

# Гидрохлорирование цветных и благородных металлов

Лодейщиков В.В., д.т.н., профессор, гл. науч. сотр., ОАО «Иргиредмет»

Разработанный фирмой «Outocumpo» хлоринационный процесс «Hydrosorper», как «Intec Sorper.», изначально был предназначен для золотомедных сульфидных концентратов, рудный комплекс которых представлен, в основном халькопиритом. В дальнейшем этот процесс был усовершенствован применительно к концентратам, содержащим наряду с  $\text{CuFeS}_2$ , золотоносные сульфиды железа —  $\text{FeAsS}$  и  $\text{FeS}_2$  с неизвлекаемым методом цианирования тонковкрапленным золотом.

Современная схема Hydrosorper-процесса представлена на рис.

С определенной долей условности данный процесс может быть разделен на 3 основных стадии:

1. Хлоринационное выщелачивание.
2. Выделение металлов из растворов с получением товарных медь- и золотосодержащих продуктов.
3. Регенерация химических реагентов.

Одной из главных особенностей хлоринационного выщелачивания в данном случае является последовательное растворение меди и золота.

Первоначально Cu-Au концентраты выщелачиваются  $\text{CuCl}_2$ -содержащими концентрированными растворами  $\text{NaCl}$  (250–300 г/л) в агитационных чанах-реакторах при температуре 85–95°C. С целью окисления железа и осаждения его из растворов (пульпы) в виде гидроксида или оксида в раствор подается воздух или кислород. В процессе такой обработки присутствующие в концентрате цветные металлы (Cu, Zn, Pb, Ni, Ag) переходят в растворы. Главными компонентами твердых остатков являются оксиды железа и элементарная сера. Кроме того, в остатке содержатся силикаты (присутствующие в исходном концентрате) и некоторое количество гипса, который образуется в процессе осаждения растворимой (сульфатной) серы известняком.

В соответствии с приведенной на рисунке схемой медь из очищенных от примесей растворов извлекается в виде оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$  посредством осаждения ее едким натром. Оксид меди восстанавливают газообразным водородом до металлического состояния и далее переплавляют с получением товарной Cu-содержащей продукции, удовлетворяющей требованиям рынка.

Одновременно с медью халькопирита при хлоринации в тех же режимных условиях происходит выщелачивание арсенопирита с освобождением и растворением ассоциированного с ним золота.

Когда вся медь практически выщелочена (что устанавливается по величине редокс-потенциала, близкой к 800 мВ), начинается процесс растворения золота, связанного с пиритом. Эта стадия является последней в общей схеме противоточного выщелачивания. С целью интенсификации данного процесса в пульпу, кроме воздуха, подают некоторое количество более сильного окислителя — газообразного хлора, что обеспечивает повышение потенциала до 850–950 мВ. Критическими параметрами также являются: высокая концентрация  $\text{NaCl}$  в растворах (близкая к насыщению); температура, которая должна находиться в пределах 90–100°C, и достаточно высокая концентрация ионов  $\text{Cl}_2^+$  (40–60 г/л).

Золотосодержащие растворы, получаемые на 2-м этапе хлоринационного выщелачивания, направляют на осаждение Au, что (как и в варианте Intec) рекомендуется производить адсорбцией на активированном угле. В отличие от цианирования, золото из хлоридных растворов осаждается на гранулах угля в виде металла. Это определяет и различия в поведении золота на последующих технологических операциях, которые включают химическое выщелачивание (элюирование), физические методы сепарации и, возможно, сжигание

насыщенного угля с плавкой золы на золотосеребряный сплав (металл Доре).

Ключевым фактором в Hydrocopper-процессе является использование хлорщелочного электролиза с целью регенерации из NaCl химикалий, используемых на отдельных стадиях процесса. В результате электролиза производятся: NaOH — для осаждения Cu<sub>2</sub>O, газообразный водород — для восстановления Cu<sub>2</sub>O и хлор — для выщелачивания золота.

Процесс горячего гидрохлорирования в настоящее время рассматривается и как эффективный способ переработки комплексных Pb-Ag (Au) руд и концентратов взамен существующей пирометаллургической технологии, применяемой в свинцовой промышленности.

Известный канадский ученый Ф.Хабаш в своей брошюре «Будущее прикладной металлургии» /15/ справедливо отмечает известные недостатки пирометаллургического производства свинца, особо подчеркивая наиболее важные из них:

- токсичность паров свинца и их высокую, как правило, концентрацию вблизи плавильных агрегатов и в окружающем их пространстве;
- необходимость улавливания и утилизации продуцируемых при плавке сернистых газов;
- сложность и многооперационность процесса рафинирования черного свинца, содержащего значительные количества мышьяка, сурьмы, висмута, меди, цинка, а также благородные металлы.

По указанным причинам уже длительное время изучается гидрометаллургический способ получения свинца, основанный на выщелачивании галенита горячими растворами хлорида натрия в солянокислой среде и в присутствии окислителя — хлорида железа (III). Данный процесс описывается следующей результирующей реакцией:



Водное окисление галенита в кислой среде открывает путь к решению проблемы SO<sub>2</sub> за счет получения непосредственно на стадии выщелачивания элементарной серы. При этом существенно упрощается и технология последующего рафинирования свинца, который выделяют из хлоридных растворов в виде PbCl<sub>2</sub> (кристаллизация) и далее перерабатывают на металлический свинец (электролиз расплавленной соли) с попутной регенерацией FeCl<sub>3</sub> и NaCl. Присутствующие в исходном сырье примеси, так же как и элементарно сера, концентрируются в твердом остатке выщелачивания, который выводится из процесса для последующей утилизации.

С учетом способности золота и серебра растворяться в хлоридных системах, описанный способ может быть использован и для комплексных Pb-Ag-Au руд (концентратов). Для этого схема извлечения свинца должна быть дополнена операцией осаждения серебра и золота из растворов после кристаллизации из них хлорида свинца. Наиболее простым в данном случае является осаждение благородных металлов методом цементации железным скрапом. Получаемый цементат с высоким содержанием серебра и свинца (более 10% по массе каждого) может быть далее переработан плавкой и купелированием на золото-серебряный сплав (металл Доре).

Данная технология уже нашла промышленное применение на боливийской фабрике «Итос», где таким методом в течение достаточно длительного времени производилось доизвлечение серебра (и свинца) из лежалых хвостов флотации, накопившихся в процессе обогащения Pb-Sb-Ag руд.

Исторически схема переработки указанных руд /16/ включала узел флотации, где происходило концентрирование серебросодержащего галенита и стибнита. Примерно половина серебра (ассоциированного главным образом с пиритом) не извлекалась по этой технологии и оставалась в хвостах, содержащих более 200 г Ag на 1 т.

Попытки доизвлечь это серебро традиционными способами — цианированием или флотацией в специальном режиме — не увенчались успехом. Цианистое выщелачивание позволяло извлечь только 40% серебра при очень высоком расходе цианида. Выделенный же из

хвостов флотационный серебросодержащий пиритный концентрат оказался непригодным для реализации из-за его большого выхода (около 30% от исходного продукта). В связи с вышесказанным, был разработан и реализован на предприятии процесс хлоридного выщелачивания хвостов.

Первоначально (в середине 80-х годов) испытан вариант кучного выщелачивания серебра холодными хлоридными растворами. Данный вариант, однако, был признан непригодным для основной массы флотационных хвостов, имеющих крупность более 50% класса минус 0,074 мм. В 1992 г. началась разработка технологии горячего хлоридного выщелачивания в агитационном режиме. В 1995 г. на фабрике «Итос» построена промышленная установка гидрохлорирования производительностью 600 т руды (хвостов флотации) в сутки, которая в 1998 г. вышла на проектные показатели. Извлекаемое содержание Ag на фабрике по итогам 2-х последующих лет составило 180 г на 1 т, что соответствует 82% от содержания металла в исходных хвостах. При этом показана возможность попутного извлечения в соответствующие товарные продукты свинца, сурьмы, меди и олова, суммарная относительная ценность которых составляет порядка 20%.

Подробное описание технологии, включая аппаратную схему, технологические режимы на каждой стадии процесса, объемы и качество производимой продукции, показатели извлечения металлов и решение экологических проблем (которые для Боливии имеют чрезвычайно важное значение), дано в /17/.

Установка хлоридного выщелачивания была рассчитана на 10-летний срок эксплуатации, в течение которого предполагалось переработать около 2 млн т флотационных хвостов с годовой добычей серебра 30 т, при операционной стоимости 20 долл. США на 1 т хвостов.

Важно подчеркнуть, что «Итос» характеризует собой один из редких (пока) примеров использования процесса безавтоклавного высокотемпературного гидрохлорирования в цветной металлургии. Поэтому опыт данного предприятия представляет особенный интерес и в дальнейшем предполагается осветить его более подробно.

Подводя итоги вышесказанному, можно сделать ряд обобщающих выводов о возможностях и перспективах использования гидрохлорирования в технологии производства золота и серебра.

1. Возможности хлоридного выщелачивания благородных металлов из рудного сырья подтверждены промышленной практикой прошлых лет и многочисленными, более поздними, технологическими испытаниями на различных по вещественному составу разновидностях минерального сырья. Однако для подавляющего большинства «неупорных» (легкоцианируемых) золотых руд данная технология в настоящее время представляется малопримемой, т.к. по многим (в том числе и экологическим) признакам она существенно уступает методу цианирования.

2. Как показали результаты проведенных в России опытно-промышленных испытаний, одним из важных направлений использования гидрохлорирования в золотодобывающей промышленности в ближайшей перспективе следует считать подземное выщелачивание золота. Процесс ПВ может быть интенсифицирован за счет применения гипохлоритных выщелачивающих растворов и операции предварительного дехлорирования растворов перед угольно-адсорбционным осаждением золота.

3. Особого внимания, по мнению зарубежных экспертов, заслуживает процесс «горячего» гидрохлорирования (в безавтоклавном режиме) в качестве метода металлургической переработки комплексных руд, содержащих, наряду с золотом и серебром, другие (в основном тяжелые) цветные металлы. В данном случае хлоридное выщелачивание рассматривается как весьма перспективная альтернатива существующим пирометаллургическим технологиям производства ТЦМ и ассоциированных с ними благородных металлов. Наибольший интерес в этом плане представляет переработка золотомедных руд и концентратов, золото в которых связано с халькопиритом и может быть извлечено в готовую товарную продукцию с минимальными дополнительными (к меди) производственными затратами. То же самое может

быть сказано и в отношении свинцово-серебряных концентратов, рудный комплекс которых представлен, в основном, сереброросодержащим галенитом.

4. Очевидно, что с экономических позиций процесс горячего гидрохлорирования вполне пригоден и для упорных арсенопиритовых, а также некоторых пирит-арсенопиритовых золотых концентратов,— вместо обычно применяемых для этой цели процессов обжига, автоклавного и биохимического окисления с последующим цианированием получаемых продуктов. Что касается чисто пиритных концентратов с тонковкрапленным золотом в пирите и высоким содержанием сульфидной серы, то значительный расход хлора (или электроэнергии на его производство из NaCl), в сочетании с другими отрицательными факторами, присущими гидрохлоринационному процессу, делают его малопривлекательным для данного типа золоторудного сырья. Во всяком случае, последний вариант нуждается в дополнительном, более полном и глубоком изучении.

5. Кроме хлоринационного выщелачивания сохраняют свою актуальность и другие процессы, связанные с использованием хлора в гидрометаллургии золота и серебра. К таковым относятся:

- хлорное окисление органического углерода перед цианированием углистых золотых руд (концентратов) с высокой естественной сорбционной активностью;
- хлорное обезвреживание хвостов и сточных вод цианистого процесса.

Однако в каждом конкретном случае указанные варианты должны сопоставляться с другими процессами, преследующими аналогичные цели. Для углистых руд, например, такими процессами являются окислительный обжиг с цианированием огарков или тиосульфатное выщелачивание золота, возможности которого также оцениваются достаточно высоко. Альтернативой хлорному обезвреживанию цианосодержащих хвостов могут служить обработка сернистым газом или железным купоросом; окисление пероксидом водорода; озонирование; ионный обмен; биоокисление. Выбор наиболее рационального из них определяется исходя из характера перерабатываемого сырья и географо-экономических условий функционирования предприятия, в том числе и существующей экологической обстановки.

#### ЛИТЕРАТУРА.

1. Fathi Habashi. The Future of Extractive Metallurgy.—Rio de Janeiro.: LAVAL/CETEM.—1996.—44 p.

2. Kappes D.W. The Itos Chloride Leach Plant//Randol Gold Forum Squaw Creek 96.—USA.—1996.—P. 383–386