

5. *Saguru C.* A review of recent studies into hydrometallurgical methods for recovering PGMs from used catalytic converters / C. Saguru, S. Ndlovu, D. Moropeng // Hydrometallurgy. – 2018. – V. 182. – P. 44–56.

6. *Nguyen T. H.* Separation of Pt(IV), Pd(II), Rh(III) and Ir(IV) from concentrated hydrochloric acid solutions by solvent extraction / T. H. Nguyen, C. H. Sonu, M. S. Lee // Hydrometallurgy. – 2016. – V. 164. – P. 71–77.

7. Leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue in various chloride based solutions / S. Harjanto, Y. Cao, A. Shibayama [et al.] // Mater. Trans., JIM. – 2006. – V. 47. – № 1. – P. 129–135.

8. A conceptual hybrid process flowsheet for platinum group metals (PGMs) recovery from a chromite-rich Cu–Ni PGM bearing ore in oxidized mineralization through a single-stage leach and adsorption onto ion exchange resin / C. N. Mpinga, J. J. Eksteen, C. Aldrich [et al.] // Hydrometallurgy. – 2018. – Vol. 178. – P. 88–96.

9. Перспективные направления переработки окисленных никелевых руд применительно к рудам уральских месторождений / М. И. Калашникова, Л. Б. Цымбулов, С. С. Набойченко и др. // Цветные металлы. – 2019. – № 8. – С. 4–12.

10. Белоусов О. В. Автоклавная переработка концентратов, содержащих устойчивую форму оксида палладия / О. В. Белоусов, Н. В. Белоусова, Р. В. Борисов и др. // ЖПХ. – 2018. – Т. 91. – № 4. – С. 479–483.

11. Белоусов О. В. Поведение в автоклавных условиях концентрата редких платиновых металлов / О. В. Белоусов, Н. В. Белоусова, Р. В. Борисов [и др.] // ЖПХ. – 2019. – Т. 92. – № 2. – С. 154–158.

12. Белоусов О. В. Извлечение примесных элементов из концентратов металлов платиновой группы в гидротермальных условиях / О. В. Белоусов, Н. В. Белоусова, Р. В. Борисов и др. // Цветные металлы. – 2021. – № 6. – С. 23–30.

УДК 669-1

## ПОВЫШЕНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА В ТЕХНОЛОГИИ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПУТЕМ ДОБАВКИ ВТОРИЧНОГО ОКИСЛИТЕЛЯ

Гордеев Д. В., Фоменко И. В.

Nietz Technologies, Санкт-Петербург, Россия

**Аннотация.** Современные технологии переработки упорного золота позволяют перерабатывать материал с минимальными потерями, однако переработка высокоуглеродистых материалов до сих пор представляет большую проблему для современной золотодобывающей промышленности из-за протекания процесса прег-роббинга. Одним из наиболее востребованных способов переработки сульфидных золотосодержащих концентратов является автоклавное окисление. В автоклавной металлургии золота различают два вида прег-роббинга: первый проявляется во время автоклавного окисления, второй – в процессе цианирования автоклавного остатка.

Специалистами Nietz Technologies был разработан способ снижения сорбционной активности углеродистого вещества (УВ), который заключается в стимулировании окисления и пассивации его поверхности в ходе автоклавного окисления (АО) под действием азотной кислоты.

В рамках данной работы был протестирован золотосодержащий концентрат двойной упорности с содержанием органического углерода 2,4 %. Были исследованы следующие параметры: расход азотной кислоты и продолжительность перекисления материала в автоклаве. Было установлено, что добавка  $\text{HNO}_3$  оказывает положительный эффект на основные показатели АО. Добавка 25 кг/т азотной кислоты способствовала повышению извлечения золота на 10–15 %, добавка 100 кг/т  $\text{HNO}_3$  оказывала более значительный эффект, прирост извлечения относительно базового (примерно 88 %) достигал 20 %. Содержание золота в хвостах цианирования снижалось в несколько раз. Степень окисления (удаления) УВ при добавлении 100 кг/т  $\text{HNO}_3$  достигала 85 % (при базовом значении около 10 %). В работе было показано, что извлечение золота прямо пропорционально зависит от степени удаления органического углерода

Полученные результаты доказали перспективность использования азотной кислоты в качестве окислителя/пассиватора поверхности УВ. Метод позволит минимизировать потери золота, связанные с автоклавным и цианидным прег-роббингом. Предложенная технология может быть успешно применена на современных автоклавных предприятиях, без существенных капитальных затрат. Разработанная технология является уникальной и защищена патентом РФ RU2732819.

**Ключевые слова:** упорные золотосодержащие руды, автоклавное окисление, прег-роббинг, органический углерод, углистое вещество, азотная кислота.

## Введение

В настоящее время упорное золотосодержащее сырье все чаще вовлекается в переработку из-за истощения запасов легковывецачиваемых руд. Упорность золотосодержащих материалов обусловлена двумя причинами: первая заключается в тонкой диспергации золота в сульфидах [1], вторая – в присутствии углеродистого вещества (УВ), способного сорбировать растворенные комплексы золота, это явление получило название прег-роббинг [2]. Современные технологии переработки упорного золота позволяют эффективно перерабатывать сырье с минимальными потерями золота, однако переработка высокоуглеродистого сырья до сих пор представляет большую проблему для золотоизвлекательной промышленности [3].

Одним из наиболее востребованных способов переработки сульфидных золотосодержащих концентратов является автоклавное окисление (АО) [4]. В автоклавной гидрометаллургии различают два вида прег-роббинга: первый проявляется во время автоклавного окисления [5], второй – в процессе цианирования автоклавного остатка [6].

В процессе АО происходит частичное окисление УВ. Для всех материалов степень удаления УВ разная, она колеблется в пределах от 5 до 20 %. При этом в ряде работ было показано, что в процессе АО УВ частично теряет свою сорбционную активность [7]. Очевидно, что для повышения эффективности АО высокоуглеродистых материалов необходимо

гораздо более полное окисление УВ, которое может быть достигнуто путем увеличения времени пребывания материала в автоклаве и повышением температуры АО [8; 9]. Существенный недостаток данного метода заключается в значительном снижении удельной производительности автоклава (из-за увеличения времени окисления) и выход за пределы проверенных температурных режимов.

Идея, которая легла в основу представленного в данной статье исследования, заключается в ускорении процесса окисления и пассивации УВ путем добавления в процесс дополнительного более сильного окислителя. Одним из интересных и уникальных реагентов является азотная кислота.

В мировой практике использование азотной кислоты для окисления сульфидов – хорошо изученный процесс, наиболее известные технологии переработки сульфидного сырья азотной кислотой: Nitrox, Redox, NSC [10–12], отличающиеся высокой интенсивностью процесса. К основным недостаткам данных технологий относятся высокий расход  $\text{HNO}_3$  и образование токсичных газов. Однако уникальность  $\text{HNO}_3$  обусловлена не только высокими окислительными свойствами, но также и способностью пассивировать поверхность УВ [13], тем самым снижая его сорбционную активность. Два этих уникальных свойства могут быть успешно применены в АО углеродистых золотосодержащих концентратов.

Специалистами Nietz Technologies была предложена принципиально новая технология переработки углеродистых золотосульфидных концентратов, предполагающая добавку азотной кислоты в качестве вторичного окислителя в процесс АО [14]. Суть технологии заключается в том, что азотная кислота добавляется в реактор при рабочих параметрах АО (225 °С, 30 бар) после полной деструкции сульфидных минералов. Таким образом, азотная кислота расходуется только на окисление УВ, что принципиально отличает ее от технологий, которые были разработаны ранее.

### **Исходные материалы и методика проведения экспериментов**

Объектом настоящих исследований был углистый флотационный концентрат, полученный при обогащении золотосодержащей руды двойной упорности российского месторождения, его состав представлен в табл. 1. Извлечение золота при прямом цианировании концентрата ( $\text{E}(\text{Au})\text{CIL}$ ) составляет менее 5 %, что подтверждает упорность данного материала.

Т а б л и ц а 1

#### **Характеристика исходного концентрата**

Содержание компонентов, %								$\text{Au/S}^{2-}$	$\text{Au/C}_{\text{орг}}$	$\text{E}(\text{Au})\text{CIL}$ , %
$\text{Au}$ , г/т	$\text{C}_{\text{общ}}$	$\text{C}_{\text{граф}}$	$\text{C}_{\text{орг}}$	As	Fe	$\text{C}_{\text{общ}}$	$\text{S}_{\text{SO}_4}$	ед.	ед.	
83,0	3,9	1,0	2,4	9,1	19,5	17,5	0,1	4,8	34	Менее 5,0

## Методика проведения экспериментов

Перед автоклавным окислением концентраты подвергали измельчению до крупности, соответствующей содержанию 5–10 % класса частиц более 45 мкм и обработке раствором серной кислоты для удаления присутствующих в них карбонатов. Автоклавное окисление проводили в титановом автоклаве фирмы Ргетех емкостью 1,2 л при парциальном давлении кислорода 5 бар до полного прекращения потребления кислорода. В качестве окислителя использовали кислород из баллонов (содержание кислорода 99,5 %).

После полного окисления сульфидов (от 10 до 30 минут) линия подачи кислорода перекрывалась, и в реактор с помощью поршневого насоса подавался раствор азотной кислоты приготовленный путем разбавленной концентрированной азотной кислоты (60 %) водой в объемном соотношении 1 : 1, затем линия подачи кислорода снова открывалась, а также открывали линию сброса абгаза. Переокисление велось в течение 30 минут с расходом кислорода по расходомеру примерно 1–2 нл/мин.

По окончании экспериментов пульпу охлаждали до  $95 \pm 2$  °С, сбрасывали избыточное давление из автоклава и кондиционировали при данной температуре в течение 2 часов для растворения части неустойчивых вторичных соединений. После кондиционирования пульпу фильтровали, кек промывали на фильтре дистиллированной водой и сушили при температуре 80 °С. Отбирали пробы твердого и жидкого на химический анализ, кек цианировали с сорбентом при стандартных условиях (рН 10–11, Ж:Т (массовое) 4:1, загрузка сорбента 5 % об., концентрация цианида 1–2 г/л). Твердую фазу после цианирования анализировали на остаточное содержание золота. По результатам пробирного анализа рассчитывали извлечение золота.

## Результаты исследований и их обсуждение

Результаты опытов с различной продолжительностью переокисления и различным удельным расходом азотной кислоты представлены в табл. 2. На рис. 1 показана зависимость извлечения золота от времени переокисления для 3-х режимов автоклавного окисления: без кислоты, 25 кг/т и 100 кг/т  $\text{HNO}_3$ .

Т а б л и ц а 2

### Основные результаты экспериментов по АО

№ опыта	$G_{O_2}$ , кг/т	$\tau_{\text{пер-реокс}}$ , мин	Добавка $\text{HNO}_3$ , кг/т	ОВП, мВ	$\gamma_{\text{авт}}$ , %	$Au_{\text{хит}}$ , г/т	$E_{Au}$ , %	$C_{\text{т+о}}$ кек $\text{AO}_2$ , %	$\Delta C_{\text{т+о}}$ , %
02	461	0	0	500	77	13,23	87,7	3,8	15,4
202	462	30	0	544	74	8,50	92,3	4,0	13,7
208	473	120	0	535	87	5,18	94,6	2,7	32,7
210	460	240	0	525	89	3,30	96,4	2,0	49,6

№ опыта	G <sub>O<sub>2</sub></sub> , кг/т	τ <sub>перек.</sub> , мин	Добавка HNO <sub>3</sub> , кг/т	ОВП, мВ	γ авт., %	Au <sub>хв.</sub> , г/т	E <sub>Au</sub> , %	C <sub>Г+О</sub> кек АО, %	ΔC <sub>Г+О</sub> , %
209	466	15	25	670	72	11,50	90,0	1,9	61,7
201	479	30	25	632	81	3,98	96,0	1,2	71,7
213	456	60	25	750	73	2,37	97,7	1,3	70,4
214	456	120	25	650	81	1,99	98,0	0,8	82,1
206	483	5	100	735	72	13,41	88,4	2,0	58,4
207	465	15	100	734	72	1,17	99,0	0,7	84,7
200	475	30	100	648	73	0,78	99,3	0,5	90,1
212	463	60	100	743	76	0,69	99,4	0,3	92,9
216	474	30	50	725	76	0,53	99,5	0,5	89,5

Обозначения в табл. 2:

G<sub>O<sub>2</sub></sub>, кг/т – удельный расход кислорода на тонну исходного материала.

τ<sub>перек.</sub>, мин – время переокисления материала.

ОВП, мВ – окислительно-восстановительный материал пульпы АО.

γ авт., % – выход автоклавного кека.

Au<sub>хв.</sub>, г/т – содержание золота в хвостах цианирования.

E<sub>Au</sub>, % – извлечение золота.

C<sub>Г+О</sub> кек АО, % – суммарное содержание органического и графитного углерода в кеке АО.

ΔC<sub>Г+О</sub>, % – степень удаления (окисления) углерода (графитный + органический).

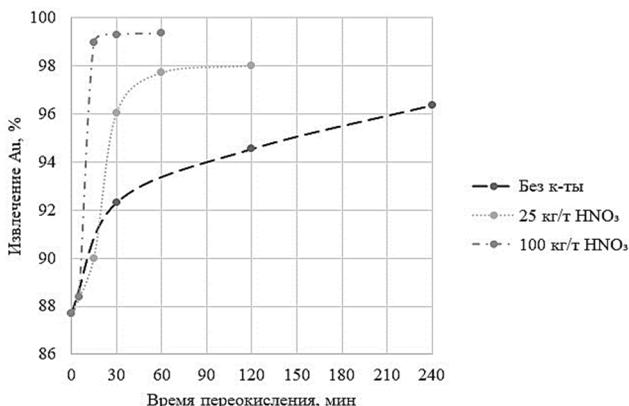


Рис. 1. Зависимость извлечения золота от времени переокисления для трех различных расходов азотной кислоты

Представленная на рис. 1 зависимость показывает, что без добавки кислоты извлечение золота постепенно увеличивается со временем переокисления. Максимальное извлечение наблюдалось при 240 минутном переокислении, данный показатель равен 96 %. Можно предполагать, что при увеличении времени переокисления до 6 часов возможно добиться извлечения более 98 %.

Из рис. 1 видно, что добавка азотной кислоты приводит к заметному увеличению извлечения золота. Так, для расхода 25 кг/т существенный прирост извлечения наблюдается при 30 минутном переокислении (около 96 %). При увеличении времени переокисления на таком расходе график выравнивается на 98 %, разница в извлечениях при переокислении в течение 30 и 60 минут незначительная. При расходе 100 кг/т извлечение при переокислении более 15 минут составляют около 99 %. Можно утверждать, что азотная кислота в таких опытах выступает в качестве реагента-окислителя, которое взаимодействует с УВ ( $C_{T+O}$ ).

График (рис. 2) зависимости окисления углерода ( $C_{T+O}$ ) от времени переокисления подтверждает явление, описанное выше. Без добавки кислоты УВ постепенно выгорает, взаимодействуя с кислородом. Добавка азотной кислоты резко поднимает степень удаления углеродистого вещества, однако видно, что удаление четко зависит от расхода кислоты. Добавка 25 кг/т позволяет окислить примерно 80 % углерода, 100 кг/т – 92 %.

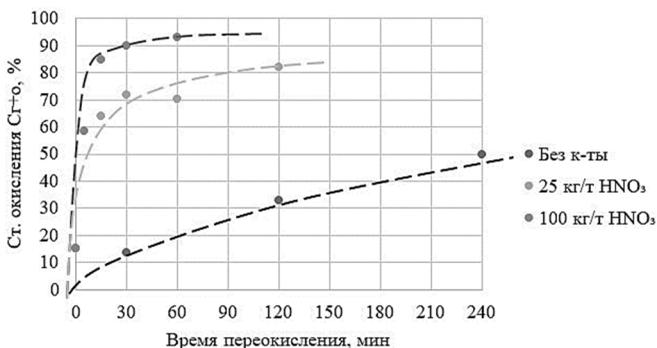


Рис. 2. Зависимость степени окисления углерода от времени переокисления для трех различных расходов азотной кислоты

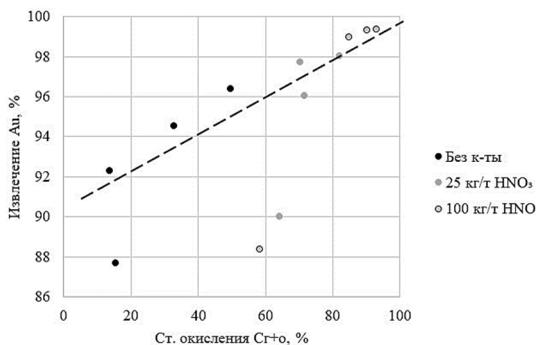


Рис. 3. Зависимость извлечения золота от степени окисления углерода для трех различных расходов азотной кислоты

На рис. 3 представлена зависимость извлечения золота от степени окисления углерода. Видно, что практически все точки ложатся на прямую линию, исключения составляют лишь некоторые точки: 206 (расход 100 кг/т с продолжительностью переокисления 5 минут), 209 (расход 25 кг/т с продолжительностью переокисления 15 минут) и 02 (базовый опыт). Таким образом, все три выпадающие точки характеризуются малым временем переокисления (не более 15 минут). Можно предположить, что для них значительная часть углерода не была окислена или пассивирована и все еще обладает высокой адсорбционной активностью. Поэтому в данных условиях наблюдается невысокая степень извлечения. Таким образом, при увеличении степени выгорания углеродистого вещества прямо пропорционально растет извлечение золота, что свидетельствует о снижении прег-роббинга.

На рис. 4 приведен график зависимости извлечения золота и степени окисления углерода от расхода азотной кислоты. Все опыты были проведены при продолжительности переокисления 30 минут.

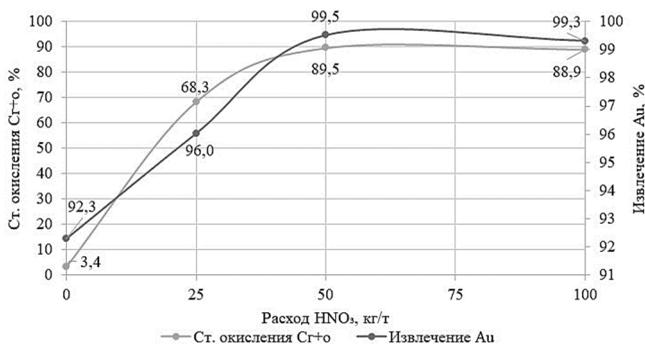


Рис. 4. Зависимость степени окисления углерода и извлечения золота от расхода азотной кислоты при 30-минутном переокислении концентрата Бакырчик (BKR)

На графике, представленном на рис. 4, видно, что для данного концентрата достаточный расход HNO<sub>3</sub> равен 50 кг/т, поскольку разница в извлечении при расходе 50 кг/т и 100 кг/т незначительна (извлечения составили 99,5 % и 99,3 %, соответственно).

### Заключение

Использование азотной кислоты в качестве вторичного окислителя при расходе 100 кг/т и продолжительности вторичного окисления 30 минут позволяет для большинства исследованных концентратов повысить извлечение золота выше 98 %.

Предложенная технология позволяет значительно увеличить извлечение золота, на 10–20 % относительно стандартного АО без добавления HNO<sub>3</sub>, при увеличении продолжительности АО на 30 минут. В сравнении

с другими азотнокислыми технологиями переработки золотосодержащего сырья данный метод отличается гораздо более низким расходом азотной кислоты и высокой интенсивностью процесса за счет автоклавных условий.

Основной положительный эффект достигается за счет окисления сорбционно-активной части углеродистого вещества, что приводит к высвобождению золота и снижению способности угля к автоклавному прегроббингу.

К основным недостаткам технологии относятся: высокая стоимость реагентов (азотной кислоты), увеличение экологической нагрузки от их применения, возможное коррозионное влияние на конструкционные материалы, а также отсутствие промышленного опыта использования технологии в аналогичных условиях. Однако, чрезвычайно высокая эффективность технологии применительно к концентратам с различным содержанием углеродистого вещества позволяют рекомендовать ее для проведения дальнейших исследований в пилотных и промышленных масштабах.

На описанный в данной статье метод повышения извлечения золота при автоклавной переработке концентратов двойной упорности с добавлением азотной кислоты в качестве вторичного окислителя НИЦ «Гидрометаллургия» был получен патент РФ № 2732819 [13].

### Библиографический список

1. *Marsden J. O.* Pyrometallurgical Oxidation / J. O. Marsden, C. I. House // The Chemistry of Gold Extraction. SME. – 2006. – № 1. – P. 205–224.
2. *Afenya P. M.* Treatment of carbonaceous refractory gold ores / P. M. Afenya // Minerals Engineering. – 1991. – № 4. – P. 1043–1055.
3. *Miller J. D.* Preg-Robbing Gold Ores / J. D. Miller, R. Y. Wan, X. Diaz // Gold Ore Processing. – 2016. – P. 885–907.
4. *Berezowsky R. M. G. S.* Pressure Oxidation Pretreatment of Refractory Gold / R. M. G. S. Berezowsky, D. R. Weir // Minerals & Metallurgical Processing. – 1984. – № 1. – P. 1–4.
5. *Fomenko I. V.* Pressure oxidation of double refractory gold concentrates / I. V. Fomenko, P. V. Zaitsev, L. V. Chugaev, Ya. M. Shneerson // ALTA 2013. – Perth. – 2013.
6. *Edahbi M.* CIL Gold Loss Characterization within Oxidized Leach Tails / M. Edahbi, R. Mermillod-Blondin, B. Plante, M. Benzaazoua // Minerals. – 2019. – № 9. – P. 557.
7. *Chan T.* Pilot plant pressure oxidation of refractory gold-silver concentrate from Eldorado Gold Corporation Certej Project in Romania / T. Chan, M. Collins, J. Dennett, J. Stiksma // Canadian Metallurgical Quarterly. – 2015.
8. *Фоменко И. В.* Высокотемпературное автоклавное окисление сырья двойной упорности / И. В. Фоменко, М. А. Плешков, С. И. Лях, С. И. Лаевский // Цветные металлы. – 2020. – № 9. – С. 110–116.
9. Презентация ТЭО проекта АГМК-2 [Электронный ресурс]. 2019. URL: [https://www.polymetalinternational.com/upload/iblock/12d/2019\\_02\\_11\\_Polymetal\\_POX\\_workshop.pdf](https://www.polymetalinternational.com/upload/iblock/12d/2019_02_11_Polymetal_POX_workshop.pdf) (дата обращения: 28.01.2022).

10. *Celep O.* A Preliminary Study on Nitric Acid Pre-treatment of Refractory Gold/silver Ores / O. Celep, E. Y. Yazici, H. Devenci // 25th International Mining Congress and Exhibition of Turkey (IMCET). – 2017.

11. *Rusalev R. E.* Nitric Acid Treatment of Olympiada Deposit Refractory Gold-Bearing concentrate / R. E. Rusalev, D. A. Rogozhnikov // Materials Science Forum. – 2019.

12. C. G. Anderson, Applications of NSC Pressure Leaching in Pressure // Hydrometallurgy 2004 (Canad. Inst. Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, 2004). – P. 855–886.

13. C.G. Anderson, The Application and Economics of Industrial NSC Pressure Leaching to Copper Ores and Concentrates, COBRE 2003, Santiago, Chile, December 2003.

14. Пат. 2732819 Рос. Федерация, МПК C22B11/00 C22B3/00, Способ автоклавной переработки углистых золотосодержащих концентратов с использованием дополнительного реагента-окислителя. Заявл. 01.11.2019; опубл. 22.09.2020 / Гордеев Д. В., Фоменко И. В., Чугаев Л. В., Шнеерсон Я. М.; заявитель и патентообладатель ООО «НИЦ «Гидрометаллургия».

УДК 669.334

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В СХЕМЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

**Шахалов А. А.<sup>1</sup>, Фоменко И. В.<sup>2</sup>, Оспанов Е. А.<sup>3</sup>,**

**Дерид Е. Ф.<sup>3</sup>, Бахвалов С. С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ТОО «Kazakhmys Progress (Казакхмыс Прогресс)», Балхаш, Казахстан,

<sup>2</sup> Nietz Technologies, ООО «НИЦ «Гидрометаллургия»», Санкт-Петербург, Россия,

<sup>3</sup> Департамент развития комплексных технологий и планирования инвестиций  
ТОО «Корпорация Казакхмыс», Балхаш и Алматы, Казахстан.

### **Введение**

В последние годы все более широко при пирометаллургической переработке медных концентратов вовлекаются в переработку мышьяк-содержащие золотосульфидные концентраты. Это сопряжено со сложностью решения технологических проблем, связанных с повышением степени извлечения металлов и обеспечением экологической безопасности процессов переработки и образующихся отходов.

Упорные золотосульфидные концентраты как правило содержат золото в тесной ассоциации с пиритом ( $\text{FeS}_2$ ), арсенопиритом ( $\text{FeAsS}$ ) и реже с другими сульфидами.