

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041003**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.08.29

(51) Int. Cl. **C22B 11/08** (2006.01)
C22B 3/04 (2006.01)

(21) Номер заявки
202000309

(22) Дата подачи заявки
2020.08.26

(54) **СПОСОБ АВТОКЛАВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛИСТЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО РЕАГЕНТА-ОКИСЛИТЕЛЯ**

(31) **2019135246**

(56) **RU-C1-2552217**
WO-A1-199512001
US-A-4647307
RU-C1-2120486
CN-A-1477215
US-A-4878945
EA-A1-201592027

(32) **2019.11.01**

(33) **RU**

(43) **2021.05.31**

(96) **2020000085 (RU) 2020.08.26**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
"ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Гордеев Даниил Валерьевич, Фоменко
Илья Владимирович, Шнеерсон Яков
Михайлович (RU)**

(74) Представитель:
Фоменко И.В. (RU)

(57) Изобретение относится к металлургии цветных металлов, в частности к переработке упорных золотосодержащих концентратов. В предлагаемом способе для повышения скорости и полноты окисления органического углерода и повышения извлечения золота предлагается вводить в автоклав азотную кислоту или ее соли. Эффективность способа максимальна, если азотную кислоту или ее соли вводить в пульпу после практически полного окисления сульфидов. Это позволяет минимизировать расход азотной кислоты или ее соли, а также максимально повысить окислительно-восстановительный потенциал пульпы и, тем самым, увеличить скорость и полноту окисления органического углерода и, как следствие, извлечение золота на последующих операциях. Азотная кислота может подаваться в автоклав в виде крепкого (68%) или в виде разбавленных растворов, а нитратные соли - в виде водных растворов с концентрацией от 100 до 400 г/л. Продолжительность азотнокислой обработки может составлять от 10 до 60 мин и зависит от температуры автоклавного процесса.

041003
B1

041003
B1

Изобретение относится к металлургии цветных металлов, в частности к переработке упорных золотосодержащих концентратов.

Наиболее распространенной причиной упорности золотосодержащих руд и концентратов является тонкая диспергация золота в сульфидах, обычно в пирите и арсенопирите. В некоторых видах такого сырья содержится также природное органическое углистое вещество (далее - уголь, углистое вещество, органический углерод), обладающее способностью сорбировать находящееся в растворе золото. Это явление получило название прег-роббинг (preg-robbing). В автоклавной технологии различают два вида прег-роббинга. Первый проявляется в процессе автоклавного выщелачивания и заключается в том, что в сильно окислительных условиях, которые имеют место в автоклаве в конце окисления сульфидов, золото частично окисляется и образует золото-хлоридный комплекс, сорбирующийся на углистом веществе. Ион Cl^- хотя бы в минимальных количествах всегда присутствует в автоклавном растворе. При последующем цианировании это перешедшее на уголь золото не извлекается и уходит в хвосты. Второй вид прег-роббинга имеет место при цианировании автоклавного остатка и заключается в том, что золото, переходящее в раствор в виде золото-цианистого комплекса, сорбируется на природном углистом веществе и также уходит в хвосты. Первый вид прег-роббинга часто называют автоклавным (или хлоридным), второй - цианидным.

Таким образом, присутствие угля придает сульфидным золотосодержащим концентратам дополнительную упорность. Поэтому такие концентраты часто называют сырьем двойной упорности. Как правило, с повышением содержания углистого вещества упорность возрастает, особенно упорными являются концентраты с содержанием органического углерода выше 1%. Предлагаемое изобретение предназначено для переработки золотосодержащих концентратов двойной упорности.

Известен способ переработки упорных золотосодержащих концентратов с применением автоклавного окислительного выщелачивания (АОВ) (патент США № 4610724). Концентрат подвергают кислотной обработке для разрушения карбонатов (декарбонизации) и выщелачивают в автоклаве при температуре 135-250°C под давлением кислорода 0,5-5,0 МПа. В процессе АОВ золотосодержащие сульфиды окисляются, а содержащееся в них упорное тонкодисперсное золото освобождается.

Выщелоченную пульпу охлаждают в самоиспарителе и направляют в систему непрерывной противоточной декантации, где отмывают твердый остаток от кислоты и растворимых соединений железа и мышьяка, образовавшихся при автоклавном окислении. Из отмытого остатка золото извлекают одним из традиционных методов цианирования (CIL, CIP, RIL, RIP). Способ отличается экологической чистотой и для упорных золотосодержащих концентратов, не содержащих органического углистого вещества, дает высокое извлечение золота. Однако для золотосодержащих концентратов двойной упорности этот способ дает низкое извлечение золота, что является его основным недостатком.

Известен метод переработки сырья двойной упорности (патент США № 5851499), в соответствии с которым на автоклавное выщелачивание поступает золотосодержащий материал (руда или концентрат), в котором весовое отношение сульфидной серы к карбонат-иону (S/CO_3) должно составлять от 4:1 до 0,5:1. Такое соотношение достигается добавкой известняка или смешиванием исходных материалов с различным содержанием сульфидов и карбонатов. Полученная смесь доизмельчается до крупности $R_{80}=75-38$ мкм и подвергается автоклавному выщелачиванию при температуре не выше 215°C в течение не более 45 мин. Жидкая фаза выщелоченной пульпы должна содержать от 7 до 25 г/л свободной серной кислоты и иметь окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) не более 700 мВ (относительно стандартного водородного электрода (СВЭ)).

Данный способ позволяет перерабатывать сырье двойной упорности с приемлемым извлечением золота. Однако для многих концентратов, в особенности с повышенным содержанием органического углерода, способ дает неудовлетворительные результаты. К числу недостатков способа относится также образование гипсовых настывлей на внутренних частях автоклавов и снижение степени использования кислорода из-за выделения в автоклаве углекислоты и необходимости выводить ее путем сброса абгаза.

Известен способ переработки золотосодержащих концентратов двойной упорности с использованием АОВ, принятый за ближайший аналог-прототип (патент RU № 2514900), включающий кислотную обработку (декарбонизацию) измельченного концентрата, отмывку полученной кислой пульпы от хлоридов, АОВ отмытой пульпы концентрата, охлаждение окисленной пульпы путем самоиспарения, кондиционирование пульпы, ее обезвоживание и промывку и дальнейшее извлечение золота сорбционным цианированием автоклавного остатка.

Согласно данному способу-аналогу кислую пульпу золотосодержащего концентрата отмывают от хлоридов на фильтре или методом противоточной декантации, процесс автоклавного окисления ведут при температуре 225-235°C и заканчивают по достижении окислительно-восстановительного потенциала пульпы в интервале 700-730 мВ, относительно стандартного водородного электрода (СВЭ).

Данный способ позволяет перерабатывать золотосодержащие концентраты двойной упорности с высоким извлечением золота. Вместе с тем, его реализация сопряжена с рядом практических сложностей.

1. Способ обеспечивает устранение только одной составляющей автоклавного прег-роббинга - хлорид-иона - за счет его отмывки. Углистое вещество в процессе и после АОВ зачастую остается активным

по отношению к растворимым комплексам золота и потенциально может оставаться причиной потерь драгоценного металла.

2. Отмывка пульпы кислотной обработки не всегда обеспечивает удаление значимых количеств хлорид-иона перед автоклавом, поскольку хлор может входить в кристаллическую решетку неразлагаемых в процессе декарбонизации минералов и быть недоступным для отмывки.

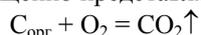
3. Глубокая отмывка от хлоридов предполагает высокий расход свежей воды с низким содержанием хлора. Источники такой воды в большинстве случаев ограничены. Использование оборотной воды затруднено из-за накопления в ней хлоридов и требует применения дорогостоящей очистки (например, методом обратного осмоса).

4. Определение и поддержание оптимального значения ОВП автоклавной пульпы (в рамках указанного в способе диапазона 700-730 мВ) затруднено вследствие того, что на него оказывает влияние целый ряд факторов. К ним относятся: концентрация хлорид-иона, содержание и активность углистого вещества, параметры автоклавного окисления и т.п.

По этим причинам применение данного способа не всегда в желаемой степени повышает извлечение золота, в особенности для высокоуглистых концентратов. Задачей предлагаемого изобретения является устранение отмеченных недостатков ближайшего аналога и дополнительное повышение извлечения золота.

Заявленный технический результат достигается тем, что в способе переработки золотосодержащих концентратов двойной упорности, включающем кислотную обработку исходного концентрата, сгущение, подачу сгущенной пульпы в автоклав, автоклавное окислительное выщелачивание, охлаждение окисленной пульпы самоиспарением, ее кондиционирование, обезвоживание и промывку и дальнейшее извлечение золота сорбционным цианированием автоклавного остатка, согласно изобретению в автоклав на завершающей стадии процесса окисления сульфидов подают азотную кислоту или ее соль и продолжают процесс выщелачивания при той же температуре и давлении кислорода с целью повышения извлечения золота за счет глубокого окисления углистого вещества.

Обычно процесс окисления углерода в водных пульпах протекает очень медленно. Реакцию окисления органического углерода обычно упрощенно представляют в следующем виде:



При температурах 200-230°C, принятых на большинстве автоклавных предприятий, перерабатывающих золотосодержащие концентраты двойной упорности, окисление органического углерода происходит не более чем на 10-15%. Этого недостаточно для получения высокого извлечения золота. Для того чтобы поднять степень окисления углерода до 60-70% и выше, необходимо поднять либо температуру (до 235°C и более), либо продолжительность окисления (до 2 ч и более), либо одновременно оба эти параметра. Однако в этом случае в несколько раз возрастает необходимый объем автоклава, повышаются требования к конструкционной прочности и коррозионной стойкости используемых материалов. В итоге растут капитальные затраты, увеличивается расход электроэнергии.

В предлагаемом способе для повышения скорости и полноты окисления органического углерода и повышения извлечения золота предлагается вводить в автоклав азотную кислоту или ее соли. Эффективность способа максимальна, если азотную кислоту или ее соли вводить в пульпу после практически полного окисления сульфидов. Это позволяет минимизировать расход азотной кислоты или ее соли, а также максимально повысить окислительно-восстановительный потенциал пульпы и, тем самым, увеличить скорость и полноту окисления органического углерода и, как следствие, извлечение золота на последующих операциях.

Предположительно в процессе окисления углистого вещества азотная кислота выполняет роль катализатора, так как способствует образованию радикальных частиц, которые значительно ускоряют процесс окисления. Нельзя также исключить возможность окисления углистого вещества в присутствии азотной кислотой с образованием не только углекислоты, но и водорастворимых органических продуктов, например меллитовой кислоты $C_6(COOH)_6$.

Азотная кислота или ее производные безвозвратно расходуются на реакции окисления ионов железа Fe^{2+} до Fe^{3+} и повышение окислительно-восстановительного потенциала автоклавной пульпы.

Примеры реализации предлагаемого способа

Высказанное подтверждается, но не ограничивается, примерами реализации предлагаемого способа в сравнении со способом-прототипом.

Экспериментальная проверка предлагаемого способа и его сравнение с прототипом осуществлялись на пяти пробах сульфидных золотосодержащих концентратах двойной упорности, полученных при флотационном обогащении руд различных месторождений.

Состав концентратов представлен в табл. 1. Все концентраты - углистые, в некоторых содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) превышает 3%. Крупность концентратов 90% класса - 45 мкм.

Таблица 1

Проба	Содержание компонентов, %										
	Au (г/т)	Собщ	Сорг	As	Fe	Собщ	SSO4	Sb	Si	Al	K
A	24,9	0,50	0,50	6,1	17,8	18,5	1,08	-	14,3	4,5	-
B	39,9	0,74	0,53	5,5	30,7	30,1	0,07	0,11	9,4	3,4	1,05
C	83,0	3,2	3,1	9,1	19,5	17,5	0,08	0,09	14,6	4,5	1,46
D	45,1	4,1	3,6	3,9	16,4	17,8	0,18	2,9	13,1	4,2	1,75
E	33,4	2,8	2,6	2,5	21,1	17,6	0,36	< 0,05	-	6,9	3,8

В опытах использовали дистиллированную воду. Исходный концентрат обрабатывали с целью разрушения карбонатов в течение 1 ч при температуре 60°C и pH 1,5-1,8. Значение pH поддерживали путем добавки раствора серной кислоты. Полученную кислотную пульпу переносили в титановый автоклав объемом 1,2 л, где ее разбавляли водой до содержания твердого 16%.

Автоклав нагревали до температуры 225°C, подавали кислород до парциального давления 730 кПа и включали перемешивание. Этот момент считали началом опыта. В процессе опыта непрерывно измеряли расход кислорода. Температура и давление в автоклаве поддерживались автоматически на заданном уровне.

Было проведено пять серий опытов, по одной серии на каждой пробе. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Проба	Шифр опыта	Продолжительность этапов окисления, мин			Расход реагента		ОВП, мВ	Выход остатка, %	Степень окисл. Сорг, %	Извлечение золота, %
		Этап 1	Этап 2	Общая	HNO ₃ , кг/т	KNO ₃ , кг/т				
A	A1	13	-	13	-	-	709	91	5,8	91,8
	A2	13	30	43	-	-	754	65	28,0	96,5
	A3	14	30	44	25	-	859	72	39,6	96,9
	A4	14	30	44	100	-	853	66	49,3	96,1
B	B1	16	-	16	-	-	718	34	10,0	90,5
	B2	16	30	46	-	-	736	39	23,5	94,3
	B3	17	30	47	25	-	879	82	73,7	98,4
	B4	18	30	48	100	-	880	64	79,5	99,2
C	C1	19	-	19	-	-	713	77	5,6	90,0
	C2	18	30	48	-	-	744	74	4,5	92,4
	C3	20	30	50	25	-	832	81	68,4	96,1
	C4	19	30	49	100	-	848	73	88,9	99,3
D	D1	15	-	15	-	-	705	82	0,0	62,9
	D1	12	30	42	-	-	725	73	9,0	79,1
	D2	14	30	44	25	-	840	66	62,8	85,1
	D3	16	30	46	100	-	855	64	90,6	91,1
E	E1	15	30	45	-	-	716	66	5,6	80,0
	E2	14	30	44	-	-	743	73	12,7	83,6
	E3	16	30	46	25	-	809	71	78,4	89,4
	E4	12	30	42	100	-	869	70	87,1	98,9
	E5	13	30	43	-	33	823	75	69,8	89,5
	E6	14	30	44	-	100	863	101	85,8	98,8
	E7*	13	30	43	100	-	820	72	41	85,2
	E8**	12	30	42	100	-	815	71	53	87,0

Примечание:

E7* - азотную кислоту подали в пульпу после окисления 20% сульфидов.

E8** - азотную кислоту подали в пульпу после окисления 60% сульфидов.

Первый опыт в каждой серии (опыты A1, B1, C1 и т.д.) был проведен по способу, принятому за ближайший аналог. В данных опытах пульпу после кислотной обработки фильтровали и промывали с целью удаления водорастворимых хлоридов, а процесс окисления останавливали через 1-2 мин после полного окисления сульфидов, о достижении которого судили по прекращению потребления кислорода в процессе автоклавного окисления. Продолжительность этого этапа не превышала 20 мин (см. "Этап 1" в табл. 2).

Во втором опыте каждой серии (опыты A2, B2 и т.д.) после прекращения потребления кислорода процесс продолжали в течение еще 30 мин для возможного дополнительного окисления углерода (см. "Этап 2" в табл. 2).

Третий и четвертый опыты каждой серии (опыты A3 и A4, B3 и B4 и т.д.) вели в соответствии с предлагаемым способом. В этих опытах после прекращения расхода кислорода в автоклав с помощью перистальтического насоса высокого давления вводили (в течение 1-2 мин) азотную кислоту с удельным расходом 25 кг/т (опыты A3, B3 и т.д.) или 100 кг/т (опыты A4, B4 и т.д.). Удельные расходы кислоты приведены в пересчете на чистое вещество.

В опытах E5 и E6 процесс вели в соответствии с предлагаемым способом. В автоклав подавали раствор KNO_3 с концентрацией соли 300 г/л и продолжали процесс в течение дополнительного времени (30 мин) при той же температуре и давлении. Удельный расход соли в опыте E5 составил 33 кг/т, в опыте E6 - 100 кг/т.

Для сравнения провели два опыта с пробой E, в которых азотную кислоту вводили после окисления 20 и 60% сульфидов (опыты E7 и E8 соответственно).

Во всех опытах на втором этапе окисления проводили сброс абгаза со скоростью около 1 нл/мин (при поддержании рабочего давления в автоклаве кислородом) во избежание возможного накопления в газовой фазе углекислоты.

Окончание всех опытов было одинаковым: автоклавную пульпу, независимо от способа ее получения, охлаждали до температуры 95°C и кондиционировали (перемешивали) при этой температуре в течение 2 ч. Затем пульпу фильтровали и измеряли ОВП фильтрата. Кек промывали водой и подвергали сорбционному цианированию (RIL), которое проводили при содержании твердого в пульпе 20%, концентрации цианида 0,1%, рН 10-11, концентрации смолы АМ-2Б 5% (об.) в течение 24 ч. В кеках пробирным методом определяли содержание золота.

Полученные результаты (табл. 2) показывают следующее.

При автоклавном окислении углистых концентратов в соответствии со способом, принятым в качестве ближайшего аналога, углистое вещество окисляется незначительно (опыты А1, В1 и т.д.), поэтому извлечение золота, особенно для высокоуглистых концентратов, оказывается невысоким.

Увеличение длительности автоклавного окисления на 30 мин (сверх времени, необходимого для окисления сульфидов) незначительно повышает степень окисления углистого вещества (опыты А2, В2 и т.д.). Для малоуглистых концентратов этого оказывается достаточно для существенного повышения извлечения золота. Однако для высокоуглистых концентратов извлечение золота хотя и растет, но все же остается невысоким.

При автоклавном окислении концентратов по предлагаемому способу (опыты А3 и А4, В3 и В4 и т.д.) углистое вещество окисляется гораздо полнее - на 80-90%. Соответственно извлечение золота в большинстве случаев повышается до 98-99%.

Соли азотной кислоты (нитраты) действуют аналогично азотной кислоте (опыты E5 и E6).

При подаче азотной кислоты в пульпу, где еще присутствуют неокислившиеся сульфиды (опыты E7 и E8), высокая степень окисления углерода не наблюдается и извлечение золота остается на базовом уровне. Это объясняется тем, что сульфиды снижают величину ОВП, что приводит к быстрому потреблению азотистых соединений по реакциям их взаимодействия с сульфидами или железом(II).

Для высокоуглистых концентратов (пробы С, D и E) оптимальный расход кислоты составляет 100 кг на 1 т концентрата, для малоуглистых (пробы А, В) достаточно 25 кг на 1 т.

Таким образом, переработка золотосодержащих концентратов двойной упорности по предлагаемому способу позволяет окислить не только сульфиды, но и до 70-90% углистого вещества. Это подавляет прег-роббинг (как автоклавный, так и цианидный) и дает возможность перерабатывать с высоким извлечением золота даже наиболее упорные высокоуглистые концентраты.

Азотная кислота может подаваться в автоклав в виде крепкого (68%) или в виде разбавленных растворов, а нитратные соли - в виде водных растворов с концентрацией от 100 до 400 г/л.

Продолжительность азотнокислой обработки может составлять от 10 до 60 мин и зависит от температуры процесса. В рассматриваемых примерах температура в автоклаве составляла 225°C , при этой температуре продолжительность азотнокислой обработки не превышала 30 мин. При более низких температурах может потребоваться более длительная обработка.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ переработки сульфидных золотосодержащих концентратов двойной упорности, включающий кислотную обработку концентрата, сгущение с получением пульпы, подачу пульпы в автоклав, автоклавное окислительное выщелачивание пульпы под давлением кислорода, охлаждение выщелоченной пульпы самоиспарением, ее кондиционирование, обезвоживание и промывку с дальнейшим извлечением золота сорбционным цианированием автоклавного остатка, отличающийся тем, что автоклавное окислительное выщелачивание ведут при температуре $90-240^\circ\text{C}$ и подаче в автоклав 25-100 кг/т азотной кислоты или 30-100 кг/т нитратной соли.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что азотную кислоту или ее соль подают в пульпу после окисления не менее 85-90% сульфидной серы.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что азотную кислоту подают в автоклав в виде крепкого 68%-ного или разбавленного раствора, а нитратную соль подают в автоклав в виде раствора с концентрацией от 100 до 400 г/л.

