

## **ХИМИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

**Епифоров А. В.**

Иркутский научно-исследовательский институт  
благородных и редких металлов и алмазов (АО «Иргиредмет»),  
Иркутск, Российская Федерация

**Аннотация.** Высокотемпературное автоклавное окисление (Pressure Oxidation – POX) является одним из наиболее эффективных методов для гидрометаллургической переработки сульфидных концентратов, содержащих золото, а также для выщелачивания тяжелых цветных металлов, таких как медь, цинк, никель и др. из руд, концентратов и некоторых техногенных продуктов, где данные металлы представлены сульфидными минералами. В настоящем обзоре рассмотрены основные химические превращения, протекающие в процессе POX сульфидов в сернокислой среде. Особое внимание уделено наиболее распространенным сульфидам цветных металлов, а также сульфидам, содержащим железо, мышьяк и сурьму. Показано влияние температуры и кислотности среды на состав продуктов автоклавного окисления сульфидных концентратов. Особое внимание уделено процессу гидролиза сульфата железа при высоких температурах POX. На формирование различных продуктов гидролиза сульфата железа (III) большое влияние оказывает кислотность среды (рН и концентрация сульфат-иона). В поликомпонентных системах гидролиз сульфата железа (III) сопровождается формированием различных соединений, содержащих смесь химических элементов, в том числе цветных металлов, что подтверждается анализом продуктов POX.

**Ключевые слова:** автоклавное окисление, сульфиды, гидролиз, выщелачивание, цветные металлы

### **Введение**

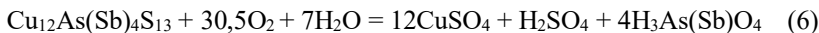
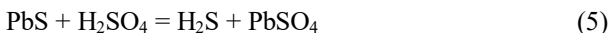
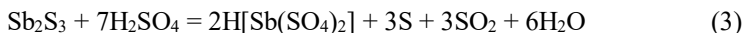
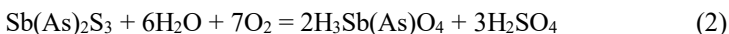
Высокотемпературное (180–225 °С) автоклавное окисление сульфидных концентратов (англ. Pressure Oxidation, POX) является одним из наиболее эффективных гидрометаллургических процессов для переработки упорных золотосодержащих и полиметаллических концентратов [1–3]. Исследования процесса POX являются актуальными, т. к. в настоящее время во многих странах, в том числе и в России, запущены и успешно эксплуатируются около 21 автоклавных завода по переработке упорных сульфидных руд и концентратов. Задачей настоящей работы является изучение химических процессов автоклавного окисления сульфидных концентратов, влияющих на формирование продуктов POX. В теоретическом обзоре рассмотрены наиболее важные процессы, протекающие при окислении основных сульфидных минералов. Данные, представленные в обзоре согласуются с данными практических исследований.

## Теоретический обзор

**Сульфиды и сульфосоли, не содержащие железо.** Высокотемпературное автоклавное окисление простых сульфидов цветных металлов с общей формулой  $MeS$  (где  $Me$  – Cu, Zn, Pb, Ni, Co и др.) осуществляется по реакции 1. Окисление данных сульфидов сопровождается переходом металла в сульфатный раствор (выщелачиванием). При окислении галенита образуется нерастворимый сульфат свинца, который остается в твердом остатке  $POX$ . Данный факт может быть использован при переработке полиметаллических свинецсодержащих концентратов для разделения свинца от меди, цинка и других цветных металлов [4]. Следует отметить, что перед  $POX$  галенитовые концентраты необходимо доизмельчать до крупности P95 менее 40 мкм, т. к. образующийся сульфат свинца блокирует поверхность непрореагировавших сульфидов, снижая тем самым степень их окисления [3; 4].

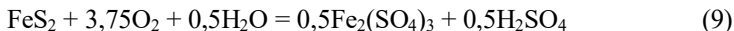
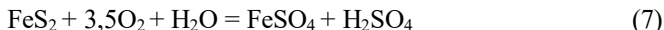
Окисление стибнита (антимонита) и аурипигмента протекает по реакции 2. При этом мышьяк и сурьма образуют мышьяковую/мышьяковистую и сурьмяную/сурьмянистую кислоты. При дефиците кислорода в сернокислой среде может протекать образование диоксида серы по реакциям 3 и 4, давление которого может превысить парциальное давление кислорода в автоклаве. Окисление аурипигмента по реакции 4 приводит к образованию триоксида мышьяка, который является негативным – токсичным продуктом. Во избежание данных нежелательных процессов  $POX$  концентратов, содержащих стибнит и аурипигмент, необходимо проводить при избыточном парциальном давлении кислорода не менее 0,7 МПа и при максимально низкой кислотности. Окисление простых сульфидов, в частности галенита, также нужно проводить при избыточном давлении кислорода, так как при повышенной кислотности может выделяться сероводород (реакция 5).

$POX$  сложных сульфидов (сульфосолей), содержащих цветные металлы, мышьяк и/или сурьму, также протекают с образованием сульфат-иона, при этом мышьяк и сурьма будут окисляться до арсенат-/антимонат-или арсенит-/антимонит-иона. Реакции окисления теннантита (тетраэдрита) описывается уравнением 6.

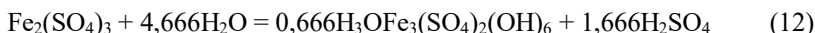
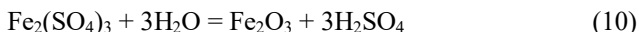


**Сульфиды, содержащие железо.** Пирит является основным и наиболее распространенным сульфидом железа в рудах. Окисление пирита протекает в две стадии [1]. На первой стадии образуется сульфат железа (II),

в соответствии с реакцией 7. На второй стадии происходит окисление железа (II) до железа (III) (реакция 8). Реакция полного окисления пирита описана уравнением 9.

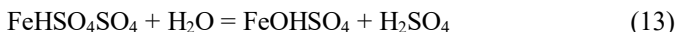


Сульфат железа (III) в условиях ПОХ может подвергаться гидролизу с образованием различных продуктов в зависимости от температуры и pH среды [5], а также от концентраций ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе [6]. Гидролиз сульфата железа (III) в зависимости от кислотности среды можно описать следующими реакциями:



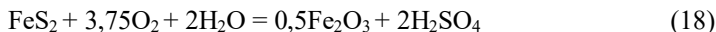
При  $\text{pH} > 2$  продуктом гидролиза будет являться в основном гематит. При  $\text{pH} < 2$  наиболее вероятными фазами будут гидроксисульфаты железа, в частности основной сульфат железа (III) –  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$  и гидрониум-ярозит ( $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ). Степень образования  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$  увеличивается с ростом температуры. При концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  выше 40 мас. % возможно образование других гидроксисульфатов [6].

При pH пульпы менее 1 преобладающей формой железа (III) в растворе будет комплекс  $[\text{FeHSO}_4\text{SO}_4]^0$  [7]. В данном случае реакции гидролиза железа (III) при автоклавном окислении будут выглядеть следующим образом:



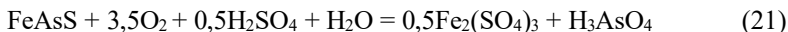
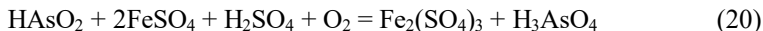
Вероятность протекания реакции 15 в данных условиях будет мала, т.к. образование гематита происходит в менее кислых средах ( $\text{pH} \geq 2$ ), когда основная масса железа (III) в растворе будет находиться в форме  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Не зависимо от формы железа в растворе суммарные (полные) реакции окисления пирита в зависимости от pH среды будут выглядеть следующим образом:

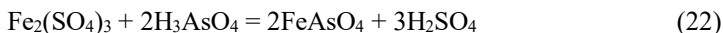


**Арсенопирит.** Автоклавное окисление арсенопирита, как и пирита, также протекает в две стадии [1, 5]. На первой стадии образуется мышьяковистая

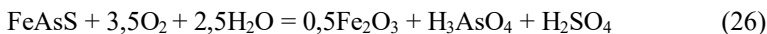
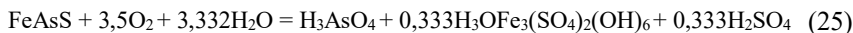
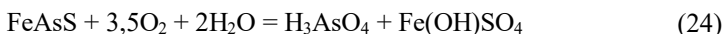
кислота и сульфат железа (II) в соответствии с реакцией 19. На второй стадии происходит окисление мышьяка и железа до высшей валентности (реакция 20). Суммарная реакция окисления арсенопирита представлена реакцией 21.



Образующаяся мышьяковая кислота может взаимодействовать с сульфатом железа (III) с образованием арсената железа (III) (реакция 22), который подвергается гидратации, присоединяя  $n$ -молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 0,5-2,0$ . Степень протекания реакции 22 увеличивается с ростом температуры процесса и снижается с повышением кислотности среды. Суммарные реакции окисления арсенопирита с образованием арсената железа (III) описываются уравнением 23.

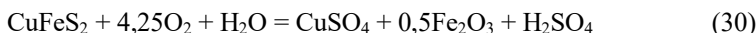
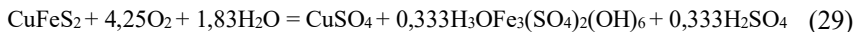


Не связанное с арсенат-ионом железо (III) в процессе ПОХ частично подвергается гидролизу по вышеописанным реакциям. Реакции окисления арсенопирита с гидролизом Fe (III) можно описать следующими уравнениями:



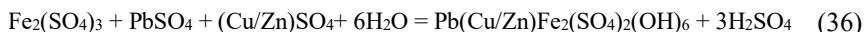
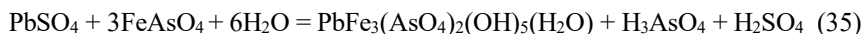
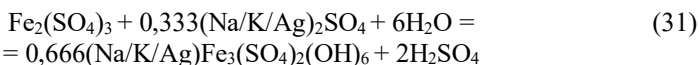
Таким образом при автоклавном окислении арсенопирита наиболее характерными продуктами твердой фазы будут арсенаты и гидроксисульфаты железа, а также гематит в слабокислых средах.

**Халькопирит.** Данный сульфид также окисляется в две стадии. На первой стадии образуется сульфат железа (II) и сульфат меди (II). Далее сульфат железа (II) окисляется в соответствии с реакцией 8, и подвергается гидролизу [8]. Суммарные реакции окисления халькопирита представлены следующими уравнениями:



Таким образом, наиболее характерными продуктами при автоклавном окислении халькопирита будут гидроксисульфаты железа или гематит (в слабокислых средах). Медь будет переходить в раствор в форме сульфата меди (II).

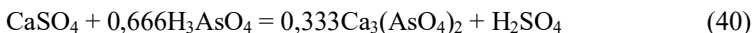
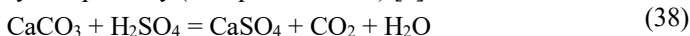
**Поликомпонентные системы.** На практике автоклавному окислению подвергаются руды и рудные концентраты, содержащие смесь сульфидных минералов в различных соотношениях [4], а также нерудные (породообразующие) компоненты, например, карбонаты, оксиды и гидроксиды различных металлов, алюмосиликаты. При этом образуются поликомпонентные системы, содержащие соли (в основном сульфаты) железа и других металлов. При взаимодействии сульфата железа (III) и сульфатов натрия, калия, серебра, свинца и др. могут образовываться ярозиты (реакции 31 и 32). В сложных системах могут образовываться аналоги ярозитов, при этом ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  замещаются схожими по свойствам ионами. Например, ионы  $\text{Al}^{3+}$  могут замещать железо с образованием алунита (Alunite) по реакции 33 [9], а при окислении полиметаллических концентратов, содержащих свинец и мышьяк может происходить образование мышьякового плюмбоярозита, аналог минерала бедантит (Beudantite) [10] (реакции 34 и 35). Кроме того, частично замещать железо в составе плюмбоярозита могут медь и цинк с образованием аналогов минерала биверит (Beaverite) [11] (реакция 36).



При автоклавном окислении сульфидов сурьмы по реакциям 2 и 6, образующаяся сурьмяная кислота взаимодействует с сульфатом железа (III) с образованием нерастворимого антимоноата железа (III), аналог минерала скуокрикит (Squawcreekite):



Кальцит (карбонат кальция) при POX образует малорастворимый сульфат (реакция 38), который гидратируется с образованием гипса и/или полуhydrата по реакции 39, а в присутствии арсенат-иона может образоваться арсенат кальция (реакцией 40). Кислотное разложение карбонатов происходит с выделением углекислого газа, избыток которого снижает долю кислорода в реакционном пространстве автоклава, поэтому перед POX концентратов с высоким содержанием карбонатов необходимо проводить кислотную обработку (декарбонизацию) [1].



## Результаты экспериментов

Изучение состава кеков РОХ проводили на четырех сульфидных концентратах, полученных из руд месторождений, расположенных в Российской Федерации. Концентрат 1 – золотосурьмяный, содержащий пирит, арсенопирит и стибнит (содержание основных элементов, %: Sb – 17,8; As – 12,1; Fe – 26,5; S – 32,9; Au – 37,7 г/т). Концентрат 2 – пирит-арсенопиритный, с небольшим содержанием стибнита (содержание основных элементов, %: Sb – 5,4; As – 6,8; Fe – 33,8; S – 36,7; Au – 22,1 г/т). Концентрат 3 – полиметаллический, содержащий галенит, сфалерит и марказит (содержание основных элементов, %: Pb – 33,2; Zn – 18,2; Fe – 2,2; S – 18,4). Концентрат 4 – полиметаллический, содержащий галенит, сфалерит, пирит, арсенопирит и стибнит (содержание основных элементов, %: Pb – 9,6; Zn – 6,2; Fe – 26,5; As – 4,5; Sb – 4,0; S – 30,3; Au – 14,7 г/т).

Автоклавное окисление всех концентратов проводили при температуре 220 °С и парциальном давлении кислорода 0,7 МПа. Качественный состав кеков РОХ определяли рентгеноструктурным (XRD) методом анализа. Результаты XRD-анализа кеков РОХ золотосульфидных концентратов представлены на рис. 1.

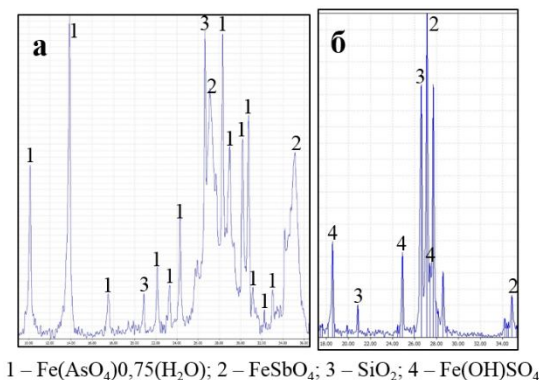


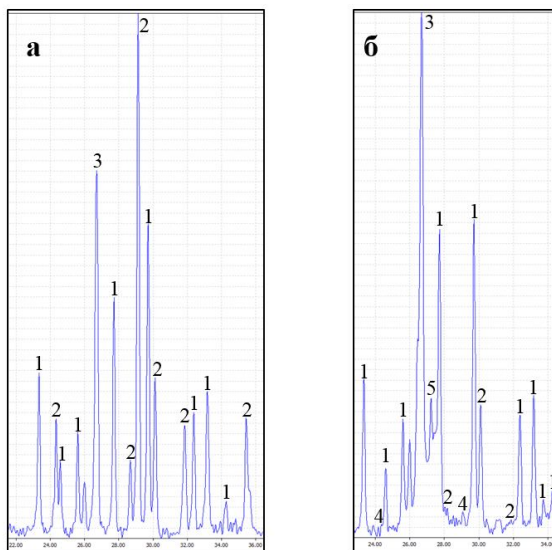
Рис. 1. XRD-анализ кеков РОХ:  
а) концентрат 1; б) концентрат 2

Показано, что при РОХ золотосурьмяного концентрата 1 (рис. 2, а) с высоким содержанием сурьмы и мышьяка твердая фаза продукта представлена арсенатом и антимонатом железа (III). Других форм железа в кеках не идентифицировано. Анализ жидкой фазы РОХ показал, что часть мышьяка перешла в раствор, где его концентрация составляла 3,5 г/дм<sup>3</sup>. Сурьма в растворе РОХ не обнаружена.

Основными продуктами РОХ концентрата 2 (рис. 2, б) являлись основной сульфат и антимонат железа (III). Большая часть мышьяка в данном случае перешла в раствор, в виду высокой кислотности, и его содержание в твердом остатке составляло около 1 %.

На рис. 2. представлены результаты XRD-анализа кеков ПОХ полиметаллических концентратов 3 и 4.

Показано, что при ПОХ свинцово-цинкового концентрата 3 (рис. 2, а) основными фазами в кеке являются англезит и плюмбоjarозит, с которым связано практически все присутствующее в концентрате железо. При окислении концентрата 4, содержащего мышьяк в кеках выявлен мышьяковистый плюмбоjarозит сложного состава, железо в котором частично замещено алюминием, а сульфат-ион – арсенатом (рис. 2, б). Также продукт содержит небольшое количество антимоната железа (III). Весь цинк в процессе ПОХ полиметаллических концентратов 3 и 4 перешел в сульфатный раствор.



1 –  $\text{PbSO}_4$  Anglesite; 2 –  $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12}$  Plumbojarosite; 3 –  $\text{SiO}_2$  Quartz;  
4 –  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2.54}\text{Al}_{0.46})(\text{As}_{1.07}\text{O}_4)(\text{S}_{0.93}\text{O}_4)(\text{OH})_6$  Beudantite; 5 –  $\text{FeSbO}_4$  Squawcreekite

Рис. 2. XRD-анализ кеков ПОХ:  
а) концентрат 3; б) концентрат 4

## Заключение

В обзоре представлены основные закономерности высокотемпературного автоклавного окисления сульфидных концентратов различного состава. Представленные данные могут быть использованы для прогнозирования состава получаемых продуктов, расчета теплового баланса процесса, прогноза извлечения ценных компонентов и т. д.

## Библиографический список

1. *Thomas K. G.* Pressure Oxidation Overview / K. G. Thomas, M. S. Pearson // *Gold Ore Processing. Project Development and Operations* / M. D. Adams (Eds.). – Elsevier, 2016. – Chapt. 21. – P. 341–358.
2. *Набойченко С. С.* Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов : в 3 т. / С. С. Набойченко, Я. М. Шнеерсон, М. И. Калашникова, Л. В. Чугаев. – Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2009. – Т. 2. – 612 с. – ISBN 5-321-00065-4.
3. Автоклавное окисление золотосодержащих руд и концентратов / С. В. Баликов, С. С. Гудков, Ю. Е. Емельянов [и др.]. – Иркутск : ОАО «Иргиредмет», 2016. – 471 с. – ISBN 978-5-902324-11-9.
4. *Epiforov A. V.* Pressure oxidation as a universal method for processing sulphide concentrates of precious and base metals / A. V. Epiforov, S. V. Balikov // *Proc. 29-th International Mineral Processing Congress – IMPC 2018, 17–21 September 2018.* – Moscow, 2018. – P. 3776–3789.
5. *Fleming C. A.* Basic iron sulphate – a potential killer for pressure oxidation processing of refractory gold concentrates if not handled appropriately / C. A. Fleming // *SGS Minerals services. Technical paper.* – 2009. – № 6. – P. 1–10.
6. *Bolorunduro S. A.* A The Chemical Behaviour of Silver in The Pressure Oxidation of Complex Sulfide Ores and Concentrates : a dissertation doctor of philosophy / S. A. Bolorunduro. – The University of British Columbia, 2002.
7. *Ambrosia M. I.* Fundamentals of Partial Pressure Oxidation of Gold Bearing Sulphide Minerals : a dissertation doctor of philosophy / M. I. Ambrosia. – The University of Queensland, 2020. – 230 p.
8. *Dreisinger D. B.* Case Study Flowsheets: Copper-Gold Concentrate Treatment / D. B. Dreisinger // *Gold Ore Processing. Project Development and Operations* / M. D. Adams (Eds.). – Elsevier, 2016. – Chapt. 44. – P. 803–820.
9. Argentjarosite synthesis and research / S. Rybkin, A. Axenov, A. Senchenko, [et al] // *Hydrometallurgical Treatment of Ore, Tailings and Concentrat* : proc. 27-th International Mineral Processing Congress – IMPC-2014, 20–24 October 2014. – Santiago, 2014. – Chapt. 19. – P. 209–213.
10. Pressure oxidation pyrometallurgical technology of gold-bearing and lead and zinc sulfide concentrates combined treatment / Ch. T. Dzgoev, I. I. Evtushevich, S. G. Schtoick [et al] // *Proc. 28-th International Mineral Processing Congress – IMPC-2016, 11–15 September 2016.* – Québec, 2016. – Paper № 801.
11. *Dijkhuis R. J. E.* The minimisation of copper losses during iron and aluminium precipitation from zinc leach : a dissertation master of science / R. J. E. Dijkhuis. – Delft, 2009. – 162 p.