

ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ И ОТХОДОВ RECYCLING OF MAN-MADE MINERAL FORMATIONS AND WASTE

ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online)

УДК 669.213

DOI: 10.18503/1995-2732-2021-19-1-17-28



СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МАЛОТОКСИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ЗОЛОТА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Никитина Т.Ю., Петров Г.В.

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. Актуальность: анализ современного состояния мировой золотодобычи свидетельствует о существенном изменении структуры минерально-сырьевой базы золота за счет нарастания доли вторичных и техногенных ресурсов. Применение исторически доминирующей технологии цианистого выщелачивания золота в последнее время осложняется ростом упорности перерабатываемого сырья и постоянно ужесточающимися требованиями к экологической безопасности предприятий золотодобычи. В первую очередь это относится к использованию техногенных золотосодержащих отходов горно-металлургического комплекса, переработка которых осуществляется на месте образования с использованием геотехнологий. Применение альтернативных цианиду натрия реагентов-комплексообразователей золота позволит обеспечить прямое гидрометаллургическое вскрытие упорного разнотипного сырья без предварительного его кондиционирования, снижение безвозвратного техногенного рассеяния золота и сокращение ореолов загрязнения экосистем отходами золотодобычи, в том числе отвальным продуктами применяемой цианидной технологии. **Цель работы:** аналитический обзор современного состояния гидрометаллургии золота и обоснование применения комплексообразующих нецианидных реагентов для повышения технико-экономических показателей переработки техногенного сырья и экологической безопасности предприятий золотодобычи. **Задачи:** 1. Анализ современного состояния мировой минерально-сырьевой базы золота. 2. Характеристика основных видов техногенного золотосодержащего сырья. 3. Обоснование применения нецианидных комплексообразователей для растворения золота и их сравнительная оценка. **Результаты:** выявлены технологические особенности использования нецианидных реагентов при выщелачивании золота по отношению к различным типам техногенного сырья. **Заключение:** анализ промышленной практики цианистого выщелачивания в совокупности с данными исследовательских работ и опытом применения менее токсичных и экологически безопасных реагентов-комплексообразователей золота подтверждают принципиальную возможность эффективного прямого гидрометаллургического вскрытия рудного и техногенного сырья с использованием альтернативных цианиду растворителей.

Ключевые слова: золото, техногенное сырье, низкокачественное золотосодержащее сырье, нецианидные растворители золота, выщелачивание, извлечение золота.

© Никитина Т.Ю., Петров Г.В., 2021

Для цитирования

Никитина Т.Ю., Петров Г.В. Современное состояние и технологические перспективы применения малотоксичных растворителей золота для переработки техногенного сырья // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2021. Т.19. №1. С. 17–28. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-1-17-28>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

CURRENT STATE AND TECHNOLOGICAL PROSPECTS OF APPLYING LOW-TOXIC GOLD SOLVENTS FOR PROCESSING TECHNOGENIC RAW MATERIALS

Nikitina T.Yu., Petrov G.V.

Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

Abstract. Relevance. The analysis of the current state of global gold mining indicates a significant change in the structure of the mineral resource base of gold due to the increase in the share of secondary and technogenic resources. The use of the historically dominant technology of cyanide leaching of gold has recently been complicated by the increasing refractory of processed raw materials and the ever-tightening requirements for environmental safety of gold mining enterprises. First of all, this applies to the use of technogenic gold-containing waste from the mining and metallurgical complex, which is processed at the site of formation using geotechnology. The use of gold complexing agents alternative to sodium cyanide, will allow for the direct hydrometallurgical opening of refractory raw materials of different types without prior conditioning, reducing the irrevocable technogenic dispersion of gold and reducing zones of pollution of ecosystems by gold mining waste, including the waste products of the cyanide technology used. **Objectives:** The research is aimed at conducting an analytical review of the current state of gold hydrometallurgy and providing a rationale for applying complexing non-cyanide agents to increase technical and economic indicators of processing technogenic raw materials and environmental safety of gold mining enterprises. **Tasks:** 1. To analyze the current state of the global mineral resource base of gold. 2. To characterize main types of technogenic gold-containing raw materials. 3. To provide a rationale for applying non-cyanide complexing gold solvents and carry out a comparative assessment. **Findings:** The authors revealed technological features of using non-cyanide agents, when leaching gold, in respect of different types of technogenic raw materials. **Conclusion:** The analysis of industrial practice of cyanide leaching, the research findings and experience of applying less toxic and more environmental-friendly complexing agents of gold prove a general possibility of efficient direct hydrometallurgical opening of ore and technogenic raw materials using solvents alternative to cyanide.

Keywords: gold, technogenic raw materials, low-grade gold-containing raw materials, non-cyanide gold solvents, leaching, gold extraction.

For citation

Nikitina T.Yu., Petrov G.V. Current State and Technological Prospects of Applying Low-Toxic Gold Solvents for Processing Technogenic Raw Materials. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2021, vol. 19, no. 1, pp. 17–28. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-1-17-28>

Введение

Современное состояние мирового золотодобывающего комплекса характеризуется устойчивой тенденцией ухудшения качества традиционных минеральных источников за счет вовлечения в переработку упорных руд и концентратов, а также масштабного освоения запасов разнотипного техногенного сырья (шламы гидрометаллургического производства, хвосты обогатительных фабрик, золы, шлаки). Применение традиционных технологий золотодобычи, в первую очередь прямого цианирования, сопровождается заниженными показателями извлечения золота (не превышает 60%) и образованием значительного количества отвальных шламов с его высоким остаточным содержанием. Повышенный расход цианида, необходимый для поддержания рентабельно приемлемых технологических показателей, приводит к ухудшению экологических характеристик производства. Применение предварительного кондиционирования рудного и

техногенного сырья (ультратонкое измельчение, обжиг, автоклавное и бактериальное окисление) сопровождается ростом технологических схем и незавершенного производства, увеличением количества богатых по золоту полупродуктов, требующих переработки. С этих позиций для Российской Федерации, являющейся крупнейшим мировым производителем золота, представляет значительную актуальность поиск альтернативных цианиду реагентов и разработка эффективных методов гидрометаллургического вскрытия разнотипного золотосодержащего сырья [1–3].

Анализ современного состояния мировой минерально-сырьевой базы золота

Золотодобывающая отрасль РФ продолжает активно развиваться во многих областях: увеличение границ добычи и производства золота, увеличение активности золотодобытчиков на отечественных и зарубежных финансовых рынках, наращивание производственных мощностей. Однако отечественные компании, как и прежде,

недооценены и остаются на «втором плане», испытывая трудности с доступом к современному технологическому оборудованию и финансовым инструментам, что может объясняться в первую очередь внешними ограничениями по сравнению с западными предприятиями [4].

По данным Союза золотопромышленников РФ и компании «Ernst & Young» на 10 стран приходится приблизительно 70% общемировых запасов золота. Фонд золота Российской Федерации составляет около 5,3 тыс. т (9,8% от общемировых запасов), уступая лишь Австралии и ЮАР (рис. 1, 2) [5].

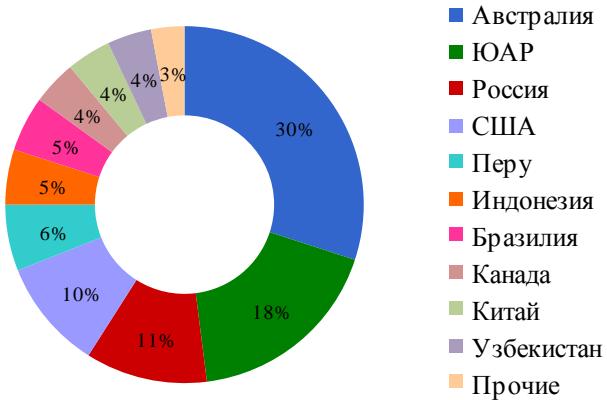


Рис. 1. Диаграмма распределения (%) 10 крупнейших стран по запасам золота на 2019 год
[URL:<https://zolotodb.ru/>]

Fig. 1. Distribution chart (%) of the top 10 countries by gold reserves for 2019 [URL:<https://zolotodb.ru/>]

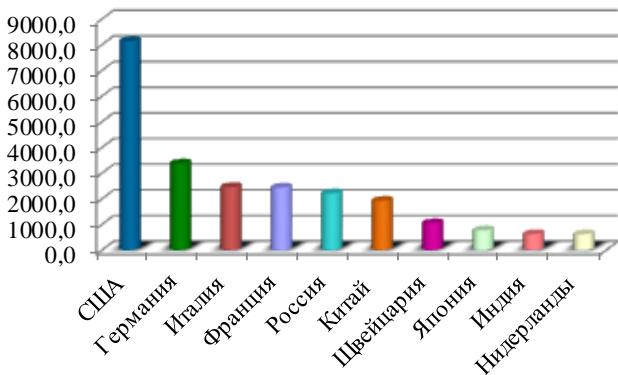


Рис. 2. Диаграмма распределения (тонн) 10 крупнейших стран по золотовалютному резерву на 2019 год [URL:<https://quote.rbc.ru/>]

Fig. 2. Distribution chart (t) of the 10 largest countries by gold and foreign exchange reserve for 2019 [URL:<https://quote.rbc.ru/>]

По данным Федерального агентства недропользования в 2019 году приращение запасов золота в недрах РФ составило около 347 т, что немного обгоняет объем добычи. Суммарный уровень запасов категорий А+В+C₁ (разведанные) и C₂ (предварительно оцененные) составляет приблизительно 14,5 тыс. т.

Крупнейшим производителем золота в 2019 году является Китай (399,7 т) (рис. 3) [6]. Общий объем производства золота в России, как из минерального, так и из вторичного сырья, в течение последних 9 лет постоянно увеличивался и в 2019 году составил рекордные 368 т [7].

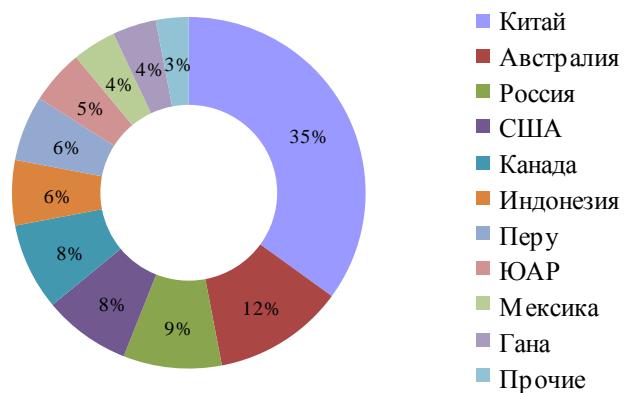


Рис. 3. Диаграмма распределения (%) 10 крупнейших стран по добыче золота на 2019 год
[URL:<https://zolotodb.ru/>]

Fig. 3. Distribution chart (%) of the top 10 gold mining countries for 2019 [URL:<https://zolotodb.ru/>]

По оценке отечественного Союза золотопромышленников в ближайшие 3–5 лет РФ может занять устойчивое второе место по показателю «добыча золота» по причине роста числа небольших золотодобывающих компаний, освоения новых месторождений золотоносных и полиметаллических руд Урала, Сибири и Дальнего Востока, вовлечения в переработку запасов техногенного сырья горно-металлургического, энергетического и химического комплексов, а также прогнозов по снижению объемов производства золота в Австралии.

Характеристика основных видов техногенного золотосодержащего сырья

Доклад Минприроды России «О состоянии окружающей среды РФ» за 2018 год фиксирует, что наибольший объем отходов образуется при переработке полезных ископаемых (94,2%) от общего показателя получаемых отходов, включая лесное и сельское хозяйство, строительство, водо- и газоснабжение. Именно по категории «полезные ископаемые» отмечается существенный рост накопления отходов (с 3334,6 до 6850,5 млн т) за период 2010–2018 годы [8].

В общей структуре ресурсов и запасов золота России на долю техногенных объектов приходится около 7–12% (табл. 1).

Таблица 1. Классификация техногенных золотосодержащих ресурсов [9]
Table 1. Classification of technogenic gold-containing resources [9]

Группы	Классы	Виды	Подвиды
Экзогенные (объекты, сформированные при переработке руд, песков и пород, отделенных от массива)	Техногенные россыпи	Старательской отработки Дражной отработки Гидромеханической отработки Гидравлической отработки	Элювиальные Аллювиальные Склоновые Гетерогенные
	Хвосты обогащения коренных руд	Гравитации Флотации Цианирования Магнитной сепарации Комбинированные	Золотокварцевые Золотосульфидные Золотосодержащие медно-никелевые Железорудные Полиметаллические Медноколчеданные
	Отвалы забалансовых руд и вскрышных пород	Раздельного складирования Смешанные	
	Золоотвалы		
	Продукты переработки нерудного сырья		
	Металлургические шлаки и кеки		
	Штабеля кучного выщелачивания		
	Оставленные целики и вскрытые блоки забалансовых руд	Открытой отработки Подземной отработки	
	Блоки подземного выщелачивания	Скважинными системами Шахтными системами	
	Сульфидные горельники		

Отходы переделов обогащения и металлургической переработки собственно золотых и полиметаллических руд выступают существенным резервом для наращивания отечественной золотодобычи. Содержание золота в накопленных отходах колеблется в зависимости от вида основного производства (полупродукты свинцовых, цинковых и медных руд, пиритные концентраты и др.), составляя в среднем 0,2–1,0 г/т. Такие отвалы рассматриваются как техногенные поверхностные месторождения, не требующие для их освоения применения энергозатратных горных работ и рудоподготовки (дробление, измельчение) перед передачей в гидрометаллургический цикл, что оказывает существенное влияние на окупаемость проектов по переработке [10,11].

Предотвращению создания интенсивных ореолов загрязнения экосистем отходами золотодобычи, в том числе отвальным продуктами применяемой цианидной технологии, в настоящее время уделяется большое внимание за рубежом (Канаде, США, Индонезии, других странах). Россия не исключение, в техногенное загрязнение вовлечены уникальные горные территории Полярного и Южного Урала, Западной и Восточной Сибири, Якутии и Дальнего Востока, Хакасии и Горного Алтая, где природные экосистемы чрезвычайно ра-

нимы и трудно восстановимы. Одним из технологических вариантов решения проблемы является замена цианида на более экологически приемлемые растворители золота [12].

Обоснование применения нецианидных комплексообразователей для растворения золота и их сравнительная оценка

Цианистый процесс, характеризующийся высокими технологическими показателями, является в настоящее время доминирующим при выщелачивании золота из первичного рудного сырья. Однако его применение сопряжено с определенными трудностями, связанными с возрастающей долей упорных форм золота (эмulsionное, капсулированное и др.), наличием природных сорбентов, необходимостью применения предварительных операций кондиционирования руд, токсичностью и сложностью регенерации цианида, его высоким расходом (до 0,3–0,6 кг/т руды) [13,14].

При эксплуатации золотодобывающих производств образуются промышленные стоки сложного состава, содержащие токсичные компоненты. В результате реагирования простых водорастворимых цианидов с компонентами твердой и жидкой фаз пульпы образуются про-

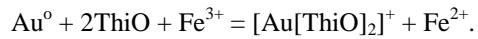
стые нерастворимые в воде и комплексные нерастворимые цианиды железа, цинка, никеля и т.п. Синильная кислота образуется при гидролизе солей или их взаимодействии с кислотами. Длительная устойчивость цианид-иона в условиях последующего выщелачивания хвостов выщелачивания приводит к его переносу на значительные расстояния с грунтовыми водами, ухудшая состояние окружающей среды. В качестве примера можно привести выявленную высокую фитотоксичность отходов цианирования колчеданных руд Белоключевского месторождения (п. Урск, Кемеровская обл.), являющегося типичным для территории золотодобычи в Сибирском регионе [15–18].

В значительной мере все эти проблемы сохраняются и даже усугубляются при освоении техногенных месторождений, в первую очередь при использовании современных геотехнологий. При реализации кучного цианистого выщелачивания, применяемого на месте залегания золотосодержащих горнопромышленных отходов, вопросы минимизации воздействия цианида на экосистему не решены в полной мере до настоящего времени [19].

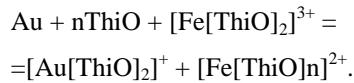
Сегодня известно до 40 видов нецианидных выщелачивающих реагентов золота. В нашей статье мы рассмотрим те альтернативные растворители золота, которые имеют перспективы применения в промышленном масштабе. В первую очередь необходимо выделить тиосульфаты натрия и аммония, тиокарбамид (тиомочевина), галоиды (хлор, бром, йод) и органические соединения (гуматы и аминокислоты). Применять альтернативные цианиду источники растворения золота необходимо, основываясь не только на экологических требованиях, но и на экономической целесообразности использования определенных реагентов для отличающихся по своему фазовому и химическому составу типов сырья.

Еще с советской эпохи уделялось значимое внимание исследованию применения тиокарбамида (или тиомочевины $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, сокращенно ThiO), как альтернативного реагента для выщелачивания золота. Метод тиомочевинного выщелачивания был предложен основоположником современной гидрометаллургии благородных металлов И.Н. Плаксиным [20]. Исключительный плюс тиомочевинного выщелачивания – это селективность процесса. В процессе тиомочевинного выщелачивания в незначительной степени образуются нерастворимые соединения меди, железа, цинка, мышьяка, свинца, в отличие от цианидного процесса [21].

В качестве окислителя при тиомочевинном выщелачивании чаще всего используется сернокислый раствор сульфата трехвалентного железа ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) [22]:



Процесс осуществляется в кислой среде, что вызвано необходимостью сохранения тиокарбамидного комплекса золота, который устойчив при $\text{pH} < 4$. Окисляющая роль иона Fe^{3+} связана с образованием комплекса $[\text{Fe}[\text{ThiO}]_2]^{3+}$ [23]:



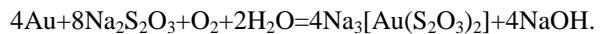
Общая химическая реакция образования комплексного тиокарбамида золота может быть представлена [24]:



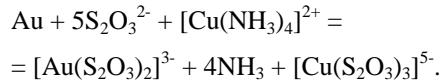
Процесс выщелачивания золота тиокарбамидным растворителем наиболее эффективен для переработки медистых руд, богатых по золоту концентратов, цинковых кеков и шлиховых продуктов обогащения россыпей. Например, на Сарылахской обогатительной фабрике (Республика Саха (Якутия)), институтом «Иргиредмет» разработана и апробирована в полупромышленных масштабах на базе опытного завода института «ВНИИцветмет» тиокарбамидная технология переработки золотосурьмянных концентратов (25–28 г/т Au) с электролитическим извлечением металла из растворов. В одной из исследовательских работ показано, что в процессе тиокарбамидного выщелачивания полиметаллического сырья сульфиды цветных металлов выступают катализаторами растворения золота [25].

Известно, что тиосульфатное выщелачивание применялось при добыче серебра за 30 лет до появления цианистой технологии (Богемия, 1858).

В кислой тиосульфатной среде растворение золота можно представить в виде реакции:



Растворение золота в аммиачно-тиосульфатной среде соответствует реакции [26]



К настоящему времени детально разработаны основные теоретические аспекты аммиачно-тиосульфатного выщелачивания. Выявлено, что для нормальной скорости растворения золота в растворе должны находиться тиосульфат, катализатор (медь (II)) и аммиак. Добавление амми-

ка стабилизирует катализатор меди (II) и уменьшает переход в раствор железа, карбонатов и силикатов. Изменение концентрации аммиака влияет на устойчивость комплексов меди и величину редокс-потенциала Cu^{2+}/Cu^+ , который в значительной степени определяет кинетику взаимодействия тиосульфата с медью (II) и, соответственно, скорость растворения золота. Редокс-потенциал системы поддерживается в диапазоне 150–200 мВ (отн. вод. эл.). Установлено оптимальное соотношение реагентов, при котором обеспечивается наибольшая скорость растворения золота при агитационном процессе: 0,2М тиосульфата, 0,4М NH_4OH и 5М меди (II). Для эффективного осуществления кучного выщелачивания золота требуются более высокие концентрации: 0,4М тиосульфата, 0,6М NH_4OH и 10 М меди (II) [27].

Для извлечения золота и регенерации тиосульфатных растворов используются следующие методы: жидкостная экстракция (трибутилфосфатами или аминами), сорбция на сильноосновных анионообменных смолах, электролиз, осаждение (порошками металлов, борогидридом и пероксидом водорода).

Применительно к переработке реальных сырьевых объектов известны примеры по тиосульфатному выщелачиванию упорных золотосодержащих руд со значительным содержанием марганца, меди, цинка, свинца и природного углерода. Крупные испытания были проведены в Мексике применительно к медьсодержащей руде. Аммиачно-тиосульфатное выщелачивание с предварительным кондиционированием сырья опробовали на углеродистых рудах с высоким содержанием сульфидов. В нашей стране тиосульфатная технология нашла применение на Хаканджинском руднике (территория Охотского района Хабаровского края).

Во второй половине XIX века одновременно с цианистым процессом в гидрометаллургическом цикле производства золота начало применяться хлорное выщелачивание золотосодержащих руд и концентратов [28]. На ранних этапах появления метода хлорного выщелачивания он включал предварительный обжиг руды, хлорирование в деревянных чанах с выщелачиванием хлорного золота и последующим осаждением его из растворов. Хлор получали на месте из смеси пероксида марганца, серной кислоты и хлорида натрия.

Следует отметить, что растворение золота в присутствии хлора подразделяют на два типа: хлорное и хлоридное.

Хлорное выщелачивание – это гидрохлори-

рование золота с участием Cl_2 и HCl . В этом случае Cl_2 (газ) выступает окислителем, образующим хлорноватистую кислоту (HCl) и лиганд – хлорид-ион. Конечным продуктом окисления золота под действием хлора и хлорноватистой кислоты в кислой среде ($pH < 2$) выступают комплексные анионы $[AuCl_4^-]$.

Выделяют следующие преимущества гидрохлорирования в сопоставлении с цианистым процессом:

1) концентрация хлора в водных растворах выше, чем у кислорода, что обусловливает более высокую скорость процесса;

2) при растворении золота происходит разложение сульфидных минералов и вскрытие мелкодисперсного золота, что исключает необходимость предварительного кондиционирования руд;

3) в раствор совместно с золотом извлекаются металлы платиновой группы;

4) гидрохлорирование ориентировано на переработку ряда руд и концентратов, которые упорны к цианированию: медистых, марганцовистых, мышьяковистых и углеродистых [29, с. 3–9, 19–22, 39–50, 116–127, 207–210].

В настоящее время гидрохлорирование применяется на аффинажных заводах и в первичной металлургии золота на предприятиях «CARLIN» (США) – на переделе подготовки углеродистых руд к процессу цианирования, «Empire Gold & Silver» (республика Фиджи) – для выщелачивания теллурристой руды, цинковых осадков, гранконцентратов, а также в ЮАР и Австралии – для обезвреживания цианидных стоков.

Хлоридное выщелачивание – это растворение золота без участия Cl_2 и его производных. Процесс протекает в системе $CuCl_2 + NaCl$ (250–300 г/дм³) при 85–95°C. При хлоридном выщелачивании воздух или кислород применяются в качестве окислителя для осаждения железа в виде оксида или гидроксида при $pH 1,5–2,5$. Для выделения золота из растворов при хлоридном выщелачивании применяют сорбцию на активированных углях и ионообменные способы, а также осаждение с помощью $NaHS$.

Выделяют следующие преимущества хлоридного выщелачивания при переработке упорных концентратов:

1) отсутствие образования токсичных газообразных и жидких веществ;

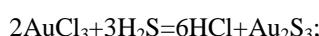
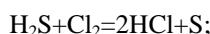
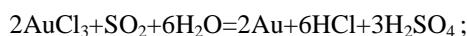
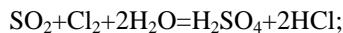
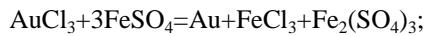
2) одностадийный процесс, легко совмещаемый с угольной сорбцией;

3) применяется для переработки отвалов как старого, так и нового происхождения. Например, пилотные испытания хлоридного выщелачивания были проведены в 2004 году на отвалах переработки полиметаллической Cu-Pb-Zn-руды острова Тасмания завода «Hellyer Gold Mines».

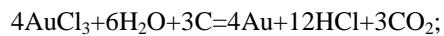
Известен хлоридный способ «Hydrocopper» упорных к цианированию золотосодержащих концентратов, содержащих халькопирит (CuFeS_2), арсенопирит (FeAsS) и пирит (FeS_2). Отличительной чертой применяемого хлоридного выщелачивания выступает последовательность растворения меди и золота. На первоначальном этапе медзолотосодержащий концентрат подвергается выщелачиванию хлоридом меди (II) в присутствии NaCl (250–300 г/л) в реакторах с агитационным перемешиванием при 85–95°C. Цветные металлы (Cu, Zn, Pb, Ni) и серебро переходят в раствор. Для окисления железа в форме гидроксида и осаждения серы из пульпы в раствор подается кислород или воздух. Остаток выщелачивания содержит гетит и элементарную серу. Золото выщелачивается из твердого остатка в виде золотохлоридного комплекса, для чего на втором этапе выщелачивания подают газообразный хлор (40–60 г/л Cl_2) при температуре 90–100°C. Растворенное золото сорбируют на активированных углях. Медьсодержащий раствор очищается от ионов Cu^{2+} для рециркуляции в процессе выщелачивания; далее – цементацией от серебра и осаждением от тяжелых цветных металлов. Из очищенного раствора осаждается гидратированный оксид меди (I) для последующего восстановления его водородом до металла. Главной отличительной чертой в методе «Hydrocopper» в отличие от цианирования является осаждение золота в виде металла [30, 31].

В качестве альтернативных методов выделения золота из хлорсодержащих растворов могут рассматриваться [32]:

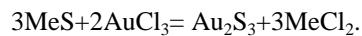
1) нейтрализация избытка хлора восстановителями (сернокислым закисным железом, сернистым газом, сероводородом) с последующим осаждением золота:



2) осаждение древесным углем:



3) осаждение сульфидами тяжелых металлов (MeS , где S – Fe, Cu, Pb):



Наряду с методами переработки золотосодержащего сырья, основанными на применении хлора, известен способ его фторидной обработки. Фторсодержащие реагенты (KBrF_4 , BF_3) не проявляют селективность по отношению к золоту, и поэтому их промышленное использование ориентировано, прежде всего, на разрушение минералов, удерживающих золото. Одним из примеров является переработка техногенных отходов со средним содержанием 16–18 г/т Au (максимально до 65 г/т) по бифторидной технологии с использованием гидродифторида аммония (NH_4HF_2) в Приморском крае (Криченский рудно-rossыпной узел). Данная технология основана на различных физико-химических свойствах образующихся фторметаллатов аммония. Золото устойчиво к гидродифториду аммония и в процессе первичного выщелачивания не переходит в раствор, формируя вместе с ильменитом, гематитом, магнетитом и кварцем нерастворимый остаток. Дальнейшая переработка кека заключается в его повторном фторировании гидродифторидом аммония и отделении твердого продукта фильтрацией. Нерастворимый остаток подвергается магнитной сепарации с выделением немагнитной фракции, в которой аккумулируется до 90% золота (12–19 кг/т Au) при более чем 200-кратном обогащении по сравнению с исходным сырьем. Благодаря химическому методу вскрытия гидродифторидом аммония золотосодержащих отходов проводится не только их обогащение по золоту, а также комплексная переработка с получением товарных продуктов, например гексафортитаната [33].

Сравнительная таблица позволяет обобщенно представить технологические особенности применения нецианидных растворителей золота в сопоставлении с цианидным выщелачиванием, их достоинства и недостатки при переработке разнотипного золотосодержащего сырья. Широкий выбор способов перевода золота в раствор с использованием окислителей и комплексообразователей предполагает возможность более обоснованного подхода к созданию технологии переработки разнотипного золотосодержащего сырья, особенно обладающего высокой степенью упорности (табл. 2).

Таблица 2. Особенности применения нецианидных растворителей золота при переработке рудного и техногенного сырья

Table 2. Features of applying non-cyanide gold solvents, when processing ore and technogenic raw materials

Наименование растворителя золота	Область pH процесса	Средняя степень растворения золота Au, %	Типы перерабатываемого золотосодержащего сырья	Недостатки растворителя в процессе выщелачивания золота	Главные отличия и достоинства нецианидных растворителей от цианида
Цианид	10,5–11	73	Любые типы руд, за исключением упорных к цианированию	Высокая токсичность реагента Повышенные требования к упаковке и транспортировке	—
Хлор-реагент	2,0–4,0	68	Хвосты амальгамации Гравитационные концентраты	При обработке с повышенным содержанием сульфидной серы значительно увеличивается расход Требуются коррозионноустойчивые материалы для изготовления оборудования	Скорость растворения золота выше в 13 раз по сравнению с цианированием с кислородом и в 43 раза с воздухом
Тиосульфат	9,4–9,5	37	Упорные золотосодержащие руды со значительным содержанием марганца, меди, цинка, свинца и природного углерода	Окисление и диспропорционирование в водных растворах, которые приводят к образованию сульфитов, сульфатов и политионатов	Тиосульфатные соединения дешевые, так как их производство возможно на месте золотодобывающего предприятия Низкое содержание примесных металлов в тиосульфатных растворах дает возможность применять их для более широкого спектра упорных руд Меньшее влияние на окружающую среду, что связано с использованием биоразлагаемых и безвредных катионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и NH_4 в составе тиосульфатных солей
Тиомочевина	1,5–2,5	60	Углеродсодержащие глинистые руды Мышьяксодержащие золотоносные руды	Тиомочевина дороже цианида натрия на 25% В окислительных условиях тиомочевина разлагается Осложнения при сорбции золота из тиомочевинных растворов активированным углем	Скорость процесса выше примерно в 10 раз Она менее подвержена воздействию со стороны ионов-примесей Меньше удельный расход и коррозионная активность реагента Растворение сульфидов меди в 6–8 раз ниже, чем при цианировании

Учитывая особенности переработки золотоносного техногенного сырья, прежде всего с использованием геотехнологий, по нашему мнению, представляет повышенный интерес применение хлорсодержащих реагентов. В Санкт-Петербургском горном университете выполнен значительный комплекс исследований, посвященных различным аспектам промышленного освоения складированных запасов золотоплатиносодержащих хвостов обогащения хромитовых руд. Суммарное содержание благородных ме-

таллов в хвостах обогащения хромитов находится на уровне бедных хвостов обогащения золотодобывающих фабрик (до 0,3–1 г/т). Применение сульфатно-хлоридного выщелачивания в присутствии газообразного хлора обеспечивает извлечение до 70% благородных металлов в производственные растворы. Их дальнейшее извлечение из раствора осуществляется на анионите Purolite S 985 с получением богатого коллективного концентрата, удовлетворяющего требованиям аффинажа [34].

Заключение

При переработке техногенных месторождений золота в отличие от природных золотосодержащих объектов необходимо учитывать, что, несмотря на их значительные преимущества (известное место локализации, отсутствие необходимости предварительных стадий горной разработки и рудоподготовки), применение традиционных технологий, основанных на цианистом выщелачивании, не всегда оправданно. Упорный характер продуктов переработки первичного сырья, обусловленный низким содержанием золота, наличием его трудновскрываемых форм, природных сорбентов и широкого спектра макрокомпонентов, препятствует достижению высоких показателей извлечения золота в цианистый раствор при стандартных параметрах процесса. Повышение эффективности цианистого выщелачивания может быть достигнуто только при введении предварительного кондиционирования сырья и существенно более высоком расходе цианида, оказывающего негативное влияние на окружающую экосистему. Заинтересованность в замене

цианидного выщелачивания золота на альтернативные способы отмечается во всем мире. Усиливаются нормативные требования на применение и транспортировку этого смертельно опасного для человека и окружающей среды реагента. Такие страны, как Германия, Венгрия, Чехия, Словакия, США (штат Монтана) и Аргентина (некоторые провинциальные города), запретили использование цианида при добыче золота. Исследования и разномасштабная (полу- и промышленные испытания, производство) практика использования нецианидных комплексообразующих растворителей свидетельствуют о возможности их целевого применения для переработки техногенного золотосодержащего сырья в соответствии с его химико-минералогическим составом, географическим расположением и геологическими особенностями залегания. Учитывая, что по физико-механическим свойствам техногенное сырье хорошо подготовлено для применения геотехнологических методов отработки, целесообразно рассмотрение их применения в вариантах скважинного, подземного и кучного нецианидного выщелачивания.

Список литературы

1. Проблемы и перспективы методов гидрометаллургической переработки бедных сульфидных руд и техногенных отходов в северных регионах / В.А. Маслобоев, Д.В. Макаров, А.В. Светлов и др. // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т 9. С. 58–64.
2. Булаев А.Г., Бодуэн А.Я., Украинцев И.В. Биоокисление упорного золотосодержащего концентрата руды месторождения Бестобе // Обогащение руд. 2019. №6. С. 8–13.
3. Saburbayeva L.Yu., Boduen A.Ya., Yu P.S., Ukraintsev I.V. Study of pressure oxidation and bacterial leaching efficiency as a method of refractory gold concentrate breakdown. (2019) IMPC 2018 - 29th International Mineral Processing Congress, pp. 2911–2921.
4. Добыча золота: оборудование, технологии... // Золотодобыча [Электронный ресурс]. URL: <https://zolotodb.ru> (дата обращения: 02.09.2020).
5. Goldminingunion.ru [Электронный ресурс]. URL: <http://goldminingunion.ru> (дата обращения: 02.09.2020).
6. Производство золота в странах мира // Золотодобыча [Электронный ресурс]. URL: <https://zolotodb.ru/article/11330/page=all> (дата обращения: 10.09.2020).
7. Котировки акций, курсы валют, новости, компании: РБК Инвестиции... [Электронный ресурс]. URL: <https://quote.rbc.ru> (дата обращения: 05.09.2020).
8. Отходы производства и потребления. Минприроды России [Электронный ресурс]. URL: <http://gosdoklad-ecology.ru/2018/obrashchenie-s-otkhodami-proizvodstva-i-potrebleniya/otkhody-proizvodstva-i-potrebleniya> (дата обращения: 20.09.2020).
9. Актуальные вопросы оценки и освоения техногенных месторождений золота [Электронный ресурс]. URL: https://zolteh.ru/geology/aktualnye_voprosy_otsenki_i_osvoeniya_tekhnogennykh_mestorozhdeniy_zolota/ (дата обращения: 20.02.2021).
10. ГРК «Быстринское» - Норникель. URL: <https://www.nornickel.ru/careers/bystrinskoye/#location> (дата обращения: 20.09.2020).
11. ГОК «Перевальский» [Электронный ресурс]. URL: <http://www.amur-gold.ru/proizvodstvo/gok-perevalnyy> (дата обращения: 20.09.2020).
12. Вартамонова В.С., Бортникова С.Б., Оплеухин А.А. Фитотоксичность лежальных отходов цианирования золотосодержащей руды на территории накопленного экологического ущерба // Вестник Пермского университета. Сер. Биология. 2020. Вып. 1. С. 33–40.
13. Макаров А.А., Салов В.М. Анализ способов извлечения золота из медиистых золотосодержащих руд // Вестник ИрГТУ. 2012. №10 (69). С. 185–188.
14. Ronald Eisler, Stanley N. Wiemeyer. Cyanide hazards to plants and animals from gold mining and related water issues. J. Rev Environ Contam Toxicol. Vol. 184 (2010), pp. 21–54.

15. Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Gustaytis M.A., Zhmodik S.M. Gold and silver in a system of sulfide tailing. Part 1 Migration in water flow. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, Vol.160, pp.16–30.
16. Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Gustaytis M.A., Zhmodik S.M. Gold and silver in a system of sulfide tailing. Part 2: Reprecipitation on natural peat. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, Vol.165, pp.8–22.
17. Загрязнение ртутью окружающей среды после эксплуатации Ново-Урского золоторудного месторождения (Кемеровская область) / М.А. Густайтис, И.Н. Мягкая, Б.Л. Щербов и др. // Известия Иркутского государственного университета. Серия «Науки о Земле». 2016. Т 18. – С. 14–24.
18. Федосеев И.В. К вопросу о нейтрализации цианистых соединений при проведении средозащитных мероприятий при извлечении тонковкрашенного самородного золота из коренных пород / И.В. Федосеев, М.Ш. Баркан // Записки Горного института. 2016. Т. 219. С. 472–476.
19. Цианирование и экология // Золотодобыча [Электронный ресурс]. URL: <https://zolotodb.ru/article/10460> (дата обращения: 30.09.2020).
20. Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт. М.: Металлургия, 1991. 416 с.
21. Выщелачивание золота с применением альтернативных растворителей / А.Е. Воробьев, В.М. Досаев, Е.В. Чекушина и др. // Естественные и технические науки. 2015. № 6. С. 456–461.
22. Лодейщикова В.В., Панченко А.Ф., Хмельникацкая О.Д. Тиокарбамидное выщелачивание золотых и серебряных руд. Гидрометаллургия золота. М.: Наука, 1980. С. 26–35.
23. Самихов Ш.Р., Зинченко З.А., Бобомуродов О.М. Изучение условий и разработка технологии тиомочевинного выщелачивания золота и серебра из руды месторождения Чоре // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2013. Т. 56. №4. С. 318–324.
24. Радомская В.И., Лосева О.В., Радомский С.М. Применение тиомочевины для концентрирования золота из вторичного сырья // Вестник ДВО РАН. 2004. №1. С. 80–86.
25. Радомская В.И., Радомский С.М., Павлова Л.М. Условие применения технологии тиокарбамидного выщелачивания // Научно-технический журнал «Георесурсы». 2013. №5 (55). С. 22–27.
26. Самихов Ш.Р., Зинченко З.А. Исследования процесса тиосульфатного выщелачивания золотых мышьяксодержащих руд месторождения Чоре // Доклады Академии Наук Республики Таджикистан. 2014. Т. 57. №2. С. 145–150.
27. D. Feng, Van Deventer J.S.J. Leaching behaviour of sulphides in ammoniacal thiosulphate systems. *J. Hydrometallurgy*. Vol. 63. No. 2 (2002), pp.189–200.
28. Гидрохлорирование золотосодержащих руд, история [Электронный ресурс]. URL: <https://zolotodb.ru/article/10819> (дата обращения: 05.10.2020).
29. Захаров Б.А., Меретуков М.А. Золото: упорные руды. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2013. 452 с.
30. Техника и технология извлечения золота из руд за рубежом / Н.А. Василкова, И.А. Жучков, К.Д. Игнатьева, В.В. Лодейщикова, А.Ф. Панченко, И.С. Стажеев, О.А. Шубина. М.: Металлургия, 1973. 288 с.
31. R. Ahtiainen, M. Lundström. Cyanide-free gold leaching in exceptionally mild chloride solutions. *Journal of Cleaner Production*, 234 (2019), pp. 9–17.
32. Плаксин И.Н. Металлургия благородных металлов. М.: Металлургиздат, 1958. С. 323–326.
33. Переработка техногенного золотосодержащего сырья / М.А. Медков, Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Гэпов и др. // Вестник ДВО РАН. 2010. №5. С. 75–78.
34. Зотова И.Е. Перспективы применения сульфатно-хлоридного выщелачивания платинометальных техногенных отходов горнопромышленного комплекса / И.Е. Зотова, Г.В. Петров, С.Б. Фокина, Е.В. Сизякова // Естественные и технические науки. 2019. №12. С. 350–354.

References

1. Masloboev V.A., Makarov D.V., Svetlov A.V. Fokina N.V., Yanishevskaya E.S., Goryachev A.A. Problems and prospects of hydrometallurgical processing methods for poor sulfide ores and technogenic waste in the northern regions. *Trudy Kolskogo nauchnogo centra RAN* [Transactions of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences], 2018, vol. 9, pp. 58–64. (In Russ.)
2. Bulaev A.G., Baudouin A.Ya., Ukraintsev I.V. Biooxidation of the refractory gold-containing concentrate of ore of the Bestobe deposit. *Obogashchenie rud* [Ore Beneficiation], 2019, no 6, pp 8–13. (In Russ.)
3. Saburbayeva L.Yu. Boduen A.Ya. Yu P.S., Ukraintsev I.V. Study of pressure oxidation and bacterial leaching efficiency as a method of refractory gold concentrate breakdown. (2019) IMPC 2018 - 29th International Mineral Processing Congress, pp. 2911–2921.
4. Gold Mining - Gold Mining: Equipment, technology... Available at: <https://zolotodb.ru> (Accessed on September 2, 2020).
5. Goldminingunion.ru. Available at: <http://goldminingunion.ru> (Accessed on September 2, 2020).
6. Gold Production in the World. Gold Mining. Available at: <https://zolotodb.ru/article/11330/page=all> (Accessed on September 10, 2020).

7. Quotations of shares, exchange rates, news, companies: RBC Investments. Available at: <https://quote.rbc.ru> (Accessed on September 5, 2020).
8. Production and consumption waste. Ministry of Natural Resources of Russia. Available at: <http://gosdoklad-ecology.ru/2018/obrashchenie-s-othodami-proizvodstva-i-potrebleniya/othody-proizvodstva-i-potrebleniya> (Accessed on September 20, 2020).
9. Current issues of assessment and development of technogenic gold deposits. Available at: https://zolteh.ru/geology/aktualnye_voprosy_otsenki_i_osvoeniya_tekhnogennykh_mestorozhdeniy_zolota/ (Accessed on February 20, 2021).
10. Bystrinskoye Group of Companies – Norilsk Nickel. Available at: <https://www.nornickel.ru/careers/bystrinskoye/#location> (Accessed on September 20, 2020).
11. Mining and Processing Plant Perevalny. Available at: <http://www.amur-gold.ru/proizvodstvo/gok-perevalnyy> (Accessed on September 20, 2020)
12. Vartanova V.S., Bortnikova S.B., Opleukhin A.A. Phytotoxicity of stale waste of cyanidation of gold-containing ore on the territory of accumulated environmental damage. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya: Biologiya* [Bulletin of Perm University. Series: Biology], 2020, no. 1, pp. 33–40. (In Russ.)
13. Makarov A.A., Salov V.M. Analysis of methods for extracting gold from copper gold-bearing ores. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of Irkutsk State Technical University], 2012, no.10 (69), pp. 185–188. (In Russ.)
14. Ronald Eisler, Stanley N. Wiemeyer. Cyanide hazards to plants and animals from gold mining and related water issues. *J. Rev Environ Contam Toxicol.* Vol. 184 (2010), pp. 21–54.
15. Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Gustaytis M.A., Zhmodik S.M. Gold and silver in a system of sulfide tailing. Part 1 Migration in water flow. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, Vol.160, pp.16–30.
16. Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Gustaytis M.A., Zhmodik S.M. Gold and silver in a system of sulfide tailing. Part 2: Reprecipitation on natural peat. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, Vol.165, pp.8–22.
17. Gustaitis M.A., Myagkaya I.N., Shcherbov B.L., Lazareva E.V. Mercury contamination of environment after the operation of the Novo-Ursk gold ore deposit (the Kemerovo region). *Izvestiya Irkutskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya «Nauki o Zemle»* [The Bulletin of Irkutsk State University. Series “Earth Sciences”], 2016, vol.18, pp. 14–24. (In Russ.)
18. Fedoseev I.V., Barkan M.Sh. On the issue of neutralization of cyanide compounds during environmental protection measures in the extraction of fine-grained native gold from bedrock. *Zapiski Gornogo instituta* [Journal of Mining Institute], 2016, vol. 219, pp. 472–476. (In Russ.)
19. Cyanidation and ecology. Gold mining. Available at: <https://zolotodb.ru/article/10460> (Accessed on September 30, 2020). (In Russ.)
20. Meretukov M.A., Orlov A.M. *Metallurgiya blagorodnykh metallov. Zarubezhny opyt* [Metallurgy of noble metals. Foreign practices]. Moscow: Metallurgy, 1991, 416 p. (In Russ.)
21. Vorobyov A.E., Dosaev V.M., Chekushina E. V., Shchelkin A.A., Chekushina T.V. Leaching of gold using alternative solvents. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki* [Journal of Natural and Technical Sciences], 2015, no. 6, pp. 456–461. (In Russ.)
22. Lodeishchikov V.V., Panchenko A.F., Khmelnikatskaya O.D. *Tiokarbamidnoe vyshchelachivanie zolotykh i serebryanykh rud. Gidrometallurgiya zolota* [Thiocarbamide leaching of gold and silver ores. Hydrometallurgy of gold]. Moscow: Science, 1980, pp. 26–35. (In Russ.)
23. Samikhov Sh.R., Zinchenko Z.A., Bobomurodov O.M. Study of conditions and development of technology for thiourea leaching of gold and silver from the Chore deposit ore. *Doklady Akademii nauk Respublik Tadzhikistan* [Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan], 2013, vol. 56, no. 4, pp. 318–324. (In Russ.)
24. Radomskaya V.I., Loseva O.V., Radomsky S.M. The use of thiourea for concentrating gold from secondary raw materials. *Vestnik Dalnevostochnogo otdeleniya Rossiyskoy akademii nauk* [Vestnik of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences], 2004, no. 1, pp. 80–86. (In Russ.)
25. Radomskaya V.I., Radomsky S.M., Pavlova L.M. Application condition of thiocarbamide leaching technology. *Nauchno-tehnicheskiy zhurnal «Georesursy»* [Georesources. Scientific and technical journal], 2013, no. 5 (55), pp. 22–27. (In Russ.)
26. Samikhov Sh.R., Zinchenko Z.A. Research on the process of thiosulfate leaching of gold arsenic-containing ores of the Chore deposit. *Doklady Akademii nauk Respublik Tadzhikistan* [Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan], 2014, vol. 57, no. 2, pp. 145–150. (In Russ.)
27. D. Feng, Van Deventer J.S.J. Leaching behaviour of sulphides in ammoniacal thiosulphate systems. *J. Hydrometallurgy*. Vol.63, no. 2, (2002), pp. 189–200.
28. Hydrochlorination of gold-bearing ores: history. Available at: <https://zolotodb.ru/article/10819> (Accessed on October 5, 2020). (In Russ.)
29. Zakharov B.A., Meretukov M.A. *Zoloto: upornye rudy* [Gold: refractory ore]. Moscow: Ore & Metals Publishing House, 2013, 452 p. (In Russ.)

30. Vasilkova N.A., Zhuchkov I.A., Ignatjeva K.D., Lodeishchikov V.V., Panchenko A.F., Stakheev I.S., Shubina O.A. *Tekhnika i tekhnologiya izvlecheniya zolota iz rud za rubezhom* [Machinery and technology of gold extraction from ores abroad]. Moscow: Metallurgy, 1973, 288 p. (In Russ.)
31. R. Ahtiainen, M. Lundström. Cyanide-free gold leaching in exceptionally mild chloride solutions. *Journal of Cleaner Production*, 234 (2019), pp. 9–17.
32. Plaksin I.N. *Metallurgiya blagorodnykh metallov* [Metallurgy of noble metals]. Moscow: Metallurgical publishing, 1958, pp. 323–326. (In Russ.)
33. Medkov M.A., Krysenko G.F., Gepov D.G., Yudakov A.A. Processing of technogenic gold-bearing raw materials. *Vestnik Dalnevostochnogo otdeleniya Rossiyskoy akademii nauk* [Vestnik of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences], 2010, no. 5, pp. 75–78. (In Russ.)
34. Zотова И.Е., Петров Г.В., Фокина С.В., Сизякова Е.В. Просpects for the use of sulfate-chloride leaching of platinum-metal technogenic waste of the mining complex. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki* [Journal of Natural and Technical Sciences], 2019, no. 12, pp. 350–354. (In Russ.)

Поступила 29.01.2020; принята к публикации 09.03.2021; опубликована 25.03.2021
Submitted 29/01/2020; revised 09/03/2021; published 25/03/2021

Никитина Татьяна Юрьевна – аспирант кафедры металлургии,
Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия.
Email: nikatatka@yandex.ru. ORCID 0000-0003-1544-2314

Петров Георгий Валентинович – доктор технических наук, доцент профессор кафедры металлургии,
Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия.
Email: pet-roffg@yandex.ru. ORCID 0000-0003-2382-5235

Tatyana Yu. Nikitina – postgraduate student of the Department of Metallurgy,
Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia.
Email: nikatatka@yandex.ru. ORCID 0000-0003-1544-2314

Georgiy V. Petrov – DrSc (Eng.), Associate Professor, Professor at the Department of Metallurgy,
Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia.
Email: petroffg@yandex.ru. ORCID 0000-0003-2382-5235