

УДК 622.7

**А.Е. Воробьёв, Т.В. Чекушина, А.А. Фёдоров,  
А.Н. Попов**

## **ОСОБЕННОСТИ РАСКИСЛЕНИЯ РУДНОЙ МАССЫ ПРИ ОКСИХЛОРИДНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ЗОЛОТА**

**Семинар № 24**

---

**П**роблемой целого ряда горно-обогатительных предприятий по добыче и переработке полиметаллических руд является накопление многотоннажного количества лежальных пиритовых хвостов, способы, утилизации которых практически не разработаны. Проведённое химико-минералогическое обследование некоторых подобных отвалов показало, что содержание в них золота в несколько раз превышает качество коренных золотосодержащих руд текущей добычи. Тонкодисперсное золото ассоциировано с сульфидами, главным образом, частично окисленным пиритом, и может быть достаточно эффективно извлечено традиционными методами физико-химической геотехнологии. Проблема вовлечения лежальных пиритовых хвостов в переработку осложнена фактом их расположения в экологически заповедных регионах (Алтайского края, республики Хакасия и ряда других), что практически исключает применение цианидной технологии выщелачивания золота.

В настоящее время наиболее эффективным и экологически щадящим методом выщелачивания золота является обработка минерального сырья

оксихлоридными композитами. Исследования по выщелачиванию золота молекулярным хлором показали, что скорость его растворения зависит как от исходной концентрации  $\text{Cl}^-$  в растворе, так и от типа и концентрации кислот: азотная и серная кислота повышают скорость растворения золота в меньшее степени, чем соляная. Кинетика растворения золота в подкисленных растворах хлорной извести также зависит от ее исходной концентрации и содержания кислот [1].

В случае уменьшения расходного коэффициента по хлору оксихлоридное выщелачивание весьма эффективно при переработке ряда упорных (для цианирования) золотосодержащих медистых руд и концентратов, кварцевых и марганцовистых руд (где золото обычно покрыто оксидами железа). Так, при оксихлоридном выщелачивании марганцовистых золотосодержащих руд, благодаря высокому окислительно-восстановительному потенциалу оксидов марганца, растворение золота возможно, с его переводом в хлоридные комплексы.

Выщелачивание в системе  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{MnO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  позволяет осуществить извлечение из них золота, за счет образования растворимых ком-

плексов, а также снизить расходные коэффициенты по хлору [2]. Наибольшее влияние на извлечение благородных металлов ассоциированных с оксидами марганца (блокирующими поверхность золотин) имеет концентрация соляной кислоты: с повышением содержания ионов водорода значительно ускоряется их растворимость на поверхности частиц золота. Высокая концентрация хлор-ионов ( $>100$  г/дм<sup>3</sup>) необходима для создания в растворах устойчивых хлоридных комплексов благородных металлов.

Помимо более щадящего воздействия на объекты природной среды оксихлоридное выщелачивание имеет ряд дополнительных преимуществ перед цианированием:

- отсутствие образования пассивирующих оксидных пленок, т.к. потенциал процесса  $Au + 3e^- + 3OH^- = Au(OH)_3$  равен +0,53 В;
- более высокая, по сравнению с кислородом, растворимость хлора в воде (что обеспечивает достижение значительных скоростей растворения);
- совместное с золотом выщелачивание платины и палладия, остающихся при цианировании в хвостах выщелачивания;
- меньшая, по сравнению с цианидами, стоимость хлора и хлорной извести;
- более простого осаждения золота и обезвреживания пром. стоков.

К достоинству технологии выщелачивания золота хлорсодержащими реагентами относится и то, что процесс можно довести практически до полного исчерпывания активного хлора с получением на заключительной стадии малотоксичных растворов NaCl. Кроме того, извлечение золота из продуктивных растворов проходит

достаточно селективно как на углях, так и на ионообменных смолах (при высоких емкостях сорбентов).

Промышленный опыт геотехнологии показывает, что практически всегда при осуществлении процессов выщелачивания полезных компонентов из золоторудной массы необходима ее предварительная кислотная обработка. Эта операция (получившая наименование "закисление") служит для устранения влияния депрессантов - железа, меди, органического вещества и др., предварительное растворение которых существенно облегчает последующий процесс выщелачивания золота [3,4]. Так, снижение эффективности выщелачивания золота при наличии растворимого железа обусловлено низким окислительно-восстановительным потенциалом среды, равным +700-800 мВ, при котором не обеспечивается устойчивость комплексных ионов золота ( $AuCl_4^-$ ). И только после удаления (в результате закисления) растворимого железа происходит скачок потенциала до +1100-1300 мВ, при котором ион ( $AuCl_4^-$ ) становится более устойчивым.

В процессе закисления золоторудной массы серная кислота не только растворяет значительную часть примесей, но и частично абсорбируется в порах породы при последующем выщелачивании золота растворами оксихлорила натрия способствует генерации в выщелачивающий раствор активного хлора, что положительно скаживается на скорости растворения золота, а также на экологической составляющей процесса.

Использование химической (кислотной) обработки приводит как к фазовым, так и структурным изменениям мономинеральных фракций вмещающих золото сульфидных ми-

нералов. Разупрочнение золотосодержащего агрегата в условиях химического вскрытия протекает как за счет выщелачивания, так и за счет образования новых фаз и микротрешин в кристаллической решетке сульфида, что в комплексе обеспечивает увеличение проницаемости от 2 до 6 раз. Происходящие фазовые и структурные изменения обеспечивают прирост извлечения золота при последующем выщелачивании золотосодержащих руд и концентратов типа в среднем на 30 %.

Объектами исследований для выявления механизма химического вскрытия являлись пиритовый флотационный концентрат, два гравитационных концентрата с различным содержанием пирита и золотоносная руда текущей добычи. Установлено, что дезинтеграция содержащихся в них крупных минеральных агрегатов пирита и развитие структурных несовершенств сопровождается изменением формы частиц. Данный процесс связан с частичным растворением золотосодержащих сульфидов за счет сернокислотного раствора, подаваемого в процесс вскрытия. Однако, для разных рудообразующих сульфидов, процесс выщелачивания протекает с разной интенсивностью и различными продуктами, как в жидкой фазе, так и на поверхности минерала. Разупрочнение мономинеральных агрегатов пирита при химическом вскрытии сопровождается следующими процессами:

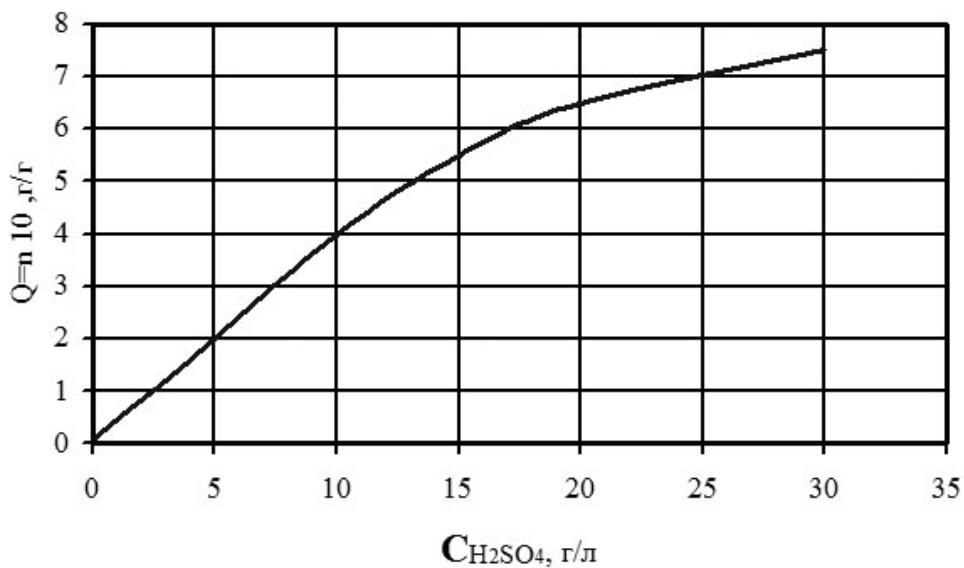
- растворением поверхности пирита;
- образованием гидроксида железа (II) в жидкой фазе и на поверхности;
- окислением двухвалентного железа до трехвалентного в жидкой фазе;

- образование гидроксида железа (III) в жидкой фазе и, возможно, его частичное осаждение на поверхности минерала.

На первой стадии растворения в жидкой фазе рабочего раствора происходит увеличение концентрации железа в ионной форме, затем его незначительное снижение за счет образования гидроксида железа (II) и более значительное снижение за счет образования гидроксида железа (III):  $\text{P}\text{R}_{\text{Fe(OH)}}_2$  и  $\text{P}\text{R}_{\text{Fe(OH)}}_3$  соответственно  $10^{-16}$  и  $10^{-38}$ . Изменение во времени содержания растворенного железа также объясняется известным фактом, что свежеобразованный аморфный гидроксид железа (III) сорбирует катионы металлов, но через определенное время с процессом его "старения" и кристаллизации происходит их десорбция.

Оптимизация химического вскрытия упорных золотосодержащих продуктов осуществлена методом факторного планирования Бокса-Уилсона. Оценивалось влияние следующих параметров: объема рудной массы ( $\text{V}, \text{м}^3$ ), продолжительности обработки ( $t$ , мин), концентрации раствора едкого натра, подаваемого в процесс ( $c$ , %). Данные параметры обозначены в матрице факторного планирования соответственно как  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$ . Эффективность параметров оценивалась по извлечению золота при последующем выщелачивании ( $\varepsilon_{\text{Au}}$ , %), растворимости основного рудного минерала - пирита ( $r_{\text{py}}$ , мкг/г) и соотношению крупного и мелкого материала ( $\gamma - \gamma +$ ). Данные факторы отклика обозначены соответственно  $y_1$ ,  $y_2$  и  $y_3$ .

При обработке результатов выведены линейные уравнения, связывающие отдельные факторы отклика с набором варьируемых параметров:



**Рис. 1. Зависимость кислотоёмкости рудной массы от концентрации  $H_2SO_4$  в растворе**

$$Y_1 = 46,7 + 3,25 x_1 - 1,75 x_2 + 2,25 x_3 \quad (1)$$

$$y_2 = 7,0 + 1,9 x_1 + 0,5 x_2 - 0,5 x_3 \quad (2)$$

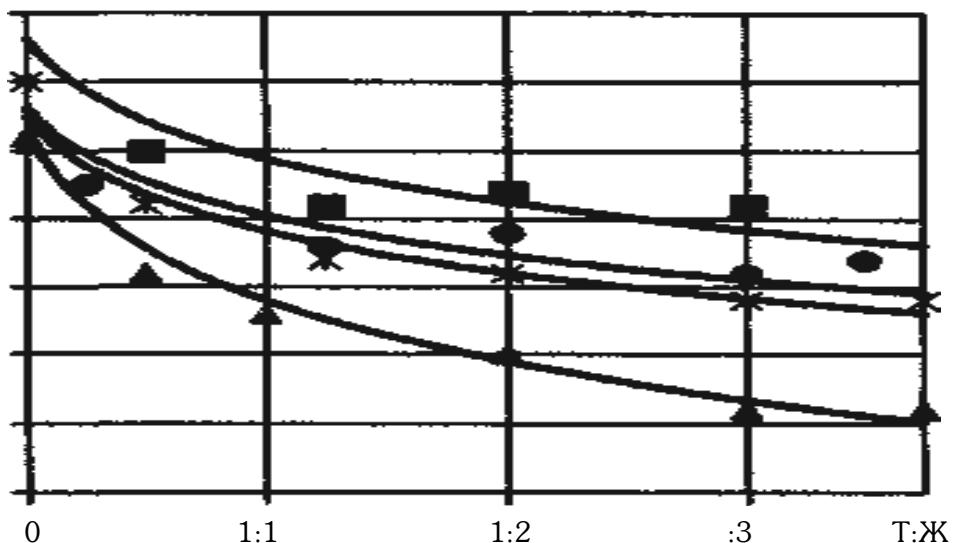
$$Y_3 = 1,6 + 0,02 x_1 + 0,15 x_2 - 0,03 x_3 \quad (3)$$

Из анализа полученных уравнений следует, что на процесс растворения (уравнение 2) основное влияние оказывает объем рудной массы (значимый коэффициент при переменной  $x$ , составляет 1,9). Процесс дезинтеграции обрабатываемого материала (уравнение 3) определяется преимущественно продолжительностью химической обработки (значимый коэффициент при переменной  $x_2 = 0,15$ ). Формализация параметров обработки по извлечению золота (уравнение 1) выявила, что на интенсивность вскрытия основное влияние оказывает объем рудной массы и концентрация кислоты. Фактор продолжительности обработки имеет отрицательный значимый коэффициент, что свидетельствует о том, что уменьшение размера частиц с продолжительностью обработки (в со-

ответствии с уравнением 3) для данного упорного материала оказывает отрицательное влияние на процесс последующего выщелачивания. Вероятно, это связано с плохой проницаемостью тонкодисперсного материала. Напротив, существует четкая корреляция между увеличением растворимости концентрата (уравнение 2) и ростом извлечения золота при последующем выщелачивании (уравнение 1).

Также исследовано изменение морфометрических характеристик рудообразующих минералов золотосодержащих концентратов и руды в процессе химической обработки в среде 2 % раствора  $H_2SO_4$ . При анализе исходных аншлифов было определены следующие морфометрические параметры, характеризующие форму и геометрию обломков минеральных зерен: форм-фактор, кривизна поверхности, а также ситовая характеристика. Основная часть сульфидов исследован-

$\text{CH}_2\text{SO}_4$ , г/л



**Рис. 2. Зависимость концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от соотношения Т:Ж**

ного золотосодержащего материала была сосредоточена в классе -2,5 мм и представлена в виде зерен неправильной формы (форм-фактор 1,54, кривизна поверхности 0,19).

Установлено, что произошедшие изменения носят тот же характер, что и при обработке мономинеральных фракций пирита [5]. Вместе с тем интенсивность изменения формы зёрен со временем замедлялась.

При химической обработке сульфидной золотосодержащей руды отмечено выраженное изменение морфометрии зерен, причём происходит оно в основном у сульфидных минералов. Величина изменений зависит от продолжительности обработки, интенсивность изменений со временем снижается. В процессе осуществления химического вскрытия упорных продуктов с различным вещественным составом наибольший прирост извлечения при последующем выщелачивании золота отмечен для продукта,

имеющего максимальную сульфидную составляющую.

Моделирование процесса сернокислотной обработки перед выщелачиванием золота, проведено совместно с технологическими экспериментами.

В ходе экспериментов была установлена зависимость кислотоемкости породы от концентрации серной кислоты, имеющая практически линейный характер (рис. 1). Увеличение кислотоемкости горной массы объясняется двумя факторами - повышением сорбируемости  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с ростом ее концентрации и более полным растворением гидроксидов железа, окисленных форм пирита, халькопирита и т.д.

Анализ содержания серной кислоты при закислении золотосодержащей пробы с часовым интервалом также подтверждает, что оптимальное время закисления горной массы в статике составляет не более 4 часов.

Если в системе закисляющего раствора имеется равновесие между

### **Составы закисляющих растворов**

Месторождение	Концентрация, $\text{H}_2\text{SO}_4$ г/л	Fe мг/л	Cu мг/л	Al мг/л	As мг/л
Валунный	10	221	1,35	160	< 09
	20	432	3,54	245	
	30	456	1,46	234	
Мурунтау	25	1940	4,80	750	180

концентрациями серной кислоты, железа и других примесей, то остаточная концентрация железа в исходном растворе должна составлять не менее 28 -30 г/л и закислять золотосодержащую горную массу можно только при постоянной концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равной 30 г/л. С целью проверки этого предположения была поставлена серия опытов по обработке породы закисляющим раствором без его подпитки свежей серной кислотой. Исходный раствор с концентрацией серной кислоты равной 30 г/л в режиме циркуляции пропускался через слой руды со скоростью 0,5 м/сутки.

По данным закисления (рис. 2) видно, что остаточная концентрация

$\text{H}_2\text{SO}_4$  может достигать 5 г/л при такой же кислотоёмкости породы, что и при ее закислении при постоянной концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Проведенные эксперименты (таблица) позволяют сделать вывод о перспективности и целесообразности предварительного закисления золотосодержащей массы растворами серной кислоты, обеспечивающего при оптимизацией геотехнологических процессов снижение расхода реагентов.

Применение выбранных режимов раскисления позволит подготовить лежальные пиритовые хвосты к экологически щадящему извлечению из них золота оксихлоридными композитами.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Минеев Г.Г. О кучном выщелачивании золотосодержащего сырья. Цветные металлы, 1985, № 1, с. 77-80
2. Бубнов В.К., Голик В.И., Воробьев А.Е., Руденко Н.К., Чекушина Т.В. Актуальные вопросы добычи цветных, редких и благородных металлов. Акмола: Жана-Арка, 1995. - 602 с.
3. Водолазов П.И., Дробаденко В.П., Лобанов Д.П. и др. Геотехнология, кучное выщелачивание бедного минерального сырья. М., МГГА, 1999, 300с.
4. Воробьев А.Е., Хабиров В.В. Целесообразность предварительного закисления золотосодержащих руд в штабелях кучного выщелачивания. //В сб.: Совершенствование технологии обогащения комплексных полезных ископаемых. М., МГГУ, 1996. с.90-95.
5. Фёдоров А.А., Зубенко А.В. Влияние энергетических воздействий на геометрические характеристики пиритов различных месторождений. ГИАБ №7, 2001. с.123.
6. Воробьев А.Е., Чекушина Т.В., Каргинов К.Г., Погодин М.Л. Технологии выщелачивания золота при отрицательной температуре окружающей среды. Москва, Издательство РУДН, 2003. ГИАБ

### **Коротко об авторах**

Воробьев А.Е., Чекушина Т.В., Фёдоров А.А., Попов А.Н. – РУДН.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 24 симпозиума «Неделя горняка-2006». Рецензент д-р техн. наук, проф. В.М. Авдохин.

