
© А.В. Болдырев, С.В. Баликов,
С.С. Гудков, Ю.Е. Емельянов,
А.В. Богородский, 2015

УДК 669.213:669.2/.8.046.8

**А.В. Болдырев, С.В. Баликов, С.С. Гудков,
Ю.Е. Емельянов, А.В. Богородский**

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В ПРОЦЕССЕ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТА И ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Представлены результаты автоклавного окисления упорных золотосодержащих концентратов с добавлением в качестве растворителя драгоценных металлов галогенид-ион и сорбента – активированного угля. Показано, что золото, при добавлении в процесс автоклавного окисления галогенида, в раствор не извлекается. Серебро переходит в раствор частично. При добавлении в процесс автоклавного окисления галогенсодержащих реагентов и активированного угля золото растворяется и осаждается на сорбент. Проведены опыты при различных концентрациях хлорида натрия. Установлено, что достаточная концентрация хлорида натрия для выщелачивания золота составляет 5 г/л. Анализ опытов проводимых с различной загрузкой активированного угля показал, что количество угля должно быть не менее 6% от массы концентрата. Степень окисления сульфидов в составила 67,7–99,8%. Максимальное извлечение золота составило 98,6%. Данный способ переработки упорных золотосодержащих концентратов совмещает во времени и аппаратуре процессы окисления сульфидов, растворения и сорбции драгоценных металлов. Результаты по извлечению металлов в данном способе сопоставимы с показателями извлечения металлов в процессе автоклавно-цианистой технологии. В данном способе не используется цианид натрия, что позволит снизить капитальные и эксплуатационные затраты, за счет отсутствия переделов цианирования, сорбции и обезвреживания хвостов выщелачивания.

Ключевые слова: сульфидные концентраты, галогенсодержащие растворители, автоклавное окисление, выщелачивание золота, осаждение.

Введение

Прямое цианирование упорного золотосульфидного сырья не позволяет получить высокое извлечение драгоценных металлов.

Среди упорного золотосодержащего сырья особое место занимают золотопиритные и золотомышьяковистые руды и их концентраты. Запасы таких руд велики и непрерывно пополняются новыми перспективными объектами [1]. Для повышения извлечения золота, необходимо разрушить сульфиды, которые скрывают драгоценный металл от растворителя. До недавнего

времени практика переработки таких руд обычно предусматривала окислительный обжиг получаемых из них концентратов. Однако в последнее время область применения такой технологии ограничивается по экологическим соображениям.

Большое значение в гидрометаллургии цветных и драгоценных металлов приобретают процессы, протекающие в условиях повышенных давлений и температур [2–4].

Одним из перспективных направлений в гидрометаллургической переработке упорных сульфидных золото-

содержащих руд и концентратов является использование растворителей драгоценных металлов, содержащих галогенид-ион, в процессе автоклавного окисления [5, 6, 7].

Результаты и их обсуждения

В ОАО «Иргиредмет» проведены исследования и разработана технология автоклавно-сорбционного окисления (АСО), включающая: процесс автоклавного окисления золотосодержащих сульфидов, растворение драгоценных металлов с образованием хлоридного комплекса золота и осаждение драгоценных металлов на сорбент с последующей десорбцией, электролизом и плавкой катодных осадков на сплав Доре [8–10].

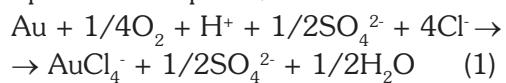
Первые эксперименты проведены с целью оценки эффективности растворителей драгоценных металлов, содержащих галогенид-ион (Cl , Br , J). В качестве растворителей использовали хлорид натрия, хлорид кальция, карналлит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), йодид и бромид калия.

Исследования проводились на флотоконцентрате золоторудного месторождения Амурской области, химический состав которого представлен на рис. 1, содержание Au – 27,9 г/т, Ag –

46,3 г/т. Рациональный анализ на золото исследуемого флотоконцентрата представлен на рис. 2.

Опыты проводили в автоклаве рабочим объемом 2 дм³ при температуре 220 °С. Продолжительность автоклавного окисления (АО) 2 часа, начальная концентрация серной кислоты 10 г/л, соотношение Ж:Т = 2:1, интенсивность перемешивания 650 об/мин, давление в автоклаве 3 МПа. Концентрацию хлорида натрия, хлорида кальция, карналлита, йодида и бромида калия принимали со значительным избытком из расчета 18 г/л галогенид-иона. Первая серия опытов проведена без загрузки сорбента.

Fleming C.A. [7] предполагал, что растворение золота в процессе автоклавного окисления в присутствии галогенсодержащего реагента (на примере взаимодействия с ионом хлора) протекает по реакции 1:



Qing Liu J. & Nicol M.J [11] экспериментально показали, что золото окисляется в соответствии с реакциями (2)–(4) [12]:

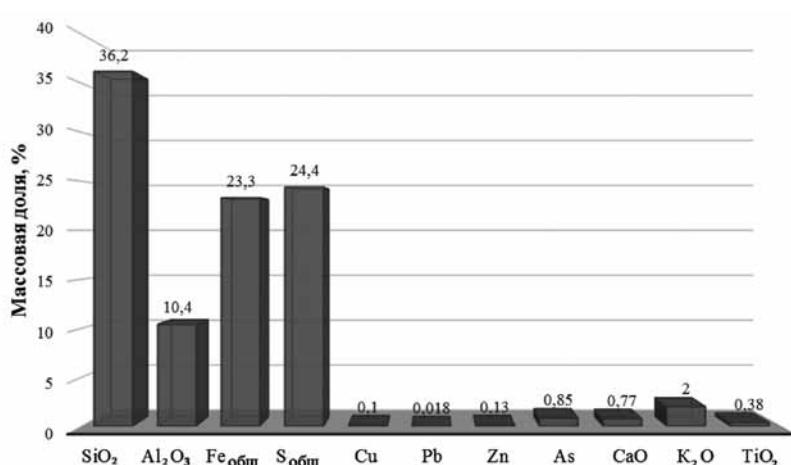


Рис. 1. Химический состав концентрата

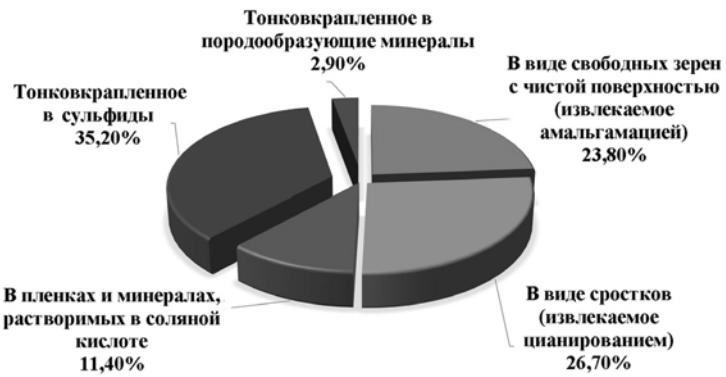
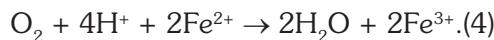
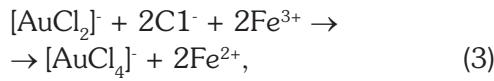


Рис. 2. Рациональный анализ на золото флотоконцентрат



По результатам проведенных исследований установлено, что после автоклавного окисления с добавлением галогенсодержащих растворителей золото не остается в растворе [8]. Предполагается, что галогенидный комплекс золота (III), с понижением температуры становится нестабилен в данной системе, в результате чего золото пересаживается и остается в кеке автоклавного окисления.

С целью определения эффективности окисления и влияния галогенсодержащих растворителей на извлечение драгоценных металлов продукты автоклавного окисления подвергали цианированию.

Окисленный материал цианировали в лабораторном агитаторе при концентрации цианистого натрия 2 г/л и соотношении Ж:Т = 2:1, с использованием ионообменной смолы АМ-2Б. Продолжительность цианирования составляла 24 часа. Цианирование кеков АО показало высокое извлечение золота на уровне 97–99%. Использование в процессе автоклавного окисления галогенсодержащих растворителей повышает извлечение серебра и

это связано с тем, что не происходит образование серебросодержащего ярзита [13].

Показано, что автоклавное окисление флотоконцентрата, не содержащего в своем составе органический углерод, в присутствии ионов хлора, брома и йода, не приводит к снижению извлечения драгоценных металлов при последующем цианировании продуктов вскрытия.

Следующие эксперименты по автоклавному окислению сульфидных концентратов с различными галогенсодержащими реагентами проводились с добавлением активированного угля в условиях, описанных выше.

Для извлечения золота в процессе автоклавного окисления добавляли галогенсодержащие растворители и сорбент из расчета 6% массовых. В качестве сорбента использован активированный уголь марки «Norit RO 3515».

В процессе автоклавного окисления образуется анион галогенидного комплекса золота (III), по реакции (3), который взаимодействует с частицами активированного угля, что приводит к восстановлению золота до металлического состояния [8–10, 12] с последующим осаждением драгоценного металла на поверхности сорбента. Восстановление золота протекает в соответствии с реакцией 5:

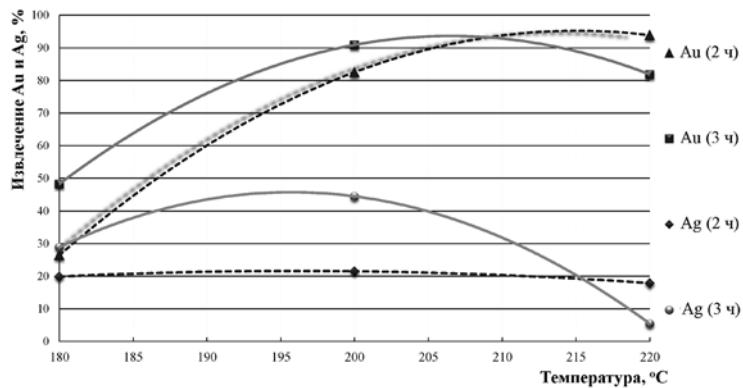


Рис. 3. Зависимость извлечения золота и серебра от температуры при разной продолжительности процесса



В результате проведенных исследований показано, что степень окисления сульфидов в процессе автоклавного окисления упорного золотосодержащего концентрата выше 99%, извлечение золота на сорбент – 97–99%.

Извлечение золота и серебра в процессе автоклавного окисления упорного золотосодержащего концентрата на активированный уголь с использованием йодида и бромида калия выше, но их стоимость значительно выше стоимости хлорида натрия, поэтому дальнейшие исследования проводились с использованием NaCl.

С целью оптимизации автоклавного окисления флотоконцентрата с добавлением хлорида натрия и активированного угля проведена серия экспериментов при различной температуре и продолжительности процесса окисления.

Опыты проводились в автоклаве объемом 2 дм³ с загрузкой концентрата в соотношении Ж:Т = 2:1, с начальной концентрацией серной кислоты 10 г/л, при концентрации хлорида натрия 9 г/л, с загрузкой активированного угля 6% массовых.

На рис. 3 представлена зависимость извлечения золота и серебра от

температуры при разной продолжительности процесса.

Установлено, что при температурах 180 °C и 200 °C извлечение золота и серебра на активированный уголь повышается с увеличением продолжительности автоклавного окисления. При температуре 220 °C наблюдается снижение извлечения золота с увеличением продолжительности процесса.

Исследованиями [9] показано, что основными факторами, влияющими на полноту извлечения золота, являются степень окисления сульфидов и разрушение активированного угля в процессе автоклавного окисления.

С целью определения оптимального расхода растворителя для максимального извлечения золота и серебра на активированный уголь в процессе автоклавного окисления флотоконцентрата, проведены эксперименты с различной концентрацией хлорида натрия.

Установлена оптимальная концентрация хлорида натрия – 5 г/л, дальнейшее увеличение концентрации не приводит к повышению извлечения золота [9].

С целью определения оптимальной загрузки активированного угля для максимального извлечения золота и серебра на сорбент, проведены эксперименты по автоклавно-сорбционно-

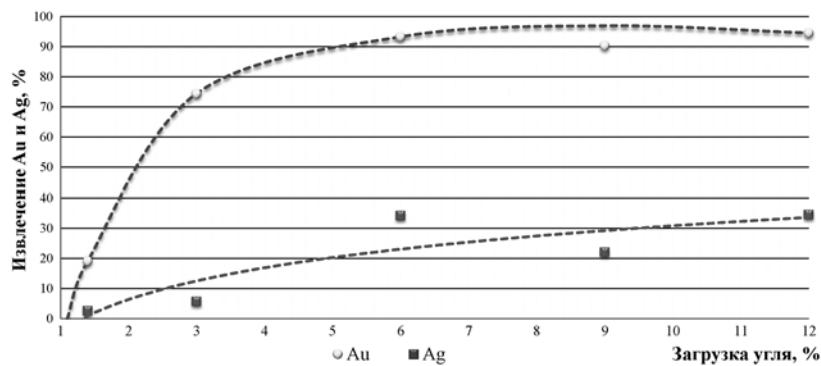


Рис. 4. Зависимость извлечения драгоценных металлов на активированный уголь при автоклавном окислении флотоконцентратов от загрузки угля

му окислению в условиях описанных выше, с различной загрузкой угля при концентрации хлорида натрия – 5 г/л (рис. 4).

Установлена оптимальная загрузка сорбента, которая составляет 6% массовых [9].

На основании проведенных исследований разработана технология переработки упорных сульфидных концентратов [8–10], которая включает процессы (рис. 5):

- окисления золотосодержащих сульфидов;
- растворением драгоценных металлов и образованием хлоридного комплекса золота и серебра;

- осаждение драгоценных металлов на сорбент.

Выводы

Исследования по оценке эффективности растворителей драгоценных металлов, содержащих галогенид-ионы, показали, что в процессе автоклавного окисления с добавлением галогенсодержащих растворителей, золото в раствор не извлекается. При добавлении в процесс автоклавного окисления флотоконцентратов галогенсодержащих растворителей и активированного угля золото образует золотогалогенидный комплекс и осаждается на сорбент.



Рис. 5. Технологическая схема переработки упорного золотосульфидного концентрата

Степень окисления сульфидов в различных опытах составила 67,7–99,8%. Максимальное извлечение золота составило 98,6%.

Данная технология позволяет проводить автоклавное окисление золотосодержащих сульфидов, растворе-

ние драгоценных металлов и осаждение их на сорбент в одном аппарате. Замена в данной технологии опасного цианида натрия, применяемого в настоящее время в качестве растворителя драгоценных металлов, позволит повысить экологичность процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подейшиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: учебник в 2 т. – Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999. – Т.1. – 342 с., Т.2. – 452 с.
2. Mike D. Adams (Editor). Advances in gold ore processing. –Guilford: Mutis Liber PTY LTD, 2005. – Р. 346–369.
3. Набойченко С.С., Шнеерсон Я.М., Калашникова М.И., Чугаев Л.В.. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГГУ-УПИ, 2009. – 612 с.
4. Подейшиков В.В. Переработка упорного золотосодержащего сырья по технологии: автоклавное окисление – цианирование: отчет о НИР. – Иркутск: Иргиредмет, 2007.
5. Feron C.J., Fleming C.A. Chloride as an alternative to cyanide for the extraction of gold – going full circle // SGS Mineral Services. Technical Paper. – 2003. – 10 р.
6. Fleming C.A. Патент 2007/143807 WO, МКИ С 22 B 3/04. – № 000842. Recycling of solids in oxidative pressure leaching of metals using halide ions; Заявл. 11.05.2007; Опубл. 21.12.2007, НКИ 60/800,044.
7. Chris A. Fleming (senior metallurgical consultant SGS). PlatsolTM process provides a viable alternative to smelting // SGS Mineral Services. Technical Paper. – 2002. – 5 р.
8. Boldyrev A.V., Balikov S.V. Pressure oxidation of refractory gold bearing concentrates using halide-based lixiviants and an adsorbent // IMPC 2014, chapter 19. – 2014. – Р. 83–88.
9. Болдырев А.В., Баликов С.В., Гудков С.С., Емельянов Ю.Е., Богородский А.В. Оптимизация процесса автоклавно-сорбционного окисления упорных золотосодержащих концентратов // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2014. – Вып. 12. – С. 191–195.
10. Богородский А.В., Емельянов Ю.Е., Баликов С.В. Патент № 017438. Способ переработки сырья, содержащего благородные металлы и сульфиды. Заявл. 02.09.2009; Опубл. 28.12.2012.
11. Qing Liu, J. & Nicol, M.J. Thermodynamics and kinetics of the dissolution of gold under pressure oxidation conditions in the presence of chloride. – Canada: Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 41. no 4, 2002. – P.409–416.
12. Axenov B., Vorob'ev-Desyatovskii N.. Cyanide preg-robbing effect is a problem, which can arise during autoclave processing of double refractory gold ores // IMPC 2014, chapter 19. – 2014. – Р. 244–251.
13. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов: учебник. В 2-х кн. Кн. 2. – М.: МИСиС, Издательский дом «Руда и Металлы», 2005. – С. 61–64. **ГИАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Болдырев Андрей Валерьевич¹ – магистрант, младший научный сотрудник, e-mail: durazzell@rambler.ru,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Баликов Станислав Васильевич¹ – доктор технических наук, главный научный сотрудник, e-mail: balikov@irgiredmet.ru,
Гудков Сергей Станиславович¹ – зав. лабораторией, e-mail: gss@irgiredmet.ru,
Емельянов Юрий Евгеньевич¹ – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: lab7@mail.ru,
Богородский Андрей Владимирович¹ – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, e-mail: bav@irgiredmet.ru,
¹ ОАО «Иргиредмет».

OPTIMIZATION OF PROCESS OF PRESSURE OXIDATION-SORPTION (POXS) OF REFRactory GOLD BEARING CONCENTRATES

Boldyrev A.V.¹, Master's Degree Student, Junior Researcher, e-mail: durazell@rambler.ru,
Irkutsk National Research Technical University, 664074, Irkutsk, Russia,
Balikov S.V.¹, Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher,
e-mail: balikov@irgiredmet.ru,
Gudkov S.S.¹, Head of Laboratory, e-mail: gss@irgiredmet.ru,
Yemelianov Yu.E.¹, Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher,
e-mail: lab7@mail.ru,
Bogorodsky A.V.¹, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher,
e-mail: bav@irgiredmet.ru,
¹ Irkutsk Research Institute of Precious and Rare Metals and Diamonds, 664025, Irkutsk, Russia.

The results of POX of refractory gold-bearing concentrates using halide-ion as a lixiviant for precious metals and activated carbon as an adsorbent are given. It was found that gold did not recover to the solution when halide was added during POX. Silver partially dissolved in the solution. When halide-based reagents and activated carbon were added during POX, gold dissolved and loaded onto the activated carbon. Experiments were performed with different concentrations of sodium chloride. It has been established that sufficient sodium chloride concentration for gold leaching is 5 g/l. The analysis of the experiments conducted with different loading of activated carbon showed that the amount of coal must be at least 6% on the mass of concentrate. The degree of sulfides oxidation was 67.7–99.8%. The maximum gold recovery was 98.6%. This treatment process of refractory gold-bearing concentrates combines sulfide oxidation, dissolution and adsorption of precious metals. The results of the metals recovery achieved using this process can be compared with the recovery during POX-cyanidation. In this case, sodium cyanide was not used. This allows the reduction of capital and operational costs due to the absence of cyanidation, CIL and detoxification of leaching tailings circuits.

Key words: refractory gold-bearing ores and concentrates, POX, halides.

REFERENCES

1. Lodeyshchikov V.V. *Tekhnologiya izvlecheniya zolota i serebra iz upornykh rud*: uchebnik, v 2 t. (The technology of extracting gold and silver from refractory ores, Textbook), Irkutsk, OAO «Irgiredmet», 1999, vol. 1, 342 p., vol. 2, 452 p.
2. Mike D. Adams (Editor). *Advances in gold ore processing*. Guilford: Mutis Liber PTY LTD, 2005, pp. 346–369.
3. Naboychenko S.S., Shneerson Ya.M., Kalashnikova M.I., Chugaev L.V. *Avtoklavnaya gidrometallurgiya tsvetnykh metallov* (Autoclave hydrometallurgy of nonferrous metals), Ekaterinburg, GOU VPO UGTU-UPI, 2009, 612 p.
4. Lodeyshchikov V.V. *Pererabotka upornogo zolotosoderzhashchego syr'ya po tekhnologii: avtoklavnoe okislenie tsianirovanie*: otchet o NIR (Processing of raw materials for refractory gold technology: POX – cyanidation), Irkutsk, Irgiredmet, 2007.
5. Ferron C.J., Fleming C.A. Chloride as an alternative to cyanide for the extraction of gold going full circle. *SGS Mineral Services. Technical Paper*. 2003. 10 p.
6. Fleming C.A. Patent RU 2007/143807 WO, MKI C 22 B 3/04, 21.12.2007.
7. Chris A. Fleming (senior metallurgical consultant SGS). PlatsolTM process provides a viable alternative to smelting. *SGS Mineral Services. Technical Paper*. 2002. 5 p.
8. Boldyrev A.V., Balikov S.V. Pressure oxidation of refractory gold bearing concentrates using halide-based lixiviants and an adsorbent. *IMPC 2014*, chapter 19. 2014, pp. 83–88.
9. Boldyrev A.V., Balikov S.V., Gudkov S.S., Emel'yanov Yu.E., Bogorodskiy A.V. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2014, issue 12, pp. 191–195.
10. Bogorodskiy A.V., Emel'yanov Yu.E., Balikov S.V. Patent RU 017438, 28.12.2012.
11. Qing Liu, J. & Nicol, M.J. *Thermodynamics and kinetics of the dissolution of gold under pressure oxidation conditions in the presence of chloride*. Canada: Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 41. no 4, 2002, pp. 409–416.
12. Axenov B., Vorob'ev-Desyatovskii N. Cyanide preg-robbing effect is a problem, which can arise during autoclave processing of double refractory gold ores. *IMPC 2014*, chapter 19. 2014, pp. 244–251.
13. Kotlyar Yu.A., Meretukov M.A., Strizhko L.S. *Metallurgiya blagorodnykh metallov*: uchebnik. Kn. 2 (Metallurgy of precious metals, Textbook, book 2), Moscow, MISiS, Izdatel'skiy dom «Ruda i Metally», 2005, pp. 61–64.