

УДК 622.7

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА И МЫШЬЯКА ИЗ ПРОДУКТОВ ОБЖИГА
УПОРНЫХ ПИРИТ-АРСЕНОПИРИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

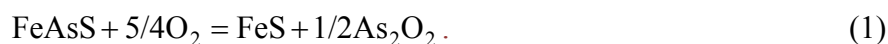
М. А. Гурман, Л. И. Щербак, А. В. Рассказова

*Институт горного дела ДВО РАН, E-mail: mgurman@yandex.ru,
ул. Тургенева, 51, 680000 г. Хабаровск, Россия*

В продуктах ступенчатого обжига пирит-арсенопиритовых концентратов выявлено присутствие фаз арсенатов железа FeAsO_4 , $\text{Fe}_4\text{As}_2\text{O}_{11}$, $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$. Представлены результаты исследований по выщелачиванию огарков в щелочной среде, создаваемой гидроксидом натрия с использованием пероксида водорода в качестве окислителя. Экспериментально подтверждена эффективность щелочного выщелачивания в присутствии H_2O_2 для вскрытия золота, связанного с арсенатами железа (II) и (III) и снижения содержания мышьяка от 1.2–1.4 до 0.06–0.15 %. Показано, что предварительное выщелачивание огарков способствует повышению извлечения золота цианированием от 91–91.9 до 97.3–97.9 %

Пирит-арсенопиритовые концентраты, арсенаты железа, щелочное выщелачивание, пероксид водорода, мышьяк, золото, извлечение

Современные технологии переработки упорных сульфидных золотомышьяковых руд базируются на использовании комбинированных схем, сочетающих гравитационное и флотационное обогащение для получения сульфидных золото-мышьяксодержащих концентратов и пиро- или гидрометаллургические процессы извлечения золота [1–3]. Для вскрытия золота, ассоциированного с арсенопиритом и пиритом, и удаления мышьяка в малотоксичной труднорастворимой сульфидной форме из упорных концентратов может применяться сульфидирующий обжиг [4, 5]. Однако в связи со сложностью вещественного состава обжигаемых сульфидных мышьяковистых концентратов, тесным взаимным сростанием минералов, в продуктах обжига (огарках) возможно присутствие непрореагировавшего арсенопирита. При его разложении в менее щадящих условиях (более высокой температуре и избытке кислорода) образуется некоторое количество нелетучей пятиокиси мышьяка:

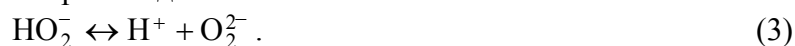


Известно, что в определенных условиях обжига As_2O_5 может вступать во взаимодействие с оксидами железа, образуя арсенаты железа (II) и (III): FeAsO_4 , $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ [6]. Образование таких соединений в огарках является нежелательным для последующего извлечения золота гидрометаллургическими методами, поскольку арсенаты железа обладают плотной структурой, часть золота оказывается недоступной для цианистых растворов [1]. Присутствие мышьяка в огарках приводит к увеличению расхода реагентов NaCN и CaO [2] и, кроме того, при концентрации ионов мышьяка 1 мг/л в цианистом растворе может происходить снижение скорости цементации золота на цинке на 20 % [7].

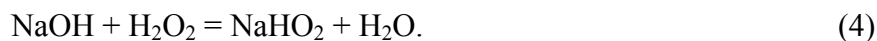
Для вскрытия золота, связанного с FeAsO_4 , $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$, огарки могут подвергаться щелочной обработке в присутствии экологически безопасного окислителя пероксида водорода. Применение пероксида водорода связано с его окислительной способностью и безвредностью продукта его восстановления — H_2O . Известно, что в молекуле пероксида водорода связи между атомами водорода и кислорода полярны. В водном растворе под влиянием полярных молекул воды пероксид водорода может отщеплять ионы водорода, т. е. он обладает кислотными свойствами. Пероксид водорода — очень слабая двухосновная кислота ($K_1 = 2.6 \cdot 10^{-12}$), в водном растворе она распадается, хотя и в незначительной степени, на ионы:



Диссоциация второй ступени практически не протекает. Она подавляется присутствием воды — вещества, диссоциирующего с образованием ионов водорода в большей степени, чем пероксид водорода. Однако при связывании ионов водорода (например, при введении в раствор щелочи) диссоциация по второй ступени происходит:



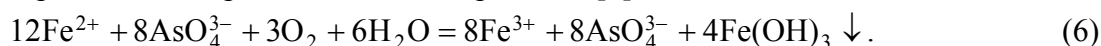
При взаимодействии пероксида водорода с гидроксидом натрия образуется кислая соль — гидроперекись натрия:



При нагревании кислые соли легко разлагаются с выделением кислорода:



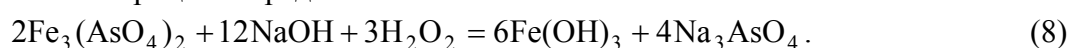
Предположительно, взаимодействие арсената железа (II) с гидроксидом натрия в присутствии перекиси водорода можно представить в виде реакций [8]



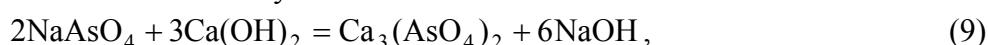
Гидроксид железа (III) выводится из зоны реакции в виде осадка, так как произведение растворимости (ПР) составляет всего $3.2 \cdot 10^{-38}$, а ПР FeAsO_4 — $5.8 \cdot 10^{-21}$. Происходит осаждение оставшихся ионов трехвалентного железа гидроокисью натрия и соответственно перевод AsO_4^{3-} в растворимое состояние:



Суммарное уравнение процесса представлено



Для регенерации щелочи NaOH используется известь:



образующийся арсенат кальция может направляться на сульфидирующий обжиг [9].

Изученные нами золотомышьяковые руды отличаются сложностью вещественного состава [10, 11]. Для них характерно высокое содержание (до 30 %) сульфидных минералов с тесным взаимным прорастанием. Согласно данным рационального анализа, часть золота (от 32 до 61 %), неизвлекаемого цианированием, ассоциирована с сульфидами. В полученных в результате флотации пирит-арсенопиритовых концентратах содержание золота составляет 20.3–33.2 г/т. Химический состав концентратов характеризуется присутствием компонентов, осложняющих технологию их переработки: мышьяк (14.6–20.3 %), медь (0.2–0.3), свинец (0.4–1.9), сурьма (0.04–0.08), цинк (0.9–1.8 %).

Для вскрытия золота, заключенного в сульфидные минералы, и перевода мышьяка в малотоксичную сульфидную форму применялся ступенчатый окислительно-сульфидирующий и окислительный обжиг. Результаты выполненных экспериментальных исследований показали, что при проведении ступенчатого обжига упорных пирит-арсенопиритовых концентратов в оп-

тимальных режимах 92.14–95.6 % мышьяка переходит в возгоны в виде тетрасульфида с содержанием As 65.8–69.5 % при его остаточном содержании в огарках 1.2–1.4 %. Минералогическим анализом огарков после первой ступени обжига (при температуре 500–550 °С и недостатке кислорода) установлено присутствие в них зерен пироарсенопирита, частично сохраняющего форму кристаллов. В условиях обжига при температуре 600–650 °С и избытке кислорода (вторая ступень) происходит окисление непрореагировавшего арсенопирита с образованием некоторого количества нелетучей пятиокси мышьяка As_2O_5 (уравнение реакции (1)), взаимодействие которой с оксидами железа приводит к образованию фаз $FeAsO_4$, $Fe_4As_2O_{11}$, $Fe_3(AsO_4)_2$, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 1).

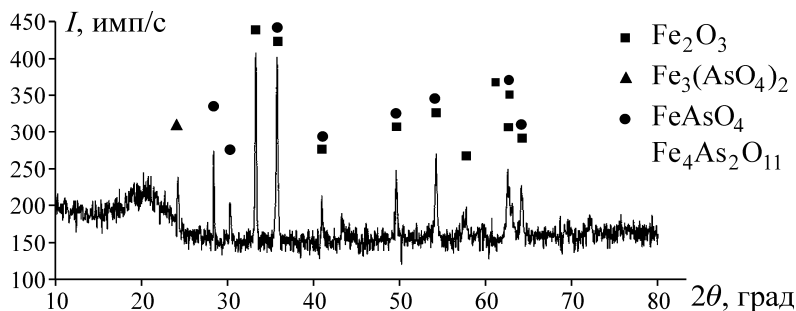


Рис. 1. Рентгенограмма продуктов второй ступени обжига

Для вскрытия золота, связанного с арсенатами железа, проведены экспериментальные исследования по щелочному выщелачиванию огарков в присутствии пероксида водорода (3 % водный раствор) и в его отсутствии в следующих условиях: концентрация раствора NaOH 8.28 %, Т : Ж = 1 : 6, температура пульпы 86–90 °С. Изменение значений pH-среды в процессе выщелачивания позволяет судить о ходе химического взаимодействия в системе. Выявлено, что в присутствии H_2O_2 снижение щелочности раствора с 13.5 до 11.2 наблюдается через 100–120 мин, в то время как в щелочной среде без окислителя pH снижается с 12.1 до 11.6 через 200 мин (рис. 2). Введение окислителя H_2O_2 способствует не только окислению Fe(II) в Fe(III) (уравнение реакции (6)), но и значительному сокращению времени растворения арсенатов железа.

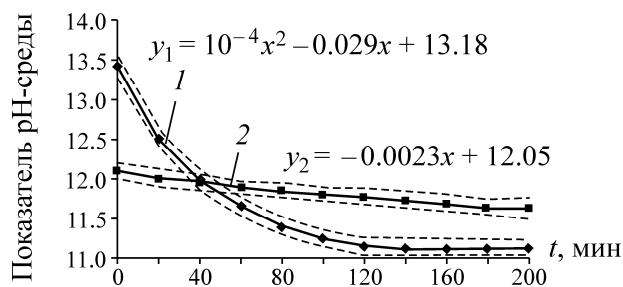


Рис. 2. Зависимость показателей pH-среды от продолжительности растворения арсенатов железа в системе выщелачивания: 1 — водный раствор NaOH + H_2O_2 ; 2 — водный раствор NaOH

Выщелачивание огарков в оптимальном режиме (при расходе NaOH — 36.3 кг/т, H_2O_2 — 1.31 кг/т и продолжительности 100–120 мин) позволяет перевести 89.58–95.12 % мышьяка в щелочной раствор и снизить его содержание в огарках с 1.23–1.44 до 0.06–0.15% (табл. 1).

С целью дальнейшей утилизации мышьяка проводилось его осаждение из щелочного раствора известью с образованием арсената кальция (уравнение реакции (9)). При этом происходит регенерация растворов NaOH, которые могут использоваться для повторной щелочной обработки, а арсенат кальция — направляться на сульфидирующий обжиг.

ТАБЛИЦА 1. Содержание и извлечение мышьяка в огарки, растворы и кеки выщелачивания, %

Продукт	Содержание мышьяка											
	Проба 1А	Проба 1Б	Проба 1В	Проба 2А	Проба 2Б	Проба 2В						
Огарок	1.44	1.40	1.38	1.30	1.24	1.23						
Раствор	1.29	1.26	1.26	1.23	1.18	1.17						
Кек	0.15	0.14	0.12	0.07	0.06	0.06						
Продукт	Извлечение мышьяка											
	от опер.	от исх.	от опер.	от исх.	от опер.	от исх.	от опер.	от исх.	от опер.	от исх.	от опер.	от исх.
Огарок	100	7.86	100	7.64	100	7.53	100	4.66	100	4.58	100	4.40
Раствор	89.58	7.04	90.0	6.88	91.3	6.87	94.62	4.41	95.0	4.35	95.12	4.19
Кек	10.42	0.82	10.0	0.76	8.7	0.66	5.38	0.25	5.0	0.23	4.872	0.21

Переход железа из арсената в гидроксид (уравнение реакции (8)) сопровождается разрушением кристаллической структуры FeAsO_4 , что приводит к освобождению ассоциированного с ним золота [1]. Данные электронно-микроскопического анализа кеков выщелачивания свидетельствуют о присутствии золота, вскрытого при разложении арсенатов железа щелочными растворами (рис. 3), что предопределяет возможность проведения последующего цианирования.

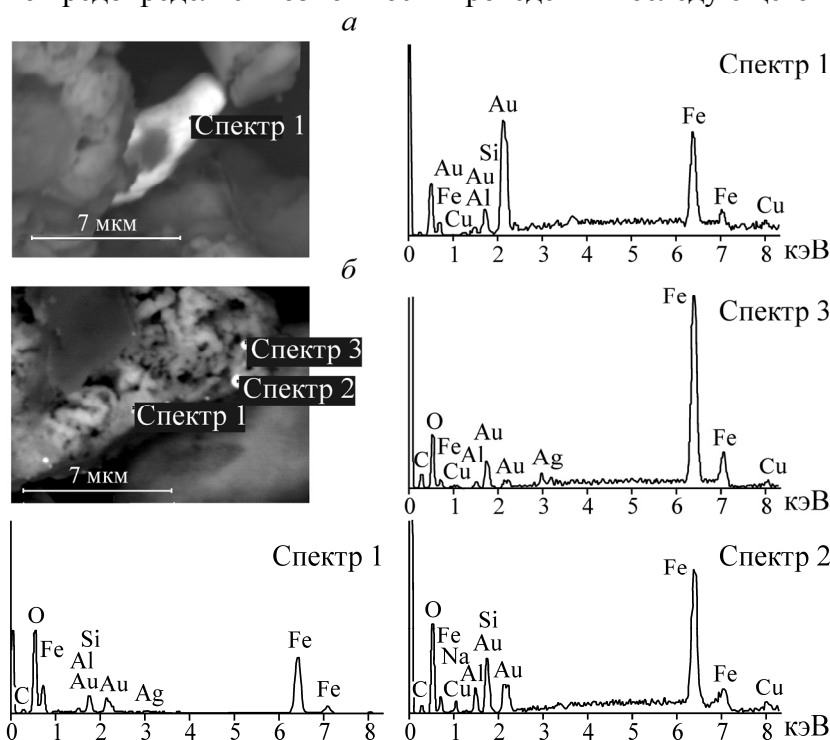


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения кеков выщелачивания с включениями золота: *a* — спектр 1: $\text{Au}_{19} \text{Fe}_{45} \text{O}_{35.17} \text{Cu}_{0.4} \text{Si}_{0.4} \text{Al}_{0.03}$; *б* — спектр 1: $\text{Au}_{0.4} \text{Ag}_{0.01} \text{Fe}_{28} \text{O}_{69.57} \text{C}_{1.7} \text{Si}_{0.3} \text{Al}_{0.02}$; спектр 2: $\text{Au}_{0.7} \text{Fe}_{53} \text{O}_{39} \text{C}_5 \text{Si}_{1.5} \text{Cu}_{0.4} \text{Al}_{0.2} \text{Na}_{0.2}$; спектр 3: $\text{Au}_{0.04} \text{Ag}_{0.04} \text{Fe}_{83.1} \text{O}_{8.7} \text{C}_{7.76} \text{Cu}_{0.09} \text{Si}_{0.26} \text{Al}_{0.01}$

Проведены экспериментальные исследования по цианированию огарков без щелочной обработки и цианированию кеков предварительного щелочного выщелачивания в присутствии перекиси водорода. Испытания осуществлялись в следующих условиях: крупность измельчения 95 % класса -0.071 мм, отношение Т : Ж = 1 : 2.5, концентрация в растворе NaCN 0.1 %, значение pH в пределах 10.5–11 создавали 0.02 %-м раствором окиси кальция; продолжительность цианирования 24 ч. В результате установлено, что щелочная обработка огарков в присутствии пероксида водорода способствует повышению извлечения золота в растворы последующего цианирования с 91–91.5 до 97.3–97.9 % и снижению потерь в кеках цианирования до 0.71–0.86 г/т Au по сравнению с прямым цианированием огарков (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. Результаты цианирования огарков без обработки и с предварительной щелочной обработкой в присутствии пероксида водорода

Продукт	Цианирование огарков без обработки		Цианирование с предварительной щелочной обработкой в присутствии H ₂ O ₂	
	Массовая доля Au, мг/л; г/т	Распределение Au, %	Массовая доля Au, мг/л; г/т	Распределение Au, %
1А Au содержащий раствор	1.15	91.00	1.30	97.33
Кек	2.28	9.00	0.71	2.67
Итого	25.33	100.00	26.62	100.00
1Б Au содержащий раствор	114	90.68	1.29	97.26
Кек	2.35	9.32	0.73	2.74
Итого	25.21	100.00	26.60	100.00
1В Au содержащий раствор	1.13	90.56	1.29	97.19
Кек	2.36	9.44	0.75	2.81
Итого	25.00	100.00	26.57	100.00
2А Au содержащий раствор	2.36	91.95	2.59	97.98
Кек	3.36	8.05	0.86	2.02
Итого	41.73	100.00	43.12	100.00
2Б Au содержащий раствор	2.34	91.85	2.58	97.90
Кек	3.39	8.15	0.90	2.10
Итого	41.59	100.00	42.99	100.00
2В Au содержащий раствор	2.33	91.81	2.58	97.87
Кек	3.40	8.19	0.91	2.13
Итого	41.50	100.00	42.97	100.00

На основании проведенных исследований разработана принципиальная схема извлечения золота и мышьяка из упорных пирит-арсенопиритовых концентратов, включающая ступенчатый (окислительно-сульфидирующий и окислительный обжиг), выщелачивание огарка в щелочной среде в присутствии пероксида водорода, цианирование кеков выщелачивания (рис. 4).



Рис. 4. Принципиальная схема извлечения золота и мышьяка из упорных пирит-арсенопиритовых концентратов

ВЫВОДЫ

При выборе условий обжига упорных пирит-арсенопиритовых концентратов для перевода мышьяка в сульфидные возгоны в огарках выявлено присутствие фаз арсенатов железа FeAsO_4 , $\text{Fe}_4\text{As}_2\text{O}_{11}$, $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$, образование которых является нежелательным для последующего гидрометаллургического извлечения золота.

Выщелачивание огарков в щелочной среде, создаваемой гидроксидом натрия с использованием пероксида водорода в качестве окислителя, обеспечивает высокое извлечение мышьяка в щелочные растворы 89.58–95.12 % и снижение его содержания в кеках с 1.2–1.4 до 0.06–0.15 %.

Показана эффективность щелочного выщелачивания продуктов обжига в присутствии H_2O_2 для вскрытия золота, связанного с арсенатами железа (II) и (III). Предварительная щелочная обработка способствует повышению извлечения золота цианированием с 91–91.9 до 97.3–97.9 % по сравнению с извлечением при прямом цианировании огарков; содержание золота в кеках снижается с 2.2–3.4 до 0.71–0.86 г/т.

Разработана принципиальная схема извлечения золота и мышьяка из упорных пирит-арсенопиритовых концентратов, включающая ступенчатый (окислительно-сульфидирующий и окислительный) обжиг, выщелачивание огарка в щелочной среде в присутствии пероксида водорода, цианирование кеков выщелачивания и предусматривающая исключение загрязнений окружающей среды токсичными соединениями мышьяка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Лодейщиков В. В.** Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. — Иркутск: Иргиредмет, 1999.
2. **Захаров Б. А., Меретуков М. А.** Золото: упорные руды. — М.: Руда и металлы, 2013.
3. **Котляр Ю. А., Меретуков М. А., Стрижко Л. С.** Metallurgy благородных металлов. Кн. 1. — М.: Руда и металлы, 2005.
4. **Исабаев С. М., Пашинкин А. С., Мильке Э. Г., Жамбеков М. И.** Физико-химические основы сульфидирования мышьяксодержащих соединений. — Алма-Ата: Наука, 1986.
5. **Копылов Н. И., Каминский Ю. Д.** Мышьяк. — Новосибирск: Изд-во Сиб. ун-та, 2004.
6. **Металлургия благородных металлов / И. Н. Масленицкий, Л. В. Чугаев, В. Ф. Борбат и др.** — М.: Metallurgy, 1987.
7. **Muhtadi O. A., D. van Zyl, Hutchison I., Kiel J.** Metal Extraction (Recovery Systems), Introduction to Evaluation, Design and Operation of Precious Metal Heap Leaching Projects, Littleton, Colorado, SME, 1988, Chapt. 8.
8. **Гурман М. А.** Исследование щелочного выщелачивания золотосодержащих арсенатов железа (II) и (III) в присутствии пероксида водорода // IX Конгресс обогатителей стран СНГ: сб. материалов. Т. 1. — М.: МИСиС, 2013.
9. **Луганов В. А., Сажин Е. Н., Килибаев Е. О.** Вывод мышьяка из металлургического производства // Вестн. ВКГТУ. — 2005. — № 3.
10. **Александрова Т. Н., Гурман М. А., Кондратьев С. А.** Проблемы извлечения золота из упорных руд юга Дальневосточного региона России и некоторые пути их решения // ФТПРПИ. — 2011. — № 5.
11. **Рассказов И. Ю., Гурман М. А., Александрова Т. Н., Щербак Л. И.** Минералого-технологические особенности и перспективы переработки упорных золотомышьяковых руд Учаминского месторождения // Тихоокеанская геология. — 2014. — № 4.

Поступила в редакцию 11/IX 2014