УДК 669-1

Флотационное выделение элементарной серы из золотосодержащих кеков

С.А.ИВАНИК , Д.А.ИЛЮХИН

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

В настоящее время в развитии сырьевой базы золотодобывающей промышленности наблюдается тенденция снижения качества исходного минерального сырья в связи с истощением запасов богатых золотосодержащих руд. В статье рассмотрена технология вскрытия упорных золотосодержащих концентратов на основе низкотемпературного выщелачивания пиритного концентрата. Снижение параметров процесса автоклавного окисления сульфидных минералов, таких как пирит и арсенопирит, приводит к неполному извлечению золота в раствор и, соответственно, его потерям при последующем цианировании. В качестве возможного варианта более полного извлечения золота по низкотемпературной окислительной технологии предложен метод флотационного выделения элементарной серы из кеков выщелачивания. По принципиальной технологической схеме процесс флотации с целью доизвлечения золота проводится после автоклавного окисления, но перед проведением цианирования. Проведена серия опытов при варьировании реагентного режима и установлена зависимость потерь золота от извлечения элементарной серы в хвостах флотации. В качестве определяющих факторов учитывались рН и содержание твердого в исходной пульпе. Обоснован механизм выделения элементарной серы из автоклавного кека в обогащенный серный концентрат. Исследованы режимы флотации кека после автоклавного окислительного выщелачивания пиритного концентрата. Распределение элементарной серы и золота по продуктам флотации дает возможность проведения процесса цианирования хвостов с приемлемыми показателями.

Ключевые слова: золотосодержащий пиритный концентрат; тонковкрапленное золото; низкотемпературное выщелачивание; элементарная сера; флотация

Как цитировать эту статью: Иваник С.А. Флотационное выделение элементарной серы из золотосодержащих кеков / С.А.Иваник, Д.А.Илюхин // Записки Горного института. 2020. Т. 242. С. 202-208. DOI: 10.31897/PMI.2020.2.202

Введение. В последние десятилетия в золотодобывающей промышленности наблюдается тенденция вовлечения в переработку бедного и достаточно сложного для вскрытия упорного золотосодержащего сырья, в том числе пиритных концентратов. Переработка руд и концентратов, в которых тонковкрапленное золото ассоциировано с сульфидными минералами, такими как пирит или арсенопирит, требует значительно более сложных технологических схем, ввиду того, что при измельчении руды такое золото вскрывается лишь незначительно, основная масса остается в сульфидах, при цианировании оно не растворяется, в процессах гравитационного и флотационного обогащения извлекается вместе с минералами-носителями. Из-за отсутствия газовых выбросов соединений высокотоксичного мышьяка и серы, более высокого извлечения золота по сравнению с другими методами, наибольшее предпочтение отдают гидрометаллургическим автоклавным технологиям. Такие технологии отличаются использованием высоких температур и давления реакционных газов, что позволяет не только интенсифицировать процесс прямого извлечения цветных и благородных металлов, но и обеспечить их более простое отделение при переработке пульпы и промывке осадков [6].

К перспективным технологиям вскрытия золота в сульфидных концентратах относится метод гидрометаллургического автоклавного окисления концентратов в кислой среде, основанный на высокотемпературном выщелачивании, где температура процесса достигает 200-220 °С. Однако, данная технология имеет ряд недостатков – высокие капитальные затраты при реализации технологического процесса (так как согласно существующим технологиям и промышленным производствам на основе автоклавного окислительного выщелачивания золотосодержащего сульфидного сырья окислительные процессы требуют жестких физико-химических условий), а также сложность, заключающаяся в том, что золотосодержащие сульфиды должны быть полностью окислены до сульфат-ионов [4].

Проблема и постановка задачи исследования. Основным фактором, определяющим технологическую упорность золотосодержащих руд, является тесная ассоциация тонковкрапленного золота с сульфидами, гидроксидами железа и карбонатами. Кроме того, «упорность» ассоции-

рованного с сульфидами золота обусловлена присутствием его в сульфидах не только в виде тонкодиспергированных частиц самородного металла, но также в форме твердого раствора, коллоидных частиц и так называемого «поверхностного» золота [1, 11]. Автоклавная технология переработки золотосодержащих концентратов позволяет добиться более высокого извлечения золота по сравнению с методами окислительного обжига и исключает потери золота с пылью, тем самым устраняется необходимость сооружения сложных пылеулавливающих систем, так как такой режим обеспечивает не только количественное окисление сульфидов и вскрытие ассоциированного с ними золота, но и перевод большей части мышьяка в нерастворимый арсенат железа, являющийся наиболее приемлемой в экологическом отношении формой мышьяка [5, 6, 9, 17].

Так как высокие затраты наряду со сложной технологией делают малопримемлемой технологию, основанную на высокотемпературном выщелачивании концентратов, особенно в отдаленных районах и на малых предприятиях, в настоящее время рассматривается возможность использования технологии на основе низкотемпературного выщелачивания для снижения параметров окисления сульфидных материалов, заключающаяся в нагревании пульпы в автоклаве до температуры 120 °С в атмосфере воздуха или кислорода при давлении 0,8-1,0 МПа. Преимущества данной технологии обусловлены низкой стоимостью автоклавного оборудования и повышением извлечения золота. Кроме того, относительно низкая температура автоклавного выщелачивания благоприятно скажется на извлечении золота в гидрометаллургическом цикле за счет уменьшения вредного воздействия хлоридов, органического углерода и продуктов его разложения в автоклаве. Однако снижение параметров автоклавного процесса влечет повышение требований к гранулометрическому составу сырья [8], поэтому целесообразно применять сверхтонкое измельчение исходного сырья, где 80 % частиц имеют крупность менее 10-12 мкм [3, 4].

Принципиальная технологическая схема автоклавной переработки упорного золотосодержащего концентрата при относительно низких параметрах включает в себя стадии тонкого измельчения, декарбонизации, автоклавного окислительного выщелачивания, обезвоживания (фильтрация, промывка, сгущение), сорбционного цианирования.

Химизм процесса выщелачивания сульфидных минералов (пирит, арсенопирит) в кислой среде может быть представлен двумя конкурирующими реакциями – с образованием сульфат-иона или элементарной серы.

Автоклавное окисление пирита в кислой среде до сульфат-иона [2, 3, 7, 8]:

до элементарной серы:

Однако процесс низкотемпературного выщелачивания (110-120 °С) сопровождается образованием значительного количества элементарной серы, которая обволакивает частицы тонковкрапленного в кристаллическую решетку сульфидных минералов золота, не позволяя полностью пройти процессу их окисления, образуя нерастворимый остаток. Если с сульфидами связано достаточно много золота, оно не будет вскрыто на этапе процесса выщелачивания и не извлечется далее в цианистый раствор. Неполное окисление соединений серы приводит к потерям золота, как с растворами, так и с кеками цианирования. Также попадание серы в цикл цианирования сопровождается ее взаимодействием с цианидом, что многократно увеличивает расход последнего.

Основная задача исследования – обоснование возможности применения флотационного выделения элементарной серы из кеков автоклавного низкотемпературного выщелачивания пиритного концентрата для более полного извлечения золота в раствор. Целью процесса флотации является доизвлечение золота и получение отвальных хвостов по содержанию элементарной серы, что способствует снижению объемов оборудования на последующих операциях и повышению эффективности применения технологии на основе низкотемпературного выщелачивания.

Методика исследования. Проведение процесса флотации и, соответственно, его результаты во многом зависят от реагентного режима, минералогического состава, тонины вкрапленности, гранулометрической характеристики твердого, плотности, температуры и состава водной фазы пульпы [2]. Немаловажным являются и конструкционные характеристики флотационной маши-

ны. Оптимальное значение каждого из факторов определяется экспериментально и должно поддерживаться на постоянном уровне, так как нарушение хотя бы одного из них может полностью снизить эффективность процесса флотации.

Качество минерала. Под характеристикой минерала подразумевается его минералогический состав, т.е. свойства отдельных минералов и их количественное отношение, характер срастания минералов, наличие в них изоморфных примесей, вторичные изменения минералов [10, 12, 14-16]. Кек выщелачивания характеризуется наличием как рудных, так и нерудных минералов, в основном частицами крупностью менее 40 мкм.

Минералогический состав исходных кеков, рассчитанный авторами, представлен ниже:

Компонент	Кварц	Гидроярзисты	Глинистое вещество	Сульфидные минералы	Несульфидные минералы	S ⁰
Содержание, %	44	17	13-14	2-3	0,5-0,8	6-7

Кеки получены после низкотемпературного автоклавного выщелачивания пиритного концентрата, главным рудным минералом которого является пирит (содержание 44,5 %), присутствуют арсенопирит (1,5 %) и пирротин (1 %). Автоклавное выщелачивание пиритного флотоконцентрата проводилось при следующих условиях: измельчение до содержания класса 10-12 мкм не менее 80 %, температура 130 °С, давление кислорода 10 атм.

Сульфидные минералы представлены, в основном, халькопиритом, галенитом, стибнитом, единичными зернами пирита, мусковита и каолинита. В кеках обнаружено присутствие несulfидных рудных минералов, таких как титан и рутил. Элементарная сера частично представлена округлыми гранулами размером 15-40 мкм и комковатыми выделениями размером до 50 мкм, некоторая часть находится в субмикроскопическом состоянии и в смеси с ярзистами, глинистым веществом и остаточными сульфидами.

Крупность исходного материала. Тонина помола оказывает определяющее действие на процесс флотации. Присутствие в пульпе тонких шламов ухудшает флотацию, снижая ее скорость, и приводит к увеличению расхода реагентов. Для пульпы автоклавного окислительного выщелачивания пиритного концентрата кек характеризуется высокой дисперсностью, 80 % частиц имеют крупность не более 10-15 мкм.

Реагентный режим. В серии флотационных опытов в качестве собирателя и вспенивателя применялся метилизобутилкарбинол (МИБК). Депрессором основной массы нерудных минералов являлось жидкое стекло; рутила, титана и стибнита – раствор марганцовки (KMnO₄). Активаторы (и депрессоры) регулируют действия собирателей на частицы минералов, повышая селективность флотации [13].

Работа флотационных машин. Объем пульпы, поступающей во флотационную машину, должен обеспечивать оптимальное время проведения процесса, при этом необходимым условием является поддержание плотности и объема пульпы на постоянном уровне. Флотационные исследования проводились в лабораторной флотационной машине пневмомеханического типа марки ФМЗ с подачей воздуха в камеру по единой технологической схеме (рис.1) при варьировании параметров процесса и содержании твердого в исходной пульпе 15 % [3].

Принципиальная схема лабораторного исследования включает в себя четыре операции серной флотации с получением трех серных концентратов, различных по содержанию элементарной серы, и флотационных хвостов [4, 15]. Перед проведением процесса автоклавный кек подвергался непродолжительной отмывке.

Технологические параметры проведения серии опытов по флотации элементарной серы из автоклавных кеков:

- флотационные реагенты – метилизобутилкарбинол (МИБК), жидкое стекло, раствор марганцовки KMnO₄, смесь извести CaO и сернистого натрия Na₂S (в соотношении 2:1);
- общий расход реагентов в цикле флотации – 200-600 г/т метилизобутилкарбинол, 250-525 г/т жидкое стекло;

- pH исходной пульпы равен 2-12.

Основные характеристики флотомашины ФМЗ:

- камера емкостью 0,75 л;
- скорость вращения ротора машины – около 2000 об/мин.

Рис. 1. Принципиальная схема экспериментального исследования процесса флотации элементарной серы из автоклавных кеков после низкотемпературного окислительного выщелачивания пиритного концентрата

Подача реагентов осуществлялась порционно перед каждой операцией флотации. После каждого эксперимента пенные продукты флотации направлялись на фильтрацию и сушку, далее на химический анализ для определения содержания серы и золота. Из хвостов флотации после фильтрации отделялась проба на определение влажности, содержания серы и золота, остаток хвостов в сыром виде поступал на цианирование золота.

Обсуждение. Как показали проведенные исследования, золото распределяется по продуктам флотации пропорционально распределению элементарной серы, хотя извлечение его в общий концентрат имеет меньшее значение, чем элементарной серы. Технологические показатели серии опытов по флотации представлены в табл.1.

Таблица 1

Материальный баланс серии опытов по флотации

Продукты флотации	Выход, %	Элементарная сера		Золото	
		Содержание, %	Извлечение, %	Содержание, г/т	Извлечение, %
Серный концентрат	17,1-37,2	11,8-23,32	59,5-90,12	54,9-94,2	47,5-77,6
Хвосты	62,8-82,9	1,13-3,68	10,92-44,4	12,8-24,4	24,8-54,1
Итого	100,0	6,5	100,0	34,0	100,0

Невязка по элементарной сере составила 1-3,9 %, по золоту – 1,6-2,4 %. Извлечение общей серы в хвосты флотации – до 53 %.

При проведении двух первых опытов флотационных исследований рН исходной пульпы поддерживался на уровне 2. В первом опыте общий расход флотореагента – метилизобутилкарбинола составил 200 г/т, при этом реагент дробно подавался в камеру флотомашин. В итоге проведения первого опыта содержание элементарной серы в общем концентрате флотации составило 22,58 %, извлечение 59,5 % от операции, содержание золота в концентрате находилось на уровне 94,2 г/т (извлечение золота 47,5 % от операции). При содержании элементарной серы в хвостах флотации 3,48 % содержание золота в хвостах цианирования составило 2,52 г/т.

Во втором опыте в пульпу помимо МИБК в качестве флотационного реагента подавалось жидкое стекло, общий расход которого составил 250 г/т. Это позволило добиться снижения содержания элементарной серы в хвостах флотации до 2,02 %, а извлечение элементарной серы в общий концентрат флотации при этом увеличилось до 74,6 % от операции. В результате извлечение золота составило 55,49 % от операции, содержание золота 73,18 г/т. Содержание золота в хвостах цианирования – 1,29 г/т.

Рис.2. Содержание элементарной серы в продуктах флотации

Рис.3. Извлечение элементарной серы в продукты флотации

Рис.4. Зависимость извлечения золота от извлечения элементарной серы; а – концентрат; б – хвосты

Рис.5. Зависимость потерь золота с хвостами цианирования от извлечения элементарной серы в хвосты флотации

Рис.6. Зависимость извлечения золота в хвосты флотации от извлечения элементарной серы во флотационный концентрат

В третьем опыте в качестве исходного было принято значение рН, равное 12. Такое высокое значение рН достигалось подачей смеси реагентов (извести и сернистого натрия) перед первой флотацией. При этом расход извести составил 14 кг/т. В процессе эксперимента наблюдалось образование обильной пены, что объясняется наличием в ней глинистого вещества и гидроарозита, что могло послужить снижению показателей обогащения как по элементарной сере, так и по золоту. Содержание элементарной серы в общем концентрате составило всего 11,8 %, золота – 54,92 г/т, извлечение, соответственно, 59,5 и 52,96 %. Содержание золота в хвостах флотации несколько повысилось до 24,4 г/т, а в хвостах цианирования – 3,35 г/т.

В последующей серии опытов исходный рН пульпы варьировался от 3 до 4,41. Применение жидкого стекла уменьшило содержание элементарной серы в хвостах флотации до 1,13-2,16 %, а в общем концентрате это значение составило 15,2-23,3 % (рис.2). Содержание золота в концентрате достигало уровня 78,5-89,2 г/т (рис.3), при этом повышалось извлечение элементарной серы в общий концентрат до 76-90 %, золота до 55-78 % от операции. Содержание золота в хвостах цианирования находилось в пределах от 1 до 1,4 г/т.

Распределение элементарной серы по продуктам флотации в серии опытов показано на рис.2, 3.

Зависимости извлечения золота от распределения элементарной серы по продуктам флотации (концентрат, хвосты) отображено на рис.4.

Технологические показатели процесса цианирования хвостов флотации представлены в табл.2.

Таблица 2

Показатели процесса цианирования флотационных хвостов

Продукты флотации	Элементарная сера	
	Содержание, %	Извлечение, %
Серный концентрат	11,8-23,32	59,5-90,12
Хвосты	1,13-3,68	10,92-44,4

Содержание золота в хвостах после цианирования составило 1-3,35 г/т, потери по золоту – до 6 %. Зависимости потерь золота от извлечения элементарной серы в хвостах флотации показаны на рис.5.

Если достаточное количество элементарной серы, а также ее соединений, перейдет в концентрат в процессе флотации, то связанное с серой золото освободится и останется в хвостах флотации. После чего отвалы по сере хвосты флотации целесообразно отправить на цианирование. Поэтому доизвлечение золота на этапе цианирования напрямую связано с извлечением элементарной серы в концентрат флотации (рис.6).

Неэффективно проведенный флотационный процесс может привести к значительным потерям золота на этапе цианирования (см. рис.5). Чем больше серы остается в хвостах флотации, тем большее количество золота будет связано с ней, и потери золота с хвостами цианирования могут достичь 6-7 %.

Заключение. Проведенные лабораторные исследования показали увеличение расходов реагентов при более высоком значении рН пульпы, что приводит к снижению содержания элементарной серы в хвостах флотации до 1,13 %, но при этом в суммарном концентрате флотации содержание серы невысокое и составляет всего 15,2 %.

В результате проведения флотации автоклавного кека удалось снизить содержание элементарной серы в хвостах флотации с 6 до 3,5 %, что делает возможным проведение последующего процесса цианирования с приемлемыми показателями, при этом содержание золота в хвостах после процесса цианирования составляет около 1-1,4 г/т.

ЛИТЕРАТУРА

1. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С.Набойченко, Я.М.Шнеерсон, М.И. Калашникова, Л.В.Чугаев. Т.2. Екатеринбург: УГТУ – УПИ, 2009. 611 с.
2. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С.Набойченко, Л.П.Ни, Я.М.Шнеерсон, Л.В.Чугаев. Екатеринбург: УГТУ – УПИ, 2002. 940 с.

3. Иваник С.А. Разделение и обезвоживание ультратонких фаз в технологии автоклавного выщелачивания упорных золотосодержащих концентратов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук / Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». СПб, 2012. 20 с.
4. Лапин А.Ю. Автоклавно-гидрометаллургическая переработка упорных золотосодержащих сульфидных материалов при пониженных температурах / А.Ю.Лапин, Г.А.Битков, Я.М.Шнеерсон // Цветные металлы. 2011. № 12. С. 39-44.
5. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999. 342 с.
6. Модестова С.А. Исследование вскрытия необезмеженных электролитных шламов медного производства // Записки Горного института. 2010. Т. 186. С. 191-193.
7. Набойченко С.С. Автоклавная гидрометаллургия в России (история, опыт, проблемы) // Сборник докладов международного конгресса «Цветные металлы – 2009». Красноярск, 2009. С. 521-526.
8. Обезвоживание пульпы после автоклавного выщелачивания тонкоизмельченных сульфидных концентратов / В.М.Сизяков, С.А.Иваник, А.С.Богинская, Г.А.Битков // Естественные и технические науки. 2012. № 1 (57). С. 369-375.
9. Шнеерсон Я.М. Тенденции развития автоклавной гидрометаллургии цветных металлов / Я.М.Шнеерсон, С.С.Набойченко // Цветные металлы. 2011. № 3. С. 15-20.
10. Aspects of electrochemical reaction mechanism of magnetite reductive leaching in sulfuric acid medium / G.V.Petrov, S.B.Fokina, A.Ya.Boduen, B.F.Fidarov, I.E.Zotova // International Journal of Mechanical Engineering and Technology. 2019. Vol. 10(1). P. 1595-1601.
11. Boduen A.Ya. The hydrometallurgical pretreatment of a refractory gold sulfide concentrate / A.Ya.Boduen, S.B.Fokina, S.Y.Polezhaev. Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects. Proceedings of the 11th conference of the Russian-German Raw Materials, 2018. Germany, 2019. P. 331-340.
12. Jia Y. The selective flotation behavior and adsorption mechanism of thiohexanamide to chalcopyrite / Y.Jia, K.Huang // Minerals Engineering. 2019. Vol. 137. P. 187-199.
13. Jorjani E. Challenges with elemental sulfur removal during the leaching of copper and zinc sulfides, and from the residues; a review / E.Jorjani, A.Ghahreman // Hydrometallurgy. 2017. Vol. 171. P. 333-343.
14. Long G. Flotation separation of copper sulphides from arsenic minerals at Rosebery copper concentrator / G.Long, Y.Peng, D.Bradshaw // Minerals Engineering. 2014. Vol. 66. P. 207-214.
15. Medina Tripodi E.E. Characterization and geostatistical modelling of contaminants and added value metals from an abandoned Cu–Au tailing dam in Taltal (Chile) / E.E. Medina Tripodi, J.A.Rueda Gamboa // Journal of South American Earth Sciences. 2019. № 93. P. 183-202.
16. Patent US 5232491A. Activation of a mineral species / Ian J. Corrins, John E. Angove. Date of Patent: Aug. 3, 1993. 5 p.
17. Sun W. Activated flotation of pyrite once depressed by lime / W.Sun, Y.Zhang // Journal of Central South University (Science and Technology). 2010. № 41. P. 813-818.

Авторы: С.А.Иваник, канд. техн. наук, доцент, Ivanik_SA@pers.spmi.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), Д.А.Илюхин, канд. техн. наук, доцент, Ilyukhin_DA@pers.spmi.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия),

Статья поступила в редакцию 12.09.2019.

Статья принята к публикации 10.03.2020.