

УДК 622.7+502/504+622.34+28.4

Ю.Н. Резник, Л.В. Шумилова

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПРОЦЕСС ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Дан анализ проблем извлечения золота наноразмерного уровня из труднообогатимых руд. Разработан комбинированный метод окисления (физико-химический и бактериальный) на основе направленных фотоэлектрохимических воздействий для выщелачивания золота из упорного сырья. На основе полного вскрытия минеральной матрицы в зависимости от вещественного состава и форм нахождения золота достигнуто повышение извлечения металла более чем на 18,4%.

Ключевые слова: дисперсное золото, физико-химические методы активации, формы дисперсного золота, глинистые минералы и углистое вещество.

Наличие в рудах ультрадисперсного золота является одной из главных причин технологической упорности золоторудного сырья. Под ультрадисперсным золотом понимаются его выделения, рассеянные в кристаллах минералов или в углистом (органическом) веществе, не обнаруживаемые современными электронно-микроскопическими методами исследования. Выделения золота имеют относительно широкий диапазон дискретности распределения в минералах-носителях – от отдельных атомов в составе микроминералов, природных сплавов, органических соединений до монокристаллических кластеров размерами порядка нанометров (менее 1 мкм).

Особое место в упорном золотосодержащем минеральном сырье занимают сульфидные руды, в том числе золотопиритные, золотомышьяковые (по оценке экспертов, доля этих руд составляет 30% мировых запасов золота в недрах). Помимо высокой дисперсности золота в таких сульфидах, причинами их технологической упорности является также наличие органического углерода. Проведенный анализ минерально-сырьевых объектов золоторудных месторождений показал,

что руды черносланцевой формации прожилково-вкрапленного типа с тонкодисперсным золотом в сульфидах и углеродистым веществом в количестве 3–5% представляют наибольший интерес. В России относительное количество таких месторождений составляет около 50% (Нежданинское, Наталкинское, Советское, Олимпиадинское, Сухой Лог, Майское, Воронцовское, Светлинское, Куранахское, Дарасунское, Новоширокинское, Ара-Илинское, Дыбыкинское, Балейское, Тасеевское, Итакинское, Апрельковский рудный узел, Карийское золото-рудное поле, Любавинское и др.).

При переработке упорного сырья с нановключениями золота к основным причинам потерь ценного компонента можно отнести: 1) способы механической дезинтеграции матрицы твердого сырья, не позволяющие измельчить материал размером частиц менее 0,001 см, что не обеспечивает вскрытие микронных включений золота; 2) гидromеталлургические и пирометаллургические процессы, протекающие при низком окислительно-восстановительном потенциале, уровень которого не обеспечивает окисления упорной части матрицы сырья; 3) поглощение

растворенного золота из жидкой фазы пульпы при стандартном цианировании глинистыми минералами и углистым веществом, активированными в ходе рудоподготовки, без дополнительных способов, подавляющих сорбционные свойства комплексов.

Основными проблемами извлечения ультрадисперсного золота из руд, концентратов и техногенного сырья при использовании химических способов обогащения являются обеспечение доступа к ценному компоненту выщелачивающего раствора за счет формирования в кристаллах минералов-носителей достаточно развитой системы подводящих микротрещин и пор; выбор эффективной системы окислителей и комплексообразователей, нарушающих первичные химические связи между атомами золота и минералообразующими атомами, а также формирующих с ним более устойчивые связи в сравнении с теми элементами, с которыми оно связано изначально в минеральной матрице; решение вопросов о последовательном и продолжительном выходе золота в жидкую фазу, обусловленных различными формами его нахождения, а соответственно, различными условиями его растворения и переосаждения части растворенного в первые минуты металла на минералы-сорбенты.

Современной технологией переработки труднообогатимых руд с ультрадисперсными включениями золота является биотехнология, которая характеризуется простотой технологической схемы, аппаратурного оформления, высокой экономичностью и экологической безопасностью, так как окисление сульфидов происходит при температуре и давлении окружающей среды, без применения токсичных реагентов и под воздействием микроорганизмов.

При многих преимуществах биотехнологии существуют и недостатки – длительность процесса (до четырех су-

ток и более – чановое выщелачивание) и неполнота вскрытия золотосодержащей матрицы. Несмотря на указанные недостатки, эта технология является перспективной, а актуальное направление ее совершенствования – физико-химические методы активации.

Применяемый в гидрометаллургии золота процесс окислительного цианирования протекает при максимальном значении электрохимического потенциала окисления, равном 0,9 В, процесс с использованием молекулярного хлора – 1,35 В. Активные формы кислорода в кислой среде имеют высокий окислительный потенциал – озон 2,07 В, перекись водорода 1,77 В, атомарный кислород 2,8 В. Так как дисперсное золото входит в состав кристаллической решетки минерала-носителя (как правило, сернистое железо), после тонкого измельчения оно недоступно для обработки выщелачивающим агентом. Для извлечения инкапсулированного металла сульфидные минералы должны быть подвергнуты методам активационных воздействий с применением сильных окислителей, инициирующих создание достаточного окислительного потенциала в реакционной среде и достаточной концентрации окислителей на поверхности твердых частиц матрицы.

Для окисления сульфидной матрицы в процессе физико-химической подготовки минеральной массы к извлечению золота необходимо получить смесь окислителей, состоящую из активных форм кислорода (озона, атомарного кислорода, гидроксил-радикала, перекиси водорода, высокомолекулярных пероксидов) или активных хлорсодержащих соединений. Наиболее эффективно окислительная подготовка может быть осуществлена за счет фотоэлектрохимической обработки пульп (как непосредственно их жидкой фазы, так и комбинированно – облучением ультрафиолетовыми

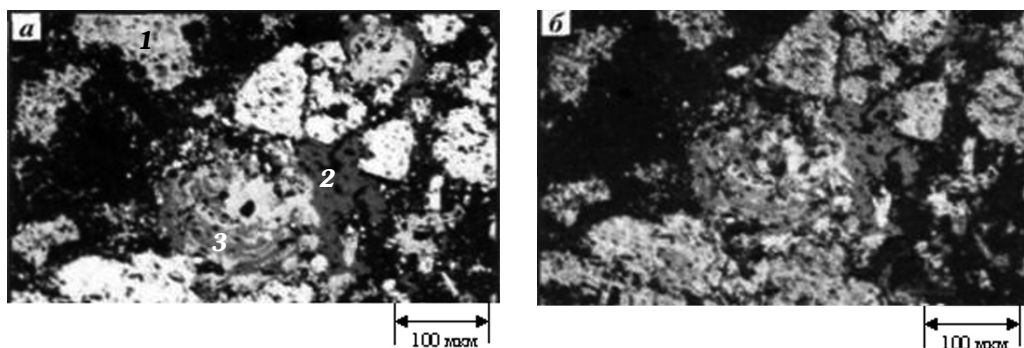


Рис. 1. Агрегат арсенопирита (1) и сфалерита (2) концентрически-зонального строения (в центре) и сростания идиоморфных кристаллов пирита (3) с арсенопиритом и сфалеритом. Аншлиф, изображение в отраженном свете: а – материал до воздействия бактерий; б – материал под воздействием бактерий в течение 48 ч (месторождение Дарасунское)

лампами с последующим насыщением активным кислородом жидкой фазы). При фотоэлектрохимическом воздействии происходит контактирование твердой фазы в жидком растворе с газовой фазой с окислительным потенциалом, большим, чем у упорного сырья, в результате чего происходит окисление упорных минералов.

Интенсификация процесса окисления упорных геоматериалов и повышение эффективности последующего извлечения золота при сорбционном цианировании достигается окислением в две стадии: физико-химическим (на основе направленных фотоэлектрохимических воздействий) и биоокислением (гипотеза). Сущность процесса заключается в том, что перед бактериальным окислением осуществляют предварительную окисляющую сульфидные материалы подготовку путем обработки минеральной массы реагентами, содержащими активные формы кислорода и (или) хлора, полученные в результате фотохимического и электрохимического синтеза из первичных газов, химических соединений и воды.

Изучение особенностей фотоэлектрохимических воздействий и бактериального окисления на изменение структуры поверхности материала и

процесса вскрытия минеральных сред осуществлялось на аншлифах сульфидных минералов Кокпатасского, Даугызтауского (Узбекистан), Бугдаинского, Дарасунского, Теремкинского (Забайкалье) месторождений.

На основании анализа полученных данных двухстадийного окисления установлено, что при фотоэлектрохимическом воздействии степень окисления сульфидов увеличилась на 19,9% (с 44,2 до 64,1%) – 26,1% (с 64,1 до 90,2%), сульфидной серы – на 15,9% (с 40,4 до 56,3%) – 21,9% (с 63,1 до 85,0%). При фотоэлектрохимическом окислении минералов данные рентгено-фазового анализа подтверждают образование новых минеральных фаз: гематита, скородита, элементной серы. Общая тенденция окисления сульфидов подтверждается результатами изменения E_h с 480 до 780 мВ, pH с 4,5 до 2,0, концентраций железа с 5,1 до 70 г/л и мышьяка с 110 до 180 мг/л в жидкой фазе.

При изучении аншлифов в отраженном свете визуально определено, что до биоокисления объем пустот в среднем составлял 5–15%, а после – 40–50% (рис. 1). Разупрочнение минеральной матрицы при фотоэлектрохимическом воздействии и образова-

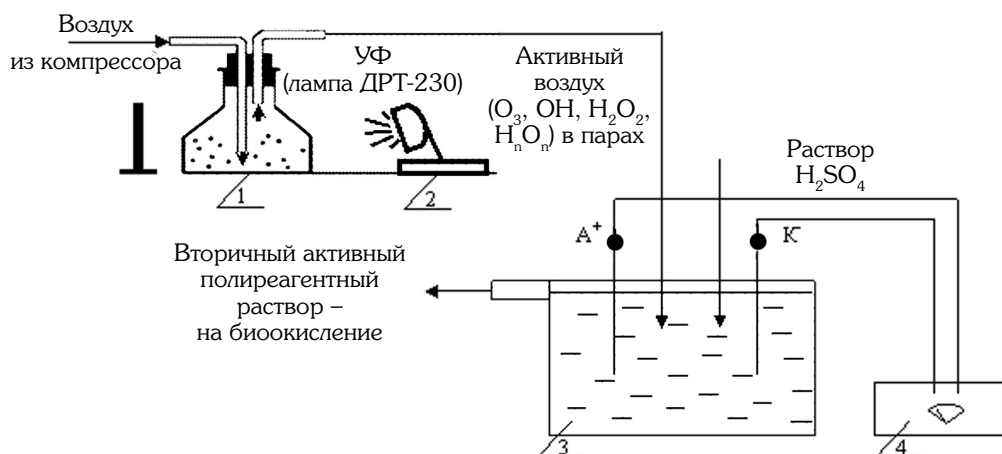


Рис. 2. Схема лабораторного фотоэлектрохимического активатора: 1 – кварцевая колба; 2 – ультрафиолетовая лампа ДРТ-230; 3 – экспериментальная кювета с электродами; 4 – блок питания электроактиватора

ние наноскоплений элементной серы в оптимальном режиме стимулирует бактериальное окисление, ускоряя выщелачивание металлов в 2–3 раза. Выход железа в раствор через 24 ч в вариантах с фотоэлектроактивацией составил 30–35 г/л, через 36–48 ч – 33,2–70 г/л, тогда как в вариантах без предварительной обработки – только 8–10 и 20–25 г/л соответственно. Длительная обработка не улучшала показателей выщелачивания.

Экспериментальные исследования влияния двухстадийного окисления на вскрытие минеральной матрицы в динамическом режиме осуществлялись на лежалых огарках обжига флотационного концентрата Дарасунского рудника. Химический состав огарков – массовая доля, %: S_{общ} – 3,35, S_{сульфидн.} – 0,9, As – 1,5, Fe – 16,3, Sb – 0,03, Al – 1,6, Ba – 0,012, Be – <0,00005, Bi – 0,0045, Ca – 1,13, Cd – 0,0003, Co – 0,0014, Cr – 0,0035, Cu – 0,149, K – 0,76, La – 0,001, Li – 0,005, Mg – 0,49, Mn – 0,085, Mo – 0,0002, Na – 0,04, Ni – 0,002, P – 0,08, Pb – 0,7, Sc – 0,00043, Sn – <0,001, Sr – 0,0127, Ti – <0,01, V – 0,0041, W – 0,007, Y – 0,00074, Zn – 0,367, Zr – 0,0003, Au – 6,2 г/т, Ag – 36,1 г/т.

Форма нахождения золота по результатам фазового анализа, %: свободное с чистой поверхностью (амальгируемое) – 26,1, цианируемое – 41,4, покрытое пленками растворимыми в кислотах – 7,95, в сульфидах – 22,01, «запечатанное в кварце» – 2,54.

Окисление геоматериала осуществлялось в два этапа: 1) физико-химическим методом на основе направленных фотоэлектрохимических воздействий с изменяющимися параметрами; 2) биоокисление. Испытания проводились на лабораторном фотоэлектрохимическом активаторе, в котором из кислорода воздуха под воздействием ультрафиолетового излучения образовывались активные формы кислорода (озон, перекись водорода, гидроксил-радикал, димеры и тримеры перекиси водорода) – не стойкие соединения с высокой реакционной способностью, разлагающиеся с выделением атомарного кислорода, обладающего высоким окислительным потенциалом. В электролизере из смеси окислителей, воды и серной кислоты под воздействием напряжения образовывался вторичный активный полиреагентный комплекс, которым обрабатывали испытуемые образцы

(рис. 2). Параметры фотоэлектрохимических воздействий: продолжительность облучения 1–8 мин; продолжительность барботажа 0,5–2 ч; напряжение на электродах 5–30 В; концентрация раствора H_2SO_4 1–4%.

Биоокисление огарков осуществлялось с использованием экспериментально полученного бактериального комплекса, включающего бактерии *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans*. Для микроорганизмов использовали среду Сильвермана и Люднгрена (среда 9К). Параметры биоокисления: продолжительность, 48 ч; крупность исходного материала, +12,5 мм; Ж:Т=5:1; температура пульпы, 25–30 °С; рН пульпы 2–2,5; расход воздуха, 0,3–0,4 м³/(м³·мин); минимальная концен-

трация кислорода в пульпе, 2,0 мг/л. Результаты исследований приведены в табл. 1 и табл. 2.

Степень окисления сульфидов увеличивается с 60,3 до 98,9%, степень окисления сульфидной серы – с 46,1 до 87,7%. Данные рентгенофазового анализа подтверждают образование новых фаз: гематита, скородита, элементной серы при фотоэлектрохимической обработке минералов. Параметры выщелачивания – концентрация NaCN – 0,1%, рН = 10,0–11,0, Т:Ж = 1:2, t = 24 ч, расход NaCN – 2,0 кг/т.

На основании экспериментальных исследований получены новые результаты, свидетельствующие о высокой эффективности подготовки упорного сырья к выщелачиванию двухстадиальным окислением, что позволило

Таблица 1

Характеристика процесса биоокисления огарков

| Период | рН | Eh, МВ | Концентрация в растворе, г/л | | Количество бактерий, кл./мл |
|-----------|---------|---------|------------------------------|------------------|-----------------------------|
| | | | Fe ²⁺ | Fe ³⁺ | |
| Начальный | 2,1 | 640–690 | 5,1–5,5 | 10,4–13,5 | 4·10 ⁶ |
| Активный | 2,1–2,3 | 750–790 | 0,0 | 14,0–64,1 | 9·10 ⁷ |
| Спад | 1,8–1,9 | 710–730 | 0,0 | 21,1–20,5 | 5·10 ⁷ |
| Конечный | 1,7–1,9 | 700–690 | 0,0 | 5,3–5,4 | 3·10 ⁶ |

Таблица 2

Влияние параметров фотоэлектрохимических воздействий на степень окисления сульфидов и сульфидной серы огарков при применении двухстадиального окисления

| Параметры | Время облучения, мин | | | | Время барботажа озонированным воздухом, ч | | | | Напряжение, В | | | | Концентрация раствора H ₂ SO ₄ , % | | | |
|--------------------------------------|----------------------|------|------|------|---|------|------|------|---------------|------|------|------|--|------|------|------|
| | 1 | 3 | 5 | 8 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Степень окисления сульфидов, % | 60,3 | 71,8 | 87,1 | 89,2 | 64,6 | 73,6 | 89,9 | 91,4 | 68,7 | 78,3 | 91,4 | 92,7 | 75,5 | 87,9 | 97,6 | 98,9 |
| Степень окисления сульфидной серы, % | 46,1 | 57,2 | 72,1 | 74,0 | 51,3 | 59,7 | 74,9 | 76,1 | 55,2 | 64,8 | 78,5 | 80,1 | 64,3 | 75,8 | 85,8 | 87,7 |

Таблица 3

Результаты экспериментальных испытаний выщелачивания огарков

| Наименование операций | Параметры | |
|---|--------------------------|--------------------------|
| | ε_{Au}^* , % | ε_{Au}^c , % |
| Сорбционное выщелачивание | 70,3 | 76,8 |
| Двухстадийное окисление (физико-химическое и бактериальное) – сорбционное выщелачивание | 92,1 | 95,2 |

получить прирост извлечения золота при цианировании огарков (табл. 3).

Экспериментально установлены рациональные параметры фотоэлектрохимических воздействий: продолжительность облучения (5–8 мин), продолжительность барботаж (1,5–2,0 ч), напряжение на электродах в электролизере (20–30 В), концентрация раствора H_2SO_4 (3–4%). Установлено, что при применении двухстадийного окисления степень окисления сульфидных минералов и сульфидной серы, а следовательно, и количество извлекаемого золота, зависят от параметров фотоэлектрохимических воздействий.

Таким образом, при применении направленных фотоэлектрохимических воздействий на раствор реагентов, которым обрабатывалось упорное минеральное сырье, создаются благоприятные условия для последующего активного роста микроорганизмов *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans* в процессе биоокисления и вскрытия минеральной матрицы, которые способствуют сокращению продолжительности последующего биоокисления в 2,5 раза (со 120 ч – классический метод биоокисления до 48 ч – экспериментальный), а также уменьшению расхода NaCN в 3,84 раза (с 7,68 до 2,0 кг/т).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Седельникова Г.В. Биогеотехнологии извлечения золота из нетрадиционного минерального сырья: автореф. Дисс. ... д-ра техн. наук. – М.: ЦНИГРИ. – 1999. – 39 с.

2. Чантурия В.А. Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов / В.А. Чантурия, К.Н. Трубецкой, С.Д. Викторов, И.Ж. Бунин. – М.: ИПКОН РАН, 2006. – С. 9.

3. Чантурия В.А. Нетрадиционные высокоэнергетические методы дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов / В.А. Чантурия, И.Ж. Бунин // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2007. – № 3. – С. 107–128.

4. Седельникова Г.В. Новые технологии переработки золотосодержащих руд // Ма-

териалы международного совещания. Владивосток, 16–22 сентября 2008 г. – Владивосток, 2008. – С.33.

5. Пат. 2361937. Способ подготовки упорных сульфидных руд и концентратов к выщелачиванию / Секисов А.Г., Резник Ю.Н., Шумилова Л.В., Зыков Н.В., Лавров А.Ю., Королев В.С., Конарева Т.Г. – № 2007145306/02 (049635); заявл. 06.12.2007; опубл. 20.07.09. Бюл. № 20.

6. Шумилова Л.В. Испытание двухстадийной схемы окисления и электроактивационного выщелачивания дисперсного золота / Л.В. Шумилова // Труды Пятой Международной научной школы молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых». – М.: ИПКОН, 2008. – С. 292–295. **ПЛАТ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Резник Юрий Николаевич – доктор технических наук, профессор, Шумилова Лидия Владимировна – кандидат технических наук, Забайкальский государственный университет, e-mail: mail@zabgu.ru.

EXPERIMENTAL STUDY OF PHOTOELECTROCHEMICAL EFFECTS ON THE PROCESS OF DEEP OXIDATION OF SULFIDE MINERALS

Reznik Y.N., Doctor of Technical Sciences, Professor,
Shumilova L.V., Candidate of Engineering Sciences
Transbaikal State University, e-mail: mail@zabgu.ru

The author of the article analyses the problems of nanosized gold recovery from complex ore. There has been developed a combined method of oxidation (physicochemical and bacterial) based on forward photoelectrochemical effects to leach gold from refractory raw stock. Complete stripping of mineral matrix depending on gold speciation and occurrence form has guaranteed an increase in the metal recovery of more than 18,4%.

Key words: invisible gold, chemical acceleration, invisible gold forms, clay minerals and carbon substances.

REFERENCES

1. Sedelnikova G.V., Bio-GeoTechnologies for Gold Recovery from Unconventional Raw Materials, Dr Eng Dissertation. Moscow: TsNIGRI, 1999. 39 p.
2. Chanturia V.A., Trubetskoy K.N., Viktorov S.D., Bunin I.Zh. Nanoparticles in Processes of Destruction and Uncovering of Geomaterials. Moscow: IPKON RAN, 2006.
3. Chanturia V.A. Non-Traditional High-Energy Processes for Disintegration and Exposure of Finely Dis-seminated Mineral Complexes, Journal of Mining Science, 2007, Vol. 43, No. 3, pp. 331–330.
4. Sedelnikova G.V. New Gold-Bearing Ore Processing Technologies. International Conference Proceed-ings. Vladivostok, 2008.
5. Sekisov A.G., Reznik Yu.N., Shumilova L.V., Lavrov A.Yu., Korolev V.S., Konareva T.G. RF Patent No. 361937. Preparation of Rebellious Sulfide Ore and Concentrates to Leaching, Byulleten izobretatelya–In-ventor’s Bulletin, 2009, No. 20.
6. Shumilova L.V. Ispytanie dvuhstadiynoj shemy okislenija i jelektroaktivacionnogo vyshhelachivanja disper-snogo zolota / L.V. Shumilova // Trudy Pjatoj Mezhdunarodnoj nauchnoj shkoly molodyh uchenyh i specialistov «Problemy osvoenija nedr v XXI veke glazami molodyh». – M.: IPKON, 2008. – S. 292–295.

ГОРНАЯ КНИГА



Методы решения задач теории и практики флотации.

В.И. Мелик-Гайказян, Н.П. Емельянова, Т.И. Юшина
2013 г.

363 с.:

ISBN 978-5-98672-351-8

UDK: 622.765:532.61.04

Предложены методы решения задач теории и практики пенной флотации на основе уравнений капиллярной физики. Приведены таблицы типа таблиц Башфорта и Адамса, позволяющие рассчитывать многие задачи, связанные с пенной флотацией, а также таблицы, позволяющие бесконтактно определять статическое поверхностное натяжение жидкостей по форме меридионального сечения лежащих и висящих капель (пузырьков) по методу Андреса, Хаузера и Туккера по десяти горизонтальным сечениям вместо одного.

Для студентов вузов, обучающихся по специальности «Обогащение полезных ископаемых» направления подготовки «Горное дело» и по направлению подготовки (специальности) «Горное дело» (специализация «Обогащение полезных ископаемых»). Может быть полезно широкому кругу специалистов, аспирантов, занимающихся не только вопросами флотации, но и физико-химией поверхностных явлений.