбционное цианирование (СІЛ).

Сорбционное цианирование (СІЛ) проводят в шести реакторах диаметром 5 м и высотой 7,5 м. Время цианирования 24 часа. Концентрация угля 25 г/л. Поток угля 3 т/сут.

Присутствие органического углерода в руде, хлоридов создавали проблемы по извлечению золота в процессе автоклавного окисления – сорбционного цианирования (РОХ-СІЛ). Извлечение золота в январе 2009 года составило 50 %. Исследования по предотвращению preg robbing, удалению хлоридов из процесса позволили увеличить извлечение золота за два года работы на 42,9 %. Извлечение золота в январе 2011 года составило 92,9 %.

Насыщенные золотосодержащие растворы подвергают электролизу. Полученные катодные осадки плавят на сплав Доре и отправляют в швейцарский аффинажный завод.

8.18. Золотодобывающее предприятие Пуэбло Вьехо (Pueblo Viejo)

Золото-серебряное месторождение Пуэбло-Вьехо в Доминиканской Республике приурочено к верхней части раннемеловой вулканической формации Лос Ранчос, одной из составляющих Центральных Кордильер [414, 415].

Породы месторождения мощностью 1500 м погружаются под углом 25° на юго-запад. Верхняя рудовмещающая часть месторождения сформирована в пределах небольшого прогиба. На юге месторождение перекрыто известняками, а с севера, востока и запада конгломератами. Выше залегают тонкослоистые песчаники, переслаивающиеся с известняками мощностью до 120 м, с прослойками сланцев, заключающими массивные линзы пирита мощностью до 10 м. В толще известняков выделяется дугообразное тело агломератов кварцевых порфиров. Интрузивные породы представлены наибольшими штоками диоритов, сопровождающихся скарново-железнорудной минерализацией в известняках, рисунок 8.42.

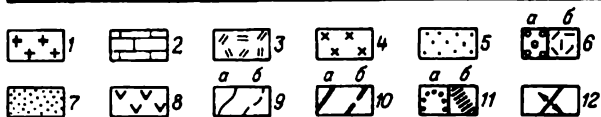
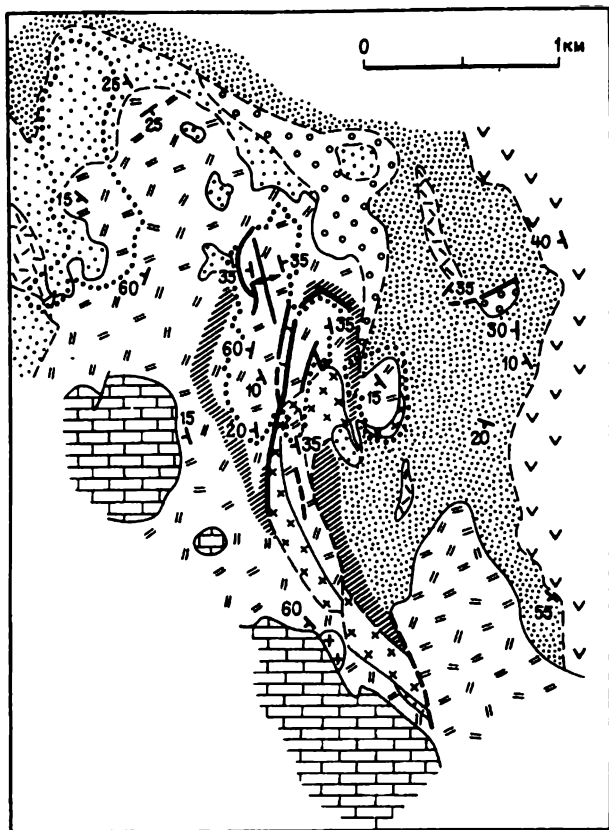


Рисунок 8.42. Геологическая карта месторождения Пуэбло Вьехо, по Н. Расселу и др.

1 – эоценовые диориты; 2 – послерудная известняковая толща; 3-8 – рудовмещающая формация Лос Ранчос: 3 – известковистая толща, 4 – агломераты кварцевых порфиров, 5 – конгломераты, 6 – спилиты (а – агломератовидные, б – массивные), 7 – чередование спилитов, вулканокластов и сланцев, 8 – чередование агломератов, конгломератов и туфов; 9 – геологические границы: а – прослеженные, б – предполагаемые; 10 – разломы: а – прослеженные, б – предполагаемые; 11 – выходы руд: а – окисленных, б – сульфидных; 12 – оси складок

Золото и серебро в рассеянной сульфидной минерализации не устанавливается, исключая участки, примыкающие к жилам. Слои сульфидно-пиритной минерализации имеют мощность 0,01-2 см и часто содержат в разных соотношениях глинистый и карбонатный материал.

Жильная минерализация максимально проявлена в толще известняков. Мощность отдельных жил достигает 10 см. Жилы имеют полосчатые текстуры, сложены кварцем, баритом и пиррофиллатом. Среди редких минералов отмечают теннантит и галенит. В пирите, сфалерите и энгергите установлены мелкие (0,5-10 мкм) включения аргентита, электрума, антимонита, теллуридов золота, золота и меди. Очень мелкое (100 мкм и менее) самородное золото обнаружено при изучении окисленных руд.

Наблюдается четкая корреляция между содержанием золота и цинка в верхней части минерализованной зоны. Отношение золота к серебру в среднем 1:5, с глубиной постепенно уменьшается. Нижняя часть минерализованных тел сложена алунитом и диаскором, а для верхней части характерен пиррофиллит ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$). В верхних частях проявлено окварцевание, развит каолинит, рисунок 8.43.

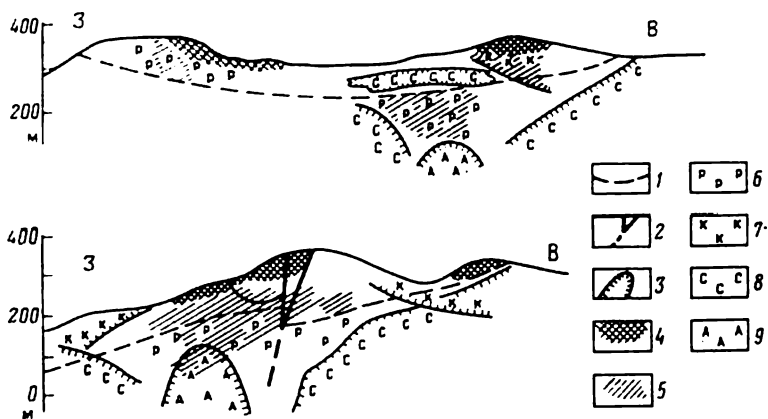


Рисунок 8.43. Строение состава воронкообразных рудных тел на месторождении Пуэбло Вьехо (геологические разрезы)

1 – подошва горизонта рудовмещающих известняков; 2 – разломы; 3 – границы распространения отдельных вторичных минералов в измененных породах; 4 – окисленные руды; 5 – сульфидные руды; 6-9 – области развития: 6 – пиррофиллита, 7 – каолинита, кальцита, алунита

Месторождение Пуэбло Вьехо (Pueblo Viejo) расположено в 100 км на северо-запад от столицы Санто-Доминго. В середине семидесятых годов и вплоть до 1994 г. велась карьерная разработка только окисленных руд верхних горизонтов месторождения. Всего извлечено около 171 т золота из руд со средним содержанием золота 4 г/т [416].

Обобщение геологии и состава руд показало, что месторождение принадлежит к экономически важному геолого-промышленному типу эпitherмальных месторождений золото-серебряных и золото-теллуридных руд, пространственно связанных с породами вулканотектонических построек. Ниже, под окисленными рудами расположены прожилково-вкрапленные золото-серебро-сульфидно-кварцевые руды. Они были разведаны к 2005 году канадской компанией Placer Dome [417-419].

По сведениям компании Placer Dome запасы золота всех категорий в 2005 г. составили 416,7 т или 13,4 млн. унций.

В 2007 г. крупнейшая в мире золотодобывающая компания Barrick Gold Corp. подсчитала запасы золота в количестве 563 т или 18,1 млн. унций, запасы попутных серебра 2739 т (или 88 млн. унций), 1200 тыс. т цинка и 162500 т меди.

В 2008 г. геологи компании провели ревизию запасов золота различных категорий, подготовленных к отработке – proved + probable (proved – подтвержденные, подсчитанные; probable – весьма вероятные). В результате этой работы показано, что запасы золота на месторождении значительно больше – 633 т (или 20,4 млн. унций). Запасы олова, подготовленные к эксплуатации по категориям proven (доказанные), составляют 39,6 т золота с содержанием 3,6 г/т и probable – 593,4 т золота с содержанием 3,22 г/т. После ревизии выросли также запасы серебра до 3648 т (или 117,3 млн. унций), меди до 191900 т.

По проекту компании Barrick Gold Corp. (60 % активов) и компания Goldcorp. Inc (40 % активов) намерены получать 17-18 т золота в течение 20 лет непрерывной работы горнообогатительного предприятия, в том числе в первые 5 лет по 24-25 т ежегодно. Строительство предприятия обойдется в 2,1-2,3 млрд. долларов.

Следует отметить, что добыча золота в Доминиканской Республике началась ещё в эпоху Колумба. А сейчас, согласно современным данным государственного геологического общества Доминиканы – Sociedad Dominicana de Georgia (SODOGEO), неосвоенные запасы золота и других металлов оцениваются в миллиарды долларов.

В 1975 году Государственная Горнодобывающая компания Rosario Dominicana запустила в промышленную эксплуатацию золотодобывающее предприятие Pueblo Viejo. Годовая производительность по руде составила 2600 тыс. тонн. Содержание золота 4,5-4,7 г/т, серебра – 21-24 г/т.

Технология переработки руды включала дробление до крупности минус 200 мм в щековой дробилке. В двух параллельно работающих мельницах 5,4×8,0 м проводили процесс полусамонамельчения. В трех мельницах 2,5×3,6 м проводили шаровый помол до крупности 80 % класса минус 0,21 мм, с подачей цианистых растворов во вторую стадию измельчения. Классификацию пульпы проводили в гидроциклонах. Концентрат цианировали в пневмомеханических агитаторах диаметром 9 м, в течение 16 часов, при концентрации NaCN 1,2 г/л. Отмывка растворенного золота и серебра производилась методом противоточной декантации (четыре стадии сгущения). Осаждение золота и серебра из растворов – цинковой пылью, с последующей плавкой цинковых осадков на сплав Доре.

Извлечение золота составляло 92-95 %, серебра – 70-77 %. Суточный выпуск драгоценных металлов составлял: золота – 30 кг, серебра – 150 кг, годовой – золота – 10,9 т, серебра – 46,7 т.

Расход электроэнергии – 16-20 кВт·ч на одну тонну руды.

Стоимость добычи в этот период времени – 0,6 долл./т, стоимость обработки – 2,8 долл./т.

Добыча окисленных руд на месторождении Пуэбло Вьехо была завершена в 1998 году, а переработка их методом кучного выщелачивания – в 1999 году. За 25 лет эксплуатации месторождения из окисленных руд извлекли 171 тонну золота и 775 тонн серебра.

Более 10 лет рудник Пуэбло Вьехо был законсервирован из-за экологических проблем. В 2001 году правительство Доминиканской Республики объявило тендер на возобновление работ на руднике. Тендер выиграла компания Placer Dome. В 2006 году акции компании приобретены Barrick Gold. Две канадские компании Barrick Gold Corp. (60 % акций) и Goldcor Inc. (40 % акций) создали корпорацию Pueblo Viejo Dominicana Corporation (PVDC) с целью инвестирования в модернизацию проекта Пуэбло Вьехо 3,7 млрд. долл. На модернизацию предприятия ушло 4 года.

Компанией Barrick Gold Corp. Подсчитаны запасы золота в количестве 563 тонны (18,1 млн. унций), серебра – 2739 тонн (88 млн. унций), 120 тыс. тонн цинка и 162500 тонн меди.

Проект финансировался за счет кредита в размере 1 млрд. долл.

Руда добывается из карьеров и перерабатывается традиционными методами, включающими дробление, измельчение, обогащение, автоклавное окисление, сорбционное цианирование (рисунки 8.44-8.49).

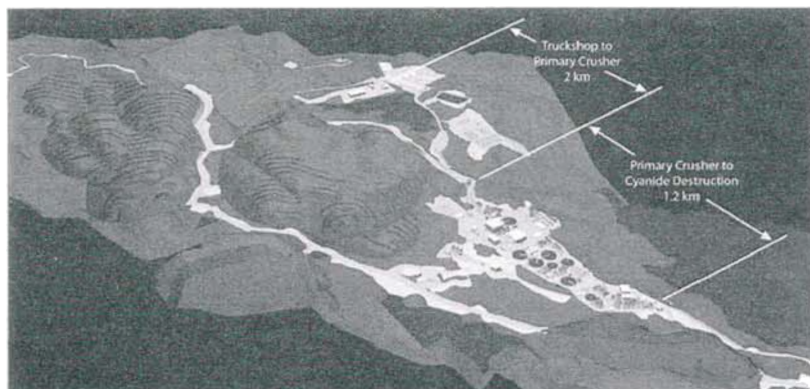


Рисунок 8.44. Общий вид месторождения Pueblo Viejo



Рисунок 8.45. Золотодобывающее предприятие Pueblo Viejo



Рисунок 8.46. Разгрузка в порту Самана Доминиканской Республики первого из четырех автоклавов

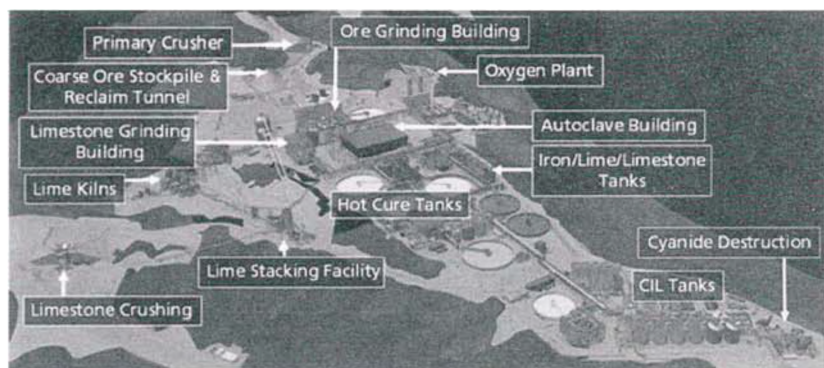


Рисунок 8.47. Технологические процессы

Автоклавное окисление осуществляется в четырех автоклавах в течение 60-75 минут, при температуре 230 °С и давлении 3,45 мПа. Автоклавы большие – 40 метров в длину и 6 метров в диаметре.

Первое золото получили в августе 2012 года. По итогам 2013 года компания произвела 2,7 млн. унций золота. Затраты составили 1031 долл. за унцию.



Рисунок 8.48. Кислородная установка

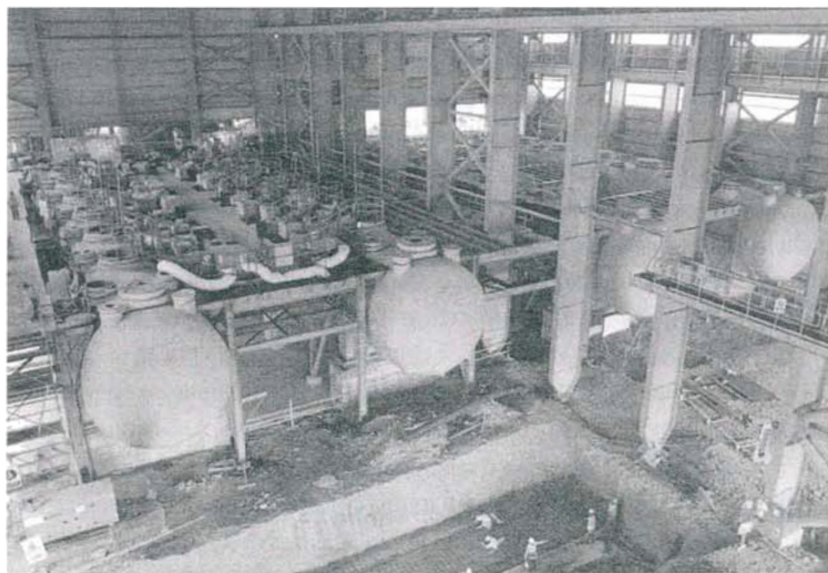


Рисунок 8.49. Автоклавное окисление на Pueblo Viejo. Один из самых больших автоклавов в мире: 40 метров в длину и 6 метров в диаметре

9. РОССИЙСКИЙ ОПЫТ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

В 1992 году была разработана Государственная научно-техническая программа «Ресурсосберегающие и экологически чистые процессы в металлургии и химии». В рамках этой программы институты Гинцветмет, Ирригедмет, НИИХИМмаш, Механобр, ВНИИХТ должны были разработать комплексную автоклавную экологически чистую технологию переработки богатых мышьяком золото-серебряных концентратов различных месторождений. Технология должна обеспечивать высокое извлечение драгоценных металлов и вывод мышьяка в виде комплексного нерастворимого продукта. Срок выполнения данной работы был установлен с 1992 по 1995 годы. Но, к сожалению, экономические трудности в нашей стране не позволили выполнить данную работу.

ОАО «Полиметалл» первым в Российской Федерации стал осваивать технологию автоклавного окисления (РОХ) упорных золотосодержащих руд.

9.1. Амурский гидromеталлургический комбинат

Амурский ГМК расположен в восточной части Хабаровского края Российской Федерации. Недалеко от ГМК находится город Амурск, в 54 км – Комсомольск-на-Амуре, в 350 км – Хабаровск.

В 2007 году в ЗАО «Полиметалл Инжиниринг» организована лаборатория автоклавного окисления (РОХ). В лаборатории проведены исследования процесса автоклавного окисления сульфидного флотационного концентрата, полученного из руды месторождения Албазино. Содержание золота во флотоконцентрате – 40 г/т, массовая доля железа – 6 %, серы – 5 %, мышьяка – 1,2 %, органического углерода – 2 %.

В таблице 9.1 представлены результаты рационального анализа золота и серебра во флотоконцентрате месторождения Албазино.

В результате исследований были определены параметры автоклавного окисления сульфидного золотосодержащего флотоконцентрата.

С целью разрушения карбонатов, присутствующих во флотоконцентрате, проведено предварительное охлаждение пульпы серной кислотой по реакции:

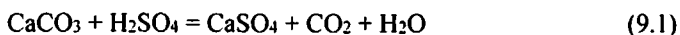


Таблица 9.1. Рациональный анализ флотоконцентрата

Формы золота и серебра	Золото		Серебро	
	г/т	%	г/т	%
Золото и серебро самородные, из сростков, сульфаты, простые сульфиды и хлориды серебра	7,7	19,9	86,4	92,0
Золото и серебро, покрытые окисными плёнками и заключенные в минералах, растворимых в соляной кислоте	1,1	2,8	4,5	4,8
Золото и серебро в сульфидах	25,8	66,8	2,9	3,2
Золото и серебро в кварце и минералах, нерастворимых в кислотах	2,8	7,3	<п.о.	<п.о.
Золото и серебро в углистых веществах	1,2	3,1	<п.о.	<п.о.
Сумма	38,6	100	93,9	100

Образующийся при атмосферном окислении гипс не блокирует золото, которое в этот период находится в сульфидах. Диоксид углерода, выделяясь в процессе окисления, в дальнейшем в процессе автоклавного окисления не оказывает отрицательного влияния, что, в свою очередь, повышает степень использования кислорода и производительность автоклава.

Следует отметить, что щелочное автоклавное окисление применяется ограничено и только, в основном, для золотосодержащих руд с повышенным содержанием карбонатов [162, 389, 420].

В отличие от атмосферного окисления, в процессе щелочного автоклавного окисления образуется значительное количество гипса:



Гипс блокирует золотые частицы, что ведет к снижению извлечения золота при последующем цианировании.

Лабораторные исследования по автоклавному окислению флотоконцентрата месторождения Албазино проводили в автоклаве фирмы Berghof, с рабочим объемом 3 дм³.

Автоклав нагревали до 159-200 °С, затем подавали кислород. Полученную пульпу фильтровали, кек сушили и затем цианировали.

Снижение температуры автоклавного окисления с 200 до 180 °С приводило к снижению извлечения золота с 89,3 до 78,8 %. Повышение температуры автоклавного процесса до 225 °С не приводило к увеличению извлечения золота при цианировании.

Авторы исследований отмечают, что при повышении температуры автоклавного окисления флотоконцентрата до 225 °С возрастает извлечение железа и мышьяка в раствор до 7,5 и 5,5 г/дм³ соответственно. При этом в раствор переходит 30 % железа и 100 % мышьяка, а это требует повышенного расхода реагентов при нейтрализации растворов.

Повышение парциального давления до 1,0 МПа не приводит к увеличению извлечения золота, а снижение до 0,3 МПа понижает извлечение золота цианированием на 5 %.

Часть кека автоклавного окисления флотоконцентрата цианировали с подачей угля в пульпу (CIL-процесс). При этом извлечение золота повысилось с 78,8 до 94,9 %. Таким образом, нейтрализовано негативное влияние угля, который находится во флотоконцентрате, на извлечение золота в процессе цианирования.

В результате исследований определены оптимальные условия автоклавного окисления флотационных концентратов месторождения Албазино.

Процесс состоит из двух стадий.

Первая стадия – предварительное подкисление пульпы с целью разрушения карбонатов, присутствующих во флотоконцентрате.

Вторая стадия – автоклавное окисление с целью полного окисления сульфидных и сульфоарсенитных минералов и освобождение содержащихся в них драгоценных металлов.

Параметры автоклавного окисления:

1. Расход серной кислоты на атмосферное окисление – 80-100 кг/т концентрата.
2. Температура автоклавного окисления – 200 °С.
3. Парциальное давление кислорода – 0,5 МПа (общее давление в автоклаве – 2,1 МПа).
4. Продолжительность автоклавного процесса – 2,5 часа.
5. Извлечение золота 96 %, серебра – 52 %.

Расход основных реагентов на 1 т флотоконцентрата:

1. Серная кислота – 80-100 кг.

2. Кислород – 50-80 кг.

3. Известь (в пересчете на 100 % CaO) – 95-120 кг.

История выбора технологии автоклавного окисления переработки упорных золотосодержащих концентратов, характеристика основного технологического оборудования, анализ финансовых затрат, концепция развития Амурского гидрометаллургического комбината, первого в Российской Федерации золотодобывающего предприятия, использующего автоклавный процесс, хорошо представлена в презентации компании «Полиметалл», в работах сотрудников ОАО «Полиметалл УК», ЗАО «Полиметалл Инжиниринг» [421-426].

В 2008 г. в компании SGS Lakefield (Канада) были проведены тестовые испытания автоклавного окисления концентратов.

В 2009 г. ЗАО «Полиметалл Инжиниринг» совместно с компанией SNC Lavalin (Канада) подготовили проект Амурского ГМК.

В 2011 г. завершено строительство производственных объектов, монтаж основного технологического оборудования.

Предприятие оснащено современным технологическим оборудованием ведущих мировых производителей: Outotec, Andritz Separation GmbH, Dow Chemical, Air Liquid, Kemix, Ecnj, Warman, Siemens Val.

Минеральная база Амурского ГМК состоит из упорных флотационных концентратов месторождений Албазино (Хабаровский край) и Майское (Чукотский АО). Проектная мощность Амурского ГМК по переработке упорных концентратов до 225 тыс. т/год [423, 426], таблицы 9.2 и 9.3.

Таблица 9.2. Минеральная база АГМК на 01.01.2014 г.

Месторождение		Албазино	Майское
Рудные запасы	Золото, млн. унций	1,5	2,0
	Содержание золота, г/т	5,1	8,8
Минеральные ресурсы (добавочные к рудным запасам)	Золото, млн. унций	3,6	4,1
	Содержание золота, г/т	4,8	9,9

Оценка выполнена в соответствии с Кодексом JORG (2012).

Таблица 9.3. Производство концентратов для АГМК в 2013-2014 гг.

Месторождение	Албазино	Майское
Концентрат, тыс. т/год	140	85
Содержание золота, г/т	50	75
Содержание сульфидной серы, %	6,5	22

Технологическая схема переработки флотоконцентратов включает следующие операции, рисунок 9.1:

- Кондиционирование концентратов (выемка концентратов из 14-тонных оборотных и 1,5-тонных контейнеров, дезинтеграция слежавшихся комков концентрата в шаровой мельнице, распульповка и смешивание концентратов для поддержания стабильного содержания серы в питании автоклава).

- Подкисление пульпы серной кислотой для разрушения карбонатов.

- Автоклавное окисление, в процессе которого достигается окисление серы на 96-98 %. Для старта процесса используется пар, вырабатываемый парогенератором. После выхода на рабочую температуру и подачи кислорода реакция протекает в экзотермическом режиме, т. е. не требует дополнительного нагрева. Для регулировки температуры в процессе используется охлаждающая вода. Автоклав имеет 5 секций, полный геометрический объем внутренней части – 190 м³, рабочий объем – 153 м³.

- Окисленная пульпа из автоклава поступает в самонспаритель, где охлаждается до ~100 °С и далее направляется на охлаждение в аппараты мгновенного вскипания (АМВ), где ее температура понижается до 40-47 °С (в зависимости от времени года). Отходящий пар поступает в конденсатор и затем очищается в скруббере Вентури. Тепло процесса утилизируется в устройстве быстрого нагрева питания автоклава, а также используется для потребностей предприятия.

- Каскад нейтрализации пульпы с добавлением известняка до pH = 5,5-6,0 и повышение его до 10,5 при добавлении извести. Процесс протекает в каскаде из 6 емкостей, выполненных из нержавеющей стали, и занимает более 6 ч.

- Щелочная пульпа направляется в цикл сорбционного выщелачивания (CIL), где происходит цианирование золота и его сорбция на активированный уголь.

- Насыщенный золотом уголь транспортируется на участок десорбции и электролиза. Регенерированный уголь возвращают в процесс (CIL). Полученный катодный осадок направляют в плавильное отделение для получения сплава Доре.

- Хвосты CIL фильтруют на пресс-фильтрах фирмы Andritz Separation GmbH и отправляют автотранспортом на склад кека.

- Фильтрат подается в сгуститель-классификатор для осветления и затем – на участок очистки оборотных технологических растворов методом обратного осмоса для очистки от солей. Пермеат снова поступает в процесс и используется для распулповки концентратов в качестве охлаждающей воды в автоклав и частично для приготовления реагентов.

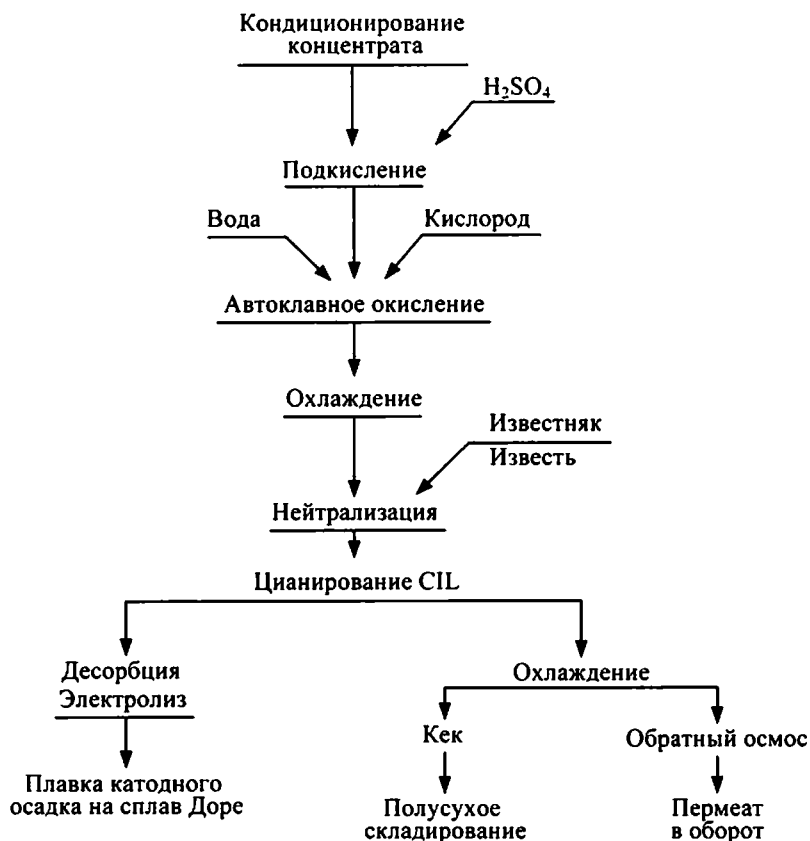


Рисунок 9.1. Принципиальная технологическая схема переработки флотационных концентратов

На рисунке 9.2 представлена аппаратурная схема ЗИФ, спецификация к ней – в таблице 9.4. Схема составлена специалистами Иргиредмета на основании собственных наблюдений, пояснений специалистов комбината и наличия демонстрационных плакатов и брошюр [427].

Флотационный концентрат руды Албазинского месторождения содержит 54-60 г/т золота. Влажность концентрата – 9-14 %.

Содержание сульфидной серы в концентрате 4-6 %, что создает сложности с тепловым балансом, поэтому в руду дополнительно подшихтовывают пиритный концентрат (около 5 %).

Флотационный концентрат доставляется на предприятие в «бигбегах».

Общая производительность цеха по концентрату – 22 т/ч.

Перед декарбонизацией флотоконцентрат доизмельчают в шаровой мельнице, работающей в открытом цикле. Мельница оснащена классификатором.

Измельченный флотоконцентрат проходит через контрольный грохот.

Мельница, классификатор и грохот находятся в отдельном помещении (участок растаривания и дозирования концентрата), а чаны распульковки, декарбонизации и расходная емкость серной кислоты – на открытом воздухе.

Кроме кислоты для декарбонизации используют оборотную окисленную пульпу (до 20 % оборотного материала).

Пульпа проходит стадию нагрева в нагревательной башне. Диаметр башни – 1850 мм, высота – 6100 мм. Рабочий объем – 16 м³. Башня изготовлена на Shanghai Morimatsu Chimecal (КНР) из сплава SAF 2507 (аналог 03X17H14M3). Нагрев пульпы осуществляется оборотным паром из самоиспарителя. Нагретая до 75-85 °С пульпа поступает в расходную емкость.

Рядом с емкостью расположены вспомогательные бустерные насосы (3 шт.) и два насоса высокого давления (GENO ZPM 500, Германия), эл.мощность – 110 кВт, производительность – до 55 м³/ч, давление – 3089 кПа.

Для гидropодпора бустерных насосов предусмотрен подвод воды. Для насосов высокого давления вода не требуется.

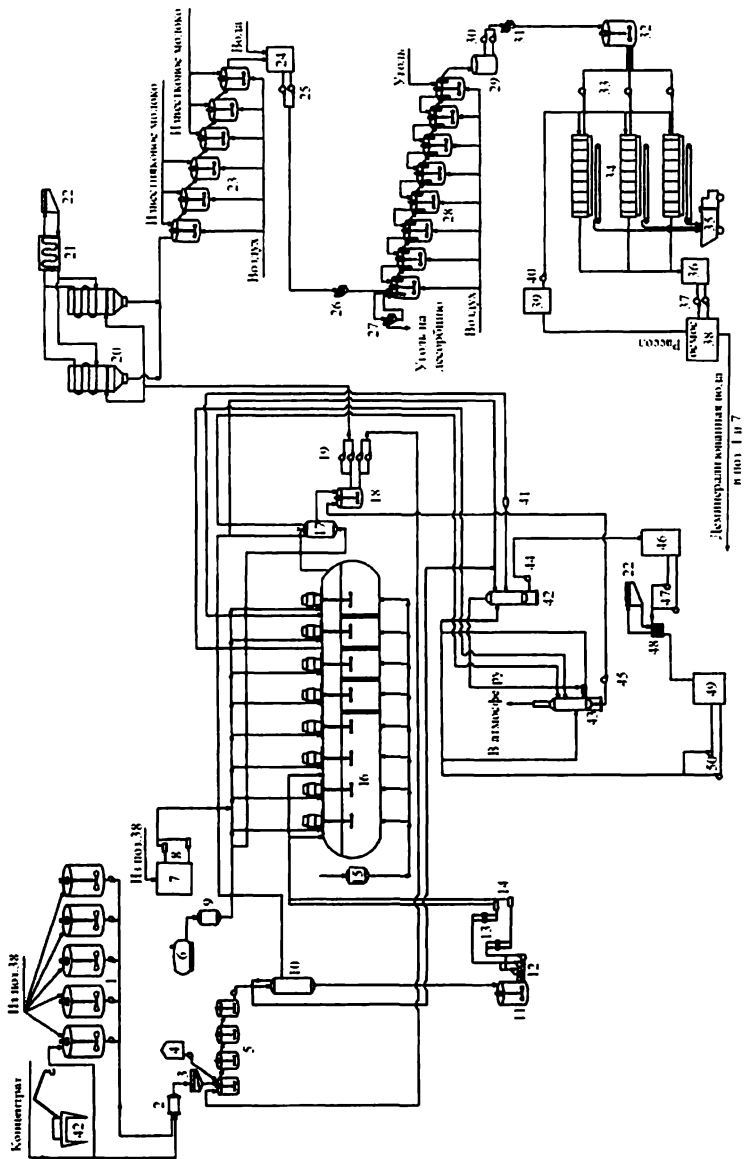


Рисунок 9.2. Принципиальная схема ЗИФ

Таблица 9.4. Спецификация к рисунку 9.2

Номер п/п	Наименование	Количество, шт.
1	Чаны для распульповки и дозирования концентрата	5
2	Мельница доизмельчения концентрата	1
3	Грохот	1
4	Расходная емкость серной кислоты	1
5	Чаны декарбонизации	4
6	Парогенератор	1
7	Емкость оборотной воды	1
8	Водяные насосы высокого давления	2
9	Ресивер пара	1
10	Колонна нагрева пульпы	1
11	Расходная емкость концентрата	1
12	Бустерные насосы	3
13	Корзиночные фильтры	4
14	Насосы высокого давления пульпы	2
15	Ресивер кислорода	1
16	Автоклав	1
17	Самоиспаритель	1
18	Приемная емкость окисленной пульпы	1
19	Насосы окисленной пульпы	4
20	Аппараты второй стадии охлаждения	2
21	Теплообменник (змеевик)	1
22	Градирия	?
23	Чаны нейтрализации	6
24	Приемная емкость нейтрализованной пульпы	1
25	Насосы нейтрализованной пульпы	2
26	Грохот щепоотделения	1
27	Грохот отделения угля	1
28	Чаны сорбционного цианирования	8
29	Приемная емкость хвостов цианирования	1
30	Насосы пульпы хвостов цианирования	2
31	Контрольный грохот	1
32	Расходная емкость фильтрации	1
33	Насосы питания фильтр-прессов	3
34	Фильтр-пресс	3
35	Автотранспорт вывоза хвостов	?
36	Емкость фильтра	1
37	Насосы	2
38	Установка обратного осмоса	1
39	Емкость для рассола	1

Продолжение таблицы 9.4

Номер п/п	Наименование	Количество, шт.
40	Насос для рассола	1
41	Дроссельная катушка	1
42	Конденсатор	1
43	Скруббер	1
44	Насос	2
45	Насос	2
46	Емкость горячей воды	1
47	Насос	2
48	Теплообменник (змеевик)	1
49	Емкость охлажденной воды	1
50	Насосы	2

Между вспомогательными и высоконапорными насосами установлены контрольные (корзиночные) фильтры для предотвращения попадания случайных предметов в насосы.

После фильтров и после насосов высокого давления предусмотрены линии аварийного сброса пульпы в зумпф с погружным насосом.

В таблице 9.5 представлены характеристики основного технологического оборудования Амурского ГМК [421].

Таблица 9.5. Характеристики основного технологического оборудования АГМК [421]

Наименование	Значения
Автоклав	Диаметр – 3600 мм; Длина – 22350 мм; Рабочий объем / количество секций – 150,9 м ³ / 5 шт; Рабочее давление – 21 бар; Рабочая температура – 200 °С. Материал изготовления – Углеродистая сталь футерованная кирпичом Shanghai Morimatsu Chemical (КНР)
Агитаторы автоклава с уплотнениями	Количество – 8 шт, Материал изготовления – Титан, Мощность эл-двигателя – 110 кВт. EKATO RMT (Германия)
Футеровка автоклава	DSB SAUREBAU GMBH (Германия)
Погружные трубы автоклава	Количество – 28 шт. Материал – Inccjel/Titan AT&F Advanced Metals (США)
Клапана автоклава	Материал – Incoel / Titan/SAF/CS/Monel Mogas (США), Caldera (США), Хомох (США), WOLSELEY (Германия), SchuF (USA), Matheson Valves (USA)
Кислородная станция	Чистота кислорода – 93 %, Производительность кислорода 4002 н.м.куб/ч, Давление – 28 бар. AIR LIQUIDE (Франция)

Продолжение таблицы 9.5

Наименование	Значения
Парогенератор с системой водоподготовки	Производительность – 6445 кг пара в час, Температура – 220С. Обратноосмотическая система водоподготовки
Нагревательная башня	Диаметр – 1850 мм, Высота – 6100 мм, Рабочий объем – 16 м ³ , Материал изготовления – SAF 2507 Shanghai Morimatsu Chemical (КНР)
Самоиспаритель	Диаметр – 4400 мм; Высота – 6640 мм; Рабочий объем – 61,8 м ³ ; Материал изготовления - Углеродистая сталь футерованная кирпичом Shanghai Morimatsu Chemical (КНР)
Насос питания автоклава – 2 шт.	Производительность – 55 м ³ /ч; Давление – 3089 кПа Эл. мощность – 110 кВт ГЕНО ZPM 500, Weir Minerals (Германия)
Аппарат мгновенного вскипания – 2 шт.	Диаметр – 2200 мм, Высота – 6600 мм, Рабочий объем – 61,8 м ³ , Нерж. сталь 08X17H13Б2Т ООО КБ «Теплосибмаш» (Россия)
Установка обратного осмоса	Производительность – 90 м ³ /ч, Количество ступеней очистки – 4, Установленная мощность – 350 кВт НПП «Биотехпрогресс», Россия

На рисунке 9.3 представлен автоклав Амурского ГМК в 3D, на рисунке 9.4 монтаж автоклава.

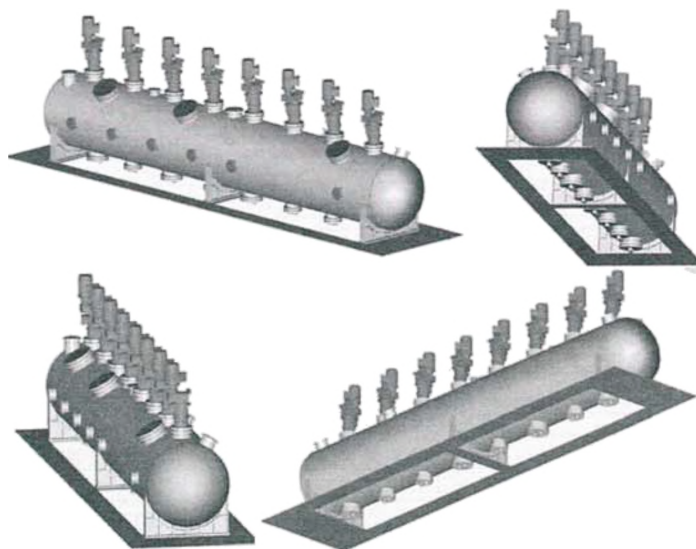


Рисунок 9.3. Автоклав Амурского ГМК [423]



Рисунок 9.4. Монтаж автоклава

Теплоизоляция внешней поверхности автоклава не предусмотрена. Функции теплоизоляции выполняет футеровка. Температура поверхности корпуса автоклава составляет $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, поверхности крышек люков – $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Загрузочная труба автоклава с запорным шаровым клапаном Mogas (США). По проекту предусмотрено два входа, но используется один.

Агитаторы автоклава выполнены из титана, мощность двигателя 110 кВт, ЕКАТО RMS Z (Германия).

Ввод кислорода предусмотрен в днище автоклава. Кислород вводится под каждую мешалку. Перед автоклавом на кислородных линиях установлены запорные клапана Mogas (США). Все клапаны дублируются. В каждую кислородную линию предусмотрен подвод промывной воды.

Охлаждающая вода (и пар) вводится в автоклав с боковой поверхности. Всего шесть вводов.

На верхней поверхности автоклава установлен изотопный датчик уровня.

При необходимости пульпа из автоклава может сливаться на пол. Пульпа собирается в зумпфе и перекачивается в один из расходных танков или в емкость сбора окисленной пульпы.

Оператор дистанционно контролирует параметры процесса и при необходимости вносит корректировки. С пульта компьютера включаются и выключаются все агрегаты автоклава. Расход воды в автоклав поддерживается автоматически путем задачи необходимой температуры в секциях аппарата.

Охлаждающая вода подается двумя насосами (один в работе) из расходной емкости. Используются многоступенчатые центробежные насосы (50 /32) мощностью по 45 кВт.

Для обеспечения охлаждения и гидравлического затвора агитаторов автоклава используется установка EKATO ESD (Германия).

Для подпитки деминерализованной водой установки EKATO ESD используют установку осмоса компании « Anderson Degremont Technologies».

Для пуска автоклава предусмотрен его нагрев острым паром через линии подачи охлаждающей воды.

Парогенератор компании «Anderson Degremont Technologies» размещен в помещении совместно с оборудованием для водообеспечения.

Паспортная производительность парогенератора 6445 кг/ч, температура пара 220 °С. Парогенератор работает на газе.

Нагрев автоклава после его остановки проводится со скоростью 15 °С/ч до 100 °С и со скоростью 10 °С/ч до 200 °С.

Кроме автоклава паром осуществляется нагрев корпуса самоиспарителя, так как предварительный нагрев необходим для аппаратов, имеющих кирпичную футеровку.

Для генерации пара используется деминерализованная вода установки осмоса. Установка имеет четыре ступени очистки. Производительность установки 90 м³/ч, установочная мощность - 350 кВт.

Производитель установки - НПП «Биотехпрогресс» (Россия).

Установка потребляет фильтрат хвостов цианирования.

В рабочем режиме деминерализованная вода используется для распульковки флотоконцентрата, а рассол направляют для промывки кека фильтрации хвостов цианирования. Таким образом, часть загрязненных вод сбрасывается с влагой кека на спецхранение. По грубым расчетам максимальный сброс воды с влагой кека составляет около 300 м³ в сутки. Потребление свежей воды фактически – 480 м³ в сутки (по проекту – 200 м³ в сутки) и около 50 тонн воды приходит с влагой концентрата. Таким образом появляется суточный дисбаланс воды – 230 м³.

Кислород с чистотой 93 % поступает с кислородной станции абсорбционного типа фирмы Air Liquide (Франция). Производительность станции – 3720 $\text{м}^3/\text{ч}$ (проектная – 4002 $\text{м}^3/\text{ч}$). Давление кислорода – 28 бар.

Разгрузка окисленной пульпы из автоклава осуществляется по трубопроводу, выведенному через фланец люка на верхней части корпуса. На линии непосредственно у автоклава установлен запорный клапан Mogas (США). В линию пульпы подведена промывочная горячая вода по линии с запорным клапаном Mogas (США). Линия пульпы имеет ответвление для сброса пульпы в напольный зумпф автоклавного участка.

В рабочем режиме пульпа сбрасывается в самоиспаритель. Диаметр корпуса самоиспарителя – 4400 мм, высота – 6640 мм. Рабочий объем – 61,8 м^3 . Корпус самоиспарителя выполнен на Shanghai Morimatsu Chimecal (КНР) из углеродистой стали, футеровка из кислотостойкого кирпича DSB Saurebau GMBH (Германия).

На трубопроводе подвода пульпы установлен дублирующий шаровой запорный клапан Mogas (США). За этим клапаном врезана линия охлаждающей воды с запорной (два последовательных шаровых клапана) и регулирующей арматурой (конический клапан). На самоиспарителе, на линии ввода, установлен игольчатый клапан Caldera (США).

Пар из самоиспарителя направляется в две точки: в конденсатор и в колонну нагрева исходной пульпы. Кроме того, предусмотрена возможность аварийного сброса пара в атмосферу.

Основная масса пара из самоиспарителя направляется в конденсатор. Диаметр корпуса конденсатора – 1850 мм, высота – 11200 мм, исполнение – нержавеющая сталь.

Конденсация пара осуществляется за счет орошения охлажденной водой с расходом около 100 $\text{м}^3/\text{ч}$.

В конденсатор поступает основной поток абгаза из автоклава. Для предотвращения вибрационной нагрузки на конденсатор на линии подачи абгаза предусмотрена расширительная емкость («дроссельная катушка»). Емкость имеет цилиндрическую форму с вместимостью 200 литров. Перед емкостью установлен игольчатый клапан. Газ подается в емкость через сопло с керамической футеровкой. После расширительной емкости газ поступает в конденсатор с практически нормальным давлением.

В конденсатор также заведены газовые выбросы из нагревательной колонны и чана окисленной пульпы.

Жидкий слив конденсатора с температурой около 95 °С с помощью насосной пары (200×150) с мощностью двигателей 30 кВт направляется в емкость горячей воды вместимостью около 100 м³. Из этой емкости горячая вода посредством насосной пары направляется на технологические нужды и другой насосной парой в змеевик (бойлер). Охлаждение воды в бойлере происходит другим водяным контуром, который заиклен с градирней.

Охлажденная в змеевике вода с температурой около 60 °С самотеком поступает в емкость охлажденной воды вместимостью 200 м³.

Из этой емкости охлажденная вода с помощью насосной пары направляется в конденсатор.

Газовые выбросы конденсатора направляются в скруббер Вентури. В этот аппарат заведена вспомогательная линия сброса абгаза из автоклава. Непосредственно в эту линию предусмотрена подача охлаждающей воды.

Диаметр скруббера – 915 мм, высота – 5310 мм. Корпус выполнен из нержавеющей стали. На корпусе скруббера установлена сбросная труба диаметром 400 мм и высотой – 22800 мм.

Образующиеся стоки скруббера направляются в узел нейтрализации насосной парой (80×50) мощностью 1,5 кВт.

Кислые выбросы вентиляционной системы участка автоклавного окисления перед выбросом в атмосферу собираются в расширительную емкость, где происходит конденсация паров и осаждение аэрозолей.

Отвод пульпы, охлажденной до 95-100 °С, осуществляется самотеком в чан с механическим перемешиванием вместимостью 180 м³. Мощность привода агитатора 15 кВт.

К чану подключены две группы насосов по две штуки в группе. Все насосы имеют частотно-регулируемый привод. Во все насосы подведена вода для гидроподпора. Первая группа насосов (100×80) мощностью по 15 кВт обслуживает вторую стадию охлаждения пульпы. Горячие трубопроводы экранированы термоизоляцией.

Вторая группа насосов (80×50) мощностью по 3,7 кВт обеспечивает рециркуляцию пульпы на стадию декарбонизации исходной пульпы.

Вторая стадия охлаждения пульпы состоит из двух аппаратов (колонн). Диаметр каждой колонны – 2200 мм, высота – 6600 мм, рабо-

чий объем – 61,8 м. Исполнение – нерж. сталь 08х17Н13М2Т. Производитель – ООО КБ «Теплосибмаш» (Россия).

В аппарате поддерживается пониженное давление, обеспечивающее кипение жидкости при 50-60 °С. В нижней части колонны происходит разбрызгивание и вскипание пульпы. В верхней части аппарата установлены змеевики из сборки труб диаметром 20 мм и длиной 2,5 м. Общая длина труб в сборке около 600 м.

На змеевике происходит конденсация пара. Конденсат попадает обратно в пульпу. Охлажденная до 50-60 °С пульпа направляется самотеком на нейтрализацию.

В качестве теплоносителя используют антифриз. Нагретый антифриз направляется в водоохлаждаемый змеевик. Нагретая вода из этого змеевика охлаждается в градирне.

Из аппаратов второй стадии охлаждения пульпа самотеком направляется на нейтрализацию. Нейтрализация осуществляется в цепочке из шести чанов с механическим перемешиванием (емкость каждого ориентировочно 100 м³). Перемещение пульпы по чанам осуществляется самотеком. В первые три чана подается известняковая, в три последующие чана – известковая суспензии. Предусматривается дозирование антискалянта. В каждый чан подается воздух.

Нейтрализованная пульпа собирается в зумпфе с насосной парой.

Реагенты-нейтрализаторы готовятся на специальном реагентном участке, который оснащен шаровыми мельницами в паре с классификаторами (две рабочие пары различных типоразмеров) и четырьмя расходными емкостями.

Нейтрализованная пульпа поступает на участок сорбционного цианирования (СІР). Цианирование происходит в восьми чанах с механическим перемешиванием, расположенных уступами.

Емкость чана ориентировочно 150 м³. При производительности участка по твердому – 700 т/сут, время выщелачивания составит около 24 часов.

Перед чанами цианирования установлен грохот щепоотделения.

Аппараты оснащены барабанными дренажами и эрлифтами для перемещения активированного угля. Уголь из первого чана выводится на грохот.

Цианид из специальной расходной емкости подается в три первых аппарата. Расход цианида составляет 2 кг на тонну концентрата.

Хвосты цианирования собираются в зумпфе насосной пары, которая через контрольный грохот направляет пульпу в расходный чан участка фильтрации.

На участке установлено три пресс-фильтра с размером плиты 2000х2000. Количество плит – 59.

В работе находятся два фильтра. Цикл работы: набор кека – 20 минут, сброс кека – 5-10 мин.

Кек сбрасывается в приемную воронку и конвейером загружается в самосвалы.

На ЗИФ имеется радиальный сгуститель диаметром 18 м, но он не используется, так как малосернистый концентрат руды «Албазино» не требует сгущения после автоклавного окисления.

Продолжительность смены на фабрике 12 часов. Всего 4 смены.

Техперсонал ЗИФ:

Служба автоматизации – 22 чел.

Служба гл. механика – 35 чел.

Служба гл. энергетика – 20 чел.

ТВГС (тепло, вода, вентиляция) – 15 чел.

Персонал кислородной станции – 6 чел.

Персонал гидрометаллургического цеха – 109 чел.

Персонал склада концентрата – 9 чел.

Аналитическая лаборатория – 35 чел.

ОТК – 14 чел.

Экологическая безопасность комбината обеспечивается:

- Качественной газоочисткой.
- Получением и складированием отвальных продуктов технологии (кеков цианирования), относящихся к 5 классу опасности.
- Организацией гидрозащитного экрана под складом кека.
- Обратным водоснабжением.
- Очисткой стоков ливневой канализации и их сбором и использованием в технологии.
- Устройством станции очистки ливневых аварийных стоков склада кека.

При реализации проекта были проблемы, главные из которых:

- Коррозионностойкие сплавы типа «Inconel» для фланцев, патрубков, труб не выдерживали агрессивного воздействия среды. Потребовалась их замена на титан.

- Характеристики осмотической установки не соответствовали заявленным, что привело к невозможности переработки концентрата руды Майского месторождения.

- Высокотехнологические сварочные работы не удалось провести с нужным качеством силами местных специалистов. Приглашали иностранных сварщиков.

В таблице 9.6 представлены основные проектные и достигнутые показатели на Амурском ГМК.

Таблица 9.6. Основные проектные и достигнутые показатели на Амурском ГМК [426]

Технологический показатель	Проектное значение	Достигнутое значение
Переработка концентрата, т/ч	22	22-25
Производительность кислородного завода по кислороду, кг/ч	5352	5250
<i>Участок автоклавного окисления</i>		
Поток пульпы, м ³ /ч	37-40	40-50
Содержание серы в питании автоклава, %	6,5	7,4
Температура в автоклаве, °С	200	203-206
Давление в автоклаве, кПа	2170	2190
Степень окисления серы, %	98	98
<i>Участок охлаждения и нейтрализации</i>		
Температура на входе в теплообменник АМВ, °С	90-99	93
Температура пульпы на выходе из теплообменника, °С	43-47	47
рН второй стадии нейтрализации	10,4-10,7	10,7
<i>Участок сорбционного выщелачивания</i>		
Содержание твердого в пульпе, %	30-35	33-42
Концентрация NaCN, г/л	0,1-1,0	0,35
Среднее содержание угля в каскаде сорбционного цианирования, % (об.)	1,5-1,8	1,8

Продолжение таблицы 9.6

Технологический показатель	Проектное значение	Достигнутое значение
<i>Участок обратного осмоса</i>		
Производительность по фильтрату, м ³ /ч	98,8	100
Производительность по пермеату, м ³ /ч	75	75

В таблице 9.7 представлены капитальные затраты Амурского ГМК за период 2010-2012 гг.

Таблица 9.7. Капитальные затраты Амурского ГМК, \$млн. [421]

	2008	2009	2010	2011	2012	Всего
Строительство	3	10	43	28	33	117
Оборудование	-	-	6	52	14	72
Установка оборудования	-	-	2	3	7	12
Всего	3	10	51	83	54	201

На рисунке 9.5 представлена структура денежных затрат на переработку концентрата Албазино на АГМК.

На Амурском ГМК приняты две концепции развития предприятия. Концепция Б – переработка Албазинского концентрата, включая 1-ю и 2-ю очередь. Объем переработки – 225 тыс. т концентрата в год. Исключается строительство дополнительных переделов. Необходима будет модернизация насосного парка, обвязка систем и оборудования предприятия.



Рисунок 9.5. Структура денежных затрат по переработке концентрата Албазино на Амурском ГМК

Концепция А, представленная на рисунке 9.6, включает переработку Албазинского концентрата 1-ой и 2-ой очереди и переработку Майского концентрата.

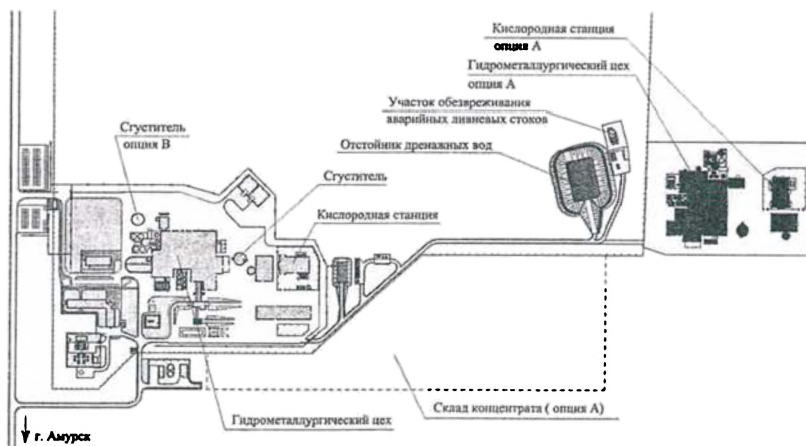


Рисунок 9.6. План развития фабрик. Концепция А: Албазино, Албазино-2, Майское [421]

Планируемый объем переработки 325-375 тыс. тонн концентрата в год. Планируется строительство второго автоклавного передела, участков нейтрализации, цианирования, десорбции и электролиза, фильтрации, кислородной станции, участка очистки оборотных растворов, вспомогательных зданий и сооружений [421].

9.2. Покровский автоклавно-гидрометаллургический комбинат

Покровский рудник находится в Амурской области, рисунок 9.7 [428, 429].



Рисунок 9.7. Покровский рудник

Рядом с рудником проходит железная дорога и федеральная автотрасса. Амурская область обеспечена энергоресурсами. Хорошо развита производственная и социальная инфраструктура.

В 1994 году с получением лицензии на разработку Покровского месторождения взяла старт зарегистрированная в Лондоне компания Peter Hambro Mining – будущий «Петропавловск» [430]

В 1999 году на Покровском руднике методом кучного выщелачивания получено первое золото.

Истощение запасов богатых золотосодержащих руд привело к поиску и разработке новых технологических процессов для извлечения золота из упорных руд.

В 2008 г. компания «Петропавловск» организовала в Санкт-Петербурге собственный исследовательский центр ООО НИЦ «Гидрометаллургия», специализирующийся на автоклавной технологии.

На опытно-промышленном заводе в Благовещенске силами сотрудников ООО НИЦ «Гидрометаллургия» создан пилотный автоклав, работающий в непрерывном режиме, рисунок 9.8.

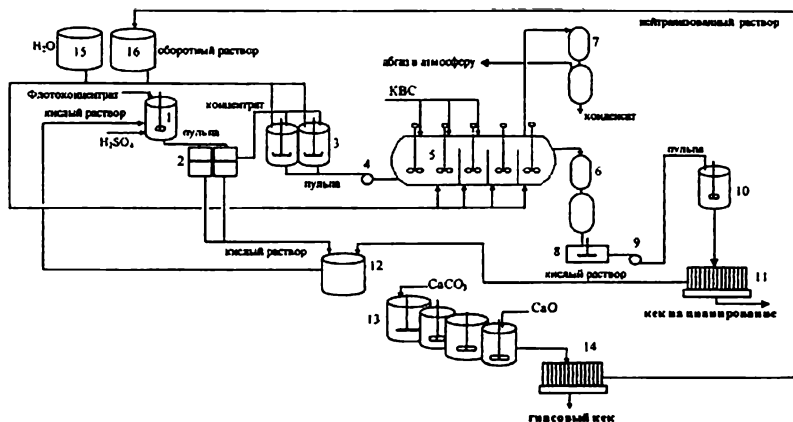


Рисунок 9.8. Схема цепи аппаратов АПУ:

1 – реактор кислотной обработки; 2 – нутч-фильтры; 3 – реакторы репульсации; 4 – насос высокого давления; 5 – горизонтальный автоклав; 6 – сосуды выгрузки пульпы; 7 – сосуды выгрузки абгаза; 8 – приемник пульпы; 9 – насос; 10 – реактор кондиционирования; 11, 14 – фильтр-пресс; 12 – сборник кислых растворов; 13 – реакторы нейтрализации растворов; 15 – сборник дистиллированной воды; 16 – сборник оборотных растворов [431]

Детальное описание автоклавной пилотной установки представлено в работах НИЦ «Гидрометаллургия», в частности в работе С.Н. Лях, М.В. Клементьева, Я.М. Шнейерсона [431].

АПУ состоит из нескольких технологических узлов:

- приготовления пульпы;
- подачи в автоклав и подогрева пульпы;
- подачи воды, реагентов и/или оборотных растворов в автоклав;
- подачи кислорода в автоклав;
- разгрузки пульпы из автоклава;
- разгрузки абгаза из автоклава;
- автоматизированной системы контроля и управления.

Основным агрегатом установки является горизонтальный титановый автоклав (40 л) с 5 перемешивающими устройствами, предназначенный для окислительного выщелачивания сульфидов при температуре 180-230 °С и давлении кислорода 2,4-2,5 МПа. Автоклав снабжен 4 внешними электронагревателями мощностью 8 кВт (1 ТЭН) и 4 кВт (2-4 ТЭН). Корпус автоклава разделен на 4 секции съемными перегородками, первая секция по объему в два раза больше остальных. Каждая секция снабжена перемешивающим устройством, для каждой мешалки предназначен отдельный электродвигатель, который по ременной передаче приводит их в движение. Скорость вращения для всех мешалок одинаковая и изменяется в интервале 0-1500 об./мин, рисунок 9.9.

На АПУ предусмотрена возможность непрерывной подачи жидких и газообразных реагентов. Пульпа с необходимым соотношением Ж: Т непрерывно подается шнековым насосом «NETZSCH» производительностью 7-25 л/час. Расход контролируется и регулируется расходомером пульпы. Предусмотрена система подогрева пульпы перед автоклавом, которая представляет собой 4 алюминиевых нагревательных элемента, установленных непосредственно на металлическом трубопроводе.

Для окисления используется технический кислород из баллонов. Предусмотрена возможность подачи кислорода только под три мешалки. Обычно кислород подают под первые три мешалки в жидкую фазу, остальные работают по принципу самовсасывающих мешалок. Конструкция кислородных линий и отверстий во всех крышках мешалок позволяет использовать для работы любые конфигурации подачи кислорода, как в жидкую, так и в газовую фазу. Расход кислорода под каждую мешалку устанавливается и контролируется индивидуальным расходомером газа BRONKHORST.

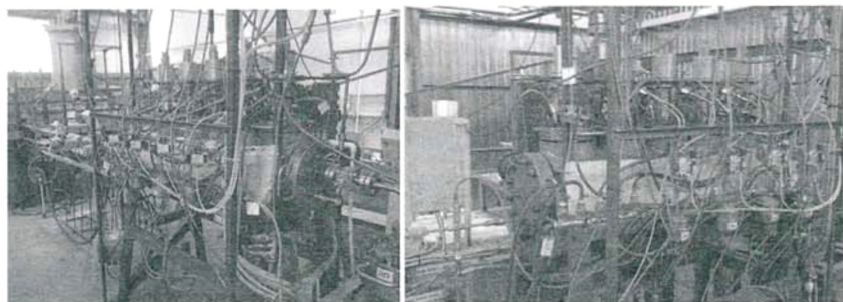


Рисунок 9.9. Автоклавная пилотная установка

Поддержание заданной температуры в автоклаве осуществляется с помощью подачи «острой» охлаждающей воды в каждую секцию отдельным насосом-дозатором. Обычно окисление 80-90 % сульфидов происходит уже в первой секции автоклава, что приводит к большому тепловыделению за счет протекания экзотермических реакций, следовательно, расход охлаждающей воды в ней наибольший. В связи с этим установленные насосы-дозаторы имеют разную производительность по секциям (45, 25, 10 и 4 л/час).

В непрерывном режиме автоклав необходимо постоянно разгружать для предотвращения возможности его переполнения. Для этих целей предусмотрена система выгрузки пульпы, состоящая из двух титановых сосудов, верхнего (12 л) и нижнего (20 л), и весоизмерительного устройства. Верхний сосуд соединен непосредственно с автоклавом, он находится под постоянным воздействием температуры и давления. Нижний сосуд используется, когда наполнился верхний, сигналом служат показания весоизмерительного устройства. Для этого нижний сосуд заполняют сжатым воздухом или азотом, после чего давление в них уравнивается, и пульпа самотеком перетекает в нижнюю емкость. Нижний сосуд снабжен системой подачи воды в рубашку для охлаждения пульпы.

Система разгрузки абгаза используется в ходе всего опыта. По мере подачи технического кислорода (95-98 % O_2) в автоклаве накапливается азот и CO_2 , тем самым снижается парциальное давление кислорода и замедляется скорость окисления. Для избежания негативного их влияния и поддержания давления на заданном уровне регулировочным клапаном избыточные газы сбрасываются в линию выгрузки абгаза, состоящую из двух сосудов. Верхний сосуд снабжен системой подачи воды в рубашку для охлаждения горячих газов и пара. Пар конденсируется на его внутренних стенках и стекает в приемник конденсата (нижний сосуд).

Остальное технологическое и контрольно-измерительное оборудование обеспечивает работу автоклава в непрерывном режиме в заданных технологических условиях, а также фиксацию результатов испытаний [431].

Для осуществления автоклавно-гидрометаллургического проекта ГК «Петропавловск» организовала совместную работу специалистов ПХМ Инжиниринг, НИЦ «Гидрометаллургия», Outotec, ОАО «Иргиредмет».

В основу ТЭР положены решения, принятые ГК «Петропавловск», о создании в рамках проектов «Маломыр» и «Пионер» единого автоклавно-гидрометаллургического производства на площадке действующей ЗИФ ОАО «Покровский рудник» на месторождении «Покровское».

Автоклавно-гидрометаллургический передел является совмещенным для проектов «Маломыр» и «Пионер». Автоклавный передел состоит из 2-х технологических линий аппаратов, отдельно перерабатывающих флотоконцентраты месторождений Маломыр и Пионер. Линия для флотоконцентрата месторождения «Маломыр» – 4 автоклава; линия для флотоконцентрата месторождения Пионер – 2 автоклава. Рабочий объем автоклава (по футеровке) – 45-50 м³. Производство кислорода на 3-х кислородных станциях производительностью 10-11,5 тыс. нм³/час каждая (вариант на двух кислородных станциях: первая – 20-23,5 тыс. нм³/час; вторая – 7-9 тыс. нм³/час).

В основе технологии лежит процесс автоклавного окисления сульфидных минералов концентрата, главным образом, пирита и арсенипирита. Высвобождаемое золото извлекают при последующем сорбционном цианировании. Автоклавный передел имеет собственный водооборот через «гипсовое» хвостохранилище, рисунок 9.10.

Автоклавное окисление требует дополнительного измельчения флотоконцентрата до крупности -44 мкм 90-95 %.

Концентрат, поступающий на автоклавный передел, содержит карбонаты (кальцит, доломит и др.). Попадание карбонатных соединений в автоклав приводит к выделению СО₂, снижению парциального давления кислорода и вызывает необходимость увеличивать сброс абгаза. В результате снижается степень использования кислорода и повышается его расход. Во избежание этого предусмотрено предварительное разложение карбонатов (декарбонизация). Эта операция заключается в обработке концентрата кислым оборотным раствором – жидкой фазой пульпы после автоклавного окисления.

Карбонатные минералы концентрата разлагаются, образуя диоксид углерода, который сбрасывают в атмосферу.

Пульпа после декарбонизации поступает на фильтрацию (для концентрата Маломыр) или сгущение (для концентрата Пионер). Для обеспечения полноты удаления хлоридов промывку кека на фильтрации проводят не содержащей хлоридов водой. Кек репульпируют оборотной водой с минимальным содержанием хлоридов.

Рабочая температура автоклавного окисления – 215-225 °С, рабочее давление – 30-35 бар.

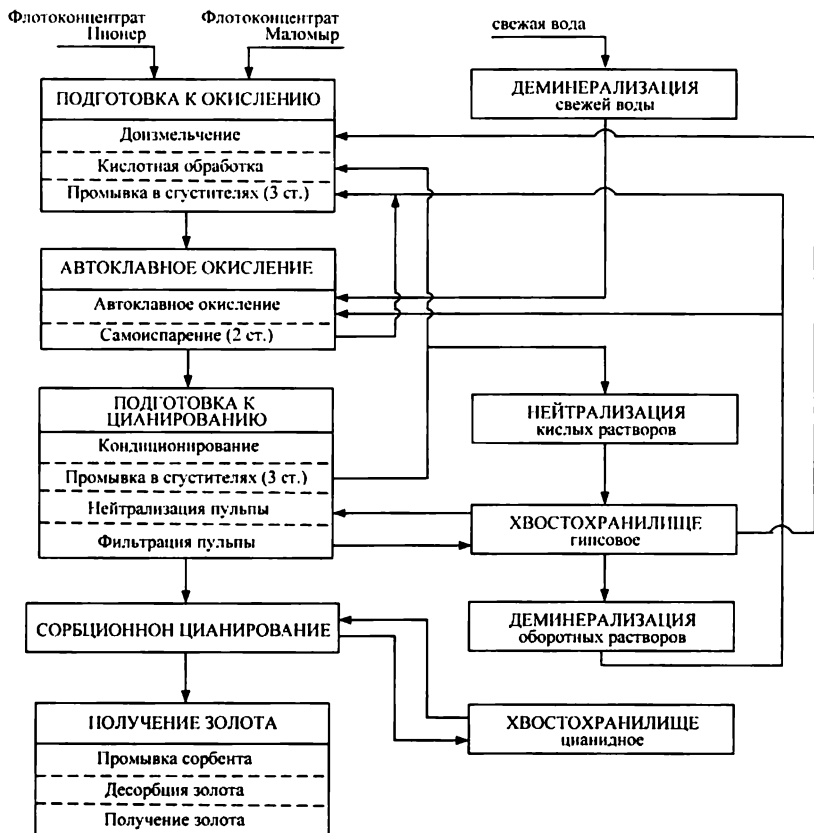


Рисунок 9.10. Технологическая схема Покровского автоклавно-гидрометаллургического производства

Для поддержания теплового режима автоклавного окисления, для отвода избыточного экзотермического тепла предусмотрена подача в автоклав холодной «острой» воды с минимально возможным содержанием хлорид-иона.

Требования к чистоте кислорода – не менее 98 %.

Охлаждение автоклавной пульпы осуществляется в самоиспарителях, где температура снижается с 215-225 °С до ~100 °С. Пар самоиспарителя конденсируется в скруббере, конденсат охлаждается в теплообменнике и используется в обороте.

Отходящие из автоклава и самоиспарителя газы подвергают очистке и сбрасывают в атмосферу.

Пульпу из самоиспарителя подают на кондиционирование. Цель кондиционирования – сокращение выхода кека автоклавного окисления и расхода известняка, извести и цианида на последующих переделах. При кондиционировании, осуществляемом при температуре 90-95 °С, происходит растворение образовавшихся на стадии автоклавного выщелачивания основного сульфата железа и ярозита. Кондиционирование в некоторой степени проходит уже в самоиспарителях при охлаждении пульпы до 100 °С. Однако при автоклавном окислении высокосернистых концентратов образование нерастворимых основных сульфатов железа достаточно велико и кондиционирование автоклавной пульпы целесообразно выделить в отдельную операцию для максимально полного растворения этих соединений.

Пульпу после кондиционирования сгущают с добавкой флокулянтов. Сгущенный продукт нейтрализуют известняком и известью. Полученный кек направляют на цианирование (RIP), а слив сгустителя на нейтрализацию известняком и известью. Полученную пульпу отправляют в «гипсовое» хвостохранилище.

Цианирование нейтрализованных кеков концентратов Маломир и Пионер после автоклавной обработки предусматривается на существующем сорбционном оборудовании ЗИФ-1 Покровского рудника с регенерацией насыщенного сорбента, электролизом и плавкой золото-содержащего катодного осадка. Хвосты цианирования кеков концентратов после обезвреживания сбрасываются в существующее хвостохранилище ЗИФ-1.

Приготовление пульпы известняка, необходимого для нейтрализации кислых растворов после автоклавного окисления предусматривается на существующем оборудовании ЗИФ-1: щековая дробилка; мельница «Каскад» в шаровой мельнице, работающей в замкнутом цикле со спиральным классификатором; шаровая мельница с гидроциклонами; расходная ёмкость.

Приготовление известкового «молока» включает приемный бункер негашеной извести, шаровую мельницу, работающую в замкнутом цикле со спиральным классификатором и расходную ёмкостью, оборудованную перемешивающим устройством.

Большую работу по предварительной оценке капитальных и эксплуатационных затрат автоклавного окисления флотационных концентратов, получаемых при обогащении руд месторождения Маломир выполнили сотрудники НИЦ «Гидрометаллургия» [432].

Авторы работы [432] отмечают высокое содержание серы во флотоконцентрате Маломир, что предопределяет высокий расход кислорода – 430 м³/т. С учетом степени использования кислорода (90-95 %) его фактический расход будет больше на 5-10 %.

Окисление сульфидов протекает с большим тепловыделением. Количество выделяющегося тепла составляет 12000 и 8500 кДж на 1 кг пирита и арсенопирита соответственно. Для концентрата Маломир выделение тепла за счет экзотермических реакций составляет 7530 кДж на 1 кг концентрата. Расчет теплового баланса показывает, что такое тепловыделение является избыточным. Это означает, что для проведения процесса в заданном режиме в автоклав необходимо подавать острую воду. Таким образом, технологическими особенностями концентрата Маломир, отличающими его от других концентратов, перерабатываемых на зарубежных заводах, являются высокое содержание сульфидной серы и обусловленный этим повышенный расход кислорода и необходимость компенсировать избыточное тепловыделение подачей в автоклав острой воды.

В соответствии с предлагаемой авторами технологической схемой исходный флотационный концентрат подвергается репульпации. Пульпа при Ж:Т = 2:1 насосом высокого давления подается в автоклав. В автоклаве под давлением кислорода 0,4 МПа и температуре 200 °С происходит окисление сульфидов и вскрытие тонкодисперсного золота.

Автоклавное окисление ведется в горизонтальных пятикамерных автоклавах, снабженных 6 мешалками. В первой камере, имеющей двойной объем, установлено две мешалки. Все мешалки имеют торцовые уплотнения, в которые под давлением подается вода. Корпус автоклава сделан из углеродистой стали, внутренняя поверхность защищена пленкой пирофлекс и футерована двумя слоями кислотостойкого кирпича.

Окисление идет с большим выделением избыточного тепла, поэтому в каждую камеру автоклава предусмотрена подача острой воды.

Выщелоченная пульпа поступает в самоиспаритель I, где в результате снижения давления до ~0,6-0,65 МПа и превращения части жидкой фазы в пар происходит охлаждение пульпы до ~160 °С. Выходящая из этого самоиспарителя пульпа поступает в самоиспаритель II, где поддерживается давление 0,015-0,016 МПа и пульпа охлаждается до 110-112 °С. Горячая пульпа из самоиспарителя II идет на двухстадий-

ную противоточную промывку в сгустителях. Пар самоиспарителей через каплеотбойник поступает в водоорошаемый скруббер.

Выходящий из автоклава абгаз, содержащий 15-20 % кислорода, 20-25 % азота, 60-70 % паров воды и небольшие количества двуокиси углерода, проходит каплеотбойник и скруббер и сбрасывается в атмосферу.

НИЦ «Гидрометаллургия» проведены предварительные маркетинговые обследования стоимости изготовления основных элементов промышленного автоклава: корпуса, футеровки, мешалок. В качестве образца был выбран автоклав, имеющий секции, примерно равные по трем измерениям: длине, ширине и высоте. Пятисекционный аппарат с шестью мешалками (первая секция – с двумя мешалками) имел следующие размеры: наружный диаметр – 4500 мм, общая длина – 22500 мм. По ходу предварительной проектной проработки размеров корпуса автоклава выяснилось, что для облегчения транспортировки следует уменьшить его диаметр.

Характеристики промышленного автоклава, предназначенного для переработки сульфидных флотоконцентратов месторождения Пионер

1. Общие положения

1.1. За основу конструкции промышленного автоклава, предназначенного для переработки сульфидного флотоконцентрата месторождения Пионер, принят автоклав диаметром корпуса около 2800 мм, стальной, футерованный кислотостойким кирпичом, производства Shanghai Morimatsu, КНР (ТКП Shanghai Morimatsu №B08-МС23-286 от 28.09.2009).

1.2. Основные критерии при выборе размеров металлического корпуса автоклава – ограничения при транспортировке: масса автоклава – не более 75 т, наружный диаметр корпуса – не более 3200 мм.

2. Технические характеристики автоклава

2.1. Внутренний объем автоклава по футеровке, м³: ≈60.

2.2. Коэффициент заполнения: 0,75.

2.3. Объем пульпы в автоклаве, м³: ≈45.

2.4. Тип - стальной, футерованный полимерной мембраной и кислотостойким кирпичом.

- 2.5. Количество перемешивающих устройств, шт: 6.
- 2.6. Количество секций, шт: 5.
- 2.7. Первая секция автоклава – сдвоенная.
- 2.8. Габариты металлического корпуса, D_{наружный} x Lцилиндра, мм: ≈2800 x 15300.
- 2.9. Масса металлического корпуса без футеровки, т: ≈75.
- 2.10. Максимальная рабочая температура, °С: 225.
- 2.11. Максимальное парциальное давление кислорода, МПа: 0,9.
- 2.12. Максимальное рабочее общее давление, МПа: 3,5.
- 2.13. Подача исходной пульпы: в первую секцию автоклава.
- 2.14. Способ ввода трубопровода подачи пульпы: под слой пульпы.
- 2.15. Подача кислородно-воздушной смеси (КВС): в каждую секцию автоклава.
- 2.16. Способ ввода кислородопроводов: через днище автоклава под мешалку.
- 2.17. Подача воды для охлаждения пульпы: в каждую секцию автоклава.
- 2.18. Способ ввода трубопроводов подачи воды для охлаждения пульпы: через днище автоклава под мешалку, концентрично относительно труб подачи кислорода, снаружи от них.
- 2.19. Выгрузка пульпы: из последней секции автоклава.
- 2.20. Способ выгрузки: горизонтальный трубопровод с отводом 90° вниз внутри автоклава.
- 2.21. Выгрузка абгаза: из последней секции автоклава.
- 2.22. Способ выгрузки: вертикальный трубопровод из самой верхней точки цилиндрической поверхности.
- 2.23. Линия эвакуации газов при срабатывании предохранительного клапана: из средней секции автоклава.
- 2.24. Способ эвакуации: вертикальный трубопровод из самой верхней точки цилиндрической поверхности.

3. Производительность автоклавного передела

- 3.1. Годовая переработка руды: 3100000 тонн.
- 3.2. Количество сульфидного концентрата загружаемого в автоклав: 124000 т/год.

3.3. Фонд рабочего времени автоклавного передела: 8000 час/год.

3.4. Производительность автоклавного передела по сульфидному концентрату: 16,0 т/час.

4. Характеристика сырья

4.1. Химический состав исходного сульфидного концентрата, массовая доля, %:

железа сульфидного	22,1
серы сульфидной	24,3
мышьяка общего	0,85
диоксида углерода в карбонатах	нет данных
золота, г/т	27,9
серебра, г/т	46,3.

4.2. Минеральный состав сульфидного концентрата. массовая доля, %:

пирита	44,5
арсенопирита	1,5
прочих сульфидов (пирротина, галенита, сфалерита, халькопирита, антимонита)	1,6.

4.3. Плотность твердого, кг/м³: 3000.

Вариант А: криогенная ВРУ.

5. Расход кислородно-воздушной смеси

5.1. Состав КВС, массовая доля кислорода, %:	99,0.
5.2. Содержание кислорода в сухом абгазе, %:	50,0.
5.3. Расход КВС на окисление сульфидов стехиометрический, нм ³ /т:	324,5.
5.4. Коэффициент использования кислорода, %:	99,0.
5.5. Расход КВС часовой, нм ³ /час:	5245.
5.6. Общее давление в автоклаве, МПа:	<3,3.

6. Загрузка пульпы

6.1. Отношение Ж:Т в исходной пульпе, м ³ /т:	1:1.
6.2. Производительность автоклава по исходной пульпе, м ³ /ч:	21,33
в том числе, твердого, т/ч:	16,0,
жидкого, м ³ /ч:	16,0.

7. Автоклавное окисление

- 7.1. Температура, °С: 225.
7.2. Парциальное давление кислорода, МПа: 0,6.
7.3. Фактическое время пребывания твердого в автоклаве, мин: 45.
7.4. Прочие показатели по секциям автоклава.

№	Наименование показателя	Един. измер.	Номер секции автоклава				
			1	2	3	4	5
1	Объем пульпы в секции	м ³	13,51	6,76	6,76	6,76	6,76
2	Степень окисления сульфидов в секции	%	52,3	24,9	13,9	5,5	2,0
3	Степень окисления сульфидов суммарная	%	52,3	77,2	91,1	96,6	98,6
4	Потребление кислорода по секциям	нм ³ /т	168,7	80,3	44,9	17,7	6,4
5	Приход тепла от окисления сульфидов	тыс ккал/т	705,1	335,9	187,4	73,8	26,8
6	Расход тепла на нагрев пульпы и воды	тыс ккал/т	439,0	472,1	263,1	103,0	36,7
7	Расход тепла на испарение или приход от конденсации	тыс ккал/т	265,2	-136,8	-76,3	-30,1	-10,9
8	Приход воды на охлаждение	м ³ /т	1,04	2,2	1,22	0,48	0,17
9	Отношение Ж:Т на выгрузке секции, к исходному твердому	м ³ /т	1,44	3,95	5,35	5,89	6,09

8. Выгрузка пульпы

- 8.1. Выход твердого, % от загрузки: 75.
8.2. Объем пульпы на выгрузке из автоклава, м³/ч: 101,44.
в том числе: твердого, т/ч: 12,0
жидкого, м³/ч: 97,44.
8.3. Отношение Ж:Т в пульпе на выгрузке автоклава фактическое, м³/т: 8,12.
8.4. Температура пульпы на входе в самоиспаритель, °С: 225.
8.5. Температура пульпы на выходе из самоиспарителя, °С: 98.
8.6. Объем пара, образовавшегося в самоиспарителе, нм³/ч: 28120.
8.7. Температура пара, отходящего из самоиспарителя, °С: 98.
8.8. Объем пульпы на выгрузке из самоиспарителя, м³/ч: 78,84

в том числе: твердого, т/ч:	12,0
жидкого, м ³ /ч:	74,84.

9. Выгрузка абгаза (Вариант А)

9.1. Выгрузка сухого абгаза, нм ³ /ч:	104,9.
9.2. Выгрузка влажного абгаза, нм ³ /ч:	570,1.
9.3. Выгрузка паров воды с абгазом, кг/ч:	373,8.

Вариант В: адсорбционная ВРУ.

5. Расход кислородно-воздушной смеси

5.1. Состав КВС, массовая доля кислорода, %:	93,0
5.2. Содержание кислорода в сухом абгазе, %:	50,0.
5.3. Расход КВС на окисление сульфидов стехиометрический, нм ³ /т:	369,5.
5.4. Коэффициент использования кислорода, %:	92,5.
5.5. Расход КВС с учетом коэффициента использования, нм ³ /т:	327,7.
5.6. Расход кислорода часовой, нм ³ /час:	6391.
5.7. Общее давление в автоклаве, МПа:	<3,3.

6. Загрузка пульпы

6.1. Отношение Ж:Т в исходной пульпе, м ³ /т:	1:1.
6.2. Производительность автоклава по исходной пульпе, м ³ /ч:	21,33
в том числе, твердого, т/ч:	16,0,
жидкого, м ³ /ч:	16,0.

7. Автоклавное окисление

7.1. Температура, °С:	225.
7.2. Парциальное давление кислорода, МПа:	0,7.
7.3. Фактическое время пребывания твердого в автоклаве, мин: 48.	
7.4. Прочие показатели по секциям автоклава.	

№	Наименование показателя	Един. измер.	Номер секции автоклава				
			1	2	3	4	5
1	Объем пульпы в секции	м ³	13,51	6,76	6,76	6,76	6,76
2	Степень окисления сульфидов в секции	%	53,6	22,9	13,6	6,0	2,4
3	Степень окисления сульфидов суммарная	%	53,6	76,5	90,1	96,1	98,5
4	Потребление кислорода по секциям	нм ³ /т	172,9	73,9	43,7	19,3	8,0
5	Приход тепла от окисления сульфидов	тыс ккал/т	723,0	308,8	182,1	80,7	33,3
6	Расход тепла на нагрев пульпы и воды	тыс ккал/т	435,6	416,2	245,2	108,0	44,5
7	Расход тепла на испарение или приход от конденсации	тыс ккал/т	286,6	-107,8	-63,6	-28,2	-11,6
8	Приход воды на охлаждение	м ³ /т	1,03	1,94	1,14	0,50	0,21
9	Отношение Ж:Т на выгрузке секции, к исходному твердому	м ³ /т	1,37	3,55	4,84	5,41	5,64

8. Выгрузка пульпы

8.1. Выход твердого, % от загрузки: 75.

8.2. Объем пульпы на выгрузке из автоклава, м³/ч: 94,24.

в том числе: твердого, т/ч: 12,0

жидкого, м³/ч: 90,24.

8.3. Отношение Ж:Т в пульпе на выгрузке автоклава фактическое, м³/т: 7,52.

8.4. Температура пульпы на входе в самоиспаритель, °С: 225.

8.5. Температура пульпы на выходе из самоиспарителя, °С: 98.

8.6. Объем пара, образовавшегося в самоиспарителе, нм³/ч: 26040.

8.7. Температура пара, отходящего из самоиспарителя, °С: 98.

8.8. Объем пульпы на выгрузке из самоиспарителя, м³/ч: 72,2

в том числе: твердого, т/ч: 12,0

жидкого, м³/ч: 68,2

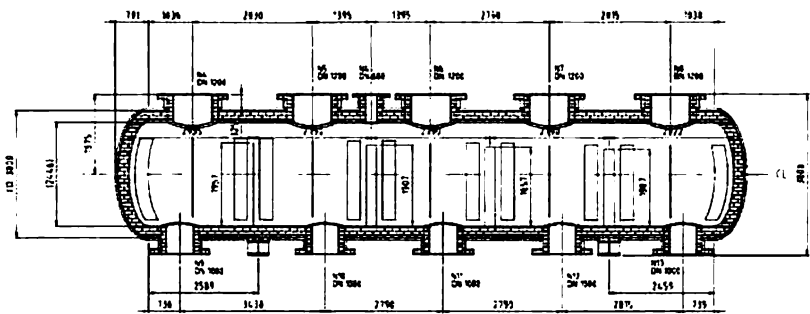
9. Выгрузка абгаза

9.1. Выгрузка сухого абгаза, нм³/ч: 827,7.

9.2. Выгрузка влажного абгаза, нм³/ч: 3955.

9.3. Выгрузка паров воды с абгазом, кг/ч: 2513.

На рисунке 9.11 представлен автоклав – проект Outotec.



A - A

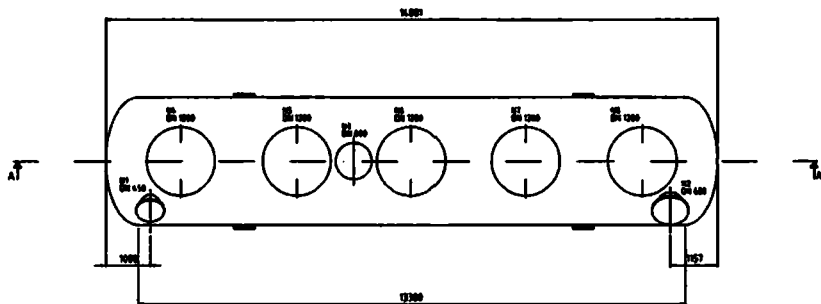
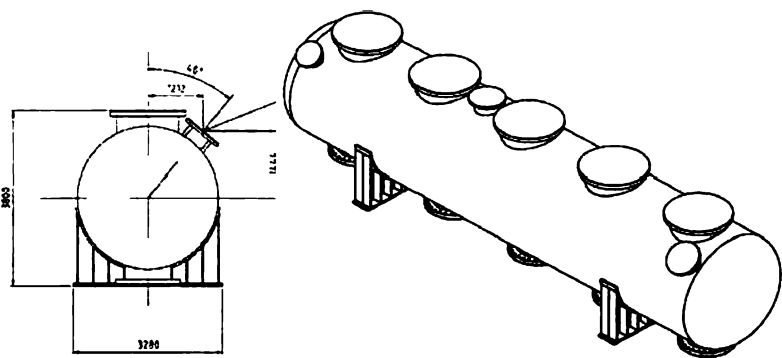


Рисунок 9,10. Автоклав – проект Outotec

На рисунке 9.12 представлен монтаж автоклава на АГК «Покровский рудник»

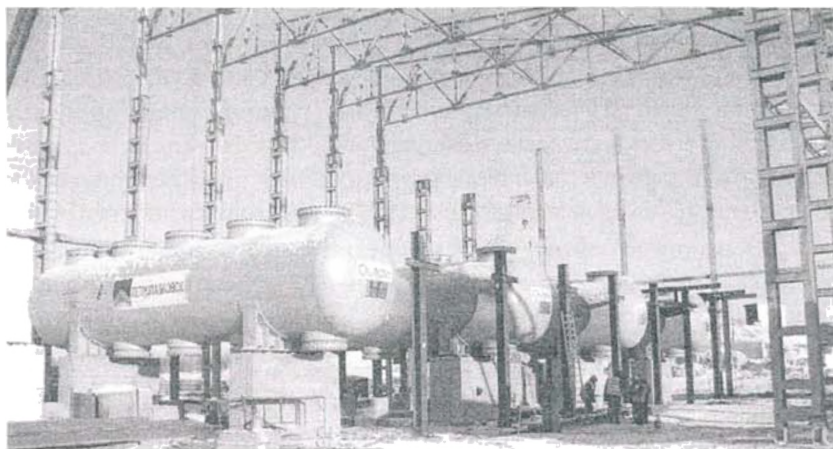


Рисунок 9.12. Монтаж автоклава на АГК «Покровский рудник»

9.3. Золотодобывающее предприятие ОАО «Южуралзолото Группа Компаний»

Березняковское золоторудное месторождение расположено на Южном Урале в 50 км от г. Челябинск. Переработка руд месторождения было начато с окисленной зоны на месте добычи методом кучного выщелачивания и на Кочкарской ЗИФ, расположенной в 80 км от месторождения в г. Пласт [433, 434].

На месторождении выделяются два типа руд. Окисленные руды, которые перерабатываются кучным выщелачиванием и прямым цианированием в режиме чанового выщелачивания. Упорные руды требуют включения в схему переработки флотационное обогащение с последующим окислением сульфидных флотационных концентратов и цианированием продуктов окисления.

Окисленная руда характеризуется низким содержанием сульфидной меди и серы, высоким содержанием глинистых минералов. 80 % золота в окисленной руде находится в свободном состоянии, 20 % - в кварце.

ОАО «Иргиредмет» провел исследования и разработал технологический регламент переработки упорных руд Березняковского месторождения [435, 436].

Для переработки сульфидных руд рекомендована технология, включающая измельчение и классификацию, флотационное обогащение руды, автоклавное окисление флотоконцентрата с цианированием продуктов окисления, рисунок 9.13.

По результатам проведенных исследований в ОАО «Иргиредмет» разработан технологический регламент на проектирование, выполнен проект, построена и внедрена в эксплуатацию первая очередь золотоизвлекательной фабрики для переработки первичной руды Березняковского месторождения производительностью 300 тыс. тонн руды в год [434].

В настоящее время ведутся проектные и строительные работы для ввода в эксплуатацию второй очереди ЗИФ – участка автоклавного окисления флотоконцентрата.

Исходным материалом для автоклавного окисления является флотоконцентрат (крупность материала 85-90 % менее 0,074 мм) после сгущения до соотношения Т:Ж=1:1.

По рекомендуемой технологии отмывка окисленной пульпы проводится в две стадии. Первая стадия отмывки проводится в сгустителе, вторая – на пресс-фильтре. Введение фильтрации на второй стадии отмывки в отличие от классической схемы автоклавного окисления, где на второй стадии используют сгуститель, обеспечивает возможность рециркуляции цианистых растворов на стадии сорбционного цианирования, сухое складирование хвостов цианистого передела и существенное сокращение цеха обезвреживания.

Перед сгущением окисленная пульпа проходит две стадии охлаждения. Первая стадия охлаждения (до 100 °С) происходит в сепараторах, где посредством резкого снижения давления происходит парообразование и охлаждение пульпы. Вторая стадия охлаждения (до 40-50 °С) происходит в водоохлаждаемом чане.

Пар из сепараторов поступает в скруббер, где за счет орошения холодной водой происходит его интенсивная конденсация и улавливание кислотных аэрозолей. Слив скруббера используется для отмывки окисленной пульпы и промывки кека на фильтре.

Абгазы из автоклава (массовый состав, %: кислород – 35, пары воды – 27, углекислый газ – 1, азот – 37) направляют в скруббер. Наличие в абгазе углекислого газа обусловлено кислотным разложением карбонатов, кислорода – неполным его поглощением (95 %), азота – балластной составляющей КВС (95 % кислорода) и паров воды – плотностью водяного пара при 200 °С (7,84 кг/м³). Всего при общем давлении 3 МПа выделяется (сбрасывается) 3,2 м абгаза на одну тонну концентрата.

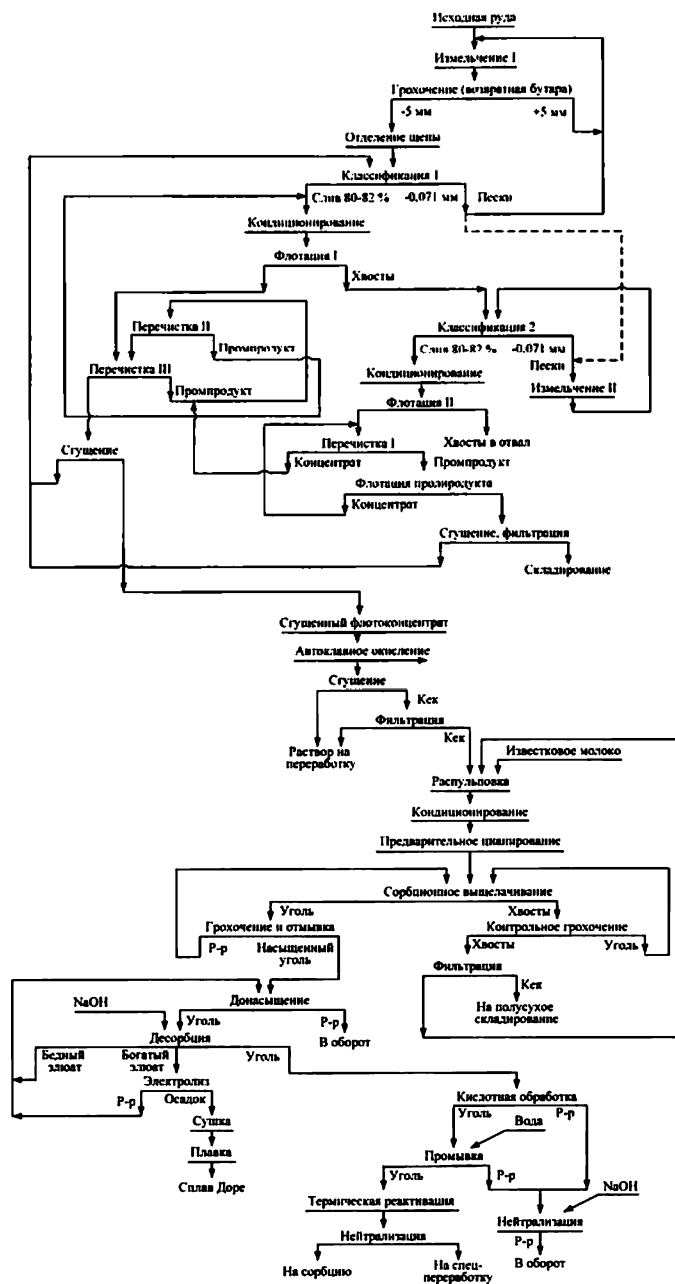


Рисунок 9.13. Технологическая схема переработки руды Березняковско-го месторождения по фабричной технологии [434]

Расчеты теплового баланса показывают, что при окислении 1 тонны концентрата (31 % сульфидной серы) выделяется:

$$Q_1 = M \cdot q = (1000000 \times 0,31) \times 5,4 = 1674 \times 10^3 \text{ ккал.}$$

где Q – тепловыделение, ккал;

M – масса сульфидной серы в концентрате, г;

q – удельное тепловыделение при окислении сульфидной серы.

На нагрев составляющих пульпы и газа с 20 до 200 °С потребуется

$$Q_{1,2,3} = M_{1,2,3} C_{1,2,3} (T_1 - T_2)$$

где $Q_{1,2,3}$ – теплотребление при нагреве материалов, ккал;

$M_{1,2,3}$ – масса твердой, жидкой, газообразной фаз, кг.

$C_{1,2,3}$ – теплоемкость воды (ж) – 0,998 ккал/кг °С, твердого (концентрат) – 0,165 ккал/кг °С, кислорода (газ) – 0,23 ккал/ кг °С, азота (газ) – 0,26 ккал/ кг °С;

T_1, T_2 – конечная и начальная температура.

Твердой части пульпы $Q_1 = 30 \times 10^3$ ккал, жидкой части $Q_2 = 180 \times 10^3$ ккал и газовой фазы $Q_3 = 38 \times 10^2$ ккал. Всего теплотребление на нагрев загруженных материалов составит 214×10^3 ккал. В процессе сброса абгаза (2,9 м³ на тонну твердого питания) происходит испарение воды. Плотность водяного пара при 200 °С – 7,84 кг/м³. При условии достижения 100 % влажности в газовую фазу переходит 25 кг воды.

Теплопотери на испарение этой массы воды составят:

$$25 \times 462 = 11,6 \times 10^3 \text{ ккал,}$$

где 462 ккал/ кг – скрытая теплота парообразования при 200 °С.

Теплопотери в окружающую среду принимают 5 % от тепловыделения – 837×10^2 ккал.

Таким образом, избыток тепла составляет:

$$1674 \times 10^3 - 30 \times 10^3 - 180 \times 10^3 - 38 \times 10^2 - 11,6 \times 10^3 - 837 \times 10^2 \text{ ккал.} = 1364 \times 10^3 \text{ ккал.}$$

Избыток тепла утилизируется путем подачи в автоклав холодной воды.

Для поглощения избытка тепла потребуется:

$$1364 \times 10^3 : (0,998 \times 180) = 7593 \text{ кг воды.}$$

Окисленная пульпа из автоклава поступает в сепаратор, где посредством парообразования происходит ее охлаждение.

При охлаждении данного объема пульпы с 200 до 100 °С, согласно вышеприведенной формуле, необходимо отбирать:

$650 \times 100 \times 0,165 = 107 \times 10^2$ ккал (твердая фаза)

$(1000 + 7593 - 25) \times 100 \times 0,998 = 855 \times 10^3$ ккал (жидкая фаза)

Итого: 866×10^3 ккал (пульпа).

Отъем тепла осуществляется за счет испарения 1601 кг воды:

$866 \times 10^3 : 541 = 1601$ кг,

где 541 ккал/ кг – скрытая теплота парообразования при 100 °С.

Конденсация обеспечивается орошением пара холодной водой. При условии нагрева охлаждающей воды на 50 °С необходимый объем воды составит:

$866 \times 10^3 : 0,998 : 50 = 17354$ кг.

В зависимости от конструкции скруббера 85-95 % воды выделяется в виде стока скруббера и 5-15 % в виде паровых (аэрозольных) выбросов.

Отмытый продукт окисления поступает на сорбционное цианирование.

Рекомендуемые параметры процесса – в таблице 9.8.

Таблица 9.8. Рекомендуемые параметры автоклавного окисления

Наименование параметров	Значение показателей
Содержание золота в питании (исходном концентрате), г/т	30
Содержание серебра в питании (исходном концентрате), г/т	62
Содержание меди в питании (исходном концентрате), %	3,9
Крупность питания по классу минус 0,071, %	85-90
Производительность по концентрату, т/ч	5,2
Расход воды на охлаждение, м ³ /т концентрата	5,66
Соотношение Ж:Т питания автоклавного окисления	1:1
Соотношение Ж:Т окисленной пульпы в последней секции автоклава	12:1
Соотношение Ж:Т окисленной пульпы в разгрузке сепаратора	10:1
Температура процесса окисления, °С	190-210
Продолжительность процесса окисления, ч	1
Расход кислорода, т/т концентрата	0,65
Коэффициент использования кислорода, %	95
Содержание кислорода в КВС, %	95
Общее давление в автоклаве, МПа	2
Рекомендуемая степень окисления сульфидов, %	Не менее 97

Продолжение таблицы 9.8

Наименование параметров	Значение показателей
Выход твердого продукта окисления, %	65-70
Содержание золота в продукте окисления, г/т	43,3
Содержание серебра в продукте окисления, г/т	89,4
Содержание меди в продукте окисления, %	0,06
Концентрация серной кислоты в жидкой фазе окисленной пульпы (объединенном сливе сгустителя и фильтрате), г/л	75
Концентрация железа в жидкой фазе окисленной пульпы (в объединенном сливе сгустителя и фильтрате), г/л	7,5
Концентрация меди в жидкой фазе окисленной пульпы (в объединенном сливе сгустителя и фильтрате), г/л	5
Концентрация цинка в жидкой фазе окисленной пульпы (в объединенном сливе сгустителя и фильтрате), г/л	0,6
Расход воды на концентрацию пара, м ³ /т концентрата	14,4
Удельная площадь сгущения пульпы, м ² /т в час	70
Удельная производительность фильтр-пресса, кг/м ² в час	20
Расход флокулянта (Magbafloc 250), г/т продукта окисления	20
Влажность кека фильтр-пресса, %	20-22

На рисунке 9.14 представлена аппаратная схема автоклавного окисления флотационного концентрата, в таблице 9.9 – спецификация оборудования.

Флотационный концентрат в виде пульпы с обогатительного передела поступает в расходный чан (1).

Пульпа поршневыми насосами высокого давления (2) закачивается в автоклавы (3).

В пусковые моменты в автоклав подается острый пар для нагрева пульпы до температуры начала реакции (130-140 °С).

Рекомендуется использовать поршневые насосы и горизонтальные кислотостойкие автоклавы с механическим перемешиванием производства ОАО «Уралхиммаш» или фирмы Japrotek Oy Ab (Финляндия).

Планируется установка автоклава вместимостью 125 м³. Автоклав должен иметь три или более отсеков (вместимость первого отсека примерно соответствует половине общего объема автоклава) и четыре или более мешалки (в первом отсеке – не менее двух). Корпус автоклава – стальной, футерован свинцом, стекловолокном и двумя слоями кирпича.

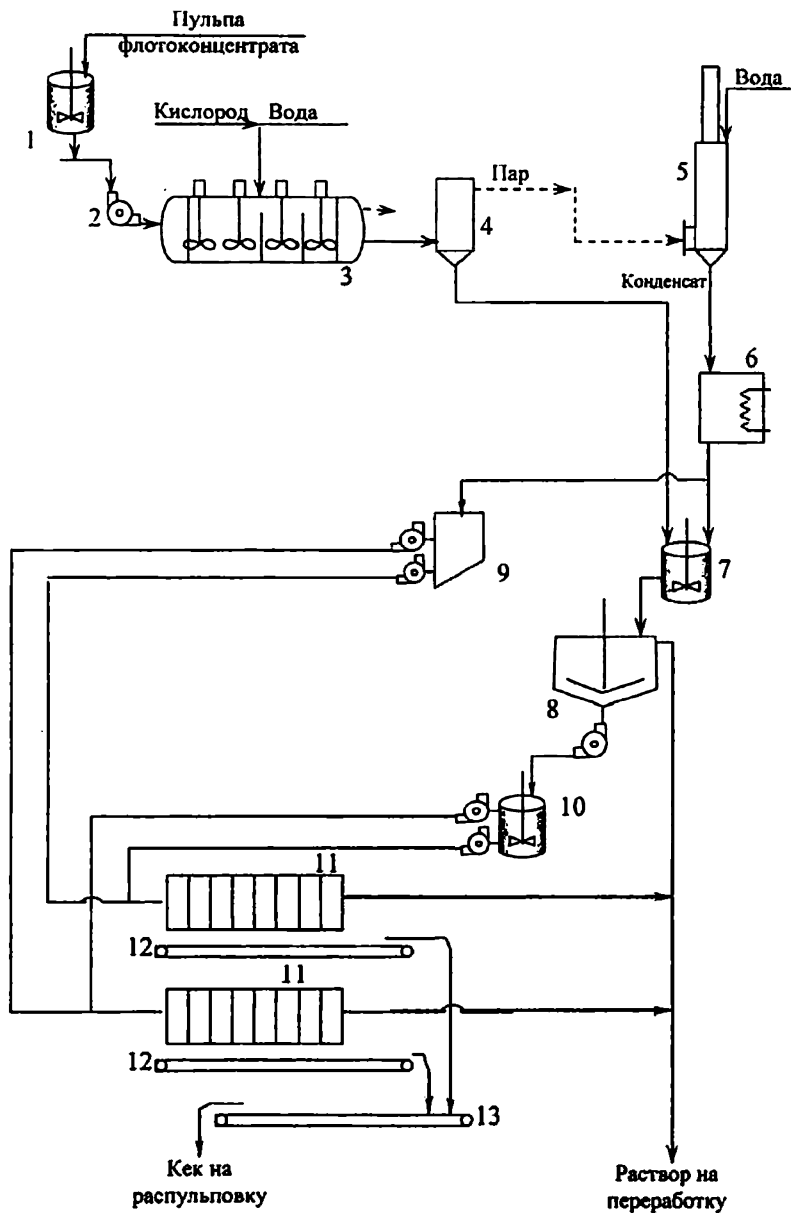


Рисунок 9.14. Аппаратурная схема автоклавного окисления флотационного концентрата

Таблица 9.9. Спецификация оборудования

№ позиции	Наименование	Количество	Характеристика
1	Расходный чан	1	Вместимость 30 м ³ , углеродистая сталь
2	Нвсосы высокого давления	1 раб. 1 резерв.	Поршневые, 4МПа, 10 м ³ /ч (фирма Feluwa, ФРГ)
3	Автоклав	1	Кислотостойкий, многосекционный, рабочей вместимостью 125 м ³ , рабочее давление 3 МПа, рабочая температура 180-220 °С. (ОАО «Уралхиммаш» или Jarprotex Oy Ab, Финляндия)
4	Сепаратор	1	Кислотостойкий, вместимостью 40 м ³ (ОАО «Уралхиммаш»)
5	Скруббер	1	Кислотостойкий, вместимостью 40 м ³ (ОАО «Уралхиммаш»)
6	Емкость для конденсата	1	Вместимость 75 м ³
7	Чан для окисленной пульпы	1	Кислотостойкий контактный чан V = 30 м ³
8	Сгуститель	1	Кислотостойкий. Площадь сгущения 314 м ³
9	Зумпф насосов	2	
10	Расходный чан	1	Вместимость 30 м ³ , кислотостойкий
11	Пресс-фильтр	2	Общая площадь фильтрации 200 м ²
12	Подборочный конвейер	2	
13	Транспортный конвейер	1	

Подача исходной пульпы осуществляется в первый отсек.

Все технологические отверстия в автоклаве выполняются в виде патрубков с фланцевыми соединениями, расположенными сверху.

Перемешивающие устройства (валы и импеллеры) выполняются из титана.

В автоклав под давлением подается кислород для окисления сульфидов (80 % кислорода подают в первый отсек автоклава) и вода для поглощения избытка тепла.

Подача кислорода и воды осуществляется сверху по трубам под каждую мешалку. Кислородные трубы выполняются из нержавеющей стали.

Автоклав оснащен датчиком уровня для поддержания заполнения на 80 % и предохранительным клапаном контроля давления. В каждой секции автоклава установлен датчик температуры пульпы.

Принципиальная схема обвязки автоклава трубопроводами представлена на рисунке 9.15.

На линии подачи пульпы в автоклав устанавливаются два запорных клапана (1): основной и дублирующий. Такие же клапаны (2) устанавливаются на линии вывода окисленной пульпы. Кроме запорных клапанов (1) на этой линии установлен регулирующий клапан (3). Исполнительный механизм клапана управляется автоматически в зависимости от показаний датчика уровня, обеспечивая заполнение автоклава на 80 %.

Для предотвращения кальцинации клапанов (2) и (3) в них подводится вода под давлением 3 МПа. На подводах водяной линии также устанавливаются спаренные запорные клапаны (11). Клапаны (11) открываются периодически в моменты очистки пульповых клапанов (2) и (3).

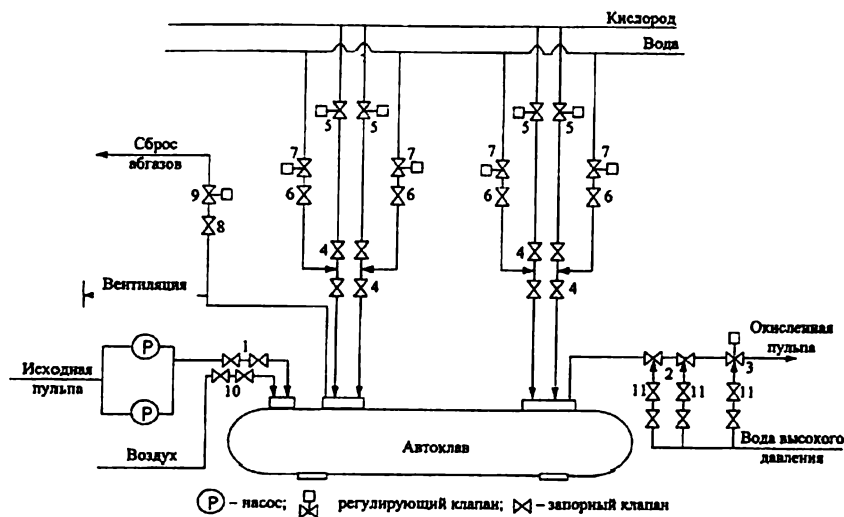


Рисунок 9.15. Схема обвязки автоклава трубопроводами

На каждом подводе кислородной линии устанавливаются два запорных клапана (4) и один регулирующий клапан (5). Клапанами (5) за-

дается расход кислорода. 80 % кислорода подается в первую секцию автоклава.

В каждый подвод кислородной линии врезана линия подачи охлаждающей воды. На каждом подводе установлен запорный (6) и регулировочный клапаны (7). Исполнительный механизм клапана управляется автоматически в зависимости от показаний датчиков температуры, установленных в каждой из секций автоклава.

На линии сброса абгаза установлены запорный (8) и регулировочный клапаны (9). Исполнительный механизм клапана управляется автоматически в зависимости от показаний датчика давления.

В автоклав подводится линия сжатого воздуха, используемая во время ревизии автоклава. На линии также установлены спаренные запорные клапаны (10).

Окисленная пульпа сбрасывается в сепаратор (испарительную колонну) (рисунок 9.15, поз.4).

Поток пульпы из Г-образного патрубка внутри колонны поступает на поверхность пульпы, находящейся в сепараторе (уровень 1,5-2 метра). Это предотвращает износ днища. За счет резкого снижения давления (до атмосферного) часть жидкости испаряется и температура пульпы падает до 100 °С.

Пар из испарительной колонны и абгазы автоклава поступают в скруббер (рисунок 9.15, поз. 5). В скруббере находятся два яруса наклонных пластин, расположенных по типу импеллера. Сверху пластины орошаются холодной водой, за счет чего происходит интенсивная конденсация пара и улавливание кислотных аэрозолей. Избыток пара сбрасывается в атмосферу.

Скруббер выполняется из нержавеющей стали.

Растворы скруббера собираются в водоохлаждаемую емкость (6).

Пульпа из сепаратора поступает в кислотостойкий контактный чан (7) и далее в сгуститель (8), где происходит отделение твердого продукта окисления от кислых растворов.

Сгущенный продукт направляют на фильтрацию и промывку на пресс-фильтре.

Для сгущения могут быть использованы обыкновенные радиальные сгустители в кислотостойком исполнении, либо скоростные, обеспечивающие указанную в таблице 9.9 площадь сгущения.

Кислые растворы направляются на переработку (осаждение металлов).

Отмытый от кислоты продукт конвейером направляется на распulьповку.

Чановое оборудование передела автоклавного окисления выполняется в кислотостойком исполнении. Трубопроводы, насосы и запорная арматура также имеют кислотостойкое исполнение. Все трубопроводы имеют двойную блокировку, помимо регулировочного клапана.

Для охлаждения воды, используемой в качестве теплоносителей системы охлаждения емкости (6), необходимо предусмотреть градирни из расчета удаления 1400×10^3 ккал тепла в час.

Для окисления сульфидов необходима криогенная кислородная станция производительностью 3,5 тонн кислорода в час в виде кислородо-воздушной смеси с содержанием кислорода 95 % ($25500 \text{ нм}^3/\text{ч}$). Станция должна обеспечивать давление КВС 3,5 МПа.

Расход электроэнергии у станции необходимой производительности – 0,6-0,7 кВт·ч на 1 нм^3 кислорода.

Для пуска автоклава цех должен быть оснащен парогенератором, обеспечивающим пусковой нагрев пульпы в автоклаве до 130-140 °С.

В автоклаве предусматривается приточная и вытяжная вентиляция, используемая во время ремонтных работ.

В Российской Федерации лицензию на конструирование, изготовление автоклавов имеет инжиниринговая компания «Прессмаш».

На рисунках 9.16, 9.17 представлен автоклав, разработанный и поставленный ТД «Прессмаш» на ОАО «Южуралзолото Групп Компаний».

Геометрический объем автоклава 114 м^3 , рабочий объем 75 м^3 . Основной конструкционный материал биметалл 20К+06ХН28МДТ с последующей футеровкой. Автоклав поставляется с полной автоматизацией процесса, системой охлаждения пульпы, датчиками температуры, давления, расхода, регулирующими и аварийными клапанами [437].

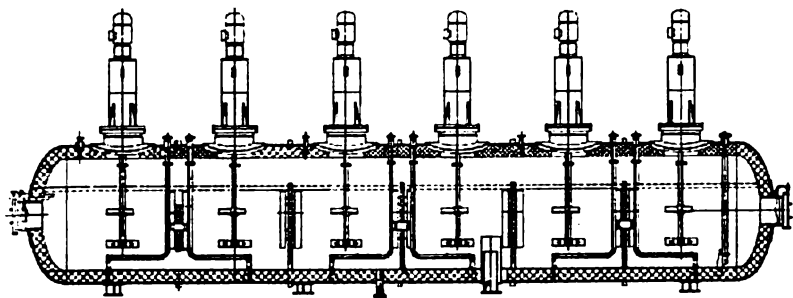


Рисунок 9.16. Автоклав вместимостью 114 м³ для ОАО «Южуралзолото Групп Компаний» [437]

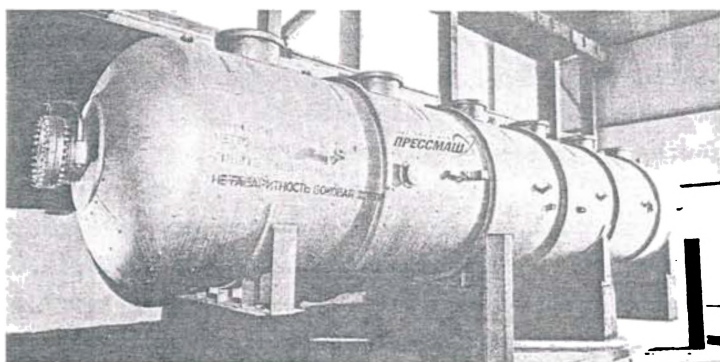


Рисунок 9.17. Автоклав

С учетом увеличения производительности фабрики с 300 до 400 тыс. т в год ОАО «Иргиредмет» разработаны дополнения к технологическому регламенту [435, 436] с детализацией раздела основного окисления флотационного концентрата. В регламенте рассмотрены варианты переработки растворов автоклавного окисления флотоконцентрата.

Основные параметры процесса автоклавного окисления для подбора основного и вспомогательного оборудования, а также специализированной запорной арматуры на сложных узлах представлены в таблице 9.10. Свойства жидкой фазы в рабочих условиях – в таблице 9.11. Свойства дисперсной твердой фазы и характеристики суспензии – в таблице 9.12. Свойства дисперсной газовой фазы в рабочих условиях и характеристика газожидкостной системы – в таблице 9.13.

Таблица 9.10. Параметры процесса автоклавного окисления

Наименование параметров	Значение параметров
Общий объем автоклава, м ³	114
Рабочий объем автоклава, м ³	75
Диаметр корпуса, мм	3000
Диаметр рабочего пространства, мм	24600
Длина цилиндрической части корпуса, мм	15000
Длина корпуса автоклава, мм	16700
Коэффициент заполнения аппарата	0,7-0,8
Количество секций, шт.	5
Количество перемешивающих устройств, шт	6
Крупность питания по классу минус 0,071, %	85-90
Производительность по концентрату, т/ч	7,1
Содержание золота в питании (исходном концентрате), г/т	30,0
Содержание серебра в питании (исходном концентрате), г/т	62
Содержание меди в питании (исходном концентрате), %	3,9
Расход воды на охлаждение, м ³ /т концентрата	6,99
Соотношение Ж:Т питания автоклавного окисления	1:1
Соотношение Ж:Т окисленной пульпы в последней секции автоклава	12:1
Соотношение Ж:Т окисленной пульпы в разгрузке самоиспарителя	10:1
Температура процесса окисления, °С	200-220
Продолжительность процесса окисления, мин	45-50
Расход кислорода, т/т концентрата	0,65
Коэффициент использования кислорода, %	95
Содержание кислорода в КВС, %	95
Общее давление в автоклаве, МПа	2,4-3,0
Рекомендуемая степень окисления сульфидов, %	97 >
Выход твердого продукта окисления, %	65-70
Содержание золота в продукте окисления, г/т	43,3
Содержание серебра в продукте окисления, г/т	89,4
Содержание меди в продукте окисления, %	0,06
Удельная площадь сгущения пульпы, м ² /т в час	70
Удельная производительность фильтр-пресса, кг/м ² в час	20
Расход флокулянта (Magnafloc 250), г/т продукта окисления	20
Влажность кека фильтр пресса, %	20-22

Таблица 9.11. Свойства жидкой фазы в рабочих условиях

Наименование	Растворы серной кислоты и сульфатов металлов
Состав	Серная кислота до 100 г/л, FeSO ₄ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ , CuSO ₄
Плотность, кг/м ³	1100-1200
Динамическая вязкость, Па·с	50·10 ⁻³
Удельная теплоёмкость, кДж/кг·К	4,48 (3,5-4,5)
Теплопроводность, Вт/м·К	0,82 (0,6-0,9)

Таблица 9.12. Свойства дисперсной твердой фазы и характеристики суспензии

Наименование	Сульфидные концентраты
Состав	Пирит, блеклая руда, кварц, порода: S – 12-28 %, Fe – 18-25 %, SiO ₂ – 40 %
Плотность, кг/м ³	3500 (3000-4000)
Размер частиц, мм	-0,074 мм (95 %)
Концентрация частиц, масс. %	15-30 %
Склонность продукта к налипанию и кристаллизации	нет
Склонность продукта к вспениванию	да
Склонность элементов рабочей среды к разрушению при высокой частоте вращения мешалки	нет

Таблица 9.13. Свойства дисперсной газовой фазы в рабочих условиях и характеристик газожидкостной системы

Наименование	Кислородно-азотно-паровая смесь
Состав	O ₂ – 35-95 %, N – 3-37 %, H ₂ O – 20-30 %, CO ₂ – 1-5 %
Плотность при 200 °С, кг/м ³	24,2-24,8
Расход газа, нм ³ /ч	до 2500

Технологическая схема включает расходный чан для приема пульпы флотоконцентрата. На трубопроводе подачи пульпы перед загрузкой расходного чана установлены сетчатые фильтры с целью предотвращения попадания в систему мусора.

Из расходного бака с помощью плунжерных насосов высокого давления (один в работе, другой в резерве) пульпа подается в автоклав. После каждого насоса и в месте ввода пульпы в автоклав устанавливаются запорные шаровые клапаны с пневматическим приводом фирмы «Mogas». Перед плунжерными насосами на трубопроводах устанавли-

ваются шланговые зажимы. Перед каждым насосом предусмотрены вводы промывной воды. После каждого насоса и на магистрали ввода пульпы в автоклав предусмотрены сливы промывной воды. На последнем сливе предусмотрен запорный клапан фирмы «Mogas», на остальных сливах и вводе воды запорная арматура общетехнического назначения.

Сливы промывных вод поступают в зумпф. Из зумпфа сливы дренажным насосом заворачиваются в сгуститель флотоконцентрата.

Для окисления флотоконцентрата, в каждую секцию автоклава под каждую мешалку по заглубленным в пульпу трубам подается кислород. В первой двояной секции имеется два подвода. По тем же заглубленным трубам в пульпу подается охлаждающая вода. На каждом входном отверстии перед автоклавом устанавливается шаровой клапан фирмы «Mogas» с пневматическим приводом. На каждой линии подвода кислорода установлены: обратный клапан, затем запорный клапан с дистанционным управлением, затем регулирующий клапан и затем запорный клапан с ручным приводом. Марки клапанов определяются проектом. Все кислородные линии сводятся в единую магистраль, выходящую из кислородной станции. В эту магистраль предусмотрен ввод воды для промывки линий и запорной арматуры в случае аварийного попадания в них пульпы и кислых растворов. Кроме того, на кислородной станции предусмотрен ввод в магистраль воздуха, который будет использоваться для вентиляции автоклава в период ремонтных работ.

На каждой линии подвода охлаждающей воды установлены: обратный клапан, затем запорный клапан с дистанционным управлением, затем регулирующий клапан и затем запорный клапан с ручным приводом. Марки клапанов определяются проектом. Все линии сводятся в единую магистраль, выходящую из ресивера. Ресивер обеспечивает плавную работу регулировочных клапанов и предохраняет попадание кислой пульпы в водонагнетающие насосы.

В технологической схеме предусмотрена насосная пара плунжерных водонагнетающих насосов (один в работе, другой резервный). Насосы запитаны из расходного бака. Заполнение бака происходит из магистрали, исходящей из пруда оборотной воды. Поддержание уровня воды в баке осуществляется автоматически посредством регулировочного клапана.

Для нагрева автоклава до рабочей температуры в каждую секцию автоклава под каждую мешалку по заглубленным в пульпу трубам подается пар.

На каждой линии подвода пара установлены: обратный клапан, затем запорный клапан с дистанционным управлением, затем регулирующий клапан и затем запорный клапан с ручным приводом. Марки клапанов определяются проектом. Все линии пара сводятся в единую магистраль с соответствующей запорной арматурой: обратный клапан, клапан с дистанционным управлением и дублирующий с ручным управлением, выходящую из парогенераторной установки. Пар также подается в самоиспаритель. Подача пара осуществляется в процессе пуска системы, когда подача воды не происходит.

На автоклаве предусмотрен донный слив для аварийного сброса пульпы из автоклава. В линию сброса пульпы заведена промывная вода. На линиях сброса пульпы и подвода воды предусмотрена установка шаровых клапанов фирмы «Mogas» с пневматическим приводом. Дистанционное управление необходимо на случай аварийной ситуации.

Сброс абгазов из автоклава осуществляется по отдельной магистрали в скруббер. На выходном отверстии автоклава устанавливается шаровой клапан фирмы «Mogas» с пневматическим приводом. Такие же клапаны установлены на входе в скруббер. Имеется два входа: основной и обводной. На линии основного входа установлен регулировочный клапан с гидравлическим приводом фирмы «Caldera». После шарового клапана предусмотрен ввод промывной воды. Слив промывных вод предусмотрен в зумпф. Из зумпфа сливы дренажным насосом направляются в сгуститель окисленной пульпы.

На линиях подачи воды и сливе предусмотрены запорные клапаны фирмы «Mogas».

Сброс окисленной пульпы из автоклава по отдельной магистрали осуществляется в самоиспаритель. На выходном отверстии автоклава устанавливается два шаровых клапана фирмы «Mogas» с пневматическим приводом (основной и дублирующий). На входе в самоиспаритель установлен регулировочный клапан с гидравлическим приводом фирмы «Caldera». Между шаровыми клапанами предусмотрен ввод промывной воды. Слив промывных вод предусмотрен в зумпф. Из зумпфа сливы дренажным насосом направляются в сгуститель окисленной пульпы.

На линии донного (авариного слива) самоиспарителя предусмотрен запорный клапан фирмы «Mogas» с ручным приводом. На рабочих

линиях слива устанавливаются клапаны общетехнического назначения. Слив окисленной пульпы осуществляется в два чана с водяным охлаждением. Из чанов охлажденная окисленная пульпа с помощью насосной пары перекачивается в сгуститель окисленной пульпы. На линии устанавливаются запорные клапаны общетехнического назначения с ручным приводом. Охлаждение пульпы в чанах осуществляется в водоохлаждаемых змеевиках. Вода из змеевика поступает в градирню, затем в приемный бак и далее насосом через песчаный фильтр обратно в змеевик.

Пар из самоиспарителя разбивается на два потока. Основной поток направляется в скруббер. Меньший поток направляется в каплеотбойник. После каплеотбойника пар разбивается на два потока. Одна часть пара направляется в подогреватель воды (горячее водоснабжение ЗИФ), другая часть пара в конденсатор (система отопления ЗИФ). В подогреватель также направляется вода из системы охлаждения в градирне. Эта вода циркулирует в конденсаторе по отдельному контуру, не смешиваясь с водой пара и водой – теплоносителем системы охлаждения.

Управление паровыми потоками в паровых трактах осуществляется дроссельными заслонками.

Конденсат из системы сливается в приемный бак скруббера. Неконденсируемые газы и часть пара сбрасываются в скруббер.

Вода из приемного бака, которая имеет слабокислую реакцию, используется для промывки кеков фильтрации и направляется в чан нейтрализации. Нейтрализация осуществляется в автоматическом режиме известковой пульпой с помощью системы САР (система автоматического регулирования).

Нейтрализованный раствор с помощью насосной пары направляется в пруд. В пруду происходит отстаивание и охлаждение раствора. Осветлённый раствор с помощью насосной пары направляется в расходный бак охлаждения автоклава и в скруббер. В скруббер оборотный раствор подается с заданным расходом по системе с регулировочными клапанами.

Схема переработки растворов автоклавного окисления флотоконцентрата предусматривает осаждение железа, мышьяка, меди и цинка.

Схема является временной и будет эксплуатироваться в пусковой и первоначальный период работы предприятия до момента ввода в эксплуатацию передела жидкостной экстракции меди. Схема имеет два варианта.

В первом варианте предусмотрена нейтрализация кислых растворов известняком и затем известью до нейтральной реакции (рН 6-7). При этом все металлы осаждаются в железистый осадок и направляются

в шламохранилище совместно с хвостами флотации. Слив шламохранилища направляется на ЗИФ для охлаждения автоклава.

Во втором варианте предусмотрена нейтрализация кислых растворов известняком до слабокислой реакции (рН 3-4). При этом железо и мышьяк выпадают в осадок и направляются в шламохранилище. Слив шламохранилища, содержащий медь и цинк, направляется на цементационное выделение меди. Обезмеженные растворы нейтрализуются известью до нейтральной реакции (рН 6-7). При этом все металлы осаждаются в железистый осадок и направляются в шламохранилище совместно с хвостами флотации.

Железистый осадок состоит в основном из оксидов и гидроксидов железа и гипса.

Химический состав осадка, полученный в первом варианте, представлен в таблице 9.14.

Химический состав осадка, полученный во втором варианте, представлен в таблице 9.15.

Таблица 9.14. Химический состав железистого осадка (первый вариант)

Компоненты	Массовая доля, %	Компоненты	Массовая доля, %
SiO ₂	<0,1	Fe _{общ.}	24,0
TiO ₂	0,03	S _{общ.}	27,9
Al ₂ O ₃	3,3	Cu	4,0
CaO	38,5	Zn	0,6
P ₂ O ₅	0,05	As	0,7
K ₂ O	0,01	Sb	<0,001
MnO	0,01	Pb	<0,001

Таблица 9.15. Химический состав железистого осадка (второй вариант)

Компоненты	Массовая доля, %	Компоненты	Массовая доля, %
SiO ₂	<0,1	Fe _{общ.}	25,0
TiO ₂	0,03	S _{общ.}	29,0
Al ₂ O ₃	3,4	Cu	0,4
CaO	40,0	Zn	0,2
P ₂ O ₅	0,05	As	0,7
K ₂ O	0,01	Sb	<0,001
MnO	0,01	Pb	<0,001

По первому варианту водно-шламовая схема переработки растворов представлена на рисунке 9.18.

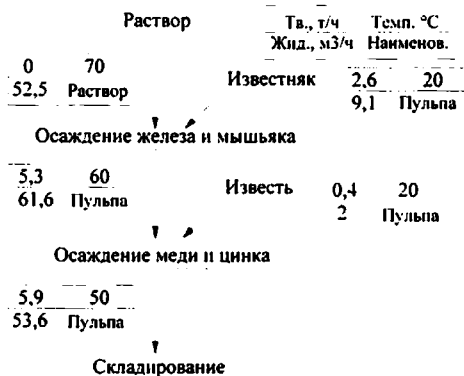


Рисунок 9.18. Водно-шламовая схема переработки растворов (первый вариант)

По второму варианту водно-шламовая схема переработки растворов представлена на рисунке 9.19.

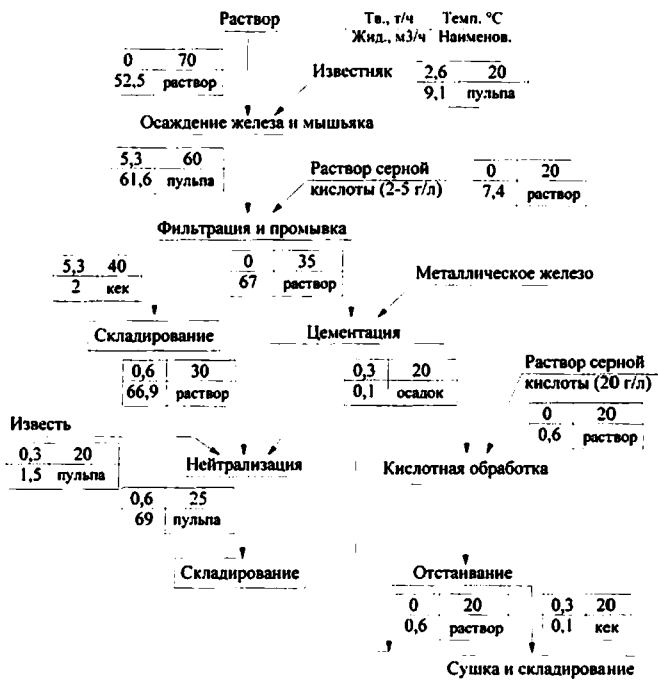


Рисунок 9.19. Водно-шламовая схема переработки растворов (второй вариант)

Исходные данные для проектирования отделения передела осаждения железа представлены в таблице 9.16.

В зависимости от фактического содержания меди в руде, подаваемой на фабрику в пусковой период, будет реализована та или иная схема.

Осаждение меди из продуктивных растворов будет осуществляться железной стружкой. После осаждения меди полученная пульпа направляется в контейнеры, где осаждаются металлические частицы меди, затем остатки раствора дренируют, полученный продукт сушится и затаривается для реализации.

Исходные данные для проектирования отделения цементации представлены в таблице 9.17.

Таблица 9.16. Исходные данные для проектирования отделения передела осаждения железа

Наименование показателя	Значение показателя	
	Первый вариант	Второй вариант
Концентрация железа в растворе (объединенном сливе сгустителя и фильтрата), г/л	7,5	
Концентрация меди в растворе (объединенном сливе сгустителя и фильтрата), г/л	4,9	
Температура раствора, °С	70	
Расход известняка (100 % активность), кг/м ³	50	50
Расход извести (100 % активность), кг/м ³	6	0
Продолжительность процесса, ч	1,0	1,5
Расход раствора на промывку, м ³ /т		1,2-1,5
Концентрация кислоты в промывном растворе, г/л		5
Выход осадка, кг/м ³	101	100
Концентрация серной кислоты в растворе, г/л	Менее 0,1	Менее 1
Концентрация железа в растворе, г/л	Менее 0,1	
Концентрация меди в растворе, г/л	Менее 0,1	3,7

Таблица 9.17. Исходные данные для проектирования отделения цементации

Наименование показателя	Значение показателя
Производительность по исходному раствору, м ³ /ч	52,5
Тип цементатора	Барабанный
Содержание меди в исходном растворе, г/л	3,7
Содержание меди в конечном растворе, г/л	0,1
Продолжительность процесса цементации, мин.	10
Пооперационное извлечение меди, %	96
Расход железа, кг на кг меди	1,5
Скорость сгущения, м/ч	10
Удельная площадь сгущения, м ² ·ч/т	20
Производительность сгущения, т/м ² ·ч	0,2
Плотность сгущенного продукта, %	50
Производительность фильтрации, кг/м ² ·ч	150
Влажность кека, %	15

После осаждения меди растворы подвергаются нейтрализации до рН 7 с целью осаждения цинка и растворившегося в процессе цементации железа.

Исходные данные для проектирования отделения осаждения цинка представлены в таблице 9.18.

Таблица 9.18. Исходные данные для проектирования отделения осаждения цинка

Наименование показателя	Значение показателя
Поток раствора, м ³ /ч	52,5
Содержание цинка в исходном растворе, г/л	3,5-4,5
Расход извести, кг/м ³	18-20
Температура процесса, °С	40
Продолжительность осаждения, мин.	30
Содержание цинка в конечном растворе, г/л	Менее 0,001

Аппаратурная схема переработки растворов автоклавного выщелачивания представлена на рисунке 9.20. Спецификация к рисунку – в таблице 9.19.

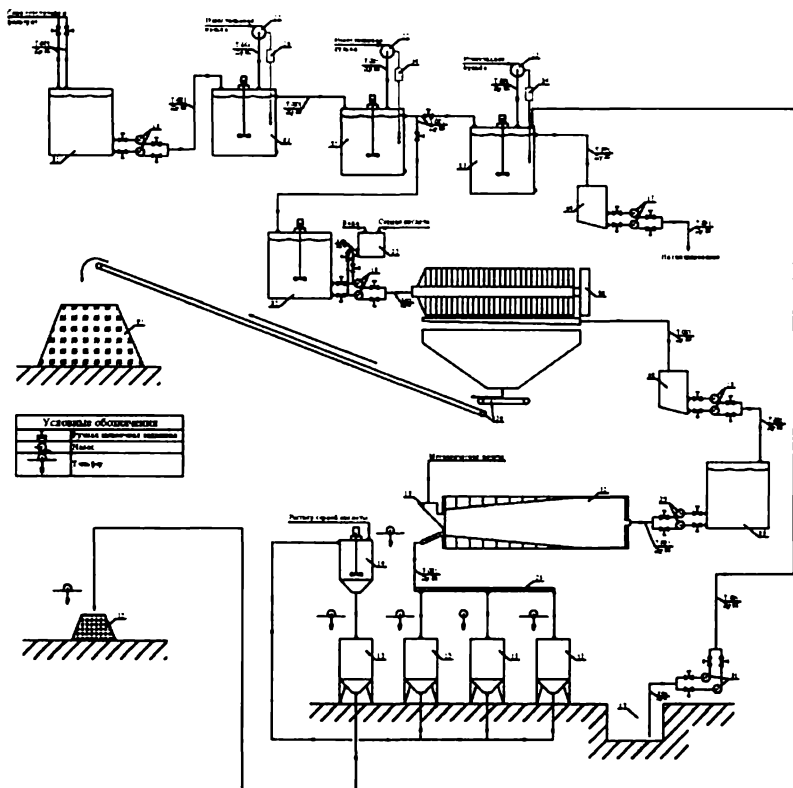


Рисунок 9.20. Аппаратурная схема передела переработки растворов автоклавного выщелачивания

Таблица 9.19. Спецификация оборудования к рисунку 9.20

Номер позиции	Наименование	Кол-во	Примечание
01	Расходный бак	1	Вместимость 100 м ³ . Кислотостойкое исполнение.
02	Чан нейтрализации известняком	2	Вместимость 25 м ³ . Кислотостойкое исполнение.
03	Чан нейтрализации известью	1	Вместимость 25 м ³ . Кислотостойкое исполнение.
04	Зумпф насоса	1	Вместимость 5 м ³ . Кислотостойкое исполнение.
05	Чан питания пресс-фильтра	1	Вместимость 25 м ³ . Кислотостойкое исполнение.
06	Пресс-фильтр	1	Общая площадь фильтрации 80 м ²

Продолжение таблицы 9.19

Номер позиции	Наименование	Кол-во	Примечание
07	Бурт железистого осадка на складе временного хранения		Вместимость склада около 50 тонн
08	Зумпф насоса	1	Вместимость 5 м ³ . Кислотостойкое исполнение
09	Расходный бак	1	Вместимость 100м ³ . Кислотостойкое исполнение.
10	Бункер с железным скрапом	1	Вместимость 10 м ³
11	Барабанный цементатор	1	
12	Контейнеры	3-5	Вместимость 2 м ³ . Кислотостойкое исполнение
13	Приемный зумпф-отстойник	1	Вместимость 15м ³ . Кислотостойкое исполнение
14	Реактор кислотной обработки	1	Вместимость 2 м ³ . Кислотостойкое исполнение.
15	Бурт цементного осадка на складе временного хранения		Вместимость склада около 5 тонн
16	Химический насос	2	Растворный. В кислотостойком исполнении. Производительность 100 м ³ /ч, напор 30 м.
17	Химический насос	2	Песковый. В кислотостойком исполнении. Производительность 100 м ³ /ч, напор 30 м.
18	Химический насос	2	Песковый. В кислотостойком исполнении. Производительность 100 м ³ /ч, напор 30 м.
19	Химический насос	2	Растворный. В кислотостойком исполнении. Производительность 100 м ³ /ч, напор 30 м.
20	Химический насос	2	Растворный. В кислотостойком исполнении. Производительность 100 м ³ /ч, напор 30 м.
21	Химический насос	2	Растворный. В кислотостойком исполнении. Производительность 100м ³ /ч, напор 30 м.
22	Насос дозатор с регулированием по величине pH	3	Дозирование известняковой или известковой пульпы с содержанием твердого до 25 %. Производительность 1-10 м ³ /ч.
23	Бак с раствором серной кислоты	1	Вместимость 10м ³ . Кислотостойкое исполнение.
24	Система автоматического регулирования (САР)	3	Регулирование подачи извести и известняка относительно величины pH
25	Желоб	1	
26	Конвейер		

В обоих вариантах кислый автоклавный раствор (слив сгустителя и фильтрат) поступает в расходную ёмкость (01), вместимостью не менее 100 м³. Из расчета двух часов работы.

Нейтрализация и осаждение железа осуществляется в цепочке из трех агитаторов (02 и 03) рабочей вместимостью по 20 м³.

В двух первых агитаторах (02) нейтрализацию ведут известняковой пульпой и в последнем (03) известковой пульпой.

Полученная пульпа поступает в сгуститель хвостов флотации, либо напрямую в шламоохранилище через зумпф (04).

Оборудования позиций 01-04 с насосом 16 и дозирующими устройствами 22 и 24 относятся к обоим вариантам схем. Прочее оборудование относится только ко второму варианту.

Во втором варианте пульпа после второго агитатора (02), осажденная известняковой пульпой, направляется в расходный чан (05) пресс-фильтра (06).

На пресс-фильтре (06) железистый осадок отделяется от медьсодержащего раствора и промывается раствором серной кислоты с концентрацией 5 г/л, приготовленной на оборотной воде из бака (23). Кек фильтр-пресса направляется на складирование в шламоохранилище (07). Фильтрат поступает в напорную емкость (09) цементации вместимостью 100 м³ через зумпф (08) насосной пары (19).

Цементатор (11) представляет собой барабан диаметром 2 метра и длиной 6 метров. Внутреннее пространство барабана футеровано резиной. Кроме того барабан снабжен деревянной футеровкой, выполненной в виде конуса, сужающемуся к выходному отверстию и переходящему в цилиндр к входному концу. Привод вращения барабана осуществляется электродвигателем, соединенным с роликми-трансмиссиями. Растворы для цементации заливают в барабан через торцевое отверстие. Хвостовые воды вместе с взмученным осадком цементной меди сливаются через торцевое отверстие в приемный желоб. Железный скрап загружается в барабан периодически через бункер (10).

Из приемного желоба продукт поступает в контейнеры (12). Основная масса металлических частиц меди оседает в контейнерах. Некоторая часть тонких частиц вымывается из контейнеров и скапливается в приемном зумпфе (13), вместимостью 15 м³. Зачистку зумпфа проводят периодически.

Медный осадок выгружают из контейнеров в реактор с механическим перемешиванием, где его обрабатывают раствором серной кислоты для растворения остатков железного скрапа и оксидов железа.

После кислотной обработки медный осадок выгружают в контейнеры (14), где проводят его промывку водой, и после дренирования выгружают на площадку (15) для просушки и затаривания для реализации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переработка упорных золотосодержащих руд требует предварительного окисления перед цианированием.

Выбор способа подготовительной технологической операции является важным решением, от которого зависят дальнейшие капитальные и эксплуатационные затраты, формирование прибыли золотодобывающего предприятия. Выбранная технология должна соответствовать требованиям природоохранного законодательства.

Оценка выбранной технологии переработки упорных золотосодержащих руд должна проводиться в результате лабораторных и полупромышленных испытаний в соответствующих научных организациях.

Представленные в монографии материалы по автоклавному окислению упорных золотосодержащих руд и концентратов будут полезны инженерно-техническим работникам золотодобывающих предприятий, а также студентам и аспирантам. Авторы надеются на дальнейшее развитие автоклавной технологии в золотодобывающей отрасли Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартон П.Б. Термодинамика геохимических процессов. М.: Мир, 1968.- 248 с.
2. Бартон П.Б. Устойчивость сульфидных минералов. В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970.- С. 211-286.
3. Бартон П.Б., Тулмин П.Ш. Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968.- 248 с.
4. Барский Л.А. Основы минералогии. Теория и технология разделения минералов. М.: 1985.- 384 с.
5. Исабаев С.М. Физико-химические основы сульфидирования мышьяксодержащих соединений / С.М. Исабаев, А.С. Пашенкин, Э.Г. Мильке и др. // Алма-Ата: Наука, 1986.- 184 с.
6. Кунбазаров А.К. Металлургия золота и серебра. Среднеаз. НИИ геологии и минерального сырья. Ташкент, 1991.- 63 с.
7. Сазонов А.М. Структурная и химическая неоднородность пирита Саралинского месторождения (Кузнецкий Алатау) / А.М. Сазонов, Е.А. Звягина, Л.М. Кривоуцкая и др. // СО АН СССР, Новосибирск, Наука, Геология и геофизика, 1992, № 8 (380), С. 87-95.
8. К вопросу о форме нахождения «невидимого» золота в арсенопирите и пирите / В.Н. Войцеховский, Б.П. Берковский, О.Я. Яшуржинская и др. // Изв. Вузов. Цветная металлургия, 1975.- № 3.- С. 60-65.
9. Коробушкин И.М. О форме нахождения «тонкодисперсного» золота в пирите и арсенопирите // Докл. АН СССР, 1970.- Т. 192.- № 5. С. 1121-1122.
10. Сазонов А.М. Петрография и петрология метаморфических и метасоматических пород / Красноярский федеральный ун-т. Ин-т цв. Металлов и золота. 2007.- 324 с.
11. Петровская Н.В. Самородное золото. М.: Наука, 1973.- 347 с.
12. Гаврилов А.М., Плешаков А.П., Бренштейн П.С. Исследование субмикроскопического золота в арсенопирите методами растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа // Труды ЦНИГРИ. 1979.- Вып. 142.- С. 28-31.
13. Субмикроскопическое золото в сульфидах некоторых месторождений вкрапленных руд / А.М. Гаврилов, А.П. Плешаков, П.С. Бренштейн, С.М. Сандомирская // Советская геология. 1982.- № 8.- С. 81-86.
14. Миков А.Д. Экспериментальные исследования по электрохимическому растворению золота. В кн.: Геология золоторудных месторождений Сибири.- М., 1970.- С. 130-136.
15. Миронов А.Г., Альмухамедов А.И., Гелетий В.Ф. и др. Экспериментальные исследования геохимии золота с помощью метода радиоактивных индикаторов.- Новосибирск: Наука, 1989.- 281 с.
16. Топохимизм минералов: аномальная концентрация микропримесей в твердых растворах с дефектной структурой / М.Г. Абрамович, Б.М. Шмакин, В.Л. Таусон, В.В. Акимов // ЗВМО, 1990.- Ч. 69.- Вып. 1.- С. 13-22.
17. Минералы. Справочник.- М.: Изд-во АН СССР, 1960.- Т. 1.- 617 с.

18. Румянцев Ю.В., Губейдулина А.В., Храмченко С.И. Состояние комплексного использования отвальных хвостов золотоизвлекательных фабрик // Науч. труды Ирриредмета.- Иркутск, 1977.- Вып. 30.- С. 137.
19. Исходные материалы по подготовке справочника «Вторичные материальные ресурсы цветной металлургии. Отходы производства». Золотодобывающая промышленность: Отчет о НИР / Ирриредмет; Руководитель С.В. Баликов. Иркутск, 1987.- 64 с.
20. Изучение влияния структуры золото-серебросодержащих сульфидов на извлечение благородных металлов в целях усовершенствования металлургической переработки руд и концентратов: Отчет о НИР / Ирриредмет; Руководитель С.В. Баликов.- 16-92-258. Иркутск, 1995.- 95 с.
21. Balikov S.V. Physicochemical characteristics of gold sulfide refractoriness / XXIV International Mineral Processing Congress. Beijing (China), 2008, Vol. 2.- P. 4341-4349.
22. Бородаевский Н.И., Божинский А.П., Казаринов А.И. Промышленные типы золоторудных и золотосодержащих месторождений // Труды ЦНИГРИ, 1968.- Вып. 79.- С. 178.
23. Смагунов Н.В., Таусон В.Л. Магнетит и пирротин как потенциальные концентраторы золота в условиях низкой активности серы // Докл. АН РАН.- 2003.- Т. 392, № 2.- С. 235-238.
24. Смагунов Н.В., Таусон В.Л., Овчинникова О.В. Распределение золота в кристаллах пирротина, растущих в гидротермальных условиях // Кристаллография.- 2004.- Т. 49, № 2.- С. 356-363.
25. Смагунов Н.В. Особенности фазового соответствия при распределении золота между совместно растущими кристаллами гринокита и пирротина / Н.В. Смагунов, В.Л. Таусон, Т.М. Пастушкова и др. // Геохимия.- 2004, № 11.- С. 1203-1212.
26. Смагунов Н.В. Исследование форм и пределов вхождения золота в минералы и неорганические кристаллы: автореф. дис. канд. хим. наук: Иркутск, ИГУ, 2007.- 20 с.
27. Таусон В.Л. К тайнам рождения и жизни минералов // Еженедельная газета Сибирского отделения Российской Академии наук «Наука в Сибири». № 13 (2299), 2001.
28. Bostick B.C., Fendorf S., Fendorf M. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2000. V. 64, N 2.- P. 247-255.
29. Таусон В.Л., Пархоменко И.Ю., Меньшиков В.И. и др. // *Геология и геофизика.* 2002. Т. 43, № 2.- С. 182-187.
30. Таусон В.Л. Типоморфизм поверхности минералов // *Вестник Отделения науки о Земле РАН.* № 1 (20). 2002.
31. Таусон V.L. // *Eur. J. Mineral.* 1999. V. 11, N 6. P. 937-947.
32. Таусон В.Л. О разделении форм нахождения золота в пиритах путем исследования статистических выборок аналитических данных / В.Л. Таусон, О.И. Бессарабова, Р.Г. Кравцова и др. // *Геология и геофизика.* 2002. Т. 43. № 1. С. 57-67.

33. Таусон В.Л. Изоморфизм и эндокрипция: новые подходы к изучению поведения микроэлементов в минеральных системах // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 10. С. 1488-1494.
34. Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Пастушкова Т.М. О вхождении золота в пирротине и влияние неавтономных фаз на его распределение // Геохимия. 2005. № 1.- С. 96-100.
35. Таусон В.Л. Золото в сульфидах: состояние проблемы форм нахождения и перспективы экспериментальных исследований / В.Л. Таусон, А.Г. Мионов, Н.В. Смагунов и др. // Геология и геофизика. 1996. Т. 37. № 3. С. 3-14.
36. Таусон В.Л. Распределение золота, осажденного при восстановительной адсорбции из растворов HAuCl_4 на кристаллах магнетита, сфалерита и галенита / В.Л. Таусон, О.В. Овчинникова, О.И. Бессарабова и др. // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 10. С. 1480-1483..
37. Таусон В.Л. О механизме вхождения золота в сульфид кадмия (по данным распределения Au между CdS и Ag_2S) / В.Л. Таусон, Н.В. Смагунов, В.А. Датков и др. // Геохимия. 2007. № 11.- С. 1239-1244.
38. Бугаева Н.Г. Тонкодисперсное («невидимое») золото в сульфидах: экспериментальные исследования механизмов формирования: автореф. дис. канд. геолог.-минер. наук: Иркутск, 2006.- 20 с.
39. Казаренко С.В., Хромов Д.А., Фадеев В.В. и др. Исследование механизма образования пирита в водных растворах при низких температурах и давлениях // Геохимия. 1995. № 9. С.- 1553.1565.
40. Фадеев В.В. Химическое состояние золота в синтетических сульфидах железа / В.В. Фадеев, Ф. Вагнер, Дж. Фридл и др. // Вестник ОГТГГН РАН. № 2 (12). 2000. Т.2.
41. Фадеев В.В. Золото в процессах пиритообразования: Экспериментальное исследование: автореф. дис. канд. хим. наук: М.: 2003.- 23 с.
42. Рождествина В.И. Формы вхождения золота в пирит. / В.И. Рождествина, Г.И. Неронский, С.И. Бородавкин и др. // Труды Международной научной конференции Федоровская сессия - 2008. СПб, 2008.- С. 92-95.
43. Ожогин Д.О. Наноминералогические особенности золото-сульфидных руд месторождения Маломыр: дис. канд. геолог.-мин. наук 09.10.2009. ФГУП «ВИМС», 2009.- 110 с.
44. Андреев Б.С. Пирит золоторудных месторождений. М.: Наука, 1992.- 143 с.
45. Буряк В.А. Метаморфизм и рудообразование. М.: Недра, 1982.- 256 с.
46. Викулова Л.П., Новикова А.Н., Котельников В.П. Пирит – индикатор золото-сульфидного оруденения // Разведка и охрана недр. 1980, № 9.- С. 58-60.
47. Викулова Л.П., Феоктистова Л.П., Макаренко Л.В. Использование параметра элементарной ячейки пирита в качестве типоморфного признака // Новые методы анализа минерального сырья. Иркутск, 1979.- С. 27-28.
48. Васильева Э.Г. К вопросу об электродном потенциале пирита / Э.Г. Васильева, Г.А. Горбатов, В.Г. Круглова и др. // Геохимия. 1990, № 1.- С. 36-50.
49. Типоморфизм минералов. Справочник / Под. Ред. А.И. Гинзбурга. М.: Недра, 1989.- 560 с.
50. Прохоров В.Г. Пирит. Красноярск: Красноярское книжное изд-во, 1970.- 198 с.

51. Фаворов В.А., Красников В.И., Сычугов В.С. Некоторые факторы определяющие изменчивость полупроводниковых свойств пирита и арсениопирита // Известия АН СССР. Сер. геолог. 1972. № 11.- С. 72-82.
52. Круглова В.Г., Евсеева Л.А., Сидоренко Г.А. и др. Типоморфные свойства пирита // Основные проблемы теоретической и прикладной минералогии. М.: 1985.- С. 108-110.
53. Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2008.- 272 с.
54. Юргинсон Г.А. Типоморфизм и рудные формации. Новосибирск: Наука, 2003.- 368 с.
55. Чантурия Е.А. Развитие теории и методов модификации технологических свойств минералов в разделительных процессах обогащения труднообогащаемых руд цветных и редких металлов: автореф. дис. докт. техн. наук. М.: МГУ, 2006.- 47 с.
56. Меретуков М.А. Природные наночастицы золота в мышьяковистом пирите // Цветные металлы. 2011. № 3.- С. 4-6.
57. Boyle R. The geochemistry of gold and its deposits // Geol. Surv. Can. 1979. № 280.- 576 p.
58. Johan Z., Marcoux E., Bonnemaïson M. Gold-bearing arsenopyrite: mechanism of Substitution of Au in the crystal structure of FeAsS // Comptes Rendus-Academic des Sciences. 1989. Vol. 308 (2), ser. 11. P. 185-191.
59. Генкин А.Д. Золотоносный арсениопирит из золоторудных месторождений: Внутреннее строение зёрен, состав, механизма роста и состояние золота // Геология рудных месторождений. 1988. Т. 40. № 6.- С. 551-557.
60. Генкин А.Д. Золотоносный арсениопирит и условия его образования на золоторудных месторождениях Олимпиада и Ведуга (Енисейский край, Сибирь) / А.Д. Генкин, Ф.Е. Вагнер, Т.Л. Крылова и др. // Геология руд. месторождений.- 2002.- Т. 44.- № 1.- С. 59-76.
61. Генкин А.Д., Лопатин В.А. Савельева Р.А. и др. Золотые руды месторождения Олимпиада (Енисейский край Сибирь) // Геология рудных месторождений.- 1992.- Т. 36, № 2.- С. 111-136.
62. Бакшеева М.А., Брызгалов И.А., Кривицкая Н.Н., Кудрявцева О.Е. Ранняя турмалин-пирит-арсениопирит-кварцевая минерализация. В. Сб. «Минералогия во всём пространстве сего слова». Изд-во СПГУ, 2004.- С. 18-22.
63. Кривицкая Н.Н. Минералогия золотоносных сульфидов железа Дарасунского месторождения (Восточное Забайкалье): автореф. дис. канд. геолог.-мин. наук. М.: МГУ. 1977.- 30 с.
64. Алпатов В.В. Вкрапленное золотое оруденение Нежданнинского месторождения // Отечественная геология. 1998. № 6.- С. 63-65.
65. Гамянин Г.Н., Бортников Н.С., Алпатов В.В. Нежданнинское золоторудное месторождение – уникальное месторождение Северо-Востока России. М.: ГЕОС. 2000.- 228 с.
66. Гамянин Г.Н., Горячев Н.А. Типоморфизм арсениопирита месторождений золота и серебра Северо-Востока Азии // Материалы Всероссийской конференции «Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций,

- условия образования месторождений, задачи прикладных исследований». Том 1. М.: ИГЕМ, 2010.
67. Ковалев К.Р. Золотоносность арсенопирита золото-сульфидных месторождений Восточного Казахстана / К.Р. Ковалев, Ю.А. Калинин, Е.А. Наумов и др. // Геология и геофизика. 2011. № 2.- С. 225-242.
 68. Жмодик С.М. Наночастицы благородных металлов в зоне гипергенеза / С.М. Жмодик, Ю.А. Калинин, Н.А. Росляков и др. // Геология рудных месторождений. 2012. Том 54. № 2.- С.168-183.
 69. Жмодик С.М. Золотоконцентрирующие системы офиолитовых поясов: автореф. дис. д-ра геолог.-мин. наук. Новосибирск, 2004.- 44 с.
 70. Knipe S., Foster R., Stanley C. // Trans. Inst. Min. Metall, 1992. V. 101.- P. B83-B88.
 71. Knipe S.W., Fleet M.E. Gold Copper alloy minerals from the Kerr Mine, Ontario // Canad. Mineralogist, 1997, V. 35.- P. 573-586.
 72. Herman M.A., Richter W., Epitaxy H.S. Physical Principles and Technical implementation. Springer. 2004. P. 322.
 73. Neumar P., Gloves D., Ridley J. // Miner. Depos. 1993. V. 28.- P. 457-468.
 74. Лодейщиков В.В. Васильева А.В. Методические рекомендации по типизации руд, технологическому опробованию и картированию коренных месторождений золота. Иркутск, ОАО «Иргиредмет», 1997.- 164 с.
 75. Сидельникова Г.В. Биотехнологии извлечения золота из нетрадиционного минерального сырья: автореф. дис. докт. техн. наук. М.: 1999. 39 с.
 76. Секисов А.Г., Зыков Н.В., Королев В.С. Дисперсное золото. Геологические и технологические аспекты. Чита, ЧитГУ, 2007.- 269 с.
 77. Шумилова Л.В. Геолого-технологическая классификация золотосодержащих руд с дисперсными формами нахождения металла // Горный информационный аналитический бюллетень № 4.- М.: 2009.- С. 215-219.
 78. Шумилова Л.В. Причины технологической упорности золотосодержащих руд с нановключениями металла при цианировании // Горный информационный аналитический бюллетень № 4.- М.: 2009.- С. 220-223.
 79. Резник Ю.Н., Шумилова Л.В. Влияние физико-химических причин технологической упорности при извлечении дисперсного золота из минерального сырья // Научный журнал. Современные технологии. Системный анализ. Моделирование № 3 (23).- Иркутск: ИрГУПС, 2009.- С. 184-188.
 80. Секисов А.Г., Зыков Н.В., Королев В.С. Дисперсное золото: Геологические и технологические аспекты.- М.: Изд-во «Горная книга», 2012.- 224 с.
 81. Шумилова Л.В. Комбинированные методы кюветного и кучного выщелачивания упорного золотосодержащего сырья на основе направленных фотоэлектрохимических воздействий: автореф. дис. докт. техн. наук. Чита, 2011.- 46 с.
 82. Hausen D.M., Kerr P.F. Fine gold occurrence at Carlin, Nevada.- In: Ore deposits of the United States, 1933-1967.
 83. Соколов Д.И. Мысли об уральских золотоносных россыпях.- Горн. журн., 1826, № 12.
 84. Dunn E.J. Geology of Gold South Africa, Australia, New Zeland, London, 1929.

85. Масленицкий И.Н. О некоторых случаях образования дисперсных выделений золота в сульфидах железа / М.: Докл. АН СССР, т. 45, № 9, 1944.
86. Масленицкий И.Н. Дисперсные включения золота в сульфидах железа / Зап. Ленингр. Горн. ин-та, т.17-18, 1948.
87. Коробушкин И.М. О форме нахождения «тонкодисперсного» золота в пирите и арсенопирите / М.: Докл. АН СССР, 1970. т. 192, № 5.- С. 1121-1122.
88. Гаврилов А.М. Субмикроскопическое золото в сульфиде некоторых месторождений вкрапленных руд. Советская геология. 1982, № 8.- С. 81-86.
89. Гаврилов А.М. О сингенетическом с сульфидами характере тонкодисперсного золота на золоторудном месторождении Бакырчик (Вост. Казахстан). М.: Труды ЦНИГРИ, 1971, ч. 1, вып. 96.
90. Войцеховский В.Н., Берковский Б.П., Яшуржинская О.А. К вопросу о форме нахождения «невидимого» золота в арсенопирите и пирите // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, 1975, № 3.
91. Казаченко Ю.А. Особенности состава пиритов некоторых месторождений золото-пирит-арсенопиритовой формации /Ю.А. Казаченко, И.М. Коробушкин, Е.М. Брадинская и др./ Иркутск, Вост. Сиб. книжн. изд-во, 1976, Вып. 28.
92. Масленицкий И.Н.. Металлургия благородных металлов / И.Н. Масленицкий, Л.В. Чугаев, В.Ф. Борбат и др. / М.: Металлургия, 1987.- 432 с.
93. Брадинская Е.М., Казаченко Ю.А. Завьялова Л.Л. Неоднородность состава золотоносного пирита: Сб. науч. тр. XI съезда Международной минералогической ассоциации. М.: Наука, 1980.- С. 110-116.
94. Бадалов Т.С. О причинах возникновения концентрации золота в сульфидных минералах // Узбек. геолог. журн., 1972, № 2.
95. Бадалов Т.С., Поваренных А.С. О формах вхождения элементов примесей в сульфиды // Минерал. сб. Львовского геологич. о-ва, 1967, Вып. 1, № 21.
96. Бадалов Т.С. К методике изучения форм нахождения золота в породах и рудах в связи с органическим веществом // Зап. Узб. отд. минерал. о-ва, 1978, Вып. 31.
97. Wells J.D. and Mullens Th. R. Gold-bearing arsenium pyrite determined by microprobe analysis, Cortez and Carlin Gold Mines Nevada // Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologist, 1973, V. 68, № 2.
98. Сазонов А.М. Структурная и химическая неоднородность пирита Саралинского месторождения (Кузнецкий Алатау) / А.М. Сазонов, Е.А. Звягина, Л.М. Криволицкая и др. // СО АН СССР, Новосибирск, Наука, Геология и геофизика, 1992, № 8 (380), С. 87-95.
99. Миронов А.Г. Экспериментальные исследования геохимии золота с помощью радиоактивных индикаторов / А.Г. Миронов, А.И. Альмухамедов, В.Ф. Гелетий и др. // Новосибирск, Наука, 1989.- 281 с.
100. Волков А.В. Модель многоярусного строения рудной колонны и условия образования крупных и сверхкрупных Au-As-Sb-вкрапленных месторождений с «невидимым», упорным золотом // Роль минералогии в познании процессов рудообразования. М.: ИГЕМ РАН, 2007.- С. 81-86.

101. Arehart G.B., Chryssoulis S.L., Kesler S.E. Gold and arsenic iron sulfides from sediment-hosted disseminated gold deposits // *Econ. Geol.* 1993. V. 88. P. 171-196.
102. Меретуков М.А. Природные наноразмерные частицы золота // *Цветные металлы*, 2006, № 2.- С. 36-41.
103. Меретуков М.А. Природные наночастицы золота в мышьяковистом пирите // *Цветные металлы*, 2011, № 3.- С. 4-6.
104. Меретуков М.А. Золото: Химия, минералогия, металлургия.- М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2008.- 528 с.
105. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / Под ред. М. Роко, У. Уильямса, П. Аливисатоса.- М.: Мир, 2002.- 287 с.
106. Widler A., Seward T. // *Miner. Mag.* 1998. V. 68A.- pp. 1653-1654; *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. V. 66.- P. 385-402.
107. Scaini M., Bancroft G., Knipe S. // *Am. Mineral.* 1988. V. 83.- P. 316-322.
108. Cook N., Chryssoulis S. // *Can. Mineral.* 1990. V. 28.- P. 1-16.
109. Козаренко С.В., Тузова А.М., Радионова И.М. / *геохимия*, 1986. № 12.- С. 1706-1714.
110. Войцеховский В.Н., Берковский Б.П., Чугаев Л.В. и др. Изд. ВУЗов. *Цв. Металлургия*, 1975, № 3 С. 60-63.
111. Маркушев А.А., Панях Н.А., Зотова И.А. // Золотоносность сульфидных месторождений. Роль минералогии в познании процессов рудообразования. М.: ИГЕМ РАН. 2007.- С. 232-236.
112. Pals D., Spry P. // *Econ. Geol.* 2003. V. 98. № 3.- P. 479-493.
113. Сазонов А.М. Геология Саралинского рудного района / А.М. Сазонов, Р.А. Цыкин, С.И. Леонтьев и др. // *ГАЦМиЗ.- Красноярск*, 1997.- 144 с.
114. Сазонов А.М. Ассоциации микро- и наноразмерных обособлений благороднометаллового комплекса в рудах / А.М. Сазонов, Е.А. Звягина, С.И. Леонтьев и др. // *Журнал Сибирского федерального университета.* № 1. 2008.- С. 17-32.
115. Генкин А.Д. Невидимое золото золоторудных месторождений // *Материалы Всероссийского симпозиума «Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов».- М.: ООО «СВЯЗЬ ПРИНТ».* 2002.- С. 261-263.
116. Василевский Б.Б. Новые данные о вещественном составе золотых руд месторождения Мурунтау / Б.Б. Василевский, Р.И. Конев, А.И. Рустамов и др. // *Руды и металлы.*- 2004.- № 2.- С. 67-79.
117. Суслов А.А., Чижик С.А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) // *Материалы, Технологии, Инструменты*, 1997, № 3.- С. 78-89.
118. <http://KbogdanovI.narod.ru/nanotechnology/AFM.htm>.
119. Марченко Л.Г. Микро- и наноминералогия золота и платиноидов в черных сланцах. Алматы. ОФ «Агентство» «Нтерпресс-Казахстан», 2010.- 146 с.
120. Chryssoulis S., Dunne R., Coetzee A. // *JOM.* 2004, July.- P. 53-57.
121. Vaughan J. // *JOM.* 2004, July.- P. 46-48.
122. Бадалов С.Т. Минералого-химические и генетические особенности совместного нахождения золота с мышьяком в рудообразующих системах // *Горный Вестник Узбекистана.*- 2006.- Вып. № 4.- С. 48-53.

123. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд // Т.1.- Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999.- 343 с.
124. Бортников Н.С. Невидимое золото в сульфидах современных сульфидных построек / Н.С. Бортников, Л.В. Кабри, И.В. Викентьев // Геология руд, месторождений.- 2003.- Т. 45.- № 3.- С. 232-245.
125. Bowell R., Baumann V. // J. Geochem. Expl., 1999.- V. 67.- P. 171-185.
126. Simon G., Kesler S., Chryssoulis S. // Econ. Geol.- 1999.- V. 94.- P. 405-422.
127. Simon G., Huang H., Renner-Hahn J. // Am. Mineral.- 1999.- V. 84. P. 1071-1079.
128. Чантурия В.А. Анализ компьютерных изображений образцов золотосодержащих пирита и арсенопирита при изучении механизмов их селекции и вскрытия / В.А. Чантурия, А.А. Федоров, И.Ж. Бунин, А.В. Зубенко, Т.В. Недосекина // Вестник ОГТН РАН № 5 (15). -2000. -Т.1. - С. 176-177.
129. Зырянов М.Н. Применение процесса гидрохлорирования к упорным золотосодержащим флотационным концентратам / М.Н. Зырянов, А.В. Губейдулина // Иркутск: Иргиредмет, 1997. -Науч. тр. -вып. 30.- С. 121-124.
130. Меретуков М.А. Metallургия благородных металлов. Зарубежный опыт / М.А. Меретуков, А.М. Орлов // М.: Metallургия, 1991. -416 с.
131. Зырянов М.Н. Хлоридная metallургия золота / М.Н. Зырянов, С.Б. Леонов / М.: СП Интернет Инжинринг, 1997. -288 с.
132. Filmer A.O. Растворение золота обожженных пиритных концентратов // Journal African Inst. Min. Metal, 1982. -Том 3, С. 90-94.
133. Major K.W., Eng P., Semple P.G. Проектные и эксплуатационные параметры применения сухого измельчения и обжига для переработки упорных золотосодержащих руд // Innovation in Gold and Silver Recovery. Randol Int. Ltd, Phase IV, 1992. -vol.6. -P. 3045-3056.
134. Downy P., Major K.W. Обжиг на Голден Беар // Innovation in Gold and Silver Recovery Randol Int. Ltd, Phase IV, 1992. -vol.6. -P. 3057-3064.
135. Deter Ken W., McCord Ton H. Oxygen Whole ore roasting at Jerrit Canyon Jowt Venture // SME Annual Meeting, Denver, Colorado. February 25-28, 1991.-P. 91-112.
136. Adams Mike D. Summary of gold Plants and Processers // Advances in gold ore processing. Edited By M.D. Adams, 2005. -Chapter 41. -P. 994-1013.
137. Баликов С.В. Обжиг золотосодержащих концентратов / С.В. Баликов, В.Е. Дементьев, Г.Г. Минеев // -Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2002 .-416 с..
138. Черняк А.С. Основы биотехнологии металлов: Учебное пособие - Монография. – Иркутск, Изд-во Иркутск Ун-та, 2002 - 102 с.
139. Van Aswegen P.S., Marais M.J., Haines A.K. Design and operation of a commercial Bacterial oxidation plant at Fairview. - 12 p.
140. Котляр Ю.А., Меретуков М.А. Metallургия благородных металлов. -М.: АСМИ, 2002.-465 с.
141. Bio-leach breakthrough announced // Eng. and Mining J / 1999.-195, № 5.-P. 13-15.
142. Amankwah R., Yen W., Ramsay J.// Miner. Eng. 2005. -V.18. - P. 103-108.
143. Совмен В.К. Переработка золотоносных руд с применением бактериального окисления в условиях Крайнего Севера / В.К. Совмен, В.Н. Гуськов, А.В. Белый // Новосибирск: Наука, 2007. - 144 с.

144. Минеев Г.Г. Биометаллургия золота. - М.: Metallurgy, 1989. -160 с.
145. Польшкин С.П. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов / С.П. Польшкин, Э.В. Адамов, В.В. Панин // М. Недрa, 1982.-288 с.
146. Каравайко Г.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд / Г.И. Каравайко, С.И. Кузнецов, А.И. Голомзин. - М.: Недрa, 1972. -248 с.
147. Каравайко Г.И. Микроорганизмы рудных месторождений, их физиология и использование в гидрометаллургии: Автореф. дис. д-ра биол. наук.-М, 1973.- 19 с.
148. Адамов Э.В. Разработка научных основ биотехнологии чанового процесса бактериального выщелачивания сульфидных концентратов: Автореф. дис, д-ра техн. наук. - М.: МИСиС, 1989. - 28 с.
149. Сидельникова Г.В. Биогеотехнология извлечения золота из нетрадиционного минерального сырья: Автореф. дис. д-ра техн. наук. - М.: ИПКОН, 1999.-34 с.
150. Лодейщиков В.В. Биогидрометаллургическая переработка упорных золотосодержащих руд / В.В. Лодейщиков, А.Ф. Панченко //Цв. металлы. – 1993. - №4. – с. 4-7.
151. Лодейщиков В.В. Влияние минерального состава упорных золото и серебросодержащих руд на возможности переработки их биогидрометаллургическим способом/В.В. Лодейщиков, А.Ф. Панченко, О.Д. Хмельницкая, Л.П. Семенова/Обогащение руд: Сб. науч. тр./ИрГТУ. – Иркутск, 1994, вып. 5. – с. 15-28.
152. Лодейщиков В.В. Аппаратурное оформление процесса чанового бактериального выщелачивания упорных золотосодержащих руд и концентратов / В.В. Лодейщиков, В.М. Мулов //Цв. металлы. – 1995. - №1. – с. 22-24.
153. Каравайко Г.И. Биогидрометаллургия золота и серебра / Г.И. Каравайко, Г.В. Сидельникова, Р.Я. Аслануков //Цв. металлы. – 2000. - №8. – с. 20-26.
154. Дементьев В.Е. Сопоставление вариантов цианирования СРР и RPP Продуктов бактериального окисления золотосодержащих концентратов / В.Е. Дементьев, С.С. Гудков, Ю.Е. Емельянов //Цв. металлы. – 2005. - №2. – с. 18-19.
155. Дементьев В.Е. Разработка технологии переработки концентратов первичных руд Олимпиадинского месторождения с целью получения исходных данных для технологического регламента / В.Е. Дементьев, Р.Я. Аслануков, Г.И. Каравайко: Отчет о НИР /Иргиредмет. – Иркутск, 1989.
156. Работы института ОАО «Иргиредмет» в области биогидрометаллургической переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов / В.В. Лодейщиков, А.Ф. Панченко, Л.П. Семенова // сб. науч. тр.- Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1998.- с. 318-332.
157. Переработка коренных руд Олимпиадинского месторождения/В.Е. Дементьев, В.Я. Бывальцев, С.С. Гудков, Ю.Е. Емельянов//Материалы междунар. симп. «Биотехнология и выщелачивание золота из золотосодержащих руд», Красноярск 8-10 окт. 1997. – Красноярск. – с. 46-50.
158. Автоклавная гидрометаллургия: ретросп. науч. – Воспом. библиогр. указ. тр. (1909-2006 гг.)/Урал. гос. техн. ун-т – УПИ, каф. металлургии тяжелых цв. металлов; сост. С.С. Набойченко, Т.Л. Дедюхина. – Екатеринбург: УГТУ – УПИ, 2007. – 323 с.

159. Набойченко С.С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов/ С.С. Набойченко, Я.М. Шнеерсон, М.И. Калашникова, Л.В. Чугаев: в 2-х томах. - Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ – УПИ, 2008. – 988 с.
160. Борбат В.Ф., Лещ И.Ю. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта. М.: Металлургия, 1976, 360 с.
161. Масленицкий И.Н. Автоклавные процессы в цветной металлургии / И.Н. Масленицкий, В.В. Добровольский, Г.Н. Доброхотов, С.И. Соболев, Л.В. Чугаев, В.В. Беликов. – М.: Металлургия, 1969, 349 с.
162. Thomas K.G. Pressure oxidation overview//Advances in gold ore processing. Edited by M. D. Adams, 2005. – Chapter 15. – P. 346-369.
163. Плаксин И.Н. Автоклавный метод переработки сульфидных полиметаллических золотосодержащих концентратов / И.Н. Плаксин, А.И. Синельникова // Металлургия цветных металлов. Московский институт цветных металлов и золота. – 1958. - №31. с. 298-300.
164. Мазурова А.А. О применении автоклавного выщелачивания под давлением кислорода для переработки золотосодержащих пирито-мышьяковых концентратов/ А.А. Мазурова, И.Н. Плаксин // Изв. Вузов. Цветная металлургия. – 1958. - №2. – с. 100-107.
165. Мазурова А.А. Применение автоклавного процесса к переработке сульфидных золотосодержащих руд и концентратов: Автореф. дис. канд. техн. наук; Моск. ин-т цв. металлов и золота. – М., 1958. – 18 с.
166. Плаксин И.Н. Изучение процесса окисления арсенопирита кислородом под давлением при повышенной температуре в щелочной среде И.Н. Плаксин, А.А. Мазурова // Изв. Вузов. Цветная металлургия. – 1959. - №4. – с. 97-105.
167. Плаксин И.Н. Автоклавный-кислородный процесс комплексного извлечения золота и спутников из сложных концентратов / И.Н. Плаксин, А.И. Синельникова // Сб. материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и драгоценных металлов//ЦИИ, НТО ЦМ. – М., 1960. – с. 154-161.
168. Синельникова А.И. Автоклавное выщелачивание золота и серебра из продуктов сложного состава / А.И. Синельникова, И.Н. Плаксин //Изв. Вузов. Цв. металлургия. – 1960. - №5. – с. 95-98.
169. Синельникова А.И. Применение автоклавного процесса при переработке золотосодержащих концентратов / А.И. Синельникова, И.Н. Плаксин //Изв. Вузов. Цветная металлургия. – 1960. - №4. – с. 76-80.
170. Стрижко Л.С. Металлургия золота и серебра. М.: «МИСИС». – 2001. – 336 с.
171. Котляр Ю.А. Металлургия благородных металлов / Ю.А. Котляр, М.А. Меретуков, Л.С. Стрижко // Учебник. В 2-х кн. М.: МИСИС., Издательский дом «Руда и металлы», 2005. – 824 с.
172. Смирнов И.П. Технологические схемы извлечения золота из упорных руд с применением автоклавного окисления сульфидов / И.П. Смирнов, К.М. Смирнов, Ю.А. Меньшиков, А.Г. Мартынов //Изв. Вузов. – 2006. - №1. – с. 20-23.
173. Минеев Г.Г., Жучков И.А. Низкотемпературная автоклавная технология вскрытия упорного золота в сульфидных концентратах//Изв. Вузов. – 2006. - №1. – с. 30-34.

174. Леонов С.Б., Минеев Г.Г., Жучков И.А. Гидрометаллургия. Учебник. В 2-х кн. Иркутск, Издательство ИГТУ, 1998. – 1192 с.
175. Манохин А.П. Изучение автоклавного окислительно-щелочного метода переработки сульфидных золото-мышьяковых концентратов//Науч. тр. Иркут. Науч. исслед. ин-т ред. и цв. металлов. – 1972. – вып. 27. – с. 91-99.
176. Переработка упорного золотосодержащего сырья по технологии: автоклавное окисление – цианирование: Отчёт о НИР / Рук. Лодейщиков В.В.- Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2007.- 39 с.
177. Гудков А.С. Извлечение золота из упорного сульфидного сырья с применением автоклавного окисления и серосодержащих растворителей: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Гудков Александр Сергеевич – Иркутск, 2010.- 141 с.
178. Меретуков М.А. Золото и природное углеродистое вещество. Научное издание.- М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2007.- 112 с.
179. Ketcham V.J. O'Reily J.F., Vardill W.D. The Lihir Gold Project; Process Plan Design. Minerals Engineering, Vol. 6, № 8-10, 1993, p. 1037-1065.
180. Simmons G.L., Vaughan D.R., Gathje J.C., Oberg K.C. Pressure oxidation problems and solutions: Treating carbonaceous gold ores containing trace amounts of chlorine (halogens)/Mining Engineering, January. 1998. - P. 69-79.
181. Simmons G.L. Pressure oxidation process development for treating refractory carbonaceous ores at Twin Creeks//Randol Cold Forum. 1996 – P. 205-208.
182. Avramides J., Hefter G., Budiselic C. The uptake of chloride solutions by activated carbon//Bulletin Processing Australasia, November 1995. – P. 59-62.
183. Thomas, K.G, 1994. Research, Engineering Design and Operation of a Pressure Hydrometallurgy Facility for Gold Extraction. Technical University of Delft, The Netherlands.
184. Fleming C.A., Ferron C.F., Finkelstein N., 1998. Alkaline POX-Thiosulfate Process for the Recovery of Gold from Alkaline Ores. Supporting Studies. Lakefield Research Limited, Ontario, Canada, October, 1998.
185. Thomas, K.G., 1991. Barrick gold autoclaving processes. Conference Paper, Cairns, Australia.
186. Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Шахов А.С. Химическая термодинамика в цветной металлургии. -М.: Металлургия, 1960. -Т. 1. -11 с.
187. Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесий металлургических реакций. -М.: Металлургия, 1970. -527 с.
188. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. - Новосибирск: Наука, 1981. -247 с.
189. Дорогогопец П.И., Карпов И.К. Проблемы исходной термодинамической информации в физико-химическом моделировании // Физико-химические модели в геохимии.- Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. -С.37-43.
190. Глушко В.П. Термодинамические константы веществ: справочник в 10-ти томах. - М.: Наука.
191. Крестовников А.Н., Владимиров Л.П., Гуляницкий Б.С. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. - М.: Металлургиздат, 1963.-416 с.

192. Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. -М.: Наука, 1968.-143 с.
193. Карпов И.К., Киселев А.И., Дорогокупец П.И. Термодинамика природных мультисистем с ограничивающими условиями.- Новосибирск: Наука, 1976.- 132 с.
194. Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. - М.: Недра, , 1976.- 255 с.
195. Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. - М.: Изд-во Московского Университета, 1988.-192 с.
196. Черняк А.С. Химическое обогащение руд. - М.: Недра, 1987.- С. 149-156.
197. Карпов И.К., Шепотько М.Л., Черняк А.С. Термодинамический анализ сложных химических равновесий в гетерогенных мультисистемах как метод изучения процессов растворения и выщелачивания // Ж. физ. химии.- 1979. -т.43, № 10.- С.2476-2480.
198. Черняк А.С., Шепотько М.Л., Костина Г.М. Некоторые перспективные подходы к изучению процессов разложения и растворения неорганических веществ // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. -1981. - Вып. 3.- С. 23-29.
199. Кубашевский О., Олкокк К.Б. Металлургическая термохимия.- М.: Металлургия, 1982.- 392 с.
200. Бычинский В.А., Исаев В.П., Тупицын А.А. Физико-химическое моделирование в нефтегазовой геохимии. Ч. 1. Теория и методология физико-химического моделирования: Учеб. пособие.- Иркутск: Иркут. ун-т, 2004.- 131 с.
201. Тупицын А.А., Мухетдинова А.В., Бычинский В.А. Подготовка термодинамических свойств индивидуальных веществ к физико-химическому моделированию высокотемпературных технологических процессов.- Иркутск: Иркут. ун-т, 2003.- 303 с.
202. Тупицын А.А. Развитие и применение методов физико-химического моделирования природных и техногенных процессов: дис...-д-ра хим. наук: 02.00.04 / Тупицын Алексей Альбертович.- Екатеринбург, 2011.- 310 с.
203. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия.- М.: Издательство Мир, 1978.- 645 с.
204. Тёмкин М.И., Шварцман Л.А. Вспомогательные таблицы для расчетов по химической термодинамике. «Успехи химии», 1948. Т. 17. Вып. 2.- С. 259-262.
205. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. Изд. В 4 Т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейнц, В.А. Медведев – 3 изд. Перераб. и расширен.- М.: Наука, 1978-1982.- 3662 с.
206. Термодинамические свойства неорганических веществ: справ. / под ред. А.П. Зефирова.- М.: Атомиздат, 1965.- 460 с.
207. Краткий справочник по химии / под ред. О.Д. Куруленко.- К.: Наукова Думка, 1974.- 991 с.
208. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя.- Л.: Химия, 1974.- 200 с.
209. Рабинович В.А., Хазин З.Я. Краткий справочник.- Л.: Химия, 1991.- 432 с.

210. Богородский А.В. Термодинамика автоклавного окисления пирита и арсениопирита / А.В. Богородский // Вестник ИрГТУ.- Иркутск: ИрГТУ, 2010.- Вып. 7.- С. 129-134.
211. Богородский А.В. Исследование и разработка технологии извлечения благородных металлов из упорных сульфидных концентратов методом автоклавного окисления: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Богородский Андрей Владимирович.- Иркутск, 2011.- 149 с.
212. Кубасов В.Л., Калинин Е.И. Бессер А.Д. Методы оценки термодинамических параметров комплексных неорганических соединений на примере арсената кальция // Цветные металлы, 2000, № 5.- С. 81-83.
213. Мозгов Н.Н., Цепин А.И. Блеклые руды (Особенности химического состава и свойства) / НН. Мозгов, А.И. Цепин.- М.: Наука, 1983.- 280 с.
214. Штрунц , Х. Минералогические таблицы / Х Штрунц.- М.: Госгортехиздат, 1962.- 532 с.
215. Roman R.J., Benner B.R., 1973. The dissolution of copper concentrates. *Miner. Sci. Eng.* 5(1), 3-24.
216. Dutrizac J.E., MacDonald R.J.C, 1973. The effect of some impurities on the rate of chalcopyrite dissolution. *Can. Met. Quart.* 12(4), 409-420.
217. Habashi F., 1978. *Chalcopyrite: Its Chemistry and Metallurgy.* McGraw-Hill, New York.
218. Dutrizac J.E., 1978. The kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric ion media. *Metall. Trans. B* 9B. 431-439.
219. Dutrizac J.E., 1981. The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media. *Metall. Trans. B* 12B. 371-378.
220. Dutrizac J.E., 1982. Ferric ion leaching of chalcopyrites from different localities. *Metall. Trans. B* 13B. 303-309.
221. Jones D.L., Peters E., 1976. The leaching of chalcopyrite with ferric sulfate and ferric chloride. In: Yannopoulos J.C., Agarwal J.C. (Eds.), *Extractive Metallurgy of Copper*, vol. 2. The American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers (AIME), New York. pp. 633-653.
222. Munoz P.B., Miller J.D., Wadsorth M.E., 1979. Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite. *Metall. Trans. B* 10B, 149-158.
223. Beckstead L.W., 1976. Acid ferric sulfate leaching of attritor-ground chalcopyrite concentrates. In: Yannopoulos, J.C. Agarwal, J.C. (Eds.), *Extractive Metallurgy of Copper*, vol. 2. The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers (AIME), New York. pp. 611-632.
224. Доброхотов Г.Н., Майорова Е.В. // ЖПХ. 1962. Т.35, № 8. - С. 1702-1709.
225. Oprea F., Taloi D. // *Metallurgia*. 1971. Vol. 23, № 1. - P. 33-35.
226. Majima H., Peters E. // *Trans. Met. Soc. AIME*. 1966. Vol. 236, № 10. -P. 1403-1413.
227. Majima H. // *Flotation*. 1967. № 32. -P. 31-36
228. Vizsolyi A., Veltman H., Warren J, h., Mackiv V.N. // *J. Metals*. 1967. Vol. 19, №11. - P. 52-59.
229. Hackl R.P., Dreisinger D.B., Peters E., King J.A. // *Hydrometallurgy*. 1995. Vol. 39, № 1-3.- P. 25-49.

230. Шнеерсон Я.М., Фрумина Л.М., Ивановский В.В., Касаткин С.В. // Гипроникель: Сб. науч. тр. Л., 1091.- С. 53-61.
231. Hackl R.P., Dreisinger D.B., King J.A. 1995a Effect of sulfur dispersing surfactants on the oxygen pressure leaching of chalcopyrite. In: Cooper W.C., Dreisinger D.B., Dutrizac J.E., Hein N., Ugarte G. (Eds.). Proceeding, Cooper '95, Cobre '95. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum. Montreal. -P. 559-574.
232. Tesfaye F., Taskinen P.: Phase equilibria and thermodynamics of the system Zn-As-Cu-Pb-S of below 1173 K. Aalto University. Helsinki.- 2011.- 51 p.
233. Maske S., Skinner B.J.: Studies of the sulfosalts of copper: I, Phases and Phase relations in the System Cu-As-S. Economic Geology. 1971.- pp. 901-918.
234. Sack R.O., Loucks R.R. Thermodynamic properties of tetrahedrite-tennantites: constrain on the independence of the $Ag \rightleftharpoons Cu$, $Fe \rightleftharpoons Zn$, $Cu \rightleftharpoons Fe$, and $As \rightleftharpoons Sb$ exchange reactions. American Mineralogist, V. 70.- 1985.- pp. 1270-1289.
235. Tesfaye F., Taskinen P. Thermodynamics and phase equilibria in the (Ni, Cu, Zn) – (As, Sb, S) – Systems at elevated temperatures (300-900 °C). Aalto University. Helsinki.- 2010.- 59 p.
236. Rajoria A., Lucena L., Das S., Szatkowski M., Wilkomirsky I. Dynamic simulation of processing high-arsenic copper concentrates in a fluidized bed Poaster. SME. Salt Lake City, UT, USA.- 2014.- 10 p.
237. Wilkomirsky I., Parra R., Balladares E. Physico-chemistry and kinetics mechanisms of partial roasting of high-arsenic copper concentrates, Copper2913, Santiago, Chile.- 2013.
238. Salarzaden M.S., Miller J.D., Huang H.H. Thermodynamic analysis of the Cu-As-S-(O) system relevant to sulfuric acid baking of enargite at 473 K (200 °C). The Minerals, Metals and Materials Society and ASM International 2013.- 23 p.
239. Robert R., Seol II., Eric J., Kelly. Tetrahedrite and Tennantite: Evaluation of Thermodynamic Data and Phase Equilibria. Canadian Mineralogist. Vol. 28, 1990.- P. 735-738.
240. Huang H.H.: STABCAL, Montana Tech. Butte, 2012.
241. HSC Chemistry ver. 5.1: Outokumpu Research Oy, Espoo, 1994.
242. White W.B., Johnson S.M., Dantzig G.B. Chemical equilibrium in complex mixtures.// J.Chem.Phys., 1958. V.28. №5. P. 751-755.
243. Brinkley S.R., Jr. Note on the conditions of equilibrium for systems of many constituents.//J.Chem.Phys., 1946. V.14. №9. P. 563-564.
244. Brinkley S.R., Jr. Calculation of the equilibrium composition of systems of many constituents.// J.Chem.Phys., 1947. V.15. №2. P. 107-110.
245. Карпов И.К., Архипов С.В., Катков О.М. Математическое моделирование на ЭВМ с учетом кинетики и динамики физико-химических процессов // Материалы Всесоюзной конференции «Подземные воды и эволюция литосферы». М., Наука, 1985. Т. II. С. 293-296.
246. Кулик Д.А., Чудненко К.В., Карпов И.К. Алгоритм физико-химического моделирования эволюции системы локально-равновесных резервуаров, связанных потоками подвижных групп фаз // Геохимия, 1992. № 6. С. 858-870.

247. Карпов И.К., Чудненко К.В., Другов Г.М. Термодинамика открытых систем: феноменология Д.С. Коржинского и моделирование на ЭВМ // Геология и геофизика, 1991. № 11. С. 13-19.
248. Chudnenko K.V., Karpov I.K., Bychinskii V.A., Kulik D.A. Current status of the SELEKTOR software package // Water-Rock Interaction (eds. Y.K. Kharaka & O.V. Chudaeu), Proc. 8th Inter. Symp. on Water-Rock Interaction. Vladivostok, 1995. A. A. Balkema. P.725-727.
249. Shock E. L., Sassani D. C., Willis M., Sverjensky D. A. Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, v. 61, №5, p. 907-950.
250. Helgeson H.C. Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals // *Amer. J. Sci.*, 1978, v. 278A, p. 1-229.
251. Berman R.G., Brown T.N. The heat capacity of minerals in the system $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2$: representation, estimation and high temperature extrapolation // *Contr. Miner. Petrol.*, 1985, v. 89, P. 168-183.
252. Chase M.V.Jr., Davles C.A., Downey J.R.Jr. et al. JANAF Thermochemical Tables, Part 1-2 // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1985, v. 14, Suppl. 1, p. 1-1856.
253. Robert, R. Seal II, Eric J. Essene & William, C. Kelly. Tetrahedrite and Tennantite: Evaluation of Thermodynamic Data and Phase Equilibria. *Canadian Mineralogist*, vol. 28. 1990. pp. 725-738.
254. Рид Р., Прауснитц Дж., Шервуд В. Свойства газов и жидкостей. Л., Химия, 1982, 591 с.
255. Helgeson H.C, Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 kb // *Amer. J. Sci.*, 1981, v. 281, p. 1249-1516.
256. Shock E.L., Oelkers E.H., Johnson J.W. et al. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: effective electrostatic radius to 1000 °C and 5 kbar // *J. Chem. Soc. London Faraday Trans.*, 1992, v. 88, p. 803-826.
257. Lee B.I., Kesler M.G. Generalized thermodynamic correlations based on three-parameter corresponding // *AIChE J.*, 1975, v. 21, p. 510-527.
258. Breedveld G.J.E., Prausnitz J.M. Thermodynamic properties of supercritical fluids and their mixtures at very high pressure // *AIChE J.*, 1973, v. 19, p. 783-796.
259. Елифоров А.В. Низкотемпературное автоклавное окисление упорных сульфидных золото-медных флотоконцентратов: дис...канд. техн. наук: 05.16.02 / Елифоров Александр Владимирович.- Иркутск, 2014.- 144 с.
260. Forray, Ferenc Lazar and Smith, A.M.L and Drouet, Christophe and Navrotsky, Alexandra and Wright, K and Hudson-Edwards, K A and Dubbin, W.E (2010) Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosite. *Geochimica et Cos-mochimica Acta*, 74 (1). Pp. 215-224. ISSN 0016-7037.
261. Forray, F.L. and Smith, A.M.L. and Navrotsky, A. and Wright, K. and Hudson-Edwards, Karen A. and Dubbin, W.E. (2014) Synthesis, characterization and

- thermochemistry of synthetic PbAs, PbCu and PbZn jarosites. *Geochimica et Cosmo-chimica Acta* 127, pp. 107-119. ISSN 0016-7037.
262. Чижиков Д.М. *Металлургия свинца* - Metallurgizdat: М.: 1944.- 398 с.
 263. Лоскутов Ф.М. *Металлургия свинца и цинка* - Metallurgizdat: М.: 1956.- 478 с.
 264. Мостович В.Я. *Пробирное искусство (методы сухого пути)* - Цветметиздат: М.: Л.: 1932.- 146 с.
 265. Барышников И.Ф. *Пробоотбирание и анализ благородных металлов: Справочник. 2-е изд.* / Н.Н. Попова, В.А. Оробинская. М., «Металлургия», 1978. 432 с.
 266. Романтеев Ю.П. *Металлургия тяжелых цветных металлов. Свинец. Цинк. Кадмий.* / Ю.П. Романтеев, В.П. Быстров.- М: Издательский Дом МИСиС, 2010.- 575 с.
 267. H. Yokokawa (1988). Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds. *Journal of the national chemical laboratory for industry, Tsukuba Ibaraki* 305, Japan, v.83,27-118.
 268. Richard, L. and Helgeson, H.C. Calculation of the thermodynamic properties at elevated temperatures and pressures of saturated and aromatic high molecular weight solid and liquid hydrocarbons in kerogen, bitumen, petroleum, and other organic matter of biogeochemical interest, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 3591-3636, 1988.
 269. SUPCRT98 database - http://geopig.asu.edu/supcrt92_data/slop98.dat.
 270. Меретуков М.А. Хлоридная гидрометаллургия золота / М.А. Меретуков // *Цветные металлы.*- 2005.- № 12.- С. 54-57.
 271. Simmons G.L. Pressure oxidation process development for treating carbonaceous ores at Twin Creeks // *Proc. Randol Gold Forum'96. Randol int., Golden, Colorado, 1996.*- P. 199-208.
 272. Simmons G.L. Pressure oxidation problems and solutions: Treating carbonaceous gold ores containing trace amounts of chloride (halogens), *Mining Engineering, Jan, 1988. Vol. 50, № 1.*- P. 69-73.
 273. Меретуков М.А. *Золото и природное углеродистое вещество.*- М.: Издательский Дом «Руда и Металлы».- 2007.- 112 с.
 274. Chris A. Fleming (senior metallurgical consultant SGS). Platsol™ process provides a viable alternative to smelting / Chris A. Fleming // *SGS Mineral Services. Technical Paper.* - 2002. - 5 p.
 275. Патент 2007/143807 WO, МКИ C 22 B 3/04. Recycling of solids in oxidative pressure leaching of metals using halide ions / C.A. Fleming, of Vancouver. - № 000842; Заявл. 11.05.2007; Оpubл. 21.12.2007, НКИ 60/800, 044.
 276. C.J. Ferron, C.A. Fleming. Chloride as an alternative to cyanide for the extraction of gold - going full circle? / C.J. Ferron // *SGS Mineral Services. Technical Paper.* - 2003. - 10 p.
 277. C.J Ferron, C.A. Fleming. Platsol™ treatment of the northmet copper-nickel-PGM bulk concentrate - pilot plant results / C.J. Ferron // *SGS Mineral Services. Technical Paper.* - 2001. - 15 p.
 278. M.F. Diaz, G.H. Kelsall, and N.J. Welham, "Electrowinning Coupled to Gold Leaching by Electrogenerated Chlorine I. Au(III)-Au(I)/Au Kinetics in Aque-

- ous Cl₂/Cl⁻ Electrolytes" Journal of Electroanalytical Chemistry, 1993, vol. 361. P. 25-38.
279. Qing Liu, J. & Nicol, M.J. Thermodynamics and kinetics of the dissolution of gold under pressure oxidation conditions in the presence of chloride. – Canada: Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 41. no4, 2002.- P. 409-416.
280. Турчанинов В.В. Синакевич А.С. Автоклавный метод вскрытия сульфидных полиметаллических концентратов / Науч. тр. Иркут. науч.-исслед. ин-та ред. и цвет. металлов.-1963.- Вып. 1.- С. 301-313.
- 281 Богородский А.В. Исследования влияния температуры и давления кислорода при автоклавном вскрытии на степень окисления сульфидов / А.В. Богородский, С.В. Баликов // Вестник ИрГТУ. - Иркутск: ИрГТУ, 2011.- Вып. (2).- С. 124 -127.
282. Богородский А.В. Автоклавное окисление сульфидных золотосодержащих концентратов / А.В. Богородский, С.В. Баликов, Ю.Е. Емельянов, Н.В. Копылова // Цветные металлы.- 2011.- №4.- С. 68-72.
283. Богородский А.В. Укрупненно-лабораторные испытания автоклавного окисления золотосодержащих концентратов / А.В. Богородский, С.В. Баликов, Ю.Е. Емельянов, Н.В. Копылова // Цветные металлы. - 2011.- №1.- С 34-38.
284. Богородский А.В. Исследования автоклавного вскрытия сульфидных золотосодержащих концентратов / А.В. Богородский, С.В. Баликов, Ю.Е. Емельянов, Н.В. Копылова // Материалы междунар. совещ. «Современные проблемы обогащения и глубокой комплексной переработки минерального сырья» («Плаксинские чтения-2008» 16-21 сент/ г. Владивосток). - Владивосток: Горный институт ДВГТУ, 2008. - С. 440-441.
285. Богородский А.В. Исследование высокотемпературной автоклавной технологии переработки полиметаллического золотосодержащего рудного сырья / А.В. Епифоров, А.В. Богородский, С.В. Баликов, Ю.Е. Емельянов, Н.В. Копылова // Материалы междунар. совещ. «Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья» («Плаксинские чтения-2010» 13-18 сент. г. Казань). - Казань: 2010. - С. 333-335.
286. Богородский А.В. Автоклавное окисление упорного сульфидного медно-мышьякового золотосодержащего флотоконцентрата / А.В. Епифоров, А.В. Богородский, С.В. Баликов, Ю.Е. Емельянов, Н.В. Копылова // Материалы междунар. совещ. «Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья» («Плаксинские чтения-2011» 19-24 сент. г. Екатеринбург). - Екатеринбург: Изд. Форт Диалог-Исть, 2011. - С. 561-562.
287. Богородский А.В. Автоклавное окисление сульфидных золотосодержащих концентратов / А.В. Богородский, С.В. Баликов, Н.В. Копылова, Ю.Е. Емельянов // Сборник докладов первого Международного Конгресса «Цветные металлы Сибири-2009» (8-10 сент. г. Красноярск). - Красноярск: 2009. - С. 533-535.
288. Bogorodsky A.V. Pressure oxidation of sulfide gold-bearing concentrates with double refractoriness / A.V. Bogorodsky, S.V. Balikov, N.V. Kopylova, Y.Ye.

289. Богородский А.В. Автоклавное окисление сульфидных золотосодержащих концентратов / А.В. Богородский, С.В. Баликов, Ю.Е. Емельянов, Н.В. Копылова // Золотодобыча. - Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2009. - № 130. - С. 14-15.
290. Богородский А.В. Автоклавное окисление сульфидных золотосодержащих концентратов двойной упорности / А.В. Богородский, С.В. Баликов, Ю.Е. Емельянов, Н.В. Копылова // Золотодобыча. - Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2010.-№ 142.-С. 5-10.
291. Богородский А.В. Автоклавное окисление золотосодержащего сырья / А.В. Богородский, С.В. Баликов, Ю.Е. Емельянов, Н.В. Копылова // Золотодобыча. -Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2010. -№ 145. - С. 10-12.
292. Евразийский патент № 017438. Способ переработки сырья, содержащего благородные металлы и сульфиды / Богородский А.В., Емельянов Ю.Е., Баликов С.В. Заявл. 02.09.2009. Оpubл. 28.12.2012.
293. Епифоров А.В. Лабораторные исследования высокотемпературного автоклавного окисления полиметаллических золотосодержащих сульфидных концентратов/ А.В. Епифоров, А.В. Богородский, С.В. Баликов, Ю.Е. Емельянов, Н.В. Копылова // Вестник ИрГТУ. - Иркутск: ИрГТУ, 2012 - № 1.
294. Епифоров А.В. Сопоставительная оценка вариантов вскрытия упорных сульфидных флотоконцентратов / А.В. Богородский, С.В. Баликов, Ю.Е. Емельянов, А.В. Епифоров, Л.Е. Шкетова, Ю.Л. Николаев // Цветные металлы. - 2012. - № 8. С. 10-12.
295. Епифоров А.В. Выбор технологии переработки флотоконцентрата руды Березняковского месторождения/ Г.А. Ващенко, С.С. Гудков, Ю.Е. Емельянов, А.В. Богородский, А.В. Епифоров // Цветные металлы. - 2013. - № 11. С. 32-35.
296. Епифоров А.В. Влияние продолжительности автоклавного окисления золотосульфидного флотоконцентрата, содержащего органический углерод, на извлечение золота при цианировании / Емельянов Ю.Е., Баликов С.В., Епифоров А.В., Богородский А.В., Копылова Н.В., Золотарев Ф.Д. // Материалы междунар. совещ. «Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья» («Плаксинские чтения-2012») 10-14 сент. г. Петрозаводск). - Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2012. - С 315-317.
297. Alexander V. Yepiforov. The assessment of options for processing refractory flotation concentrates / Yuri Ye. Emelianov, Andrey V. Bogorodsky, Stanislav V. Balikov, Alexander V. Yepiforov, Yuri L. Nikolaev, Luidmila Ye. Shketova and Natalia V. Kopylova // Proceedings of XXVII International Mineral Processing Congress. India. New Delhi, 2012.- P.586-589.
298. Епифоров А.В. Исследования процесса автоклавного выщелачивания полиметаллического золотосодержащего рудного сырья // Материалы Всерос. конф. с элементами научной школы для молодежи «Инновационное развитие горно-металлургической отрасли» [электронный ресурс].- Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2009.

299. Патент Российской Федерации № 2528300. Способ переработки сульфидного сырья, содержащего драгоценные металлы // Епифоров А.В., Гудков С.С., Баликов С.В., Богородский А.В. Заявл. 19.11.2012, Опубл. 27.05.2014.
300. Епифоров А.В. Низкотемпературное автоклавное окисление упорных сульфидных золото-медных флотоконцентратов с последующим сульфидным выщелачиванием драгоценных металлов из окисленных кеков / А.В. Епифоров, Р.Н. Набулин, С.В. Баликов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология.- 2014.- № 3.- С. 31-38.
301. Епифоров А.В. Извлечение золота и серебра из кеков низкотемпературного автоклавного окисления нецианистыми растворителями на основе серы / А.В. Епифоров, С.В. Баликов // Материалы междунар. совещ. «Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья» («Плаксинские чтения-2014» 16-19 сент., г. Алматы). - Алматы: Изд. ТОО «АРКО», Караганда, 2014. - С. 412-414.
302. Епифоров А.В. Лабораторные исследования высокотемпературного автоклавного окисления полиметаллических золотосодержащих сульфидных концентратов / А.В. Епифоров, А.В. Богородский, С.В. Баликов, Ю.Е. Емельянов, Н.В. Копылова // Вестник ИрГТУ. - Иркутск: ИрГТУ, 2012 - № 1. С. 116-119.
303. Епифоров А.В. Переработка золото-медного флотоконцентрата с использованием низкотемпературного автоклавного окисления и нецианистых растворителей драгоценных металлов / А.В. Епифоров, С.В. Баликов // мат-лы IV Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов»: (Иркутск, 24-25 апреля 2014 г.). -Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2014. - С. 7-8.
304. Болдырев А.В. Применение галогенсодержащих растворителей и пылевидных углей в процессе автоклавного выщелачивания благородных металлов из упорных концентратов / А.В. Болдырев, С.В. Баликов, С.С. Гудков, А.В. Богородский, Ю.Е. Емельянов, Л.В. Кин // Конгресс обогащителей России, М.: 2013. - С. 118-119.
305. Болдырев А.В. Автоклавное окисление упорных золотосодержащих концентратов с добавлением галогенсодержащих растворителей и сорбента / А.В. Болдырев, С.В. Баликов, С.С. Гудков, А.В. Богородский, Ю.Е. Емельянов. // Материаллы междунар. совещ. «Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья» («Плаксинские чтения-2013» сент. г. Томск). - Томск: Изд-во ТПУ, 2013. - С 362.
306. Болдырев А.В. Применение галогенсодержащих растворителей и пылевидных углей в процессе автоклавного выщелачивания благородных металлов из упорных концентратов / А.В. Болдырев, С.В. Баликов, С.С. Гудков, А.В. Богородский, Ю.Е. Емельянов, Л.В. Кин // Золотодобыча. - Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2013. - № 173. - С. 9-11.
307. Болдырев А.В. Оптимизация процесса автоклавно-сорбционного окисления упорных золотосодержащих концентратов / А.В. Болдырев, С.В. Баликов, С.С. Гудков, А.В. Богородский, Ю.Е. Емельянов // Материаллы междунар. совещ. «Прогрессивные методы обогащения и комплексной пе-

- переработки природного и техногенного минерального сырья» («Плаксинские чтения-2014» 16-19 сент. г. Алматы). - Алматы: Изд-во ЦНЗМО. - 2014. - С. 482.
308. Болдырев А.В. Использование галогенсодержащих растворителей и гранулированных углей в процессе автоклавно-сорбционного выщелачивания драгоценных металлов из упорных сульфидных концентратов / А.В. Болдырев, С.В. Баликов, С.С. Гудков, А.В. Богородский, Ю.Е. Емельянов // Материалы IV Всерос. науч.-практич. конф. с межд. уч-ем «Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов». - Иркутск 24-25 апреля 2014. - Изд-во ИрГТУ. - С. 9.
309. Болдырев А.В. Повышение эффективности автоклавно-сорбционной технологии переработки упорного золотосодержащего сырья / А.В. Болдырев, С.В. Баликов, С.С. Гудков, А.В. Богородский, Ю.Е. Емельянов // Золотодобыча. - Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2014. - № 190. - С. 8-10.
310. Andrey V. Boldyrev. Pressure oxidation of refractory gold bearing concentrates using halide-based lixivants and an adsorbent / Andrey V. Boldyrev, Stanislav V. Balikov, Sergey S. Gudkov, Andrey V. Bogorodsky, Yuri E. Yemelianov // Proceedings of XXVIII International Mineral Processing Congress. IMPC - 2014. Santiago, Chile. - 2014. - P. 83-88.
311. Alexander Epiforov. Low temperature pressure oxidation of copper gold-bearing flotation concentrate / Alexander Epiforov, Stanislav Balikov, Andrey Bogorodsky, Yori Yemelianov, Andrey Boldyrev // Proceedings of XXVIII International Mineral Processing Congress. IMPC - 2014.- Santiago, Chile. - 2014. - P. 170-180.
312. Болдырев А.В. Оптимизация процесса автоклавно-сорбционного окисления упорных золотосодержащих концентратов / А.В. Болдырев, С.В. Баликов, С.С. Гудков, А.В. Богородский, Ю.Е. Емельянов // Вестник ИрГТУ. - Иркутск: ИрГТУ, 2014. - Вып. 12. - С. 191-195.
313. Епифоров А.В. Полупромышленные испытания технологии автоклавного окисления золотосодержащего сырья сложного минерального состава / А.В. Епифоров, Ч.Т. Дзгоев, Ю.Е. Емельянов, И.И. Евтушевич, А.В. Болдырев // Вестник ИрГТУ. - Иркутск: ИрГТУ, 2015.- Вып. 6.- С. 147-151.
314. Болдырев А.В. Автоклавное окисление упорных золотосодержащих концентратов с использованием галогенсодержащих растворителей и сорбента / А.В. Болдырев, С.В. Баликов, С.С. Гудков, А.В. Богородский, Ю.Е. Емельянов // Цветные металлы. - 2015. -№ 11. - С. 29-33.
315. Болдырев А.В. Автоклавно-сорбционное извлечение золота из упорных сульфидных концентратов / А.В. Болдырев, С.В. Баликов, С.С. Гудков, А.В. Богородский, Ю.Е. Емельянов // Материалы междунар. совещ. «Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья» («Плаксинские чтения - 2015», 21-25 сент. г. Иркутск). - Иркутск: Изд-во ИрГТУ. - 2015. - С. 330-331.
316. Набиулин Р.Н. Сопоставление способов окислительного выщелачивания свинцово-цинковых концентратов / Р.Н. Набиулин, Ч.Т. Дзгоев, А.В. Епифоров, Ю.Е. Емельянов // Материалы междунар. совещ. «Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого ми-

- нерального сырья» («Плаксинские чтения - 2015», 21-25 сент. г. Иркутск). - Иркутск: Изд-во ИрГТУ. - 2015. - С. 368-370.
317. Епифоров А.В. Химизм высокотемпературного автоклавного окисления свинцово-цинковых флотоконцентратов / А.В. Епифоров, Ч.Т. Дзгоев // Материалы междунар. совещ. «Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья» («Плаксинские чтения - 2015», 21-25 сент. г. Иркутск). - Иркутск: Изд-во ИрГТУ. - 2015. - С. 370-372.
318. Дзгоев Ч.Т. Автоклавно-пирометаллургическая технология переработки сульфидных золотосодержащих и свинцово-цинковых флотоконцентратов / Ч.Т. Дзгоев, И.И. Евтушевич, С.Г. Штойк, А.В. Епифоров, С.С. Гудков, Ю.Е. Емельянов, С.В. Баликов // Материалы междунар. совещ. «Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья» («Плаксинские чтения - 2015», 21-25 сент. г. Иркутск). - Иркутск: Изд-во ИрГТУ. - 2015. - С. 338-340.
319. Катюков И.И. Физическая химия. Томский Гос. Университет. Томск.- 1930.- 641 с.
320. Даниэлс Ф., Ольберти Р. Физическая химия. Изд-во Мир, 1978.- 645 с.
321. Набойченко С.С., Шнеерсон Я.М., Калашникова М.И., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург, 2009.- Том 3.- 281 с.
322. Лапин А.Ю., Битков Г.А., Шнеерсон Я.М. Автоклавно-гидрометаллургическая переработка золотосодержащих сульфидных материалов при пониженных температурах // Цветные металлы.- 2011.- № 12.- С. 39-44.
323. Проведение лабораторных исследований по автоклавно-пирометаллургической переработке свинцовых, свинцово-цинковых и золотосодержащих флотационных концентратов, кеков: Отчёт о НИР / Иргиредмет; Руководитель Ю.Е. Емельянов, И.И. Евтушевич, А.В. Епифоров. Иркутск, 2014.- 184 с.
324. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: Т.2 / В.В. Лодейщиков.- Иркутск, Иргиредмет.- 1999.- 452 с.
325. Плаксин И.Н. Металлургия золота, серебра и платины. Ч. 1. Физико-химические основы / И.Н. Плаксин.- М.: ОНТИ, 1935.- 198 с.
326. Оценка возможности автоклавно-сорбционного извлечения золота из упорных сульфидных концентратов на примере концентратов месторождения «Пионер»: Отчет о НИР / Иргиредмет: Рук. Ю.Е. Емельянов.- Иркутск, 2010.- 111 с.
327. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии / С.И. Прокопчук.- Иркутск: Институт Геохимии СО РАН, 1994.- 64 с.
328. Avramides J., Hefter G. The uptake of gold fra in chloride Solutions by activated carbon // AIMM Bull. Australasian Institute of Mining and Metallurgy. 1984. Vol. 290, N 7. P. 59-62.
329. Sun T.M., Yen W.T. Kinetics of gold chloride adsorbtion onto activated carbon // Miner. Eng. Elsevier, 1993, Vol. 6, N 1. P. 17-29.
330. Полежаев С.Ю. Повышение извлечения золота в технологии автоклавного окисления концентратов «двойной упорности» путем предварительной термической обработки: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Полежаев Сергей Юрьевич.- Санкт-Петербург, 2015.- 132 с.

331. Маркелов А.В., Богинская А.С., Чугаев Л.В., Шнеерсон Я.М. Особенности автоклавного вскрытия упорных золотосодержащих концентратов с высоким содержанием серы // Сб. докл. IV Междунар. конгресса «Цветные металлы-2012».- Красноярск.- 2012. С. 598-603.
332. Fleming C.A. Basiciron sulphate – potential killer for pressure oxidation processing of refractory gold concentrates is not handled appropriately. Minerals and Metallurgical Processing Journal. May 2010.- Volume 27.- № .- P. 81.
333. Фокина С.Б., Сизяков В.М., Маркелов А.В., Иваник С.А. // Поведение мышьяка при нейтрализации растворов после автоклавного окисления пирит-арсенипиритных концентратов / Естественные и технические науки, 2012. - № 1.- С. 376-381.
334. Фокина С.Б. Выделение мышьяка из сернокислых растворов при автоклавной переработке упорного золотосодержащего сырья: автореф. дис.... канд. техн. наук: 05.16.02 / Фокина Светлана Борисовна.- Санкт-Петербург, 2012.- 19 с.
335. Иваник С.А. Разделение и обезвоживание ультратонких фаз в технологии автоклавного выщелачивания упорных золотосодержащих концентратов: автореф. дис.... канд. техн. наук: 05.16.02 / Иваник Светлана Александровна.- Санкт-Петербург, 2012.- 20 с.
336. Битков Г.А., Лапин А.Ю., Шнеерсон Я.М. Двухстадийное автоклавное окисление упорных золотосодержащих сульфидных концентратов при умеренных температурах // Сб. докл. IV Междунар. конгресса «Цветные металлы-2012».- Красноярск.- 2012. С. 568-575.
337. Битков Г.А., Лапин А.Ю., Шнеерсон Я.М. Переработка упорных сульфидных концентратов автоклавным окислением при умеренных температурах // Цветные металлы.- 2014.- № 1.- С. 46-51.
338. Зайцев П.В., Фоменко И.В., Плешков М.А., Чугаев Л.В., Шнеерсон Я.М. Особенности автоклавного окисления золотосульфидных углеродсодержащих концентратов в присутствии хлоридов // Цветные металлы.- 2014.- № 4.- С. 11-16.
339. Pressure oxidation of refractory gold, Sherritt Technologies a division of Sherritt International Corporation, Fort Saskatchewan, Alberta, Canada, 2014, On the Web at: Sherritt.com.technologies
340. Лодейщиков В.В. Материалы к технологическому регламенту на проектирование автоклавной установки для переработки упорных пиритсодержащих золотых руд и концентратов. Иркутск: Ирриредмет, 2007.- 41 с.
341. Innovation in Gold and Silver Recovery: Phase IV // Randol.- Colorado: Randol Intern. Lnd, 1992.- Vol. 1: Introduction.- P. 1-70.
342. Разработка технологии переработки упорных сульфидных концентратов с применением автоклавного и биоокисления и нецианистых растворителей на основе серы: Отчёт НИР / Емельянов Ю.Е.- Иркутск: Ирриредмет, 2007.- 111 с.
343. Шнеерсон Я.М. Совершенствование автоклавной технологии в исследованиях и испытаниях, выполненных и целесообразных / Доклад на производственном совещании компании Петропавловск 13 мая 2014 г.- 25 с.
344. Innovation in Gold and Silver Recovery/Randol Int. Ltd., Phase IV, 1992. – vol. 6, Chapt. 20, Pressure Hydrometallurgy. – P. 3325-3631.

345. Лодейщиков В.В. Техника и технология извлечения золота за рубежом / В.В. Лодейщиков, И.С. Стахеев, Н.А. Васнякова, К.Д. Игнатьева, А.Ф. Панченко, О.А. Шубина, И.А. Жучков // М.: Metallurgy, 1973. – 288 с.
346. Меретуков М.А., Орлов А.М. Metallurgy благородных металлов. Зарубежный опыт. М.: Metallurgy, 1990. - 416 с.
347. Царьков В.А. Опыт работы золотоизвлекательных предприятий мира. М.: Издат. Дом «Руда и металл», 2004. – 112 с.
348. Fathi Yabashi. The Future of Extractive Metallurgy. - Rio de Janeiro: Laval / Cetem. – 1996. – 44 p.
349. Bacterial Oxidation at Sao Bento //Mining J.-1990. – Vol. 314, № 8052. - P.6-8.
350. Kirby D. Precious metal concentrate production //Precious and Rare Metal. Technol.: Proc. Symp. Precious and Rare Metals (Apr. 6-8, 1988, Albuquerque, N.M.). – Amsterdam etc., 1989. - P.85-94.
351. Arga I I G.O. Cannon takes over second place among us underground gold mines //Engineering and Mining. J. - 1988. – Vol. 189, № 2. P. 51-59
352. Duval D. Cannon Mine in Washington turns out 5000 oz gold in 1988 //Northern Miner. – 1988. – Vol. 74, № 45. - P.14-19.
353. Moore D.C. Fast track construction at Asamara's Cannon gold mine - a cose study //Mining Engineering. – 1989. – Vol. 41, № 2. - P.99-102.
354. Berezowsky R., Weir R. Refractory gold: the role pressure oxidation //Gold Forum on Technology and Practices «World Gold-89»: Proc. of the First Joint Intern. Meet. Between SME and AusIMM (Nov. 5-8, 1989, Reno, Nevada). – Littleton, Colorado, 1989. - P. 295-304.
355. Thomas K.G. Alkaline and acidic autoclaving of refractory gold ores //J. of Minerals, Metals and Materials Soc. - 1991. – Febr. - P.16-19.
356. Mason P.G., Nahna R.F. A new beginning for the Getchell mine //Precious Metals'89: Proc. Intern. Symp. TMS Annu. Meet. (Febr. 27- March 2, 1989, Las Vegas, Nevada). - Warrendale (Pa), 1989. - P.3-12.
357. Getchell gold project in Nevada //Canad. Mining J. – 1989. – Vol. 110, № 7. – P.21-22.
358. First Miss Gold //Mining J. Gold Serv. Intern. Quart.- 1993. – Vol. 37, № 3. – P.8-12.
359. Matthews D. Getchell mine pressure oxidation circuit four years after start up //Mining Engineering. – 1994. – Vol. 46, № 2. - P.115-117.
360. American Barrick//Mining J. Gold Serv. Int. Quart.- 1992.- 36, № 3.- P.12-16.
361. American Barrick //Mining J. Gold Serv. Int. Quart.- 1993. – 37, № 2. - P.12-14.
362. American Barrick // Mining Eng. (USA).- 1994.- 46, № 11.- P.1231-1232.
363. American Barrick //Mining J. Gold Serv. Intern. Quart.- 1993. – Vol. 37, № 1. - P.12-18.
364. King J.A., Knight D.A. Autoclave operations at Porgera //Hydrometallurgy. – 1992. –Vol. 29, № 1-3. - P.493-511.
365. Larmour C. Commissioning and operation of the pressure oxidation circuit at Porgera, PNG //Extractive Metallurgy Gold and Base Metals: Proc. Intern. Conf. Extractive Metallurgy Gold and Metals (Oct. 26-28, 1992, Kalgoorlie). – Melbourne, 1992. - P.67-71.

366. PNG boosts interest in Porgera //Engineering and Mining J. - 1993. – Vol. 194, № 5. - P.11-12.
367. Campbell development goes ahead //Mining J. - 1994. – Vol. 323, № 8296. - P.254-255.
368. Eskay Creek mine and Mill – a continuing success // Mining Engineering. – 2000. – January.
369. Geldart J., Williamson R. and Maltby P.. In Hydrometallurgy, Theory and Practice, Part B, Proceedings of the Ernest Peters International Symposium, (W.C. Cooper and D.B. Dreisinger, Editors), (1992), Hydrometallurgy, v. 30 (1-3), p. 29-44.
370. Peter Maltby. Paper presented at Randol Gold Forum, Vancouver, B.C., March 25-27, 1992, p. 197-200.
371. Simmons, G. Minerals and Metallurgical Processing, May, 1994, p. 74-79
372. Cole J.A., Janhunen W.J., Lenz J.C. Santa Fe Pacific Gold's first pressure oxidation circuit; year one at Lone Tree. SME Ann. Mtg. (6-8 march 1995). – Preprint № 95/200.
373. Santa Fe pacific to proceed with sulfide project at Twin Creeks //Mining Engineering. – 1994. – Vol. 46. – N11. - P.1221-1226.
374. Simmons G.L. Development of low-temperature pressure oxidation at Lone Tree //Minerals and Metallurgical Processing. – 1994. – Vol. 11, № 2. - P.74-79.
375. Ketcham V.J., O'reilly J.F., and Vardill W.D., Minerals Engineering, vol. .6, № 8-10, 1993, p. 1037-1065.
376. McDonald, A. 2003. In Proceedings 8th Mill Operators, Conference. Melbourne: Australasian Institute of Mining and Metallurgy. P. 115-120.
377. Johns J., Fisher M., Rogers D., Bradley P., 2002. In: Metallurgical Plant Design and Operating Strategies 2002, Sydney, NSW. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, P. 391-400.
378. Кашин С.П., Кашуба Д., Эйсплин У. Сокращение расхода энергии в автоклавах предприятия Barrick Goldstrike//Мат. Межд. конф. «Автоклавная гидрометаллургия 2004», Канада, Альберта, Банфф, 23-27 сент. 2004. – с. 719-723.
379. Симмонс Г., Гатье Дж. Высокотемпературное автоклавное окисление концентратов благородных/тяжелых цветных металлов предприятия Phoenix компании Newmont с использованием контролируемого осаждения сульфатных соединений в целях повышения извлечения серебра//Мат. Межд. конф. «Автоклавная гидрометаллургия 2004», Канада, Альберта, Банфф, 23-27 сент. 2004. – с. 735-750.
380. Тимминс М. Протоколы безопасности для остановки автоклавов предприятия Cambell//Мат. Межд. конф. «Автоклавная гидрометаллургия 20004», Канада, Альберта, Банфф, 23-27 сент. 2004. – с. 751-764.
381. Димов И., Феррон К., Филлипс У. Полупромышленные испытания комбинированной технологии переработки золотосодержащего арсенопирит-пиритного сырья, включающей биовыщелачивание и автоклавное окисление//Мат. Межд. конф. «Автоклавная гидрометаллургия 2004», Канада, Альберта, Банфф, 23-27 сент. 2004. – с. 765-781.

382. Сиява Л., Гимараэш Р., Мильбурн Дж. Усовершенствование технологии обогатительной фабрики Sao Bento компании Eldorado Gold// Мат. Межд. конф. «Автоклавная гидрометаллургия 2004», Канада, Альберта, Банфф, 23-27 сент. 2004. – с. 781-795.
383. Cadzow M., Giraudo T. Macraes gold project: Value creation through applied technology – pressure oxidation//New Zealand Minerals and Mining Conference Proceedings. 29-31 October. 2000.
384. «Principals Depósitos do Brasil, Volume III», Metais Básicos Não-Ferrosos, Ouro e Alumínio, Departamneto Nacional da Produção Mineral e Companhia Vale do Rio Doce.
385. «São Bento Gold Project Process Development Studies Phase IB, Volume I: Synopsis», Sheritt Gordon Mines Limited, Fort Saskatchewan, Alberta, June 1984.
386. Nature and origin of the BIF-hosted São Banto gold deposit. Quadrilátero, Brazil, with special emphasis on structural controls Original Research Article Ore Geology Reviews, Volume 32, Issues 3-4, November 2007, P. 571-595. Sérgio Luiz Martins Pereira, Lydia Maria Lobato, Juliano Efigenio Ferreira, Eduardo César Jardim.
387. «Eldorado Gold Corporation. São Bento Gold Project, Pyrrhotite Treatment Test Program», Sheritt International Corporation Inc., Fort Saskatchewan, Alberta, February 1997.
388. «U.I. Minerals Report Metallurgical Report on São BentoSimulation Tests-II, Mini Plant-50 kg/hr», Metago, Goiânia, November-December 1997.
389. Wicks F.D. The Barrick Mercur gold mine. Mining Magazine November, 1987.
390. Thomas, K.G, Williams, R.A., 2000. Alkaline and acid autoclaves. TMS Annual Meeting 2000, Nashville, Tennessee, USA. pp. 443-450. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania.
391. Mardsen, I.House, The Chemistry of Gold Extraction, Ellis Horwood Limited, Chichester, West Sussex, England, 1992, 193-204. JVo,2^J. Perry, Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, NY, USA, 1963, 3-117 thru 3-122, 3-142, and 3-191.
392. J. Perry, Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, NY, USA, 1963, 3-117 thru 3-122, 3-142, and 3-191.
393. B.Bissonnette, «Placer Dome Campbell Mine Overview-Rev 2», 2002, Placer Dome Campbell Mine.
394. B.Shand, Private Communication, Campbell Mine, 8 January, 2004.
395. M. Goodwin, Private Communication, Campbell Mine, 10 February, 2004.
396. R. Janicki, «Autoclave Job Air Sampling Results», 2003, Placer Dome Campbell Mine.
397. B.Bissonnette, Private Communication, Campbell Mine, 24 November, 2003.
398. Neira Arenas, G., Monhemius, A.J., 1998. The kinetics of pressure oxidation of arsenopyrite and arsenopyrite/pyrite mixtures by dissolved oxygen. In: Sanchez, M.A., Vergara, F., Castro, S.H. (Eds.), Environment and Innovation in Mining and Mineral Technology. University of Concepcion, Concepcion, Chile, pp. 835-849.
399. E. Litz and F.A. Seeton, «etallurgical Techniqiues for Recovering Silver from CoCa Mines Hog Heaven Ore» SME Preprint No.84-436, 1984.

400. X PniliP Thompson, «Acid Pressure Oxidation of Sulphide Flotation Concentrates», TMS Paper No. A86-8, 1986.
401. J.Gathje, K.C.Oberg and G.Simmons, «Pressure Oxidation Process Development: Beware of Laboratory Results», SME Preprint 95-144, 1995.
402. G. Simmons, «Development of low temperature oxidation at Lone Tree», Minerals and Metallurgical Processing. May 1994, pg.74-79.
403. V.J. Ketcham, J.F. O'Reilly, and W.D. Vardill, «The Lihir Gold Project; Process plant Design», Minerals Engineering, Vol.6, No.8-10, pp. 1037-1065.
404. K.S. Fraser, H.J.H. Pieterse and K.G. Thomas, «The Goldstrike pressure oxidation plant process and engineering design, construction and commissioning», CIM Bulletin. January 1992, p.33.
405. A.J. Monhemius and P.M. Swash, The Removal and Stabilisation of Arsenic from Copper Refining Circuits by Hydrometallurgical Processing, Journal of Minerals, Metals and Materials Society, 1999, Vol.51, No.9, p 30-34. .
406. J.A. van Niekerk, Continuous BIOX® Pilot Plant Treatment of Pyrite Concentrate from the Olympias Mine at Lakefield Research Canada, Internal and Confidential Report, No. PR 00/006, Dec. 14, 2000.
407. K.G. Thomas, Research Engineering Design and Operation of Pressure Hydrometallurgy Facility for Gold Extraction, Ph.D. Thesis. Technische Universiteit Delft, 1994, p.43-45.
408. R. Coleman, A. Dixon. Tried, tested and proven-300 m³ flotation cells in operation / XXV International Mineral Processing Congress. Brisman (Australia), 2010.- P.3429-3440.
409. Brown, N, Dioses, J and Van Olst, M, 2001. Advances in flotation process control at Cadia Hill Gold Mine using froth imaging technology, in Proceedings SME Annual Meeting 2001 (The Society for Mining, Metallurgy and Exploration: Colorado).
410. Carr, D, Dixon, A and Tiili, O, 2009. Optimising large flotation cell performance through advanced instrumentation and control, in Proceedings 10th Mill Operators' Conference, pp 299 - 304 (The Australasian Institute of Mining and Metallurgy: Adelaide).
411. Elgueta, H, Grau, R, Lamberg, P and Yañez, A, 2009. Statistical analysis of the operating performance of Outotec's TankCell-300 flotation machine, paper presented to Procemin 2009, Santiago, 2 - 4 December.
412. Grönstrand, S, Niitti, T, Rinne, A and Turunen, J, 2006. Enhancement of flow dynamics of existing flotation cells, in Proceedings 38th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors, pp 403 - 422 (The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum: Ottawa).
413. Grönstrand, S and Niitti, T, 2007. Flotation enters its second centenary with higher intensity and bigger capacity, paper presented to Mineral Processing Conference, Lulea, 6 - 7 February.
414. Geology and geochemistry of sulfide mineralization underlying the Pueblo Viego gold-silver oxide deposit, Dominican Republic / S.E. Kesler, N. Pussely, M. Seaward.- Econ. Geol., V 76, № 5.- 1096-1117.
415. Shissler V.N., Pueblo Viego Rosarios gold-silver produces.- Min. Congr. J., 1976, 62, № 6.- P.18-24.

416. www.mineral.ru
417. Драгоценные металлы, драгоценные камни. 2001, № 12.- С. 44.
418. Металлы Евразии. 2005, № 3.- С. 55-69.
419. Известия ВУЗов, геология и разведка, 2006, № 3.- С. 32-35.
420. K.G. Thomas. Research Engineering Design and Operation of a Pressure Hydrometallurgy Facility for Gold Extraction. Heartwood Court / Toronto, Canada // 2005, 403 p.
421. Презентация для инвесторов и аналитиков. Амурский ГМК. POLYMETAL, март 2013.- 37 с. www.polimetal.ru.
422. Polymetal International plc. Обновлённая оценка рудных запасов и минеральных ресурсов и результаты геологоразведочных работ по состоянию на 01 января 2014 г. 17 марта 2014.- 12 с.
423. Цыплаков В.Н., Епифанов А.В. АГМК – крупный центр Полиметалла по переработке золотосодержащих концентратов на Дальнем Востоке / 10 Горнопромышленный форум «Минерально-сырьевой комплекс России – новые рубежи и вызовы». МАЙНЕКС Россия 2014, 7-9 октября 2014.- Москва, 26 с.
424. Епифанов А.В., Агапов И.А. Практические проблемы внедрения технологии РОХ на АГМК / 10 Горнопромышленный форум «Минерально-сырьевой комплекс России – новые рубежи и вызовы». МАЙНЕКС Россия 2014, 7-9 октября 2014.- Москва, 31 с.
425. Воробьев-Десятковский Н.В., Епифанов А.В. Автоклавное окисление дважды упорных золотосодержащих руд. Проблемы и пути решения / 10 Горнопромышленный форум «Минерально-сырьевой комплекс России – новые рубежи и вызовы». МАЙНЕКС Россия 2014, 7-9 октября 2014.- Москва, 12 с.
426. Филянин Г.А., Воробьев-Десятковский Н.В. Амурский гидromеталлургический комбинат – ключевой элемент перерабатывающего узла ОАО «Полиметалл» на Дальнем Востоке // Цветные металлы, 2014, № 6.- С. 29-36.
427. Войлошников Г.И., Емельянов Ю.Е., Петров С.В., Сергеев В.И. Отчёт о служебной командировке специалистов Ирриредмета на Амурский гидromеталлургический комбинат. Иркутск, Ирриредмет, 2014. -43 с.
428. www.petropavlovsk.net.
429. Шнеерсон Я.М. Петропавловск. Развитие научно-технической базы и создание передовых технологий сегодня – лидер золотодобывающей промышленности завтра / 7 Горнопромышленный форум «Россия – на рубеже открытий». МАЙНЕКС Россия 2011, октябрь 2011.- Москва, 15 с.
430. Петров Д., Соколова Е. Автоклавы на марше // Ритм Петропавловска, 2012, № 7, С. 10-35.
431. Лях С.И., Клементьев М.В. Шнеерсон Я.М. Автоклавная пилотная установка для проведения полупромышленных испытаний по окислению сульфидных концентратов золотосодержащих руд. // Сб. докл. IV Международного Конгресса «Цветные металлы – 2012».- Красноярск.- 2012.- С. 584-589.
432. Определение исходных данных для предварительной технико-экономической оценки процессов автоклавного выщелачивания концентратов ме-

- сторождения Маломир: Отчёт о НИР / Рук. Чугаев Л.В., Клементьев М.В.- Санкт-Петербург: ООО НИИ «Гидрометаллургия», 2009.- 33 с.
433. Ващенко Г.А., Гудков С.С., Емельянов Ю.Е., Богородский А.В., Епифоров А.В. Выбор технологии переработки флотоконцентрата руды Березняковского месторождения / Цветные металлы.- 2013.- № 11. С. 40-43.
434. Ващенко Г.А., Гудков С.С., Емельянов Ю.Е., Ёлшин В.В., Богородский А.В. Совершенствование технологии переработки золотосодержащей руды Березняковского месторождения / Обогащение руд.- 2014.- № 6.- С. 7-10.
435. Технологический регламент по переработке упорных руд Березняковского месторождения: Отчёт о НИР / Рук. А.Ф. Ращенко .- Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2006.- 34 с.
436. Дополнение к технологическому регламенту для проектирования предприятия по переработке первичной руды Березняковского месторождения: Отчёт о НИР / Рук. А.Ф. Ращенко .- Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2010.- 166 с.
437. Шепелевич А.В., Образцова О.В. ООО ТД «Прессмаш» в области обогащения руд: автоклавное выщелачивание, пачуки, сгустители / ЗОЛОТО и технологии.- 2012.- № 4.- С. 22-25.

Научное издание

Станислав Васильевич Баликов
Сергей Станиславович Гудков
Юрий Евгеньевич Емельянов
Андрей Владимирович Богородский
Александр Владимирович Елифоров
Андрей Владимирович Болдырев
Чермен Тамерланович Дзгоев

АВТОКЛАВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

Компьютерный набор, графика и верстка А.А.Протасова

Оригинал-макет выполнен А.А.Протасовой

Подписано в печать _____. Формат _____.
Печать офсетная. Усл.печ.л. _____. Тираж _____. Заказ № _____.

Иркутский научно-исследовательский институт
благородных и редких металлов и алмазов (ОАО «Иргиредмет»)
664025, Российская Федерация, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 38

Отпечатано _____