

УДК 622.7:669(574.3)

## ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЫРЬЯ ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА\*



**Н. А. БОБЫРЕНКО<sup>1</sup>**,  
ведущий научный сотрудник,  
канд. хим. наук,  
Bobyrenko.N.A@vnipt.ru



**Е. Ю. МЕШКОВ<sup>1</sup>**,  
главный специалист



**А. А. СОЛОВЬЕВ<sup>1</sup>**,  
начальник лаборатории,  
канд. техн. наук



**С. В. ЗАХАРЬЯН<sup>2</sup>**,  
зав. лабораторией,  
канд. техн. наук

<sup>1</sup>АО «ВНИПИПромтехнологии», Москва, Россия

<sup>2</sup>ТОО «КазГидроМедь», Караганда, Казахстан

### Введение

Сокращение кондиционных запасов цветных и редких металлов обуславливает необходимость вовлечения в переработку сырья, характеризующегося низким содержанием ценных компонентов, высоким содержанием вредных примесей, например мышьяка, и другими особенностями, ограничивающими возможность переработки такого сырья традиционными

\* В работе принимал участие И. А. Парыгин (АО «ВНИПИПромтехнологии»).

Проведено сравнение результатов выщелачивания меди, цинка, кобальта и молибдена из комплексного сульфидного полиметаллического концентрата с высоким содержанием железа и мышьяка, полученного в Центральном Казахстане методами проточного азотнокислотного выщелачивания и двухстадийного противоточного выщелачивания при атмосферном давлении.

**Ключевые слова:** выщелачивание, сульфиды, медь, кобальт, мышьяк, азотная кислота, оксиды азота.

**DOI:** 10.17580/gzh.2021.03.04

металлургическими методами. При этом повышается интерес к развитию способов, ранее не применявшихся в металлургии цветных металлов или реализованных в незначительных масштабах [1–5], в частности к гидрометаллургической переработке сульфидного сырья, которая включает окисление сульфидной серы до элементной или сульфат-ионов и перевод целевых металлов в водную фазу [6–8]. В общем случае эти способы можно разделить на две основные группы: автоклавные [9–11] и реализуемые при атмосферном давлении [12–14]. Внутри групп способы различаются в основном применяемым окислителем (кислород, азотная кислота, треххлористое железо и др.) и условиями проведения выщелачивания. Несмотря на общепризнанные достоинства автоклавных процессов, такие, например, как высокая степень вскрытия сульфидов и возможность осаждения железа в виде гематита с получением хорошо фильтрующихся осадков, интерес к выщелачиванию при атмосферном давлении не снижается. В основном это обусловлено более простым аппаратным оформлением и, следовательно, существенно меньшими капитальными затратами, а также более низкими требованиями

### СЕМАК ЮРИЙ ИЛЛАРИОНОВИЧ



Родился в г. Харькове в 1927 г. Учился в Сталинградском судостроительном техникуме, а затем в Харьковском горном институте, который закончил в 1951 г. по специальности «Горный инженер-шахтостроитель».

Получив распределение, поступил на работу в институт «ВНИПИПромтехнологии» на должность инженера, а затем был назначен групповым инженером Отдела шахтостроения и горной электромеханики. Занимался расчетами крепления подземных сооружений (камер большого сечения), проходимых в сложных горнотехнических условиях.

С 1971 г. Юрий Илларионович работал в Бюро комплексного проектирования главным инженером проекта, занимаясь решением технических задач при проектировании групповых экспериментов. При его непосредственном участии выполнен ряд сложных, не имеющих аналогов проектов.

Под руководством Юрия Илларионовича были внедрены проекты проходки протяженных и многозабойных горных капитальных выработок. Также он осуществлял авторский надзор, участвовал в работах Государственных комиссий.

За участие в разработке нового метода проведения экспериментальных работ Юрий Илларионович Семак был удостоен звания лауреата Государственной премии СССР в области науки и техники за 1980 г.

к квалификации обслуживающего персонала, что зачастую весьма актуально для малоосвоенных регионов. При этом степень извлечения ценных компонентов в раствор может быть не меньше, чем при автоклавном выщелачивании [11, 15].

Настоящая работа посвящена изучению процесса азотнокислотного выщелачивания при атмосферном давлении. Преимуществами данного процесса являются высокая эффективность азотной кислоты как окислителя сульфидных минералов [15], а также возможность регенерации азотной кислоты из выделяющихся оксидов азота [16–18], что, во-первых, сокращает затраты на реагенты, а во-вторых, улучшает экологические показатели производства.

Начиная с 2015 г. и по настоящее время АО «ВНИПИПромтехнологии» (Российская Федерация) совместно с ТОО «КазГидроМедь» (Республика Казахстан) проводит испытания данного процесса применительно к разнообразным видам сырья, включая рудные концентраты, хвосты обогащения, отходы металлургических производств различного состава. Целью этих испытаний является поиск возможных направлений усовершенствования процесса азотнокислотного выщелачивания за счет снижения расхода азотной кислоты, повышения содержания целевых металлов в продуктивном растворе, совершенствования аппаратного оформления, формирования рекомендаций для промышленного внедрения. В статье представлены результаты лабораторных испытаний процесса азотнокислотного выщелачивания флотоконцентрата, полученного из руды месторождения Саяк IV (Центральный Казахстан).

### Характеристика исходного сырья

В табл. 1, 2 представлены результаты химического и фазового анализа пробы исходного концентрата. Эти и другие результаты анализа, представленные в настоящей работе, получены в аккредитованной в системе аккредитации Республики Казахстан испытательной лаборатории ТОО «КазГидроМедь». Определение химического состава проводили с использованием ионного хроматографа Dionex ICS-5000, спектрометра с индуктивно связанной плазмой Agilent 725, а также химических методов анализа. Для определения фазового состава использовали дифрактометр Bruker D2 Phaser.

К целевым компонентам при переработке данного сырья можно отнести медь, цинк, кобальт, молибден, а также благородные металлы, которые в дальнейшем могут быть извлечены из кеков азотнокислотного выщелачивания известными методами, например цианированием. Извлечение металлов из продуктивного раствора может быть осуществлено ионообменными [19, 20], осадительными, электрохимическими способами, а также различными их комбинациями [21, 22]. Как видно, исходное сырье отличается сравнительно низким содержанием сульфидной серы, представленной в основном арсенопиритом и в меньшей степени – пиритом. К отличительным особенностям этого сырья можно отнести высокое содержание карбоната кальция, представленного кальцитом. Во избежание расходования азотной кислоты на взаимодействие с карбонатами целесообразно предварить операцию выщелачивания операцией декарбонизации серной кислотой. Для

**Таблица 1. Содержание основных компонентов в исходном сырье**

Элемент	Содержание, % (масс.)	Элемент	Содержание, % (масс.)
Cu	0,27	As	7,38
Fe	15,51	Ca	12,15
Zn	0,026	S	4,95
Pb	0,031	Cl	0,05
Ag	3,48	Al	2,85
Au	19,0	Si	14,6
Mo	0,057	Te	95,54
Co	0,464	Bi	381,67

Примечание. Содержание Ag, Au, Te и Bi приведено в г/т.

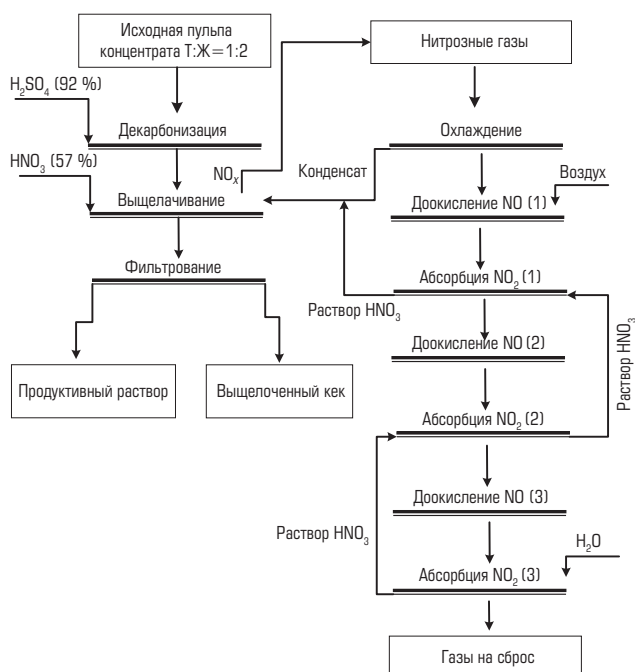
**Таблица 2. Фазовый состав исходного сырья**

Минерал	Химическая формула	Содержание, %
Кварц	SiO <sub>2</sub>	11,3
Андрадит	Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	15,8
Гроссуляр	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	12,7
Данбурит	Ca[B <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	5,2
Геденбергит	CaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	8,4
Анортит	Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	9,8
Эпидот	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Fe(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )(SiO <sub>4</sub> )O(OH)	6,2
Мусковит	KAl <sub>2</sub> ([AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH,F) <sub>2</sub> )	<0,1
Роговая обманка	Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe,Al) <sub>3</sub> (Al,Si) <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	2,4
Хлорит	Mg <sub>6</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	2,7
Улексит	NaCa[B <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>6</sub> ].5H <sub>2</sub> O	<0,1
Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	12,7
Альбит	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	<0,1
Аксинит	Ca <sub>2</sub> (Fe)Al <sub>2</sub> BSi <sub>4</sub> O <sub>15</sub> (OH)	<0,1
Арсенопирит	FeAsS	10
Пирит	FeS <sub>2</sub>	1,4
Кобальтин	CoAsS	<0,1

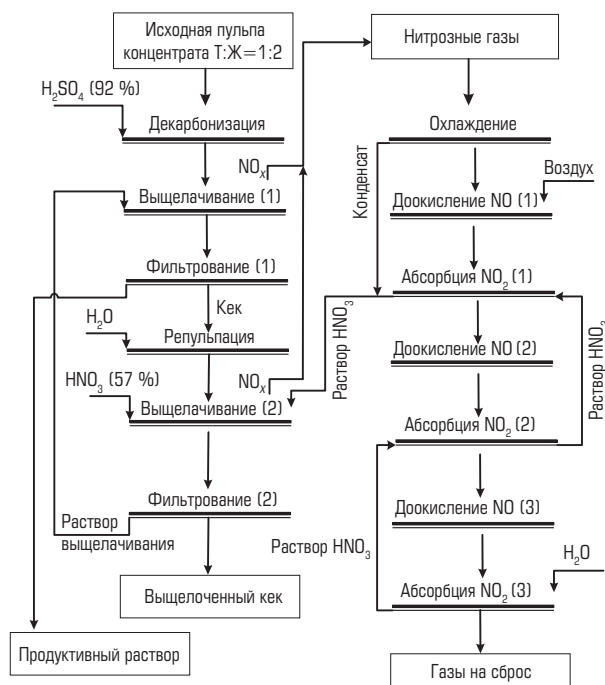
повышения степени извлечения металлов в раствор перед испытаниями было осуществлено доизмельчение концентрата до содержания частиц крупностью +0,045 менее 1 %.

### Методика проведения испытаний

Из практики гидрометаллургической переработки минерального сырья известно, что продуктивные растворы, образующиеся в результате азотнокислотного выщелачивания сульфидных руд и концентратов в режиме проточного движения выщелачивающего раствора и выщелачиваемого сырья, как правило, характеризуются высокими значениями остаточной кислотности (C(H<sup>+</sup>) = 4–6 г-экв/дм<sup>3</sup>), концентрации нитрат-ионов (до 150 г/дм<sup>3</sup>) и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) – 900 мВ [14]. Это, во-первых, осложняет дальнейшую переработку таких растворов, например, из-за повышенного расхода нейтрализующих реагентов, а также сокращения срока службы ионообменных смол в случае их использования для сорбции целевых компонентов, а во-вторых, приводит к нерациональному расходованию азотной кислоты. Известным технологическим приемом, направленным на повышение эффективности



**Рис. 1.** Принципиальная схема одностадийного режима испытаний процесса азотнокислотного выщелачивания сульфидного концентрата Саяк IV



**Рис. 2.** Принципиальная схема двухстадийного режима испытаний процесса азотнокислотного выщелачивания сульфидного концентрата Саяк IV

расходования реагентов, является противоточное выщелачивание [13, 23], которое осуществляют в несколько стадий, между которыми движение выщелачивающего раствора и выщелачиваемого сырья происходит в противоположных направлениях. При этом наиболее концентрированный по выщелачивающему реагенту раствор контактирует с наиболее бедной по выщелачиваемым компонентам фазой и по мере прохождения заданного числа стадий насыщается по извлекаемым компонентам и обедняется по выщелачивающему реагенту. В настоящей работе проведено сравнение результатов выщелачивания флотоконцентрата Саяк IV в прямом одностадийном режиме и двухстадийном противоточном. Принципиальные схемы одно- и двухстадийного вариантов представлены на рис. 1, 2.

Испытания процесса азотнокислотного выщелачивания концентрата Саяк IV проводили на лабораторной установке производительностью до 200 г концентрата в час. Рабочая производительность на протяжении испытаний составляла  $170 \pm 20$  г концентрата в час. Лабораторная установка представляла собой каскад из четырех, последовательно соединенных перетоками реакторов выщелачивания рабочим объемом 2,8 дм<sup>3</sup> (в случае с двухстадийным режимом – двух каскадов по четыре реактора в каждом), снабженных механическими мешалками и электрическими нагревателями. Подачу реагентов осуществляли в головной реактор. Все реакторы выщелачивания были подключены к газоводу, являвшемуся частью системы регенерации азотной кислоты, включавшей в себя теплообменник-конденсатор и абсорбционные аппараты с ситчатыми тарелками, а также аппараты доокисления оксида азота до диоксида кислородом воздуха. Аспирацию газовойоздушной

смеси (ГВС) из реакторов выщелачивания и прокачку их через систему абсорберов осуществляли с помощью вакуумного насоса. Абсорбцию проводили водой, которую подавали в последний по ходу движения ГВС абсорбер. Таким образом достигалось противоточное движение газа и абсорбента. Как известно, водой абсорбируется только оксид азота (IV) с образованием азотной и малоустойчивой азотистой кислот. Последняя весьма быстро разлагается с выделением оксида азота (II) [16, 17]:  $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ ;  $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ .

Для окисления выделяющегося оксида азота (II) до диоксида между абсорберами были установлены доокислительные емкости, обеспечивающие время, необходимое для протекания реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ .

Окисление происходило под действием кислорода воздуха, поступающего в систему через организованные подсосы. Производительность системы по газовой фазе составляла  $180 \pm 20$  ндм<sup>3</sup>/ч. Отработавший абсорбирующий раствор и конденсат из теплообменника, представлявшие собой разбавленные растворы азотной кислоты с концентрацией 60–120 г/дм<sup>3</sup>, объединяли и возвращали на стадию выщелачивания, что позволяло снизить расход концентрированной азотной кислоты без снижения ОВП выщелачивающей системы. Перекачку всех растворов и пульп осуществляли перистальтическими насосами.

При испытаниях в одностадийном режиме декарбонизованную серной кислотой до значения pH = 3–5 пульпу концентрата подавали в первый реактор выщелачивания, туда же поступала смесь конденсата и абсорбирующего раствора из системы регенерации азотной кислоты. Затем пульпу по переток

доставляли во второй реактор выщелачивания, в который осуществляли подачу концентрированной (57 % (масс.)) азотной кислоты. Далее пульпа последовательно проходила еще два реактора выщелачивания, и затем ее направляли на операцию фильтрования с получением выщелоченного кека и продуктивного раствора (ПР).

В двухстадиальном режиме декарбонизованную пульпу подавали в головной реактор выщелачивания первой стадии, туда же поступал раствор выщелачивания (РВ), образовавшийся в результате фильтрования пульпы со второй стадии выщелачивания. После прохождения четырех реакторов первой стадии пульпу фильтровали, при этом получали продуктивный раствор и не полностью выщелоченный кек, который распульповывали водой и направляли на вторую стадию выщелачивания, куда также подавали конденсат и абсорбирующий раствор из системы регенерации азотной кислоты и концентрированную азотную кислоту. После прохождения четырех реакторов второй стадии выщелачивания пульпу фильтровали, в результате получался выщелоченный кек и раствор выщелачивания для первой стадии. Таким образом в двухстадиальном режиме осуществляли противоточное движение выщелачивающего раствора и концентрата. Предполагалось, что это позволит уменьшить удельный расход азотной кислоты, а также понизить остаточную кислотность и значение ОВП продуктивного раствора. В табл. 3 представлены основные параметры проведения испытаний.

На протяжении испытаний периодически выполняли замеры ОВП пульпы во всех реакторах выщелачивания, а также отбор проб пульпы и технологических растворов на химический анализ.

### Обсуждение полученных результатов

В табл. 4 представлены результаты химического анализа проб кеков выщелачивания и продуктивных растворов, отобранных после стабилизации соответствующих режимов выщелачивания – одно- и двухстадиального, а также рассчитанные значения степени извлечения компонентов в ПР. Как видно из представленных данных, продуктивный раствор двухстадиального выщелачивания характеризуется пониженными значениями ОВП, кислотности, концентрации нитрат-ионов, а также несколько меньшими концентрациями железа и мышьяка по сравнению с продуктивным раствором, полученным в одностадиальном режиме. При этом степень извлечения меди, кобальта, молибдена достаточно высокая и для двух режимов различается незначительно.

Таблица 3. Основные технологические параметры испытаний

Параметр	Одна стадия	Две стадии	
		Первая стадия	Вторая стадия
Ж:Т декарбонизованной пульпы	2:1	2:1	–
Продолжительность выщелачивания, ч	10,7	10,7	16,1
Ж:Т выщелачивания	6:1	(5,5÷6):1	(6,5÷7):1
Температура, °С	80±2	80±2	80±2
Расход декарбонизованной пульпы, дм <sup>3</sup> /ч	0,4±0,04	0,4±0,04	–
Расход HNO <sub>3</sub> (57 % (масс.)), дм <sup>3</sup> /ч	0,12±0,01	–	0,06±0,006
Расход смеси абсорбирующего раствора и конденсата, дм <sup>3</sup> /ч	0,56±0,06	–	0,41±0,04
Расход РВ на первую стадию, дм <sup>3</sup> /ч	–	0,65±0,07	–
Расход пульпы на вторую стадию, дм <sup>3</sup> /ч	–	–	0,24±0,01
ОВП продуктивного раствора, мВ	740–760	640–660	–
Кислотность продуктивного раствора Н <sup>+</sup> , г-экв/дм <sup>3</sup>	1,4–1,8	0,3–0,6	–
Содержание нитрат-ионов в продуктивном растворе, г/дм <sup>3</sup>	85–90	45–50	–

Снижение содержания железа и мышьяка в ПР при двухстадиальном режиме объясняется их переосаждением на второй стадии выщелачивания; при этом раствор выщелачивания, поступающий со второй стадии выщелачивания на первую, обеднен по этим элементам, и, следовательно, содержание их в продуктивном растворе также снижено относительно одностадиального режима. Это предположение подтверждается данными табл. 5, где приведен фазовый состав кеков для двухстадиального режима. Как видно, в кеке второй стадии выщелачивания присутствует двуводный арсенат железа – скородит, при этом в кеке первой стадии выщелачивания он не обнаружен. Выщелоченный кек, как и следовало ожидать, содержит большое количество сульфата кальция в форме бассанита; очевидно, основная его часть образуется на операции декарбонизации при взаимодействии кальцита с серной кислотой. Отсутствие в фазовом составе сульфидных минералов свидетельствует об эффективности их разложения. Примечательно то, что в кеках выщелачивания практически не обнаружена элементная сера, т. е. в исследованном процессе окисление сульфидной серы происходило в основном до сульфат-ионов.

Таблица 4. Результаты химического анализа кеков и продуктивных растворов выщелачивания

Режим	Фаза	Определяемые компоненты								ОВП, мВ
		Cu	Fe	Zn	As	Co	Mo	H <sup>+</sup> , г-экв/дм <sup>3</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
Одна стадия	Кек, %	0,017	6,420	0,019	0,031	1,04*	54,7*	–	–	–
	ПР, г/дм <sup>3</sup>	0,44	20,71	0,03	12,28	0,77	0,09	1,82	88,7	741
	Степень извлечения, %	96,98	80,13	64,92	99,80	99,99	95,39	–	–	–
Две стадии	Кек, %	0,005	7,354	0,008	2,220	–	135,0*	–	–	–
	ПР, г/дм <sup>3</sup>	0,45	19,97	0,04	10,52	0,77	0,08	0,35	46,7	658
	Степень извлечения, %	99,11	77,24	85,23	85,56	~100	88,60	–	–	–

\*В г/т.

Таблица 5. Фазовый состав кеков выщелачивания в двухстадийном режиме

Минерал	Химическая формула	Содержание, %		
		Твердая фаза после декарбонизации	Кек после первой стадии выщелачивания	Кек после второй стадии выщелачивания
Кварц	SiO <sub>2</sub>	9	12,4	14,3
Бассанит	CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	19	21,3	19,1
Андрадит	Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	10	14,4	3,5
Гроссуляр	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	10	9,5	3,8
Данбурит	Ca[B <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	4,8	6,9	7,2
Геденбергит	CaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3,1	10,8	9,4
Анортит	Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	5,1	9,7	11,1
Эпидот	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Fe(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )(SiO <sub>4</sub> )O(OH)	5,9	4,7	4,7
Мусковит	KAl <sub>2</sub> ([AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH,F) <sub>2</sub> )	4,8	3,7	4,9
Роговая обманка	Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe,Al) <sub>5</sub> (Al,Si) <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	2	3,6	4,2
Хлорит	Mg <sub>6</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	1,7	<0,1	–
Улексит	NaCa[B <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>6</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	3,5	1,8	0,2
Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	1,2	–	<0,1
Альбит	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	5,9	–	–
Аксинит	Ca <sub>2</sub> (Fe)Al <sub>2</sub> BSi <sub>4</sub> O <sub>15</sub> (OH)	3,4	–	–
Сера элементарная	S	–	<0,1	<0,1
Арсенопирит	FeAsS	9	–	–
Гипс	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	–	–	–
Скородит	FeAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	–	–	16

Таблица 6. Оценка материального баланса процессов выщелачивания и абсорбции NO<sub>x</sub> по азоту

Режим	Приход				Расход				
	Поток	Расход, дм <sup>3</sup> /ч	Содержание в жидкости NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ГВС NO <sub>2</sub> , г/дм <sup>3</sup>	Расход N, г/ч	Поток	Расход, дм <sup>3</sup> /ч	Содержание в жидкости NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ГВС NO <sub>2</sub> , г/дм <sup>3</sup>	Расход N, г/ч	
Одна стадия	Выщелачивание								
	HNO <sub>3</sub>	0,118	757,3	20,2	ПР	1	88,7	20	
	Абсорбирующий раствор + конденсат	0,564	71,5	9,1	ГВС	180	0,17	9,3	
	Итого N, г/ч				29,3	Итого N, г/ч			29,3
	Охлаждение ГВС и абсорбция NO <sub>x</sub>								
	Вода	0,53	0	0	Абсорбирующий раствор + конденсат	0,564	71,5	9,1	
	ГВС	180	0,17	9,3	ГВС на сброс	165,4	0,003	0,2	
Итого N, г/ч				9,3	Итого N, г/ч			9,3	
Две стадии	Выщелачивание								
	HNO <sub>3</sub>	0,061	757,3	10,5	ПР	0,98	46,7	10,3	
	Абсорбирующий раствор + конденсат	0,411	98,1	9,1	ГВС	180	0,17	9,3	
	Итого N, г/ч				19,6	Итого N, г/ч			19,6
	Охлаждение ГВС и абсорбция NO <sub>x</sub>								
	Вода	0,341	0	0	Абсорбирующий раствор + конденсат	0,411	98,1	9,1	
	ГВС	180	0,17	9,3	ГВС на сброс	165,4	0,003	0,2	
Итого N, г/ч				9,3	Итого N, г/ч			9,3	

Поведение благородных металлов в обоих режимах отличалось от ожидаемого. Анализ показал, что до 50 % золота и до 30 % серебра переходило в продуктивный раствор, т. е. не происходило ожидаемого концентрирования в кеках выщелачивания, что, безусловно, является негативным фактором, поскольку осложняет схему их извлечения. Предположительно это могло произойти из-за высокого содержания хлорид-ионов (более 0,8 г/дм<sup>3</sup>) в технической воде, используемой для проведения испытаний. Данный эффект нуждается в дополнительном изучении.

Для оценки эффективности предложенного способа выщелачивания флотоконцентрата Саяк IV и возможности снижения расхода азотной кислоты целесообразно рассмотреть распределение азотсодержащих соединений, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях (нитрат-ионов, оксидов азота), по технологическим потокам. В табл. 6 приведена оценка материального баланса по азотсодержащим соединениям; для упрощения расчета баланс составлен по атомарному азоту на основании данных о концентрации нитрат-ионов в соответствующих потоках, а также по результатам замеров концентрации окислов азота в газовой смеси (анализ на содержание NO<sub>x</sub> выполняли путем отбора аликвоты газа с 5%-ным раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, нейтрализованным по метиленовому красному, с последующим титриметрическим определением количества образовавшейся азотной кислоты и пересчетом на содержание NO<sub>2</sub> в пробе ГВС).

Несмотря на то, что приведенный баланс является оценочным, поскольку составлен на основании результатов лабораторных испытаний, проведенных в непрерывном режиме в течение сравнительно короткого промежутка времени (общая продолжительность испытаний составила 130 ч, всего было переработано 22,2 кг исходного сырья), его анализ позволяет сделать некоторые выводы относительно возможности снижения расхода азотной кислоты.

В режиме проточного одностадийного выщелачивания азотсодержащие соединения, поступающие в процесс в виде концентрированной азотной кислоты и раствора, образующегося в системе регенерации азотной кислоты, распределяются по продуктам реакции следующим образом:

- количество азота, перешедшего в газовую фазу в виде оксидов при окислении сульфидных минералов, – 31,7 %;
- количество азота, ушедшего с продуктивным раствором в виде нитрат-ионов, – 68,3 %.

Расход азотной кислоты (в пересчете на 100 %) в этом режиме составил 531 г/кг концентрата. Достигнутая степень регенерации азотной кислоты из оксидов азота 97,8 %.

В режиме двухстадийного противоточного выщелачивания азотсодержащие соединения, поступающие в процесс в виде концентрированной азотной кислоты и раствора, образующегося в системе регенерации азотной кислоты, распределяются по продуктам реакции следующим образом:

- количество азота, перешедшего в газовую фазу в виде оксидов при окислении сульфидных минералов и элементной серы, – 47,4 %;
- количество азота, ушедшего с продуктивным раствором в виде нитрат-ионов, – 52,6 %.

Расход азотной кислоты (в пересчете на 100 %) в этом режиме составил 275 г/кг концентрата. Достигнутая степень регенерации азотной кислоты из оксидов азота 97,8 %.

Несмотря на снижение остаточной концентрации нитрат-ионов в продуктивном растворе с 88,7 г/дм<sup>3</sup> в одностадийном режиме до 46,7 г/дм<sup>3</sup> в двухстадийном, потери окислителя остаются весьма значительными – более половины (в пересчете на азот) общего количества, подаваемого на выщелачивание. Следует заметить, что в условиях практически полной регенерации азотной кислоты из выделяющихся при окислении сульфидных минералов оксидов азота основной расход окислителя

направлен на восполнение потерь, обусловленных выбыванием из выщелачивающей системы нитратов совместно с продуктивным раствором, и лишь в незначительной степени – потерь оксидов азота с газовой фазой.

Системы улавливания оксидов азота известны из технологии производства азотной кислоты. Их продолжают совершенствовать, и данные системы могут быть адаптированы для нужд гидрометаллургии. Внедрение их в производство, вероятно, лишь вопрос экономической конъюнктуры. Еще одним усовершенствованием процесса азотнокислотного выщелачивания может стать возврат нитрат-ионов, содержащихся в продуктивных растворах, на операцию выщелачивания путем перевода их в оксиды азота с последующей регенерацией азотной кислоты или извлечения каким-либо другим методом, например ионным обменом. Возможным способом возврата нитрат-ионов на выщелачивание может стать использование для абсорбции нитрозных газов обратного раствора, образующегося после извлечения ценных компонентов из продуктивного раствора.

### Заключение

Испытания процесса азотнокислотного выщелачивания сульфидного полиметаллического флотоконцентрата из руды месторождения Саяк IV (Центральный Казахстан) показали, что проведение процесса в режиме двухстадийного противотока позволяет получать продуктивные растворы с меньшей остаточной кислотностью и окислительно-восстановительным потенциалом, а также уменьшить расход азотной кислоты почти в два раза, без снижения степени извлечения ценных компонентов по сравнению с аналогичным процессом, проводимым в режиме прямотока.

Показано, что при использовании системы регенерации азотной кислоты из выделяющихся при выщелачивании оксидов азота основным источником потерь окислителя являются нитрат-ионы, содержащиеся в продуктивном растворе.

### Библиографический список

1. Рыльникова М. В., Юн А. Б., Терентьева И. В., Есина Е. Н. Восполнение выбывающих мощностей рудников на стадии доработки балансовых запасов месторождения – условие экологически сбалансированного развития Жезказганского региона // Маркшейдерский вестник. 2016. № 5(114). С. 6–10.
2. Каплунов Д. Р., Рыльникова М. В., Юн А. Б., Терентьева И. В. Становление нового технологического уклада комплексного освоения недр при истощении балансовых запасов месторождений // Горный журнал. 2019. № 4. С. 11–14. DOI: 10.17580/gzh.2019.04.02
3. Espinoza R. D., Rojo J. Towards sustainable mining (Part I): Valuing investment opportunities in the mining sector // Resources Policy. 2017. Vol. 52. P. 7–18.
4. Pimentel B. S., Gonzales E. S., Barbosa G. N. O. Decision-support models for sustainable mining networks: fundamentals and challenges // Journal of Cleaner Production. 2016. Vol. 112. P. 2145–2157.
5. Mubarok M. Z., Sukanto K., Ichlas Z. T., Sugiarto A. T. Direct sulfuric acid leaching of zinc sulfide concentrate using ozone as oxidant under atmospheric pressure // Mining, Metallurgy & Exploration. 2018. Vol. 35. Iss. 3. P. 133–140.
6. Kaizong Xia, Congxin Chen, Yangyang Deng, Guofeng Xiao, Yun Zheng et al. In situ monitoring and analysis of the mining-induced deep ground movement in a metal mine // International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences. 2018. Vol. 109. P. 32–51.
7. Вольдман Г. М., Зеликман А. Н. Теория гидрометаллургических процессов : учеб. пособие. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Интермет Инжиниринг, 2003. – 462 с.
8. Dreisinger D. Keynote address: hydrometallurgical process development for complex ores and concentrates // The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2009. Vol. 109. Iss. 5. P. 253–271.
9. Baozhong Ma, Weijiao Yang, Bo Yang, Chengyan Wang, Yongqiang Chen, Yonglu Zhang. Pilot-scale plant study on the innovative nitric acid pressure leaching technology for laterite ores // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 155. P. 88–94.
10. Шахалов А. А., Оспанов Е. А., Набойченко С. С., Фоменко И. В. Особенности процесса гидротермальной обработки сульфидных медно-цинковых концентратов // Цветные металлы. 2019. № 2. С. 25–32. DOI: 10.17580/tsm.2019.02.04
11. Аллаберганов Р. Д. Фундаментальная и прикладная гидрометаллургия. – Ташкент : Научно-исследовательский институт минеральных ресурсов, 2012. – 276 с.
12. Рогожников Д. А., Мамяченков С. В., Анисимова О. С. Азотнокислотное выщелачивание медно-цинковых сульфидных промпродуктов // Metallurg. 2016. № 2. С. 94–97.
13. Медведев А. С., Александров П. В. Поисковые исследования по переработке низкосортного молибденитового концентрата азотнокислым способом // Известия вузов. Цветная металлургия. 2009. № 4. С. 39–42.
14. Агапатов Я. Е., Каримова Л. М., Хажимухаметов Т. А., Мешков Е. Ю., Бобыренко Н. А. Разработка схемы гидрометаллургической переработки высокосернистых медных

сульфидных концентратов // Научно-технический вестник Поволжья. 2019. № 7. С. 32–36.

15. Филиппов А. П., Нестеров Ю. В. Редокс-процессы и интенсификация выщелачивания металлов. – М.: ИД «Руда и Металлы», 2009. – 543 с.

16. Атрошенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1970. – 496 с.

17. Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты: учеб. пособие. – 2-е изд., испр. – СПб.: Лань, 2013. – 256 с.

18. Александров П. В., Медведев А. С., Камкин Р. И. Абсорбция нитрозных газов, выделяющихся при азотно-кислотном разложении сульфидных минералов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2011. № 2. С. 12–17.

19. Захарьян С. В., Каримова Л. М., Набойченко С. С., Рогожников Д. А. Сорбционное извлечение меди на ионите Lewatit Monoplus TP-220 из растворов азотнокислого выщелачивания медного концентрата // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2018. Т. 22. № 6(137). С. 204–212.

20. Гедгагов Э. И., Захарьян С. В., Терентьева И. В., Серикбай А. У. Промышленный импрегнированный сорбент для извлечения кобальта из никелевых растворов // Цветные металлы. 2018. № 2. С. 15–22. DOI: 10.17580/tsm.2018.02.02

21. Набойченко С. С., Ковязин А. А., Тимофеев К. Л., Крайхин С. А. Переработка металлургических пылей в сульфатно-азотнокислых средах // Цветные металлы. 2020. № 11. С. 19–23. DOI: 10.17580/tsm.2020.11.03

22. Захарьян С. В., Рогожников Д. А., Каримова Л. М., Набойченко С. С., Дизер О. А. Исследование гидromеталлургической переработки растворов выщелачивания обогащенного медного концентрата // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2018. Т. 22. № 5(136). С. 207–213.

23. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: учебник. – 11-е изд., дораб. – М.: Альянс, 2005. – 750 с. ГЖ

«GORNYI ZHURNAL», 2021, № 3, pp. 92–98  
DOI: 10.17580/gzh.2021.03.04

**Laboratory tests of the hydrometallurgical method for processing polymetallic raw material in Central Kazakhstan**

**Information about authors**

**N. A. Bobyrenko**<sup>1</sup>, Leading Researcher, Candidate of Chemical Sciences, Bobyrenko.N.A@vnipt.ru

**E. Yu. Meshkov**<sup>1</sup>, Chief Specialist

**A. A. Soloviev**<sup>1</sup>, Head of Laboratory, Candidate of Engineering Sciences

**S. V. Zakharyan**<sup>2</sup>, Head of Laboratory, Candidate of Engineering Sciences

<sup>1</sup>VNIPIpromtekhologii, Moscow, Russia

<sup>2</sup>KazGidroMed, Karaganda, Kazakhstan

**Abstract**

Within the scope of this study the leaching process of Cu, Zn, Co, Mo from the complex polymetallic sulfide concentrate with high Fe, As, which was produced in Central Kazakhstan using two methods is examined. The metal concentrations in the concentrate were 0.27% Cu, 0.026% Zn, 0.464% Co, 0.057% Mo, 15.51% Fe, 7.38% As. Nitrogen oxides formed in the processes of leaching were absorbed with water, the return of absorption product to the operation of leaching allowed reducing the consumption of nitric acid.

The single-stage nitric acid leaching experiment was carried out at the leach concentrate productivity of 170±20 g/h, 80±2 °C, liquid/solid mass ratio (L/S) 6/1, leach time of 10.7 h, and nitric acid (57%) consumption of 0.12±0.01 l/h. The degree of capture of nitrous gases reached 97.8%. In these conditions Cu, Zn, Co, Mo, Fe, As were obtained with dissolution efficiencies of 96.98, 64.92, 99.99, 95.39, 80.13 and 99.80% respectively. Concentrations of NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sup>+</sup> and redox potential in the leachate were 88.7 g/l, 1.82 mol/l and 741 mV, respectively.

The two-stage counter-current nitric acid leaching experiment was carried out at the leach concentrate productivity of 170±20 g/h, 80±2 °C, L/S 6/1, leach time of 26.8 h, and nitric acid (57%) consumption of 0.06±0.006 l/h. The degree of capture of nitrous gases reached 97.8%. In these conditions Cu, Zn, Co, Mo, Fe, As were obtained with dissolution efficiencies of 99.11, 85.23, 100.00, 88.60, 77.24 and 85.56%, respectively. Concentrations of NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sup>+</sup> and redox potential in the leachate were 46.7 g/l, 0.35 mol/l and 658 mV, respectively.

Compared to single-stage leaching, two-stage counter-current nitric acid leaching allows the significant economy of nitric acid (256 g of 100% HNO<sub>3</sub> per kilogram of concentrate), which is reduction of 48%. Moreover, counter-current leaching enables reduction in concentrations of NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sup>+</sup> and redox potential in the leachate. The further studies should focus on possible reduction in nitric acid consumption by lowering concentration of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> in leachate.

The authors appreciate participation of I. A. Parygin, VNIPIpromtekhologii in this study.

**Keywords:** leaching, sulfides, copper, cobalt, arsenic, nitric acid, nitrogen oxides.

**References**

1. Rylnikova M. V., Yun A. B., Terentyeva I. V., Esina E. N. Completion of the disposed capacities of mines at the stage of completion of balance sheet field reserves – the condition of ecologically balanced development of the Zhezkazgan region. *Marksheydskiy vestnik*. 2016. No. 5(114). pp. 6–10.

2. Kaplunov D. R., Rylnikova M. V., Yun A. B., Terenteva I. V. A new technological policy for integrated subsoil development in the conditions of depleting mineral reserves and resources. *Gornyi Zhurnal*. 2019. No. 4. pp. 11–14. DOI: 10.17580/gzh.2019.04.02

3. Espinoza R. D., Rojo J. Towards sustainable mining (Part I): Valuing investment opportunities in the mining sector. *Resources Policy*. 2017. Vol. 52. pp. 7–18.

4. Pimentel B. S., Gonzales E. S., Barbosa G. N. O. Decision-support models for sustainable mining networks: fundamentals and challenges. *Journal of Cleaner Production*. 2016. Vol. 112. pp. 2145–2157.

5. Mubarak M. Z., Sukanto K., Ichlas Z. T., Sugiarto A. T. Direct sulfuric acid leaching of zinc sulfide concentrate using ozone as oxidant under atmospheric pressure. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 2018. Vol. 35, Iss. 3. pp. 133–140.

6. Kaizong Xia, Congxin Chen, Yangyang Deng, Guofeng Xiao, Yun Zheng et al. In situ monitoring and analysis of the mining-induced deep ground movement in a metal mine. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. 2018. Vol. 109. pp. 32–51.

7. Voldman G. M., Zelikman A. N. Theory of processes in hydrometallurgy: Educational aid. 4th edition, revised and enlarged. Moscow: Internet Inzhiniring, 2003. 462 p.

8. Dreisinger D. Keynote address: hydrometallurgical process development for complex ores and concentrates. *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2009. Vol. 109, Iss. 5. pp. 253–271.

9. Baozhong Ma, Weijiao Yang, Bo Yang, Chengyan Wang, Yongqiang Chen, Yonglu Zhang. Pilot-scale plant study on the innovative nitric acid pressure leaching technology for laterite ores. *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 155. pp. 88–94.

10. Shakhhalov A. A., Ospanov E. A., Naboychenko S. S., Fomenko I. V. Features of hydrothermal alteration of copper-zinc sulfide concentrates. *Tsvetnyye Metally*. 2019. No. 2. pp. 25–32. DOI: 10.17580/tsm.2019.02.04

11. Allabergenov R. D. Basic and applied hydrometallurgy. Tashkent: Nauchno-issledovatel'skii institut mineralnykh resursov, 2012. 276 p.

12. Rogozhnikov D. A., Mamyachenkov S. V., Anisimova O. S. Nitric acid leaching of copper-zinc sulfide middlings. *Metallurgist*. 2016. Vol. 60, No. 1–2. pp. 229–233.

13. Medvedev A. S., Aleksandrov P. V. Investigations on processing low-grade molybdenum concentrate by the nitric-acid method. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2009. Vol. 50, No. 4. pp. 353–356.

14. Agapitov Ya. E., Karimova L. M., Khazhimukhametov T. A., Meshkov E. Yu., Bobyrenko N. A. Development of a scheme for hydrometallurgical processing of high-sulfur copper sulphide concentrates. *Nauchno-tehnicheskiiy vestnik Povolzhya*. 2019. No. 7. pp. 32–36.

15. Filippov A. P., Nesterov Yu. V. Redox processes and intensification of metal leaching. Moscow: "Ore and Metals" Publishing House, 2009. 543 p.

16. Atrashchenko V. I., Kargin S. I. Nitric acid technology. 3rd enlarged and revised edition. Moscow: Khimiya, 1970. 496 p.

17. Ilin A. P., Kunin A. V. Nitric acid production: Educational aid. 2nd enlarged edition. Saint-Petersburg: Lan, 2013. 256 p.

18. Aleksandrov P. V., Medvedev A. S., Kamkin R. I. Absorption of nitrous gases evolving during nitric acidic decomposition of sulfide minerals. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2011. Vol. 52, No. 2. pp. 140–145.

19. Zakharyan S. V., Karimova L. M., Naboychenko S. S., Rogozhnikov D. A. Sorption extraction of copper by ionite lewatis monoplus tp-220 from nitric acid solutions of copper concentrate leaching. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2018. Vol. 22, No. 6(137). pp. 204–212.

20. Gedgagov E. I., Zakharyan S. V., Terenteva I. V., Serikbay A. U. Industrial impregnated sorbent for cobalt extraction from nickel solutions. *Tsvetnyye Metally*. 2018. No. 2. pp. 15–22. DOI: 10.17580/tsm.2018.02.02

21. Naboychenko S. S., Kovyazin A. A., Timofeev K. L., Krayukhin S. A. Processing of metallurgical dusts in sulfate-nitrate solutions. *Tsvetnyye Metally*. 2020. No. 11. pp. 19–23. DOI: 10.17580/tsm.2020.11.03

22. Zakharyan S. V., Rogozhnikov D. A., Karimova L. M., Naboychenko S. S., Dizier O. A. Study of hydrometallurgical processing of roasted copper concentrate leach solutions. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2018. Vol. 22, No. 5(136). pp. 207–213.

23. Kasatkin A. G. Major processes and equipment of chemical technology: Textbook. 11th enlarged edition. Moscow: AlyanS, 2005. 750 p.