

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К. И. САТПАЕВА

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ

МАТЕРИАЛЫ

Международной научно-практической конференции
ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦВЕТНЫХ,
РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ



Алматы 2018 Almaty

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К. И. САТПАЕВА
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ**

**Металлургия ғылымы мен өнеркәсібінің мәселелеріне және белгілі
ғалым металлург, ҚР ҰҒА корреспондент мүшесі,
Қазақстан Республикасы Мемлекеттік сыйлығының иегері
Болат Балтақайұлы Бейсембаевті еске алуға арналған
«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары»
атты Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияның**

МАТЕРИАЛДАРЫ

МАТЕРИАЛЫ

**Международной научно-практической конференции
«Эффективные технологии производства цветных, редких и
благородных металлов», посвященной проблемам металлургической
науки и промышленности и памяти известного ученого-металлурга,
члена-корреспондента Академии наук РК,
лауреата Государственной премии Республики Казахстан
Булата Балтакаевича Бейсембаева**

PROCEEDINGS

**of International scientific and practical conference
“The Effective Technologies of Non-Ferrous,
Rare and Precious Metals Manufacturing” devoted to the metallurgy
science and industry concerns and in memory of well-known scientist
of metallurgy, Associate Member of the National Academy
of Sciences of Kazakhstan, the honoree of the State Prize of the
Republic of Kazakhstan Bulat Baltakayevich Beisembayev**

Алматы 2018

УДК 669
ББК 34.3
Э94

Ответственный редактор: д.т.н., проф. Кенжалиев Б.К.

Жауапты редактор: т.ғ.д., проф. Кенжалиев Б.К.

Редакционный совет: д.т.н., проф. Кенжалиев Б.К., д.т.н., проф. Загородняя А.Н., д.т.н. Квятковский С.А., к.т.н. Кульдеев Е.И., к.х.н. Темирова С.С., PhD Касымова Г.К.

Редакциялық алқа: т.ғ.д., проф. Кенжалиев Б.К., т.ғ.д., проф. Загородняя А.Н., т.ғ.д. Квятковский С.А., т.ғ.к. Көлдеев Е.И., х.ғ.к. Темирова С.С., PhD Касымова Г.К.

«Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов»: Материалы Межд. научно-практ. конф. / Сост.: к.х.н. Темирова С.С., к.т.н. Кульдеев Е.И., Садыкова Т.С. – Алматы, 2018. – 440 с.

«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары»: Халықар. ғыл. практ. конф. материалдары / Құраст.: х.ғ.к. Темирова С.С., т.ғ.к. Көлдеев Е.И., Садыкова Т.С. – Алматы, 2018. – 440 б.

ISBN 978-601-323-132-7

В Материалах конференции «Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов» представлены результаты фундаментальных и прикладных исследований в области металлургии цветных, редких и благородных металлов, обогащения минерального и техногенного сырья, получения высокочистых металлов и перспективных материалов, а также разработки новых и усовершенствования существующих технологических схем, процессов и аппаратов.

Материалы конференции предназначены для ученых и специалистов, работающих в области переработки минерального сырья и материаловедения.

«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары» атты конференцияның материалдарында түсті, сирек және асыл металдар металлургиясы, минералдық және техногенді шикізаттарды байыту, тазалығы жоғары металдар мен келешегі зор материалдарды алу, сонымен қатар жаңа технологиялық схемаларды, үрдістерді және аппараттарды жасап шығару және олардың бұрыннан келе жатқан түрлерін жетілдіру салаларындағы іргелі және қолданбалы зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Конференция материалдары материалтану және минералды шикізаттарды өңдеу саласында жұмыс жасайтын ғалымдар мен мамандарға арналған.

УДК 669
ББК 34.3

ISBN 978-601-323-132-7

© АО «ИМиО», 2018

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТО-МЫШЬЯКОВО-УГОЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

<https://doi.org/10.31643/2018-7.15>

Луганов В.А., *Чепуштанова Т.А., Гусейнова Г.Д., Мотовилов И.Ю.,
ORCID: 0000-0002-3651-2468 0000-0002-6526-0044 0000-0002-2760-2779 0000-0002-0716-402X

Меркибаев Е.С.
0000-0003-3869-6835

НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева», г. Алматы, Казахстан, *tanya2305@list.ru

Аннотация. В работе разработано обоснование извлечения золота при переработке золото-мышьяково-угольных концентратов. В работе представлены результаты исследований технологических параметров деарсенирующего обжига золотомышьякового концентрата при различном расходе сульфидизатора и восстановителя (каменного угля) и изучения распределения основных компонентов шихты (мышьяка и серы) по продуктам обжига. Изучение влияния расхода сульфидизатора и добавки угля на показатели распределения мышьяка и серы по продуктам обжига показало, что добавка к золотомышьяковому концентрату пиритного концентрата в количестве 30-50 % от массы шихты позволяет получить огарки, в которых доля оставшегося As не превышает 5-6 %, а степень десульфуризации - 50-70 %.

Золоторудный актив Республики Казахстан включает более 2 тысяч месторождений. Исследования структуры золотосодержащего сырья за последние два десятилетия показывают, что наблюдается тенденция к увеличению добычи трудно перерабатываемых руд. Например, месторождение Бакырчик является одним из главнейших разрабатываемых коренных месторождений золота в республике и входит в пятерку крупнейших золотоносных месторождений мира. Однако Бакырчикская руда относится к трудно перерабатываемой традиционными методами. Упорность руды обусловлена тонкой вкрапленностью золота в сульфидных минералах (пирите и арсенопирите), а также наличием мышьяка и углистого вещества. Переработка таких руд традиционными гидро- и пирометаллургическими приемами из-за повышенного содержания мышьяка осложняется выделением его токсичных соединений.

Мышьяк является вредной примесью: отрицательно влияет на извлечение золота и загрязняет окружающую среду. Увеличение количества мышьяковистых отходов требует решения проблем, связанных с их обезвреживанием, захоронением или возможной утилизацией. Повышение спроса на промышленное использование благородных металлов, рост их валютного значения, вовлечение в переработку бедного и упорного золотомышьякового сырья и ужесточение требований по охране окружающей среды требуют создания новых технологических, экологически благоприятных решений в способах их получения. В связи с этим поиск и разработка новых экологически безопасных и эффективных методов переработки упорных золотомышьяковых материалов является актуальной задачей.

Руды, характеризующиеся тонкой вкрапленностью золота, подвергают флотации, извлекая при этом в концентрат золотосодержащие сульфиды и мелкое свободное золото. Концентрат перерабатывают различными методами, которые можно разделить на гидрометаллургические и пирометаллургические.

Гидрометаллургические методы. Гидрометаллургические методы можно разделить на две группы: методы предварительного выделения мышьяка с последующей металлургической переработкой золотосодержащего продукта и методы непосредственного извлечения золота из концентратов. Известны различные методы

предварительной деарсенации - химическое, бактериальное и автоклавное окисление [1]. Вариант азотнокислого окисления пиритных и арсенопиритных золотосодержащих концентратов не нашел промышленного применения из-за сложностей с газоулавливанием и регенерацией азотной кислоты, большого расхода кислоты, применения кислотоупорной аппаратуры.

Эффективным методом вскрытия золота из упорных золотомышьяковых концентратов является автоклавное окисление [2, 3, 4]. Однако при водном выщелачивании золотомышьяковых концентратов не всегда удается достичь полного извлечения мышьяка в раствор [5]. Для перевода всего мышьяка и железа в раствор, а также для наиболее полного извлечения золота рекомендуется сернокислотное автоклавное выщелачивание [6]. Однако, лабораторные исследования по сернокислотному автоклавному окислению руд и концентратов различных месторождений Казахстана, показали низкое извлечение золота [7].

Известен метод электрохимического окисления сульфидных минералов, содержащих тонкодисперсное золото [4], но он не нашёл промышленного применения.

Перспективным методом деарсенации золотосодержащего сырья является биологическое окисление мышьяка. При выщелачивании с помощью бактерий происходит окисление пирита и арсенопирита. Освобожденное золото остается в нерастворимом остатке, из которого может быть извлечено цианированием. К сожалению, применение гидрометаллургических методов, экономически не всегда оправдано, особенно при расположении месторождений в районах с ограниченными водными ресурсами, к которым относится большинство казахстанских. Поэтому сейчас все большее внимание привлекают пирометаллургические процессы с выводом мышьяка в голову процесса.

Пирометаллургические методы. К пирометаллургическим методам предварительной деарсенации упорных золотомышьяковых материалов относится обжиг - окислительный, окислительно-хлорирующий, восстановительно-хлорирующий, окислительно-сульфидизирующий, диссоциирующий. Окислительный обжиг является подготовительной операцией перед цианированием или плавкой [7]. Одностадийный окислительный обжиг не позволяет достаточно полно вывести мышьяк (образуется значительное количество арсената железа) и, вследствие этого, последующее цианирование не дает удовлетворительных результатов по извлечению золота. Для устранения этих недостатков было предложено проводить обжиг в две стадии: на I стадии - температура 450-500 °С, на II - 580-620 °С. На первой стадии обжига извлечение мышьяка в возгоны - 80-85 %, сера практически полностью остается в огарке. На второй стадии степень удаления серы - 95-97 %.

Для углистых концентратов на второй стадии обжига температура должна быть несколько выше (650-700 °С) для более полного выжигания углерода. Однако, окислительный обжиг не находит широкого применения ввиду повышенных потерь золота с хвостами цианирования; а мышьяк извлекается в виде высокотоксичного некондиционного триоксида.

Имеются предложения технологии, включающей двухстадийный окислительный обжиг и бесколлекторную плавку огарков [8].

Внимания заслуживает хлоридовозгонка, впервые предложенная Б.Н. Лебедевым [9]. Процесс предусматривает полный перевод металлического золота в летучий хлорид и улавливание его из газов в виде весьма концентрированного по металлу продукта. При применении CaCl_2 степень возгонки Au из огарков Бакырчикского флотационного концентрата составляла 96,8%, а при применении смеси NaCl и CaCl_2 - 97,8%. Хорошие результаты по извлечению золота из упорных золотомышьяковых концентратов дает окислительный обжиг с добавкой соды.

Карагандинским ХМИ разработан окислительно-сульфидизирующий обжиг золотомышьякового концентрата в печах шахтного типа, основанный на процессе

сульфидирования арсенопирита пиритом с выделением в газовую фазу сульфидов мышьяка [10]. Сульфиды мышьяка захораниваются по третьему классу опасности, а золото из маломышьяковистого огарка извлекается цианированием. Процесс включает в себе 2 стадии. На первой стадии обжига при температуре 500 °С протекает процесс сульфидирования мышьяка арсенопирита с образованием легколетучего тетрасульфида мышьяка, на второй стадии при 650-700 °С пирротин окисляется до гематита окислительно-сульфидизирующий обжиг, несмотря на ряд достоинств, имеет некоторые недостатки: в случае нарушения соотношения серы в шихте и кислорода в дутье будет происходить образование оксидов мышьяка, для улавливания которых необходимо сооружение дорогостоящей системы очистки, кроме того, способ нуждается в дополнительной операции грануляции концентрата.

Для выделения мышьяка из золотомышьякового сырья можно применить диссоциирующий обжиг. В Институте металлургии и обогащения МОН РК выполнены исследования вакуумтермической технологии [11]. К недостаткам способа следует отнести низкое извлечение золота при цианировании огарков. Есть опыт переработки золотомышьякового материала по схеме: сульфидирующий обжиг – плавка на штейн. Описанные выше способы пирометаллургической переработки золотомышьяковых концентратов предусматривают отделение мышьяка из концентрата без плавления исходного материала.

Исследованиями по плавке упорных золотомышьяковистых концентратов на железистый штейн показана возможность деарсенации и высокого извлечения золота [12]. Металлизированный штейн, обогащенный благородными металлами, направляется в конвертерный передел. Затем измельченный штейн подвергается обжигу в печи КС, а получаемый огарок идет на цианирование [13]. Сквозное извлечение золота при этом по результатам опытно-промышленных испытаний составило 94 %. Недостатком рассмотренных способов является получение газообразных соединений мышьяка, требующих особых мер предосторожности при улавливании и последующем их обезвреживании.

Рынок золота. При средних ценах на золото в US\$330 за тройскую унцию многие малые и средние месторождения Казахстана вполне могут заинтересовать внешних инвесторов, которые способны обеспечить необходимые технологии и капитал.



Рисунок 1 – График цен на золото за 1 год, в тенге (KZT) [14]

Кроме того, к преимуществам Казахстана можно отнести более низкий, чем в целом по региону, инвестиционный риск, невысокий уровень государственного регулирования отрасли, а также более либеральную и стабильную экономику. В случае, если в течение нескольких следующих лет цены на золото останутся на том же уровне или даже повысятся, можно прогнозировать дальнейший рост деловой активности в

золотодобывающей отрасли Казахстана как со стороны отечественных, так и иностранных инвесторов. На рисунке 1 представлены цены на золото в 2018 году.

Технологические исследования. Для исследований были отобраны пробы на предприятиях ТОО КазЦинк, АО Бакырчикский ГОК, АО «АлтынАлмас» и выбраны следующие материалы:

- 1) маломышьяковый флотационный концентрат Бакырчикского месторождения (2,39 % As);
- 2) высокомышьяковый флотационный концентрат Бакырчикского месторождения (11 % As);
- 3) высокомышьяковый флотационный концентрат Саякского месторождения (38,3 % As);
- 4) лениногорский пиритный концентрат;
- 5) каменный уголь.

Саякский концентрат, содержащий 38,3 % мышьяка, добавлялся в шихту обжига для получения смесей с различным содержанием мышьяка. Химический состав используемых материалов приведен в таблице 1.

Крупность исследуемых продуктов в экспериментах – 0,1 мм. Среднее содержание Au в Бакырчикской руде – 6,9 г/т.

Таблица 1 – Содержание основных компонентов в материалах, используемых для обжига

Наименование материала	Содержание компонентов, %					
	Cu	Fe	Zn	C	S	As
Маломышьяковистый Бакырчикский концентрат	0,04	17,62	–	12,9	5,3	2,39
Высокомышьяковистый Бакырчикский концентрат	0,12	24,45	–	–	18,0	11,0
Саякский концентрат	0,92	31,20	0,12	–	17,5	38,30
Лениногорский пиритный концентрат	0,39	39,94	–	–	46,8	–
Каменный уголь	–	–	–	70,0	2,0	–

Нами предлагается к изучению технология переработки золото-мышьяково-шунгитных концентратов. Процесс предлагается проводить в 2 стадии, на первой производится сульфидирование и возгон мышьяка, на второй – окислительный обжиг. Окисленный огарок после очистки от растворимых соединений направляется на цианирование.

Целью проводимых исследований являлось уточнение технологических параметров деарсенирующего обжига золотомышьякового концентрата при различном расходе сульфидизатора и восстановителя (каменного угля) и изучение распределения основных компонентов шихты (мышьяка и серы) по продуктам обжига. В процессе опытов варьировался температурный режим и состав шихты обжига.

Исследования по сульфидированию осуществляется на лабораторной установке, включающей двухзонную печь с регулированием температуры по зонам, систему очистки и подачи газа-носителя, систему улавливания и контроля отходящих газов (рисунок 6).

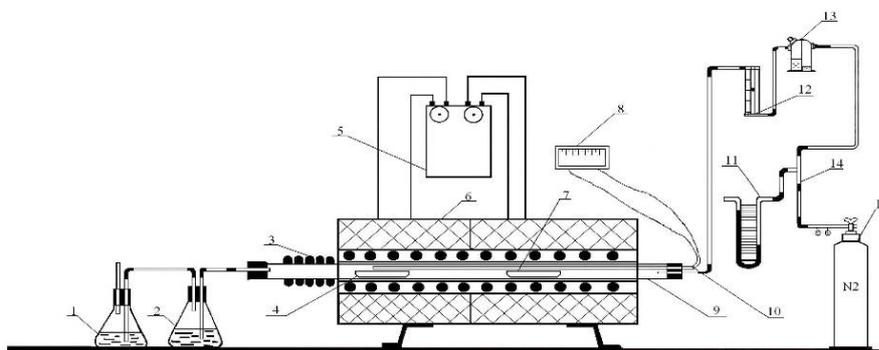
Навеска концентрата в корундовой лодочке устанавливалась в реакционную зону кварцевого реактора, а навеску с сульфидизатором (серой) помещали в зону газификации. Систему продували очищенным от кислорода и влаги газом-носителем (азотом), который подавался в течение всего эксперимента и при охлаждении реактора.

Кварцевый реактор с реагентами устанавливался в двухзонную печь, разогретую предварительно до заданной температуры, которая автоматически поддерживалась постоянной в течение всего эксперимента с точностью ± 2 °С.

Регулирование давления серы осуществлялось изменением температуры в зоне газификации и контролировалось массметрическим методом.

При использовании в качестве сульфидизатора пирита парциальное давление серы в зоне реакции определяется не только температурой, но и наличием кислорода в газовой фазе, степенью диссоциации пирита и т.д. В такой системе сульфидирование протекает не только за счет лабильной серы пирита, но и в результате твердофазного взаимодействия пирротина с соединениями мышьяка. Поэтому сульфидирование пиритом проводили с использованием одной лодочки, куда помещалась смесь пирита и концентрата.

Огарок и возгоны подвергались химическому и рентгеноструктурному анализу.



1 - контрольная колба; 2 - колба с раствором NaOH; 3 - конденсатор; 4 - лодочка с элементарной серой; 5 - регулятор напряжения; 6 - электропечь двухзонная, разъемная; 7 - лодочка с исследуемым материалом; 8 - КСП 4; 9 - кварцевый реактор; 10 - термопара ХА; 11 - манометр; 12 - реометр; 13 - склянка Тищенко; 14 - кран трехходовой; 15 - баллон с азотом

Рисунок 6 – Схема установки для сульфидирования в неподвижном слое

Результаты определения оптимальных температурных условий показывают, что при низких температурах (560 °С), продолжительность 45 минут процесс сульфидирования идет не полно, в огарке и пылях остается до 70 % мышьяка, и степень его возгонки не велика.

Повышение температуры до 700 °С, продолжительность 60-75 минут существенно увеличивает газификацию мышьяка. В этих условиях с возгонами и газами удаляется более 50 % мышьяка, до 45 % его попадает в пыль циклонов за счет механического выноса тонкодисперсной шихты и частичной конденсации в циклонах летучих форм мышьяка. Повышение температуры процесса обжига ведет к увеличению степени десульфуризации. При 560 °С, с газами уходит 49 % серы за 45 минут, а при 710 °С – уже 70 % за 60-75 минут. Соответственно снижается доля серы, оставшейся в огарке.

Изучение влияния расхода сульфидизатора и добавки угля на показатели распределения мышьяка и серы по продуктам обжига показало, что добавка к золотомышьяковому концентрату пиритного концентрата в количестве 30-50 % от массы шихты позволяет получить огарки, в которых доля оставшегося As не превышает 5-6 %, а степень десульфуризации - 50-70 %.

Проведенными предварительными технико-экономическими расчетами показано, что использование технологии двухступенчатого обжига с последующим цианированием огарка в сравнении с окислительно-сульфидизирующим обжигом золотомышьякового концентрата в печах шахтного типа позволяет снизить капитальные и эксплуатационные затраты. По предлагаемой технологии не требуется внедрения в производства нестандартных печей или модернизации как в случае с шахтными печами. Технологией предусмотрено использование печей кипящего слоя на производстве. Экономический эффект технологии сульфидирующего обжига золото-мышьяк-угольного концентрата достигается за счет извлечения золота 98 %, при 100 % рентабельности проекта, при годовом выпуске 5 тонн золота в год, срок окупаемости проекта составит 2,8 года.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Fair K.J., Schneides J.C., Van Weert J. Options in the NITROX PROCESS Item. //Mining Magazine. - 1996. – Vol. 174, № 4. – P. 231-234.
- 2 Пат. 4647307 (США). Process for recovering gold and silver from refractory ores /Rein Raudsepp, Ernest Peters, Morris I.V. Beattie.; опубл. 03.03.87.
- 3 Костина Г.М., Черняк А.С., Ларионов И.Г., Соколова Т.А. Переработка упорных золотомышьяковых концентратов с применением электрохимического выщелачивания //Цветные металлы. - 1979. - №9. - С.36-38.
- 4 Костина Г.М. Исследование процесса электрохимического выщелачивания упорных золотомышьяковых концентратов. Дис.канд.техн.наук. – Л., 1978. – 199 с
- 5 Полькин С.И., Юдина И.Н., Панин В.В. Использование метода бактериального выщелачивания при переработке упорных арсенопиритно- пиритных золотосодержащих концентратов //Цветная металлургия. - 1970. - № 22. - С.15-17.
- 10 Зеленов В.И. Методика исследования золотосодержащих руд. М.:Недра, 1978. 302с.
- 6 Лодейщиков В.В., Жучков И.А., Колесников Н.А., Казаков В.Н., Бахтина И.И. Опыт извлечения упорного золота из углистых мышьяково- пиритных концентратов //Цветная металлургия. - 1967. - № 7. - С.29-33.
- 7 Плахин Г.А., Луганов В.А., Галимжанов Э.К. Окислительный обжиг сульфоарсенидного концентрата в присутствии кальцинированной соды //Металлургия, обогащение и металловедение: сб. науч. тр. КазПТИ. – Алма- Ата, 1979. – С. 85-99.
- 8 Физико-химические основы сульфидирования мышьяксодержащих соединений/ Исабаев С.М., Пашинкин А.С., Мильке Э.Г., Жамбеков М.И. Алма-Ата:Наука, 1986. 184с.
- 9 Лебедев Б.Н. Хлоридовозгонка – новый способ извлечения благородных, цветных металлов и железа из пиритных огарков //Советская промышленность. 1936. № 6. С.45-49.
- 10 Исабаев С.М., Мильке Э.Г., Полукаров А.Н. О взаимодействии арсенопирита с пиритом //Комп. исп. мин. сырья. - 1982. - № 8. - С.37-40.
- 20 Рцхиладзе В.Г. Мышьяк. – М.: Металлургия, 1969. – 189 с.
- 11 Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Челохсаев Л.С. Основы вакуумной пироселекции полиметаллического сырья. – Алма-Ата: Наука, 1973. – 225 с.
- 12 Омарова Н.С. Совместная плавка упорных золото-мышьяковистых концентратов с конвертерными шлаками //Компл. исп. мин. сырья. 2003. № 6. - С.41-48.
- 13 Adams D. Developments in mineral processing. Pressure oxidation overview // Crystallex International Corporation, Toronto, Canada 2005, P. 30-35.
- 14 <https://ru.bullion-rates.com/gold/KZT/Year-1-chart.htm>

TECHNOLOGICAL RESEARCH OF PROCESSING OF GOLD-MOYSHYAKOVO-COAL CONCENTRATES

Luganov V.A., Chepushtanova T.A., Guseynova G.D., Motovilov I.Yu.,

ORCID: 0000-0002-3651-2468 0000-0002-6526-0044 0000-0002-2760-2779 0000-0002-0716-402X

Merkibayev Y.S.

«Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev» NJSC,
Almaty, Kazakhstan, *tanya2305@list.ru

Abstract. *In the work, a substantiation of gold extraction during processing of gold-arsenic-coal concentrates has been developed. The paper presents the results of research on the technological parameters of deasening roasting of a gold-arsenic concentrate with different consumption of a sulphidizer and a reducing agent (coal) and a study of the distribution of the main components of batch (arsenic and sulfur) by roasting products. A study of the effect of sulphidizer consumption and coal additions on the distribution of arsenic and sulfur on roasting products showed that the addition of a pyrite concentrate in the amount of 30-50 % of the mass of the charge to the gold-arsenic concentrate of pyrite concentrate allows to obtain cinders in which the proportion of the remaining as does not exceed 5-6 % and the degree of desulfurization is 50-70 %.*