

УДК 669.213.63:543.57

Бывальцев А.В., Войлошников Г.И., Хмельницкая О.Д., Богородский Е.В.

ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛИСТЫХ СОРБЦИОННО-AКТИВНЫХ ЗОЛОТЫХ РУД

Аннотация. Цель – исследование и численная оценка эффекта занижения результатов пробирного анализа хвостов цианирования сорбционно-активных золотосодержащих продуктов. В настоящее время около 20% руд, поступающих на технологические исследования в институт «Иргиредмет», имеют высокую сорбционную активность, связанную с наличием в сырье углерода в органической форме. Хвосты цианирования этих руд и их концентратов имеют сложности с определением содержания золота – пробирный анализ зачастую даёт заниженные результаты, не отражающие действительное содержание золота в твёрдой фазе. Для численной оценки этого занижения были проведены опыты по «заражению» хвостов цианирования углистых золотосодержащих концентратов руд двух месторождений РФ, а также каменного угля одного из месторождения Иркутской области и активированного угля производства КНР известным количеством золота из щелочных цианидных растворов, моделирующих условия цианидного выщелачивания. «Заражённые» известным количеством золота продукты были проанализированы пробирно-атомно-абсорбционным анализом на золото. Для изученных продуктов количество сорбированного золота, рассчитанное по убыли его концентрации в жидкой фазе, составило 1,79–34,30 г/т. Из этого количества 0,39–9,64 г/т или 18,3–50,7% не было определено пробирно-атомно-абсорбционным анализом. Предположительно занижение результатов пробирного анализа связано с тем, что золото, изначально находящееся в сорбированном состоянии, не образует металлических частиц с крупностью, достаточной для смачивания расплавом свинца с последующим извлечением в веркблей, и увлекается в боросиликатные шлаки. Полученные в работе результаты имеют важные практические последствия, так как указывают на недооценку потерь золота на промышленных предприятиях, перерабатывающих сорбционно-активные руды и концентраты, и требуют разработки усовершенствованных методов анализа.

Ключевые слова: золото, хвосты цианирования, сорбционная активность, углистое вещество, пробирный анализ, погрешность

Введение

В период с 2010 по 2024 годы научно-исследовательский и проектный институт «Иргиредмет» провёл технологические исследования золотосодержащих руд более 160-ти месторождений, расположенных на территории России и стран ближнего зарубежья. Среди них руды 35 месторождений отличались высокой сорбционной активностью (СА или в англоязычной литературе – preg-robbing) твёрдой фазы пульпы в цианистом процессе, не позволяющей эффективно проводить их прямое цианирование. В ряде случаев при обогащении руд получали концентраты, также проявляющие неприемлемо высокую СА и требующие особых способов переработки. Указанный факт отражает современный масштаб проблемы переработки сорбционно-активного золотосодержащего сырья.

Во всех указанных случаях СА была связана с присутствием в рудах углерода в органической (некарбонатной) форме. Эта форма представляет собой одну из множества промежуточных стадий геологического превращения относительно легких насыщенных (минимум связей С-С) органических веществ в антрациты с высокой степенью карбонизации (максимум связей С-С). Для наименования указанных форм углерода общепринятыми являются термины «органический углерод», «органическое вещество», «углистое (углеродистое) вещество» [1, 2]. СА органических форм углерода в цианистом процессе может отличаться на порядки – быть на уровне активированных углей, вообще не проявляться или проявляться слабо.

Вопросам переработки углистых сорбционно-активных золотосодержащих руд посвящено большое

количество исследований различных авторов, которые отражены в обзорах [1–7].

При исследовании сорбционно-активных руд и концентратов нами и другими авторами [3] было отмечено, что данные руды и хвосты их цианирования представляют сложный продукт с аналитической точки зрения. Во многих случаях до 50% золота, сорбированного твёрдой фазой пульпы при цианировании, не определяется пробирным анализом – он даёт существенное занижение содержания золота и не является достоверным. Выявлению и оценке этих закономерностей посвящена настоящая статья.

Цель исследования – выявление погрешности пробирного анализа твёрдых продуктов, содержащих сорбированное золото, и её численная оценка.

Материалы и методы исследования

Исследования проведены на хвостах цианирования двух углистых сорбционно-активных золотосодержащих концентратов руд двух месторождений РФ, а также на каменном угле одного из месторождений Иркутской области и товарном активированном (активном) угле производства КНР. Краткий химический состав и крупность указанных продуктов приведены в табл. 1.

Методика проведения опытов состояла в контактировании проб указанных продуктов с золотосодержащим раствором с известной концентрацией золота. При этом количество сорбированного твёрдой фазой золота определяли по убыли концентрации золота в жидкой фазе. Далее проводили стандартный пробирный либо пробирно-атомно-абсорбционный анализ золота в твёрдой фазе после опыта, сравнивая результат анализа и расчётный результат по содержанию золота в твёрдой фазе.

Краткий химический состав и крупность исследованных сорбционноактивных продуктов

Характеристики исследуемых продуктов		Значения			
Наименование продукта		Хвосты цианирования промпродукта гравитации руды месторождения №1	Хвосты цианирования флотоконцентрата руды месторождения №2	Каменный уголь одного из месторождений Иркутской области	Активный уголь производства КНР
Краткое наименование продукта		Продукт №1	Продукт №2	Продукт №3	Продукт №4
Содержание компонентов	SiO ₂ , %	30,5	64,6	2,5	Не определяли
	Al ₂ O ₃ , %	8,0	12,2	1,8	
	Fe(общ.), %	27,8	6,00	0,52	
	S(общ.), %	26,8	0,23	1,4	
	C(орг.), %	1,4	3,8	84,2	98,2
	Au, г/т	4,50	0,70	0,009	<0,005
Массовая доля класса минус 0,071 мм, %		92	87	95	90
Массовая доля класса минус 0,16 мм, %		100	100	100	100

Методика опытов по «заражению» твёрдых проб золотом была одинакова для всех изученных продуктов. В каждом опыте навеску твёрдого материала 200 г смешивали с 200 мл синтетического раствора Na[Au(CN)₂], содержащего также NaOH для обеспечения pH на уровне ~ 11 и NaCN в количестве ~ 0,5 г/дм³. Также для каждого продукта проведён холостой опыт без добавки золота. Полученную смесь агитировали при температуре 22-25 °С в течение 48 ч, затем смесь фильтровали на воронке Бюхнера, а кек промывали 100 мл дистиллированной воды, объединяя основной и промывной фильтраты. После замера объёма объединённого фильтрата его направляли на атомно-абсорбционный анализ золота. Промытый кек сушили при 105°С до постоянной массы, определяли массу кека (которая во всех случаях соответствовала исходной массе материала) и сдавали на пробирно-атомно-абсорбционный анализ золота.

«Заражённые» золотом пробы с расчётным содержанием золота более 10 г/т сдавали на пробирный (пробирно-гравиметрический) анализ, с содержанием золота менее 10 г/т – на пробирно-атомно-абсорбционный. Анализы выполняли по аттестованным методикам. Перед плавкой пробы озолняли в муфельной печи в течение 4-6 ч при доступе воздуха, температуре 650-700 °С и толщине слоя материала 1-2 мм, озолнение вели до полного выгорания углистой составляющей, что определяли визуально. Плавку рудных концентратов проводили также и без предварительного озолнения, при этом были получены идентичные результаты по содержанию золота. Плавку на веркблей вели в течение 45 мин при температуре 1080 °С. Состав шихты для огарков (в пересчёте на 25 г исходного материала до обжига): свинцовый глёт – 75 г, сода – 60 г, бура – 30 г, стекло – 5 г, мука – 4. Состав шихты на 25 г необожженных концентратов: свинцовый глёт – 40 г, сода – 120 г, бура – 30 г, металлическое железо – 3 г, мука – 3. Купелирование вели в те-

чение 45 мин при температуре 905°С. В случае выполнения пробирно-гравиметрического анализа полученные корольки обрабатывали азотной кислотой (с постепенным увеличением её концентрации) и определяли массу корточка, в случае выполнения пробирно-атомно-абсорбционного анализа – растворяли корольки в царской водке с последующим атомно-абсорбционным анализом растворов.

Результаты и обсуждение

Результаты опытов и последующих расчётов приведены в табл. 2 и на рисунке. Для изученных продуктов количество сорбированного золота (прирост содержания Au в твёрдой фазе, рассчитанный по убыли его концентрации в жидкой фазе) составило 1,79-34,30 г/т. Из этого количества 0,39-9,64 г/т или 18,3-50,7% не было определено при последующем пробирно-атомно-абсорбционном анализе твёрдой фазы.

Предположительно, занижение результатов пробирно-атомно-абсорбционного анализа связано с тем, что золото перед началом плавки находится в твёрдой фазе в сорбированном виде, то есть в неметаллическом, распределённом, атомизированном состоянии, образуя гомогенный раствор золота в углистом веществе при относительно низкой концентрации металла. Пробирная плавка основана на смачивании частиц металлического золота расплавом металлического свинца, образуемого в ходе плавки, с последующим осаждением в веркблей [5, 10]. Однако, чтобы быть смоченным, золото должно образовать металлический конгломерат с некоторым критическим размером, меньше которого смачивания не происходит [5]. То есть некоторая часть атомизированного золота не образует металлических частиц достаточной крупности, не смачивается свинцом и остаётся инкапсулированной в боросиликатные шлаки в виде истинного раствора либо наноразмерных вкраплений, искажая результаты пробирного анализа.

По полученным экспериментальным данным при повышении содержания сорбированного золота относительный эффект искажения анализа снижается (рисунков, а), что может быть объяснено увеличением вероятности встречи отдельных атомов золота, совершающих активные колебания при температуре плавления, с образованием металлической частицы достаточ-

ного размера, чтобы быть смоченной расплавом свинца и извлекаться в веркблей.

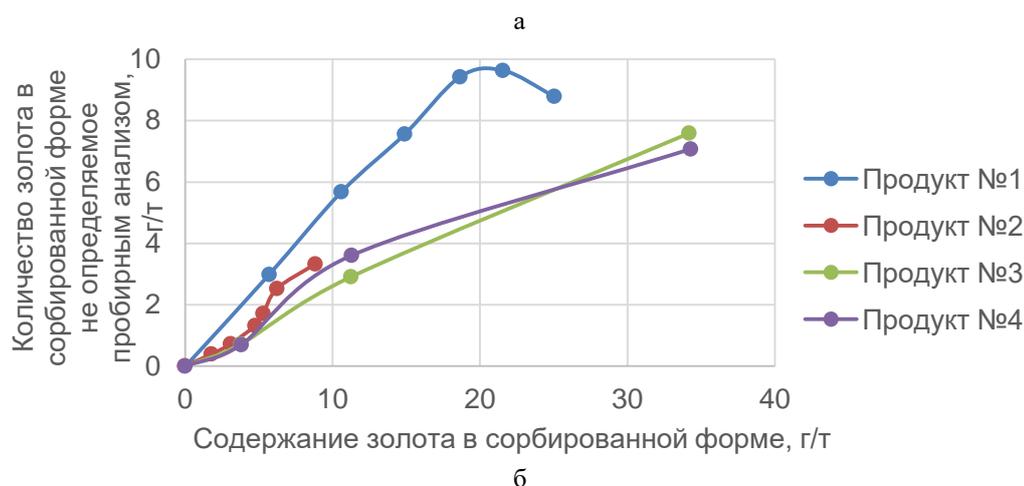
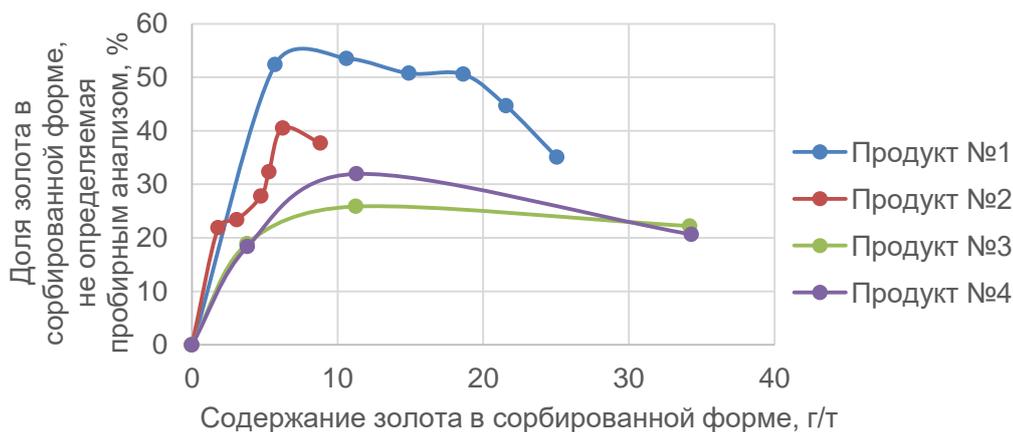
Другое предположение связано с улетучиванием золота с газообразными продуктами окисления углеродистого вещества, в том числе в виде золотоуглеродистых соединений [6].

Таблица 2

Результаты опытов по выявлению погрешности пробирного анализа продуктов, содержащих золото в сорбированной форме

Номер опыта	Экспериментальные данные				Расчётные данные			
	Начальная концентрация Au в жидкой фазе, мг/л	Конечная концентрация Au в объединённом фильтрате, мг/л	Объём объединённого фильтрата, л	Конечное содержание Au в твёрдой фазе по пробирно-атомно-абсорбционному анализу, г/т	Содержание Au в твёрдой фазе после опыта (по убыли концентрации в жидкой фазе), г/т	Количество Au, сорбированного твёрдой фазой, г/т	Количество сорбированного Au, не определённого пробирным анализом в твёрдой фазе после опыта	
							г/т	%
Продукт №1								
1	0	0	0,270	4,52	4,50	0	0	0
2	5,87	0,12	0,272	7,22	10,21	5,71	2,99	52,3
3	11,1	0,37	0,266	9,43	15,11	10,61	5,68	53,5
4	16,2	1,01	0,258	11,84	19,40	14,90	7,56	50,7
5	20,6	1,47	0,266	13,72	23,14	18,64	9,42	50,5
6	25,1	2,58	0,274	16,43	26,07	21,57	9,64	44,7
7	32,6	5,63	0,268	20,77	29,56	25,06	8,79	35,1
Продукт №2								
8	0	0	0,238	0,69	0,70	0	0	0
9	1,98	0,14	0,269	2,10	2,49	1,79	0,39	21,9
10	3,43	0,26	0,259	3,07	3,79	3,09	0,72	23,4
11	1,00	0,36	0,261	4,13	5,45	4,75	1,32	27,8
12	6,18	0,70	0,254	4,28	5,99	5,29	1,71	32,3
13	7,27	0,82	0,252	4,41	6,94	6,24	2,53	40,5
14	10,2	1,10	0,249	6,20	9,53	8,83	3,33	37,7
Продукт №3								
15	0	0	0,232	0,011	0,009	0	0	0
16	3,81	0,018	0,243	3,08	3,80	3,79	0,72	18,9
17	11,3	0,043	0,236	8,35	11,26	11,25	2,91	25,9
18	34,3	0,10	0,240	26,60	34,19	34,18	7,59	22,2
Продукт №4								
19	0	0	0,244	0	0	0	0	0
20	3,81	0,001	0,233	3,11	3,81	3,81	0,70	18,3
21	11,3	0,001	0,235	7,69	11,30	11,30	3,61	31,9
22	34,3	0,003	0,235	27,22	34,30	34,30	7,08	20,6

Примечание. Конечное содержание Au в твёрдой фазе по пробирно-атомно-абсорбционному анализу приведено по результатам трёх параллельных определений.



Зависимость доли сорбированного золота, не определяемого пробирным анализом (а), и количества этого золота (б) от общего содержания сорбированного золота в твёрдой фазе

Заключение

Эффект занижения результатов пробирного (пробирно-атомно-абсорбционного) анализа золота в сорбированной форме был замечен нами и для многих других продуктов, не описанных в данной статье, причём часть результатов была получена в других пробирно-аналитических лабораториях на золотоизвлекающих предприятиях.

Это имеет важные практические последствия и означает, что на некоторых предприятиях, перерабатывающих сорбционно-активное сырьё, реальные потери золота с хвостами могут быть занижены. То же относится и к предприятиям, использующим методику пробирного анализа глухо упаренных проб, являющуюся потенциальным источником погрешности по схожим причинам.

Для изученных продуктов, моделирующих хвосты цианирования, классический пробирный анализ золота не является заведомо достоверным. В настоящее время в АО «Иргиредмет» проводятся исследования с целью разработки модифицированного способа, исключающего или снижающего эффект занижения результатов пробирного анализа продуктов, содержащих сорбированное золото.

Список источников

1. Меретуков М.А. Золото и природное углеродистое вещество: научное издание. М: Издательский дом «Руда и металлы», 2007. 112 с.
2. Osseo-Asare K., Afenya P.M., Abotsi G.M.K. Carbonaceous matter in gold ores: isolation, characterization and adsorption behavior in aurocyanide solutions // *Precious metals: Mining, extraction and processing*, AIME, USA. 1984. P. 125–144.
3. Afenya P.M. Treatment of carbonaceous refractory gold ores // *Minerals Engineering*. 1991. Vol. 4. P. 1043–1055. DOI:10.1016/0892-6875(91)90082-7
4. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: В 2-х т. Иркутск: ОАО Иргиредмет, 1999. Т. 2. 786 с.
5. The behaviour of carbonaceous matter in cyanide leaching of gold / Tan H., Feng D., Lukey G.C., van Deventer J.S.J. // *Hydrometallurgy*. 2005. Vol. 78. P. 226–235. DOI:10.1016/j.hydromet.2005.03.001
6. Dunne R., Staunton W.P., Afewu K. A historical review of the treatment of preg-robbing gold ores - what has worked and changed / In: *World gold 2013* (Brisbane, Australia). AusIMM, Burwood, 2013. P. 99–110.
7. Miller J., Wan R.Y., Díaz X. Preg-robbing gold ores // In: *Gold ore processing* (2nd ed.). 2016. P. 885–907. DOI:10.1016/B978-0-444-63658-4.00049-9

8. Assessment of options for economic processing of preg-robbing gold ores / Dunne R., Buda K., Hill M., Staunton W., Wardell-Johnson G., Tjandrawan V. // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2012. Vol. 121. P. 217–223. DOI:10.1179/174328512Y.0000000019
9. Research status of carbonaceous matter in carbonaceous gold ores and bio-oxidation pretreatment / Yang H-y, Liu Q, Song X-l, Dong J-k // *Trans Nonferrous Metals Soc. China*. 2013. Vol. 23. P. 3405–3411. DOI:10.1016/S1003-6326(13)62881-2
10. Патент РФ 2434063 С1, МПК С22В 11/02(2006.01), G01N 33/20(2006.01). Способ определения золота в рудах и концентратах / Лобанов В.Г., Викулов В. И., Набиуллин Ф. М., Начаров В.Б., Филонов Н.А., Семина И.Н.; патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; заявка от 13.08.2010; опубл. 20.11.2011, Бюл. № 32.
11. Пробоотбирание и анализ благородных металлов: справочник / Барышников И.Ф., Попова Н.Н., Орбинская В.А. и др.; под ред. И.Ф. Барышникова. 2-е изд. М.: Металлургия, 1987. 432 с.
12. Патент РФ 2288288 С1, МПК С22В 11/02(2006.01), G01N 33/20(2006.01). Способ пробирного определения золота в рудах и продуктах их переработки / Серебряный Б.Л., Макаров Ю.Б., Симакова Л.Г., Чекашкина Л.В., Мандругин А.В.; патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов» (ФГУП "ЦНИГРИ"); заявка от 25.05.2005; опубл. 27.11.2006.
13. Золото: химия для металлургов и обогатителей / Меретуков М.А., Санакулов К.С., Зимин А.В., Арустамян М.А. М: Издательский дом «Руда и металлы», 2014. 412 с.
14. Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М.: Наука, 1991. 302 с.

Сведения об авторах

Бывальцев Александр Владимирович – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гидрометаллургии, Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов (АО «Иргиредмет»), Иркутск, Россия. E-mail: torrot_2008@mail.ru.

Войлошников Григорий Иванович – доктор технических наук, профессор, заместитель генерального директора по научно-методической и инновационной деятельности, Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов (АО «Иргиредмет»), Иркутск, Россия. E-mail: greg@irgiredmet.ru.

Хмельницкая Ольга Давыдовна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гидрометаллургии, Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов (АО «Иргиредмет»), Иркутск, Россия. E-mail: hod@irgiredmet.ru.

Богородский Евгений Владимирович – кандидат технических наук, заведующий лабораторией гидрометаллургии, Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов (АО «Иргиредмет»), Иркутск, Россия. E-mail: bogorodskiy@irgiredmet.ru.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

PROBLEMS OF PROCESSING CARBONACEOUS SORPTION-ACTIVE GOLD ORES

Byvaltsev Alexander V. – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Hydrometallurgy Laboratory, Irkutsk Russia. E-mail: torrot_2008@mail.ru.

Voiloshnikov Grigoriy I. – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Director for Science, Methodology and Innovations, JSC Irgiredmet, Irkutsk, Russia. E-mail: greg@irgiredmet.ru.

Khmelnitskaya Olga D. – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Hydrometallurgy Laboratory, Irgiredmet JSC, Irkutsk, Russia. E-mail: lab15@irgiredmet.ru.

Bogorodskiy Evgeniy V. – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Hydrometallurgy Laboratory, Irgiredmet JSC, Irkutsk, Russia. E-mail: bogorodskiy@irgiredmet.ru.

Abstract. The aim: the study and numerically assess the effect of underestimating the results of fire assay analysis of cyanidation tailings of preg-robbing gold bearing products. At present, about 20% of ores submitted for technological research to the Irgiredmet Institute have high preg-robbing activity associated with the presence of carbon in organic form in the raw material. There are some problems with gold grade determination in cyanidation tailings of these ores and concentrates. Fire assay supplies understated results that do not present the actual gold content in the solid phase of tails. In order to quantify this underestimation, experiments were carried out to "contaminate" the cyanidation tailings of

carbonaceous gold-bearing concentrates of ores from two Russian deposits as well as coal from one of the deposits in the Irkutsk region and activated carbon produced in China with a known amount of gold from alkaline cyanide solutions simulating cyanide leaching conditions. Products "contaminated" with a known amount of gold were analyzed by fire assay with AAS ending. For the tested products the amount of adsorbed gold calculated by changes of its concentration in the liquid phase was from 1.79 to 34.30 g/t. The 0.39-9.64 g/t, or 18.3-50.7% of this amount, was not determined by fire assay with AAS ending. Presumably, the underestimation of the results of the fire assay is due to the fact that gold initially in the adsorbed state does not form metal particles with a particle size sufficient to be wetted with molten lead with subsequent extraction to lead alloy and is carried away into borosilicate slags. The results obtained in the work have important practical consequences as they indicate an underestimation of gold losses at industrial plant processing of preg-robbing ores and concentrates and require the development of improved methods of analysis.

Keywords: gold, cyanidation tailings, preg-robbing activity, carbonaceous matter, fire assay, uncertainty

Ссылка на статью:

Проблемы переработки углистых сорбционноактивных золотых руд / Бывальцев А.В., Войлошников Г.И., Хмельницкая О.Д., Богородский Е.В.// Теория и технология металлургического производства. 2024. №4(51). С. 18-23.
Byvaltsev A.V., Voiloshnikov G.I., Khmel'nitskaya O.D., Bogorodskiy E.V. Problems of processing carbonaceous sorption-active gold ores. *Teoria i tehnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2024, vol. 51, no. 4, pp. 18-23.