

УДК 669.213.63

## ОБ ОБРАЗОВАНИИ НАСТЫЛЕЙ ПРИ АВТОКЛАВНОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ КОНЦЕНТРАТОВ УПОРНЫХ СУЛЬФИДНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД<sup>1</sup>

©2023 г. О.Д. Линников<sup>1\*</sup>, А.Г. Китай<sup>2\*</sup>, Г.А. Битков<sup>3\*</sup><sup>1\*</sup>ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН), Екатеринбург  
E-mail: linnikov@mail.ru<sup>2\*</sup>ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
(ИМЕТ РАН), Москва  
E-mail: arkadiy.kitay@gmail.com<sup>3\*</sup>ООО «НИЦ Гидрометаллургия», Санкт-Петербург  
E-mail: bitkov-g@gidrometall.ru

Поступила в редакцию 16 ноября 2022 г.

После доработки 27 марта 2023 г. принята к публикации 5 мая 2023 г.

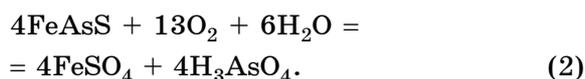
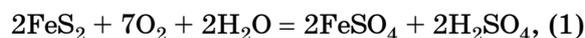
Обсуждены процессы, протекающие при автоклавном окислительном выщелачивании концентратов упорных сульфидных золотосодержащих руд, в результате которых на всех внутренних поверхностях автоклавов образуются трудноудаляемые отложения (настыли), снижающие производительность оборудования. Показано, что фазовый состав настылей меняется по секциям автоклавов и что основной компонент настылей — калиевый ярозит  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ . Проанализирован механизм образования настылей и обсуждены возможные способы предотвращения их появления.

*Ключевые слова:* золотосодержащие руды; автоклавное окислительное выщелачивание; отложения; настыли; ярозиты.

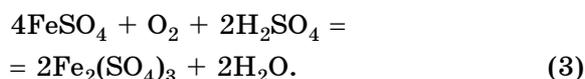
Концентраты упорных золотосодержащих руд наряду с самородным золотом содержат микрочастицы золота, инкапсулированные в сульфидные минералы железа, такие как пирит ( $FeS_2$ ), арсенопирит ( $FeAsS$ ) и пирротин. Чтобы извлечь это золото, данные минералы необходимо разрушить. Для этого обычно используют механическую (измельчение, флотация и др.) обработку руды. Однако методы механической обработки руд не всегда позволяют полностью извлечь содержащееся в них золото и разрушить сульфидную оболочку частиц последнего, поэтому дополнительно применяют различные химические методы, в том числе автоклавные окислительные процессы [1—9]. При этом для увеличения скорости реакций окисления сульфидов, подавления нежелательных их взаимодействий и повышения извлечения золота из твердых остатков пульпы автоклав-

ное окислительное выщелачивание сульфидных концентратов ведут при повышенных параметрах: температура 220—230 °С и парциальное давление кислорода не менее 0,5—0,7 МПа.

Окисление сульфидов в автоклаве кислородом происходит при непосредственном взаимодействии твердой, жидкой и газообразной фаз. В частности, газообразный кислород растворяется в жидкой фазе пульпы и уже в измененном виде вступает в реакцию с твердыми частицами сульфидов [10, 11]:



Сульфат железа(II), образующийся по реакциям (1), (2), окисляется кислородом до сульфата железа(III):

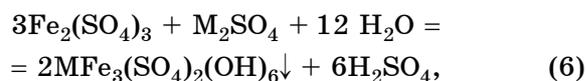
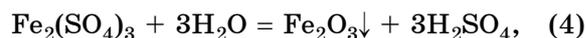


<sup>1</sup>Работа выполнена в рамках государственных заданий ИХТТ УрО РАН и ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова.

Содержание основных компонентов, мас. %, в маломырском концентрате, поступающем на ПАГК

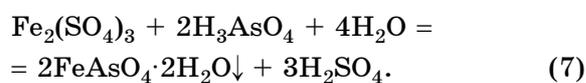
As	Fe	S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO	C	C <sub>орг</sub>	Al	Ca	K	Mg	Na	Pb	Si
9,89	29,28	26,20	0,27	0,15	1,27	0,48	2,79	1,34	1,54	0,61	0,20	0,08	Нет св.

Поведение трехвалентного железа в ходе автоклавного окисления подчиняется довольно сложным закономерностям. Так, при температурах автоклавного процесса ионы железа(III) неустойчивы в растворе:



где M — K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>. В реакциях (4)—(6) показано, что ионы железа (III) могут осаждаться с образованием гематита (реакция (4)), основных сульфатов (реакция (5)) и ярозитов (реакция (6)).

Кроме того, в присутствии мышьяка из раствора могут осаждаться смешанные сульфоарсенаты железа переменного состава [11, 12], в частности, двухводный арсенат железа(III), являющийся аналогом природного минерала скородита:



Использование автоклавов для окисления под давлением упорных золотосодержащих концентратов значительно выросло за последние десятилетия, поскольку такие процессы имеют явные экологические и экономические преимущества по сравнению с другими технологиями [7—11]. Например, данный процесс применяется на недавно построенном Покровском автоклавно-гидрометаллургическом комплексе (ПАГК, Амурская область), где запущено четыре автоклава для переработки упорной золотосодержащей руды с рудников Пионерского и Маломырского месторождений. Технология автоклавного окисления руды была разработана в ООО «НИЦ Гидрометаллургия» (г. Санкт-Петербург). Химический состав концентрата перед автоклавами приведен в табл. 1.

Важно отметить, что опыт промышленной эксплуатации данного автоклавного комплекса выявил ряд недостатков применяемой

технологии, в частности образование настывлей (отложений) на всех внутренних поверхностях автоклавов, а также на клапанах, установленных на разгрузочных трубах, и в самих разгрузочных трубах автоклавов (фиг. 1). За два месяца эксплуатации автоклава толщина отложений на стенках разгрузочной трубы может достигать 20 мм, что соответствует скорости их роста ~0,33 мм/сут. При такой толщине настывлей и исходном диаметре разгрузочной трубы 150 мм площадь сечения последней уменьшается почти в два раза. Это приводит, соответственно, к нежелательному росту гидросопротивления в трубопроводах и снижению их пропускной способности.



Фиг. 1. Фотография настывлей в разгрузочной трубе (исходный диаметр 150 мм) одного из автоклавов ПАГК

Из-за настывлеобразования через 3 мес эксплуатации полезный объем автоклава сократился примерно на 10%. Толщина настывлей на чехлах термопар достигла 40—60 мм. Кроме того, чехлы термопар, которые вводятся в автоклав через нижний штуцер, бывают засыпаны обломками отложений. Следствием этого является искажение показаний датчиков температуры. В ряде случаев уже к третьему месяцу эксплуатации показания датчиков температуры не соответствуют действительным значениям, что затрудняет контроль за работой автоклава. Настывли образуются также и на лопастях мешалок. В конечном итоге все это приводит к снижению производительности автоклавов

и сокращению времени их непрерывной работы до остановки на ремонт и очистку от образовавшихся отложений. Каждые 6—8 месяцев требуется плановая остановка для очистки автоклавов от настывлей, что существенно снижает коэффициент их использования. В связи с этим вопрос о причинах образования настывлей имеет большое практическое значение для разработки мер, направленных на предотвращение и снижение скорости их образования.

Рассматриваются три возможных механизма возникновения отложений (настывлей) в автоклавах: адгезия (прилипание) частиц пульпы к поверхности оборудования; кристаллизация образующихся нерастворимых соединений (гематит, основной сульфат железа(III), ярозиты, арсенат железа и т.п.) прямо на поверхности оборудования, а также смешанный механизм, включающий адгезию и кристаллизацию.

Адгезионный механизм образования отложений обусловлен способностью частиц ряда минералов (например, известняка) под действием межмолекулярных сил взаимодействовать с поверхностью оборудования и прилипнуть к нему [13]. Вследствие небольшой энергии этого взаимодействия такие отложения имеют низкую прочность и могут легко смываться потоком раствора. Кроме того, структура адгезионных отложений рыхлая, так как их частицы связаны между собой также слабыми межмолекулярными силами.

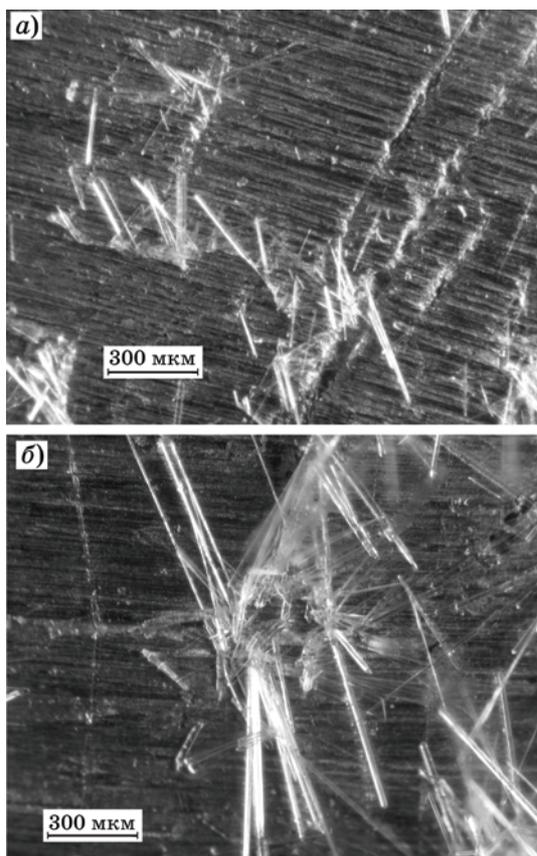
При поверхностной кристаллизации по второму механизму настывлеобразования отложения формируются в результате зародышеобразования и последующего роста частиц кристаллизующихся соединений прямо на поверхности оборудования. Обязательное условие для протекания поверхностной (гетерогенной) кристаллизации — наличие пересыщения в растворе по кристаллизующемуся веществу [14—16]. При этом между образующимися частицами кристаллизующегося соединения и поверхностью оборудования возникает очень сильная связь, близкая к химической. Вследствие этого данный тип отложений достаточно прочно связан с поверхностью, на которой они образуются. Такие отложения имеют плотную структуру, так как частицы внутри них связаны между собой уже не слабыми межмолекулярными силами, а прочной химической связью. Как

результат, эти отложения плохо поддаются механическому удалению. Процесс срастания частиц внутри отложений обусловлен образованием между ними зародышей-мостиков с последующим их разрастанием [17—21].

Причиной протекания поверхностной кристаллизации является то, что гетерогенное зародышеобразование термодинамически всегда более выгодно, чем гомогенное [14—16]. Вследствие этого зародыш кристаллизующейся фазы возникает не в объеме раствора, а непосредственно на поверхности оборудования. Типичный пример образования таких отложений — процесс накипеобразования в теплотехническом оборудовании (выпарные и дистилляционные аппараты, котлы, теплообменники и др.) [22—25]. Дополнительным фактором, способствующим накипеобразованию, служит более высокое пересыщение раствора вблизи поверхности теплотехнического оборудования по сравнению с концентрацией в его объеме [22, 23].

Процесс образования отложений при гетерогенной кристаллизации начинается с зарождения единичных частиц кристаллизующейся фазы на поверхности оборудования (фиг. 2), которые затем разрастаются, срастаются и покрывают уже всю внутреннюю поверхность аппарата (фиг. 3). Материал поверхности и имеющиеся на ней дефекты также влияют на зарождение кристаллов новой фазы [14—16, 24—26].

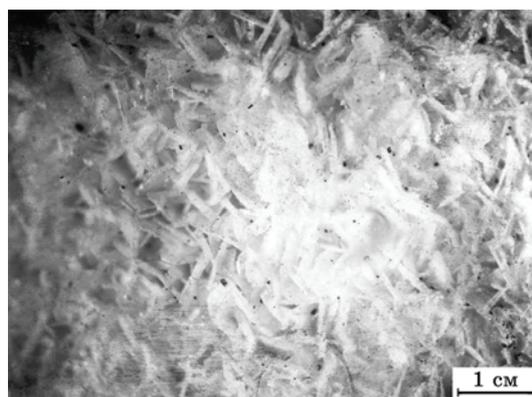
Третий (смешанный) механизм образования отложений, как и предыдущий, возможен также только при наличии пересыщения в растворе. Однако в данном случае первоначальное зарождение частиц кристаллизующегося вещества происходит не на поверхности оборудования, а в объеме раствора. Затем следуют адгезия (прилипание, адсорбция) образовавшихся частиц новой фазы к поверхности оборудования и их последующий рост на нем. Как и при поверхностной кристаллизации, образовавшиеся частицы кристаллизующегося вещества срастаются между собой в результате формирования между ними зародышей-мостиков [17—21]. В результате образуется плотный слой отложений, который также, как во втором варианте, плохо поддается механическому удалению. На практике различить второй и третий механизмы образования отложений очень сложно, для этого часто нужны специальные исследования.



Фиг. 2. Микрофотографии (а, б) кристаллов сульфата кальция (гипс), образовавшихся на поверхности нагрева [22]

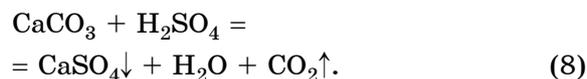
Следует отметить, что после того как по второму и третьему механизмам образовался первоначальный слой отложений, на нем возможна адгезия всех частиц твердых фаз, присутствующих в растворе. Тем не менее преобладать в составе отложений будет кристаллизующееся соединение.

Чтобы понять, какой из указанных механизмов играет ключевую роль в образовании настывей, необходимо изучить их фазовый и минеральный составы. Так, в работе [27] исследованы отложения (настыли), полученные в автоклаве при переработке золоторудного концентрата с месторождения Макраес (Новая Зеландия). Выщелачивание руды проводилось при температуре 225 °С и давлении кислорода >3 МПа, длительность пребывания пульпы в аппарате составляла 1 ч. Кислотность в автоклаве, разделенном на три секции, контролировали подачей кальцита (CaCO<sub>3</sub>) в первую секцию аппарата, с тем чтобы поддержать кислотность раствора в диапазоне pH 1—2. Оказалось, что настыви, образовавшиеся на стенках и на мешалке первой секции автоклава, состояли в основном



Фиг. 3. Отложения сульфата кальция, образовавшиеся на поверхности термической опреснительной установки

из сульфата кальция двух модификаций (ангидрит и гипс), что не удивительно, так как для регулирования кислотности раствора использовали кальцит, а в этом случае протекает реакция:



Реакция (8) приводит к образованию пересыщенного раствора сульфата кальция, объемная кристаллизация которого возможна только при достаточно высоких пересыщениях. Если пересыщение небольшое, то такой раствор может оставаться в практически неизменном состоянии достаточно долгое время (например, вода Аральского моря имеет пересыщение по сульфату кальция около 20%, и даже ее нагрев почти до 100 °С не приводит к кристаллизации сульфата кальция в объеме раствора [28]). При этом на поверхности оборудования, а также на поверхности твердой фазы, находящейся в растворе, начинает протекать медленная поверхностная кристаллизация сульфата кальция, так как гетерогенное зарождение его кристаллов в данном случае термодинамически более выгодно, чем гомогенное.

Доля сульфата кальция в настывях уменьшалась к третьей секции автоклава [27], а содержание железа, напротив, увеличивалось по ходу процесса от секции к секции аппарата, что свидетельствует о постепенном снижении пересыщения раствора по сульфату кальция и осаждении из раствора соединений железа.

Как уже указывалось выше, на ПАГК отмечена проблема образования отложений в автоклавах. Фазовый состав настывей (по

**Содержание железосодержащих соединений в настывлях одного из автоклавов ПАГК по данным рентгенофазового анализа**

Место отбора пробы отложений	Фазовый состав отложений, мас. %			
	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ (калиевый ярозит)	$PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$ (плюмбоярозит)	$Fe_2O_3$ (гематит)	$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ (скородит)
Мешалка из секции 2	69	2	5	1
Футеровка секции 3	88	1	—	—
Нижний штуцер секции 3	86	2	—	—
Разгрузочная труба	95	—	—	—

Таблица 3

**Средний минеральный состав настывлей (мас. %) автоклавов ПАГК за период с 2019 по 2020 гг.**

Компонент	Секция					Разгрузочная труба
	1	2	3	4	5	
Сульфат кальция	42,5	0,5	1,0	0,8	0,4	0,0
Силикаты	7,4	14,7	4,5	7,2	3,9	0,0
Смешанные основные сульфоарсенаты железа	31,1	28,0	8,0	5,0	1,0	0,0
Сульфиды	7,8	4,0	0,0	2,0	0,0	0,0
Ярозиты	12,8	68,0	88,5	89,5	89,7	93,0

ряду компонентов), образовавшихся в одном из автоклавов, представлен в табл. 2, а результаты усредненного минерального состава настывлей по секциям всех автоклавов приведены в табл. 3 (по данным ООО «НИЦ Гидрометаллургия» и научно-исследовательского центра ПАГК). Рентгеноструктурный анализ (РСА) этих отложений выполнен в ООО «НПГФ Регис» под руководством А.А. Старковой и начальника ЦПАЛ В.А. Конфедератова на дифрактометре ARL X'TRA фирмы TermoTechno. Пробоподготовкой, съемкой и расшифровкой дифрактограмм занималась инженер РСА А.Н. Синицкая. Расшифровка проводилась на основании базы данных минералов ICDD PDF-2.

Из табл. 2 и 3 следует, что доминирующей фазой в настывлях являются ярозиты (в основном калиевый ярозит). Гематит присутствует в отложениях в следовых количествах. Образование малых количеств плюмбоярозита (см. табл. 2) обусловлено, по-видимому, вымыванием некоторого количества свинца из связующего вещества футеровки автоклавов (футеровочная смесь состоит из силиката калия и оксида свинца), а также

это следствие его небольшой примеси в исходном концентрате (см. табл. 1).

Фазовый состав настывлей меняется от секции к секции автоклава и отражает кинетику протекающих там химических реакций (см. табл. 3). Так, в секции 1 в составе отложений преобладающими являются фазы сульфата кальция и смешанных сульфоарсенатов железа, а содержание ярозитов не превышает 13%. Наличие сульфата кальция в отложениях объясняется присутствием известняка в руде, которая не подвергается предварительной декарбонизации. Поэтому в секции 1 автоклава в результате реакции (8) возникает пересыщение раствора по сульфату кальция, которое практически полностью успевает в этой секции сняться. Об этом свидетельствует очень низкое содержание сульфата кальция (0—1 мас. %) в настывлях последующих секций автоклава (см. табл. 3).

Аналогичная картина наблюдается и для смешанных основных сульфоарсенатов. В секции 1 аппарата их содержание в отложениях наивысшее, и затем оно постепенно снижается до нуля на выходе из автоклава. При этом от секции к секции автоклава в

**Химический состав автоклавного кека (основные компоненты), мас.%,  
после выщелачивания маломырского концентрата, поступающего на ПАГК**

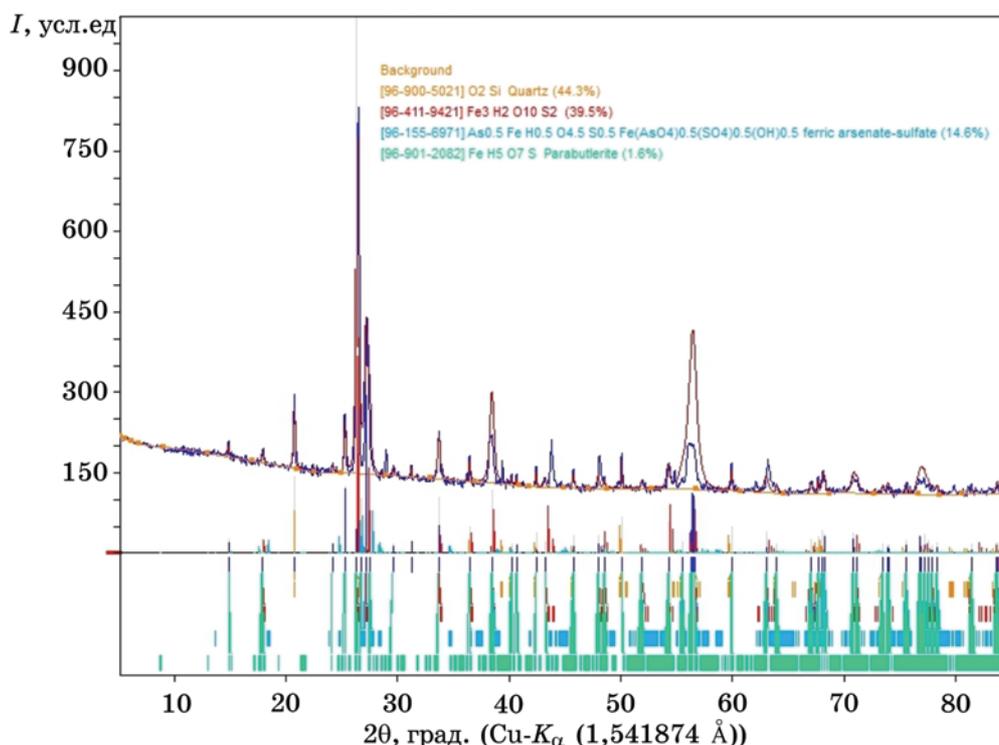
As	Fe	S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO	C	Сорг	Al	Ca	K	Mg	Na	Pb	Si
8,72	18,84	6,53	5,93	0,12	0,87	0,77	Нет св.	0,51	Нет св.	Нет св.	Нет св.	0,07	Нет св.

настылях возрастает содержание ярозитов. Все это указывает на то, что основной процесс окисления сульфидов происходит, по видимому, именно в секции 1 автоклава. Об этом же свидетельствует постепенное понижение концентрации сульфидов в настылях от секции к секции аппарата (см. табл. 3) и то, что наибольший расход кислорода (примерно 80% общего расхода) приходится именно на секцию 1 автоклава. Кроме того, самый большой разогрев пульпы наблюдается также в этой секции аппарата.

В табл. 4 представлен химический состав кека выщелачивания на выходе из автоклава. Из сравнения этих данных с составом исходного маломырского концентрата, поступающего на ПАГК (см. табл. 1), следует, что содержание многих компонентов (As, Fe, S<sub>общ</sub>, C, Pb) в кеке снизилось. Некоторые элементы (Al, K, Mg, Na, Si) определить не удалось по причине их крайне низкого содержания. В то же время в кеке слегка увеличилось

содержание органического углерода и больше чем на порядок выросло содержание сульфатов (см. табл. 4). Последнее объясняется, видимо, осаждением из раствора ряда сульфатных соединений.

Представляет интерес сравнение фазовых составов настылей и кеков выщелачивания. Так, расшифровка рентгенограмм последних показала (фиг. 4), что содержание вторичных фаз (новые фазы, образовавшиеся в результате протекания химических реакций при вскрытии руды) в кеках выщелачивания увеличивается по секциям автоклава: в частности сульфоарсенат железа с 10 до 15 мас.%, гидроксиды и сульфаты железа с 0,2 до 1,6 мас.%, а калиевый ярозит с 1,7 до 3,2 мас.%. Это свидетельствует о том, что выщелачивание руды происходит не только в секции 1, но и в остальных секциях аппарата, хотя, судя по приросту концентрации вторичных фаз, в меньшей степени. Эти данные хорошо согласуются с результатами работы



Фиг. 4. Дифрактограмма кека после автоклавного выщелачивания на выходе из аппарата (в нижней части штрихдиаграммы присутствующих фаз)

[11], в которой приведен расчетный (по данным химического анализа) фазовый состав кеков автоклавного окисления маломырских концентратов в автоклавной пилотной установке.

Сравнение данных по фазовому составу кеков выщелачивания и настылей показывает, что между ними имеются существенные различия. Основное из них — увеличение в десятки раз содержания калиевого ярозита в настылях по сравнению с кеками выщелачивания. Кроме того, в кеках довольно много сульфоарсената железа и практически отсутствует сульфат кальция. Эти наблюдаемые различия в фазовом составе кеков и настылей указывают на то, что основным механизмом образования отложений в автоклавах является кристаллизация малорастворимых соединений прямо на поверхности оборудования. В противном случае (если бы образование настылей протекало за счет адгезии (прилипание) твердой фазы суспензии к поверхностям автоклава) наблюдалось бы практически полное совпадение фазовых составов отложений и кеков выщелачивания. Кроме того, настыли отсутствовали бы и на лопастях мешалок вследствие их смыва потоком раствора при вращении последних. Обращает также на себя внимание монолитность образовавшихся настылей. Это — дополнительное свидетельство протекания процесса кристаллизации непосредственно на поверхности оборудования, в результате чего образующиеся частицы срастаются в единый плотный агломерат и закрепляются на поверхности оборудования.

Склонность сульфата кальция к образованию поверхностных отложений известна давно [22—25] и неудивительно его появление в настылях в секции 1 автоклава, где по нему возникает пересыщение в растворе.

Способность ярозитов образовывать отложения на мешалке и стенках автоклава, где протекает их синтез, отмечена в работе [29] и обзоре [30]. Там же указывается на то, что при увеличении скорости перемешивания раствора образование этих отложений снижается, но полностью не устраняется. Причем при низких скоростях перемешивания ярозит образуется преимущественно на стенках и мешалке автоклава, а не в объеме раствора [29]. Заметим, что в автоклавах ПАГК образование настылей также обнаружено на лопастях мешалок и стенках оборудования.

Все это косвенным образом подтверждает протекание процесса кристаллизации ярозитов прямо на поверхности оборудования и исключает адгезионный механизм формирования данного типа отложений. Понятно, что если бы настыли образовывались за счет прилипания твердой фазы к лопастям мешалок, то увеличение скорости перемешивания суспензии привело бы к их полному смыву набегающим потоком раствора. Однако этого не происходит. Кроме того, настыли не представляли бы собой монолитные плотные образования.

О способности смешанных основных сульфоарсенатов железа образовывать поверхностные отложения в литературе нет данных. Поэтому по этому вопросу нельзя однозначно заключить, какой из процессов приводит к появлению этих соединений в настылях. Возможно, тут реализуется смешанный механизм: поверхностная кристаллизация и адгезия твердой фазы к поверхности аппарата.

Появление в настылях сульфидов обусловлено, видимо, их механическим захватом (окклюзией) образующимися отложениями. Поскольку сульфиды — один из компонентов руды и разлагаются в процессе ее выщелачивания, по-другому их присутствие в настылях объяснить нельзя. Об этом же свидетельствует их постепенное исчезновение в отложениях по ходу процесса выщелачивания, от секции к секции автоклава (см. табл. 3).

Присутствие следовых количеств гематита в настылях обусловлено, видимо, частичным протеканием реакции (4) и скорее всего также является результатом адгезии его частиц на поверхности оборудования и отложений.

Силикаты, присутствующие в настылях, появились там, по-видимому, в результате их медленной кристаллизации и адгезии их частиц из объема раствора на поверхностях автоклава. Такое формирование силикатных отложений наблюдается в теплотехническом оборудовании [31—34].

Таким образом, с учетом вышесказанного, можно сделать вывод, что для уменьшения интенсивности образования настылей в автоклавах необходимо принять меры для предотвращения образования отложений из сульфата кальция, ярозитов, силикатов и смешанных основных сульфоарсенатов железа, так как именно эти соединения кристалли-

зуются прямо на поверхности оборудования и образуют первичный слой настылей, на который затем, за счет адгезии, осаждаются другие соединения (сульфиды, гематит и др.). При этом особое внимание следует обратить на формирование отложений из калиевого ярозита, так как именно он преобладает в составе настылей (см. табл. 2).

Рассмотрим возможные способы снижения скорости образования настылей. Так, для предотвращения формирования отложений сульфата кальция самым простым является предварительная декарбонизация руды путем ее обработки кислотами. Можно также попробовать ввести в раствор какой-нибудь ингибитор накипеобразования. Эти реагенты широко используются в теплоэнергетике для предотвращения карбонатной накипи, в том числе накипи в виде сульфата кальция [28, 35]. Но в эффективности подобного метода есть большие сомнения, так как нам не известны ингибиторы накипеобразования, способные работать при столь высоких температурах и давлениях, какие имеют место при автоклавном окислительном выщелачивании сульфидных концентратов. Кроме того, с учетом опыта предотвращения накипеобразования сульфата кальция при опреснении воды Аральского моря [28] можно предположить, что эффективная дозировка ингибитора будет, по-видимому, достаточно высокой, и неизвестно, как это повлияет на процесс выщелачивания руды. Возможны и другие побочные эффекты: повышенная коррозия оборудования, частичное разложение ингибитора и др.

Замедления скорости образования силикатных отложений, а также отложений из ярозита и смешанных основных сульфосенатов можно добиться, корректируя химический состав раствора выщелачивания, его кислотность и температуру [10, 11, 29—34]. Однако это может отрицательно повлиять на степень извлечения золота из рудного концентрата. Можно также попытаться снизить скорость образования настылей путем нанесения на все внутренние поверхности автоклавов гидрофобного покрытия, например, из тефлона, фторопласта и т.п. Суть этого метода заключается в затруднении процесса поверхностного зародышеобразования кристаллизующегося вещества при увеличении угла смачивания, что приводит к росту работы образования зародышей [14—16]. Однако при

этом нанесенное гидрофобное покрытие должно обладать достаточной механической, химической и термической устойчивостью. Попытки создания таких покрытий для снижения накипеобразования описаны в литературе [36, 37]. Но сведений об их применении в автоклавном окислительном выщелачивании руд мы не нашли.

Известен еще один универсальный метод предотвращения образования всех типов отложений, связанный с использованием затравки, который давно применяется для снижения образования накипи и инкрустаций в выпарных дистилляционных установках и кристаллизаторах [22, 25, 28, 38—40]. Суть данного метода заключается в снижении пересыщения в растворе при введении в него затравочных кристаллов [39, 40]. Его достоинства — простота использования, дешевизна и то, что при его применении химический состав раствора не изменяется. Поэтому при использовании затравки технологические параметры процесса автоклавного выщелачивания руды не будут нарушены, а значит и степень извлечения золота останется прежней. Однако важную роль при применении данного метода играет правильный подбор материала затравки, ее концентрация в растворе и дисперсность [22, 23, 25, 28, 38—40]. Детально этот вопрос, а также проблема образования инкрустаций и накипи рассмотрены в работе [39].

Следует отметить, что в литературе есть информация о влиянии затравки на осаждение ярозитов [29, 30, 41]. Однако характер этих данных не количественный, а качественный: отмечается, что затравка в виде ярозита при концентрации 1 г/л не влияет на его выход в ходе синтеза последнего, а также что при увеличении скорости перемешивания раствора уменьшается образование отложений ярозита на лопастях мешалки и стенках автоклава [29] и что затравка в виде ярозита ускоряет его выделение из раствора в ходе химической реакции [30]. Все это не удивительно и закономерно с точки зрения теории кристаллизации [14—17]. Количественных данных о том, как концентрация затравки в виде ярозита влияет на образование отложений на стенках аппарата, в литературе [29, 30, 41] нет.

В ответе на вопрос: почему при автоклавном выщелачивании руды имеющаяся твердая фаза не снимает пересыщение в раство-

ре, т.е. не действует как затравка, можно указать несколько причин. Во-первых, не всякая твердая фаза может служить затравкой [14, 23, 28], это хорошо показано в работе [28]. Во-вторых, при выщелачивании руды химическая реакция, протекающая на ее частицах, приводит к постоянному изменению состава и свойств их поверхности, что, видимо, затрудняет процесс кристаллизации. И, в-третьих, если даже процесс кристаллизации развивается, то по причине небольшого размера возникающей поверхности новой фазы вклад данного процесса в снятие пересыщения в растворе является, по-видимому, несущественным.

В отношении другого закономерного вопроса: какой должна быть затравка для предотвращения образования настылей, можно указать следующее. Известно, что хуже всего процесс поверхностной кристаллизации протекает на инородной подложке, а лучше всего на собственной [14, 23, 28]. Отсюда следует, что в качестве затравки следует использовать сами настыли (в измельченном виде). Однако ввиду отсутствия в литературе соответствующих данных о скорости роста кристаллов соединений, входящих в состав настылей, в условиях автоклавного окислительного выщелачивания руды, дисперсность и концентрацию затравки придется подбирать опытным путем. Для этого нужны соответствующие эксперименты.

Нам представляется, что данный способ является очень перспективным. Следует только правильно подобрать затравку, ее концентрацию и дисперсность. Причем эту затравку можно использовать многократно. Так, после первого ее добавления к рудному концентрату перед его выщелачиванием на выходе из автоклава будет получен кека выщелачивания, содержащий эту затравку, но в увеличенном количестве. Часть этого кека может быть направлена в голову процесса выщелачивания в качестве затравки и добавлена к новой порции концентрата руды и т.д. Однако долю кека, используемого в качестве затравки, можно определить только опытным путем.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лодейщиков, В.В.* Извлечение золота из упорных руд и концентратов / В.В. Лодейщиков. — М. : Недра, 1968. 203 с.
2. *Мамаев, Ю.А.* К вопросу извлечения золота из упорных руд / Ю.А. Мамаев, Н.Г. Ятлукова, Т.Н. Александрова, Н.М. Литвинова // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2009. №2. С.102—109.
3. *Александрова, Т.Н.* Проблемы извлечения золота из упорных руд юга Дальневосточного региона России и некоторые пути их решения / Т.Н. Александрова, М.А. Гурман, С.А. Кондратьев // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2011. №5. С.125—136.
4. *Захаров, Б.А.* Золото : упорные руды / Б.А. Захаров, М.А. Меретуков. — М. : Изд-во Руда и Металлы, 2013. 452 с.
5. *Гордеев, Д.В.* Обзор современных технологий переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов с применением азотной кислоты / Д.В. Гордеев, Г.В. Петров, А.В. Хасанов, О.В. Северинова // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т.333. №1. С.214—223.
6. *Санакуров, К.С.* О целесообразности применения комбинированных технологий для переработки упорных золотосульфидных руд / К.С. Санакуров, О.М. Мустакимов, У.А. Эргашев, Н.А. Ахатов // Цв. металлы. 2016. №2. С.9—14.
7. *Набойченко, С.С.* Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С. Набойченко, Я.М. Шнеерсон, Л.В. Чугаев, М.И. Калашникова. — Екатеринбург : Изд. ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008. Т.1. 376 с.
8. *Шнеерсон, Я.М.* Использование технологии автоклавного окисления при переработке золотосодержащих концентратов в Российской Федерации / Я.М. Шнеерсон, В.К. Федоров, А.Ю. Лапин [и др.] // Золото и технологии. 2013. №4. С.106—111.
9. *Чугаев, Л.В.* Автоклавные технологии в золотоизвлекательной промышленности / Л.В. Чугаев, Я.М. Шнеерсон, А.Ю. Лапин // Золото и технологии. 2014. №4. С.90—94.
10. *Fleming, C.A.* Basic iron sulphate — A potential killer for pressure oxidation processing of refractory gold concentrates if not handled appropriately / C.A. Fleming // Miner. Met. Proc. 2010. V.27. №2. P.81—86.
11. *Лях, С.И.* Фазовый состав продуктов автоклавного окисления и его влияние на инкапсуляцию золота / С.И. Лях, С.С. Бахвалов // Цв. металлы. 2021. №2. С.44—50.
12. *Gomez, M.A.* Hydrothermal reaction chemistry and characterization of ferric arsenate phases precipitated from  $Fe_2(SO_4)_3$ - $As_2O_5$ - $H_2SO_4$  solutions / M.A. Gomez, L. Becze, J.N., Culter, G.P. Demopoulos // Hydrometallurgy. 2011. V.107. Is.3—4. P.74—90. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.01.007>
13. *Адамсон, А.У.* Физическая химия поверхностей / А.У. Адамсон ; пер. с англ. — М. : Мир, 1979. 568 с.
14. *Матусевич, Л.Н.* Кристаллизация из растворов в химической промышленности. / Л.Н. Матусевич. — М. : Химия, 1968. 304 с.
15. *Чернов, А.А.* Современная кристаллография. Т.3. Образование кристаллов / А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.Н. Демьянец, А.Н. Лабочев. — М. : Наука, 1980. 408 с.
16. *Линников, О.Д.* Закономерности кристаллизации неорганических солей из водных растворов : дис... д-ра хим. наук : защищена 30.03.2012 / Линников Олег Дмитриевич ; ИХТТ УрО РАН. — Екатеринбург, 2012. 469 с.
17. *Линников, О.Д.* Механизм формирования осадка при спонтанной кристаллизации солей из пересыщенных

- водных растворов / О.Д. Линников // Успехи химии. 2014. Т.83. №4. С.343—364.
18. Полак, А.Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ / А.Ф. Полак. — М. : Изд-во Литературы по строительству, 1966. 208 с.
19. Щукин, Е.Д. Экспериментальное исследование влияния пересыщения и времени контактирования на срастание отдельных кристаллов / Е.Д. Щукин, Е.А. Амелина, Р.К. Юсупов, В.П. Ваганов, П.А. Ребиндер // Докл. АН СССР. 1973. Т.213. Вып.1. С.155—158.
20. Ваганов, В.П. Экспериментальное исследование образования кристаллизационных контактов при срастании отдельных кристаллов / В.П. Ваганов, Е.А. Амелина, Р.К. Юсупов, Е.Д. Щукин, П.А. Ребиндер // Коллоидный журнал. 1974. Т.36. Вып.3. С.436—442.
21. Ваганов, В.П. О формировании конденсационно-кристаллизационных контактов между разнородными кристаллами / В.П. Ваганов, Е.А. Амелина, Е.Д. Щукин // Коллоидный журнал. 1978. Т.40. Вып.2. С.329—333.
22. Linnikov, O.D. Calcium sulfate scale : formation and prevention. Chapter V. / O.D. Linnikov // Desalination Research Progress. — N.-Y. : Nova Science Publ. 2008. P.187—247. (ISBN : 978-1-60456-567-6)
23. Апельцин, И.З. Опреснение воды / И.З. Апельцин, В.А. Клячко. — М. : Госстройиздат, 1968. 224 с.
24. Матусевич, Л.Н. Образование инкрустаций сернокислого кальция на различных материалах в условиях работы дистиллера / Л.Н. Матусевич // ЖПХ. 1960. Т.33. Вып.4. С.796—798.
25. Калдаева, И.Л. Основные закономерности накипеобразования гипса и методы его ограничения в испарительных установках : Автореф. дис. ... канд. техн. н. / Калдаева Ирина Леонидовна. — М. : Моск. энергетич. ин-т. 1993. 20 с.
26. Козачковский, О.Д. О влиянии рельефа поверхности механических примесей на кристаллизацию жидкостей / О.Д. Козачковский // Сб. научных работ лаборатории металлофизики. — Киев : Изд. АН УССР. 1948. С.76—94.
27. Craw, D. Pressure-oxidation autoclave as an analogue for acid-sulphate alteration in epithermal systems / D. Craw // Miner. Deposita. 2006. V.14. P.357—368. <https://doi.org/10.1007/s00126-006-0064-8>
28. Линников, О.Д. Предотвращение сульфатной накипи при опреснении воды Аральского моря / О.Д. Линников, В.Л. Подберёзный // Химия и технология воды. 1995. Т.17. Вып.6. С.614—621.
29. Dutrizac, J.E. Factors affecting alkali jarosite precipitation / J.E. Dutrizac // Met. Trans. B. 1983. V.14B. P.531—539.
30. Das, G.K. Jarosites : a review / G.K. Das, S. Acharya, S. Anand, R.P. Das // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 1996. V.16. P.185—210. <https://doi.org/10.1080/08827509708914135>
31. Хорошилов, А.В. Формы существования соединений кремния в воде / А.В. Хорошилов // Энергосбережение и водоподготовка. 2004. Т.31. №4. С.25—27.
32. Фрог, Б.Н. Водоподготовка / Б.Н. Фрог, А.П. Левченко. — М. : Изд-во Ассоциации строительных вузов. 2006. 656 с.
33. Sohail, M.A. Concentration control of silica in water chemical regime for natural circulation high pressure drum boiler unit of thermal power station / M.A. Sohail, A.I. Mustafa // Indian J. Chem. Technol. 2007. V.14. P.195—199.
34. Gudmundsson, J.S. Deposition of silica from geothermal waters on heat transfer surfaces / J.S. Gudmundsson, T.R. Bott // Desalination. 1979. V.28(2). P.125—145. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)80333-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)80333-1)
35. Линников, О.Д. Изучение возможности использования реагента КИСК-1 в качестве ингибитора коррозии и солеотложений / О.Д. Линников, Б.Н. Дрикер, А.Г. Тарантаев, А.И. Мурашова // Практика противокоррозионной защиты. 2015. Т.75. №1. С.45—50.
36. Гнеденков, С.В. Влияние покрытий на интенсивность процессов солеотложения / С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, А.Н. Коврянов, А.Н. Минаев, Д.В. Машталар, П.С. Гордиенко // Электронный журнал «Исследовано в России». 2003. С.1780—1790. <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-pokrytiyna-intensivnost-protsessov-soleotlozheniya>
37. Гнеденков, С.В. Формирование композиционных полимеросодержащих слоев на металлах и сплавах / С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, Д.В. Машталар, А.К. Цветников, А.Н. Минаев // Вестн. ДВО РАН. 2009. №2. С.98—106.
38. Ахметов, Г.Я. Метод затравочных кристаллов в геотермальной энергетике / Г.Я. Ахметов. Деп. в ЦНТИ ИНФОРЭНЕРГО 18.12.86, №2183-ЭН. — М. : ВИНТИ «Депонированные научные работы». 1986. №10. 14 с.
39. Линников, О.Д. Влияние затравки на величину пересыщения и рост накипи в проточных кристаллизаторах и выпарных аппаратах / О.Д. Линников // ЖПХ. 2003. Т.76. Вып.10. С.1609—1613.
40. Линников, О.Д. К вопросу об использовании затравочных кристаллов при контроле за пересыщением карбонатной соды при выпаривании алюминатных растворов / О.Д. Линников, И.В. Родина, В.М. Ковзель, В.М. Ронкин // Цв. металлы. 2011. №4. С.92—97.
41. Dutrizac, J.E. Factors affecting lead jarosite formation / J.E. Dutrizac, O. Dinardo, S. Kaiman // Hydrometallurgy. 1980. V.5. P.305—324.