

УДК 624.153.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДОВ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ
ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ РАСТВОРАМИ**

А. Л. Самусев, Е. С. Томская

*Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
E-mail: samusev_al@ipkonran.ru,
Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Приведены результаты экспериментальных исследований механизма взаимодействия модифицированных хлорсодержащих растворов с золотосодержащими сульфидами. Изучены изменения текстурно-структурных свойств поверхности и элементного состава сульфидов в процессе электрохимической обработки. Выявлены основные негативные факторы, снижающие скорость растворения сульфидов.

Упорные золотосодержащие руды, арсенопирит, пирит, хлор, гипохлорит, электрохимическая обработка

Главной особенностью современной золотодобывающей промышленности является вовлечение в переработку месторождений, характеризующихся низким содержанием ценных компонентов и наличием сырья упорного к переработке традиционными методами. Данная особенность обуславливает новые научные и производственные задачи совершенствования и интенсификации процессов обогащения золотосодержащего сырья.

Практика переработки труднообогатимых золотосодержащих руд в основном заключается в использовании гравитационно-флотационных схем с последующим цианированием. Так, за последние 20 лет более 90 % всего произведенного в мире золота получено с использованием цианидов. В качестве реагента используются соли цианистоводородной кислоты — цианиды натрия или калия с концентрацией 0.02–0.3 %. Растворение золота происходит по реакции $2\text{Au} + 4\text{KCN} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KAu}(\text{CN})_2 + 2\text{KOH}$, из которой следует необходимость введения в процесс окислителя — кислорода, раствора перекиси водорода, гипохлоритов натрия и др. [1]. Главными типами руд, пригодных для цианирования, являются: окисленные вкрапленные руды; сульфидные руды, в которых благородные металлы не ассоциированы тесно с сульфидными минералами; руды коренных месторождений и россыпи, содержащие тонкое золото или частицы с высоким отношением площади поверхности к весу. В настоящее время большие трудности возникают при выщелачивании первичных руд, в которых золото тонко

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук МК-3275.2015.5.

вкраплено в сульфиды, а также руд с высоким содержанием мышьяка. Так, цианирование флотогравитационного концентрата Нежданнинского месторождения позволяет извлечь лишь 20.1 % золота [2], а выщелачивание арсенопиритового концентрата без предварительного обжига — не более 50 % [3]. Для эффективной переработки такого золотосодержащего сырья перспективно применение новых растворителей и различных видов энергетических воздействий [1, 4], приводящих к разупрочнению вмещающего минерала и раскрытию вкрапленного в него золота.

В данной работе для повышения эффективности выщелачивания золотосодержащих продуктов сложного вещественного состава предлагается использовать вместо цианидов модифицированные хлорсодержащие растворы, полученные электрохимическим способом и имеющие следующие преимущества: большая концентрация окислителя (гипохлорит-ионов) в растворе, обуславливающая высокую скорость процесса выщелачивания и перехода золота в раствор в виде хлоридных комплексов; возможность получения солянокислых растворов, из которых удобно выделять золото электролизом; переработка ряда упорных для цианирования золотосодержащих материалов, в том числе углистых, мышьяковистых и др. Предлагаемый наиболее экологически чистый способ выщелачивания золотосодержащих продуктов включает их обработку водным раствором, содержащим хлорид- и гипохлоритные ионы, регенерацию ионов гипохлорита электрохимическим способом и повторное использование выщелачивающего раствора.

Цель работы — изучение механизма взаимодействия модифицированных хлорсодержащих растворов с золотосодержащими сульфидами для повышения эффективности извлечения золота из продуктов сложного вещественного состава в процессе выщелачивания.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводились на мономинеральных образцах пирита и арсенопирита (рис. 1), основных минералах, концентрирующих золото, а также на продуктах переработки упорных золотосодержащих руд месторождений Нежданнинское (проба 1) и Васильковское (проба 2) (табл. 1, 2, рис. 2, 3).

Изучение поверхности сульфидов и золотосодержащих продуктов выполнено с помощью растровой электронной (LEO 1420VP) и лазерной микроскопии (KEYENCE VK-9700), элементный и химический составы определялись методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и рентгеновской дифрактометрией (Shimadzu XRD 7000) в “Центре изучения природного вещества при комплексном освоении недр” ИПКОН РАН.

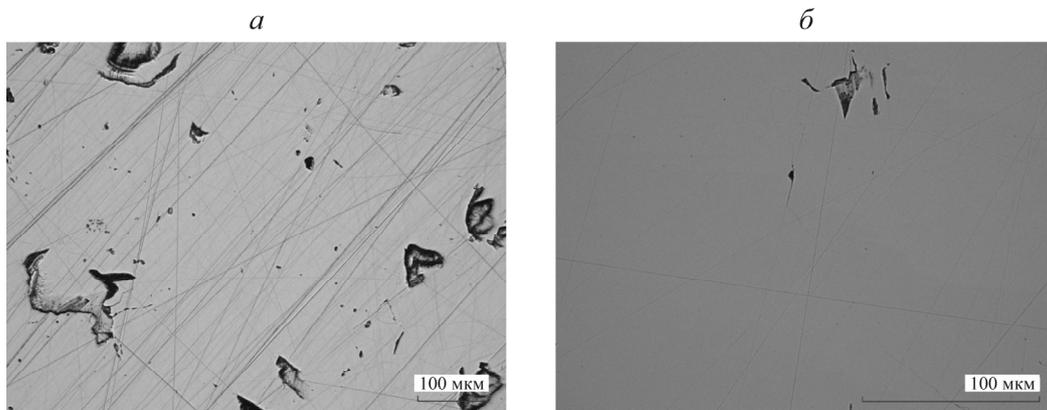


Рис. 1. Микрофотография поверхности пирита (а) и арсенопирита (б)

Образцы пирита и арсенопирита характеризуются наличием незначительных дефектов поверхности (трещины, сколы, микропоры), связанных с процессами подготовки аншлифов и примесными включениями.

Основными компонентами пробы 1 являются кварц и алюмосиликаты (более 83 %), главный рудный минерал — пирит (6.1 %), что характерно для исходной руды. Проба 2 — флотационный концентрат с высоким содержанием арсенопирита — более 61 % (табл. 1). Основная масса проб (более 90 %) представлена зернами крупностью менее 80–70 мкм, а рентгеновские спектры поверхности рудных минералов (рис. 2, 3) характерны для первичных неизмененных сульфидов. Содержание золота в пробе 1 составляет 3.4 г/т, в пробе 2 — 52.5 г/т (табл. 2).

ТАБЛИЦА 1. Химический состав проб

Проба	Содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeS ₂	FeAsS	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Другие
1	61.8	21.3	6.1	2.3	3.3	1.7	1.4	0.7	1.4
2	26.3	5.9	1.9	61.5	2.25	0.73	0.4	0.35	0.7

ТАБЛИЦА 2. Элементный состав проб

Проба	Содержание элемента, %									
	Au (г/т)	Ag (г/т)	As	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	S	Zn
1	3.44	11	1.65	0.44	0.025	6.01	0.54	0.038	4.53	0.07
2	52.5	6.6	28.26	0.10	0.236	25.84	0.12	<0.005	15.19	0.01

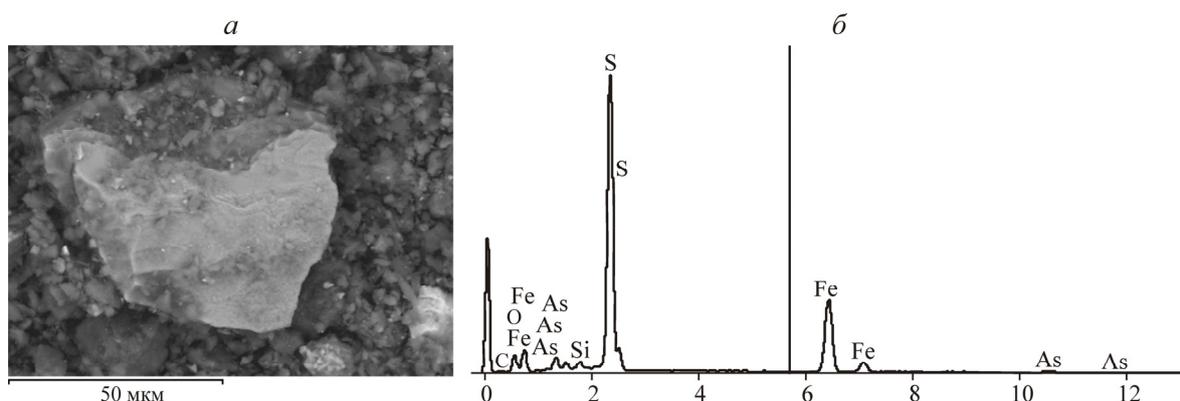


Рис. 2. Микрофотография (а) и рентгеновский спектр (б) поверхности пробы 1

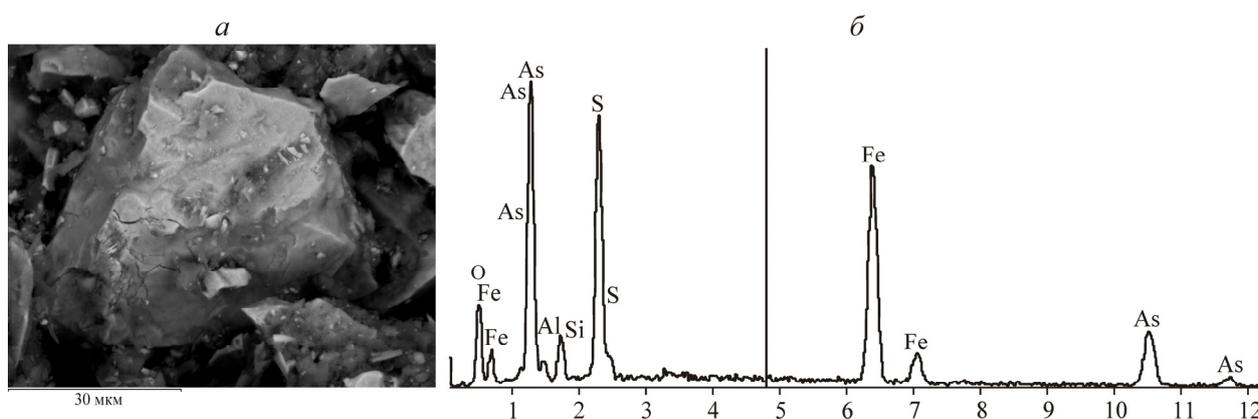


Рис. 3. Микрофотография (а) и рентгеновский спектр (б) поверхности пробы 2

Исследуемые образцы сульфидов и золотосодержащих проб подвергались взаимодействию с модифицированными хлорсодержащими растворами, полученными электрохимическим путем на разработанных в ИПКОН РАН лабораторных установках [5]. Обработка проводилась в течение 10 ч при ранее выбранных рациональных параметрах (плотность тока на электродах 150 A/m^2 , концентрация соли $\text{NaCl } 250 \text{ г/дм}^3$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе экспериментов установлено, что обработка сульфидов хлорсодержащими растворами приводит к растворению минералов и образованию дефектов и новых фаз. Так, на поверхности пирита (рис. 4а) выявлено образование многочисленных микротрещин и микропор, глубина которых составляет $0.4\text{--}0.9 \text{ мкм}$. Поверхность арсенопирита также характеризуется наличием дефектов и кристаллизованных из раствора новых фаз толщиной $1\text{--}1.7 \text{ мкм}$ (рис. 4б).

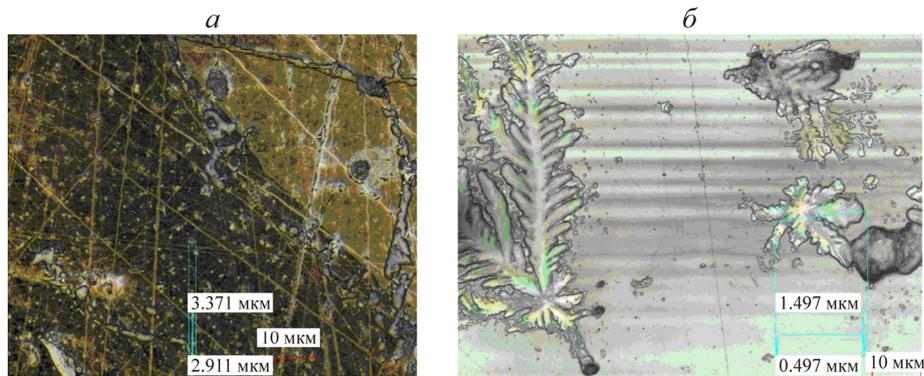


Рис. 4. Микрофотографии поверхности пирита (а) и арсенопирита (б) после электрохимической обработки

Это обусловлено тем, что в процессе электрохимической обработки происходит окисление сульфидов активным хлором и кислородом, образованным в процессе разложения водного раствора хлорида натрия в лабораторном электролизере. Образующаяся при этом серная кислота снижает рН пульпы с исходных значений 7 до $1.2\text{--}0.8$ (рис. 5, кривые 3, 4). Повышение окислительно-восстановительного потенциала после 2–3 ч более $700\text{--}900 \text{ мВ}$ (рис. 5, кривые 1, 2) свидетельствует о прекращении растворения (окисления) сульфидов и преимущественном протекании процесса электролитического разложения хлорида натрия с выделением молекулярного хлора на аноде.

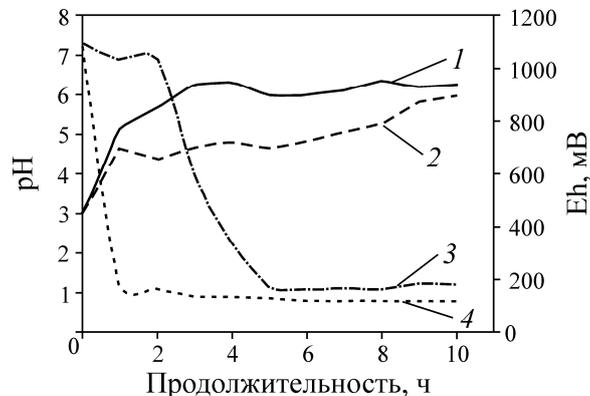


Рис. 5. Изменение Eh (1 — проба 1; 2 — проба 2) и рН пульпы (3 — проба 1; 4 — проба 2) при электрохимической обработке

Растворение минералов в процессе электрохимической обработки подтвердил химический анализ обработанных проб, содержание сульфидов снизилось на 3–7.9 % (табл. 3). В результате анализа элементного состава (табл. 4) установлено, что извлечение золота из пробы 2 составило 50.6 %, пробы 1 — 22.7 %. Общий низкий уровень извлечения золота подтверждает химическую устойчивость золотосодержащих сульфидов, а разница скоростей выщелачивания связана с преобладанием пирита в пробе 1, который имеет меньшую скорость окисления по сравнению с арсенопиритом [6].

Одной из причин низкого уровня извлечения золота при выщелачивании могут являться также высокие концентрации сульфат-ионов ($2-5 \text{ г/дм}^3$), образующихся в результате окисления сульфидов и переходящих в растворитель, что в значительной мере снижает скорость растворения золота [7].

ТАБЛИЦА 3. Химический состав проб после обработки

Проба	Содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeS ₂	FeAsS	K ₂ O	NaCl	MgO	CaO	Другие
1	62.5	21.5	4.2	1.2	1.2	7.1	0.5	0.3	1.5
2	28.7	6.1	1.2	54.3	1.9	8.2	0.35	0.2	1.8

ТАБЛИЦА 4. Элементный состав золотосодержащих проб после обработки

Проба	Содержание элемента, %										
	Au (г/т)	Ag (г/т)	As	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	S	Zn
1	2.66	<5	1.277	0.20	<0.005	3.68	0.34	0.021	<0.01	2.23	<0.01
2	25.9	<5	18.4	0.06	0.103	19.19	0.08	<0.005	<0.01	10.53	<0.01

Изучение поверхности золотосодержащих проб выявило изменение микроструктуры и элементного состава сульфидов (рис. 6, 7). Установлено, что поверхность основных рудных минералов (арсенопирита и пирита) характеризуется наличием многочисленных дефектов (трещин) и образованием новых фаз. Так, для обработанных проб Нежданнинского месторождения характерно образование трещин по ребрам пиритного зерна (рис. 6). Сравнение рентгеновских спектров пленок (рис. 7), образовавшихся на поверхности сульфидов пробы 2, с исходными спектрами обнаружило снижение соотношения железа и кислорода при повышении соотношения железа и серы (мышьяка), что свидетельствует об окислении и растворении поверхности арсенопирита.

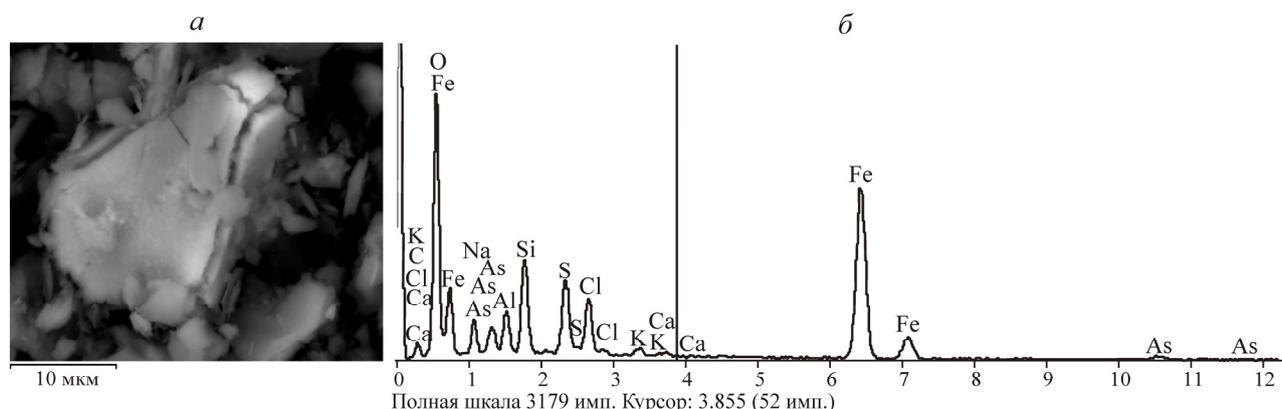


Рис. 6. Микрофотография (а) и рентгеновский спектр (б) поверхности пробы 1 после электрохимической обработки

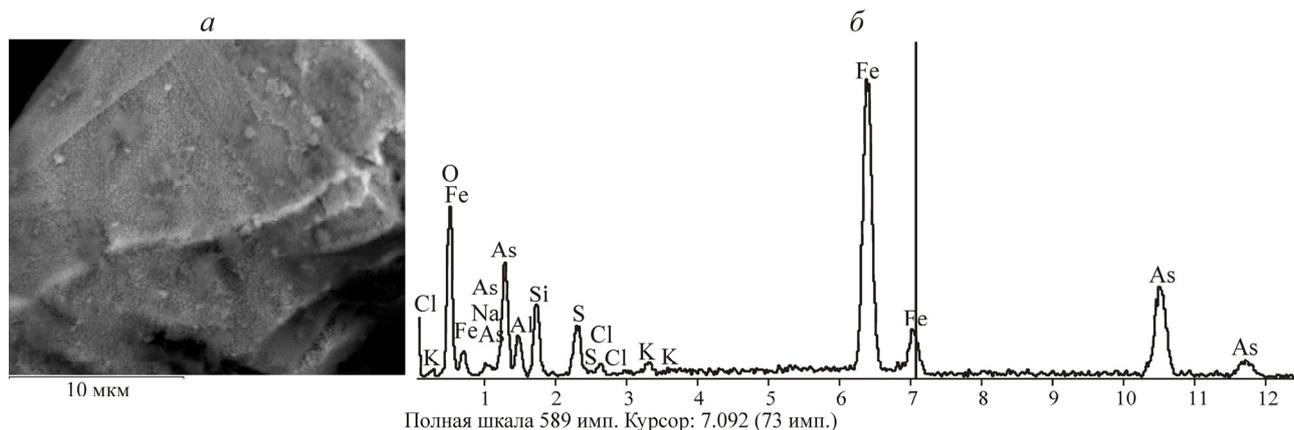


Рис. 7. Микрофотография (а) и рентгеновский спектр (б) поверхности пробы 2 после электрохимической обработки

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований изучен механизм взаимодействия модифицированных хлорсодержащих растворов с золотосодержащими сульфидами и установлено, что электрохимическая обработка приводит к растворению, структурным и фазовым изменениям сульфидов. В процессе обработки происходит разупрочнение и вскрытие золотосодержащих минералов за счет образования многочисленных микропор и трещин. Однако образующиеся на поверхности сульфидов новые фазы и высокие концентрации в растворе сульфат-ионов не позволяют достичь уровня извлечения золота более 50.9 %.

Для повышения уровня извлечения золота из упорных продуктов, характеризующихся высоким содержанием сульфидной серы, необходимо создать условия для эффективного удаления вновь образовавшихся поверхностных соединений и ввести периодическую очистку растворов от сульфат-ионов в процессе электрохимической обработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минеев Г. Г., Панченко А. Ф. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. — М.: Металлургия, 1994.
2. Чантурия В. А., Федоров А. А., Чекушина Т. В., Зверев И. В., Зубенко А. В. Электрохимическая интенсификация процесса вскрытия упорных золотосодержащих руд // Горн. журн. — 1997. — № 10.
3. Палеев П. Л., Гуляшинов А. Н., Антропова И. Г., Гуляшинов П. А. Извлечение золота из упорных арсенопиритовых руд и концентратов // Золото и технологии. — 2013. — № 2(20).
4. Чантурия В. А., Гуляев Ю. В., Бунин И. Ж., Вдовин В. А., Корженевский А. В. Лунин В. Д., Черепенин В. А. Синергетическое влияние мощных электромагнитных импульсов и поровой влаги на вскрытие золотосодержащего сырья // Докл. АН. — 2001. — Т. 379. — № 3.
5. Самусев А. Л., Миненко В. Г. Об эффективности химико-электрохимического выщелачивания золота из упорного минерального сырья // ФТПРПИ. — 2014. — № 1.
6. Костина Г. М., Черняк А. С. Окислительное электрохимическое выщелачивание золото-мышьяковистых и других сульфидных концентратов // Гидрометаллургия золота. — М., 1980.
7. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. — М.: Мир, 1968.

Поступила в редакцию 20/V 2015