

УДК 669.213

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ УПОРНЫХ ФОРМ ЗОЛОТА ИЗ ГРАВИТАЦИОННЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ И ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ РОССЫПЕЙ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ**

В. С. Алексеев, Т. С. Банщикова

*Институт горного дела ДВО РАН, E-mail: adm@igd.khv.ru,
ул. Тургенева, 51, 680000, г. Хабаровск, Россия*

При длительном нахождении золота в техногенных отвалах на поверхности его частиц появляются плотные пленки гидроксидов железа, марганца, сернистых соединений меди, серебра, присыпки серицита, гидрослюд, глинистых частиц, что значительно осложняет концентрирование золота при гравитационном обогащении. Эффективным способом снятия таких покрытий с поверхности частиц золота является обработка техногенных образований химическим реагентом на основе галогенсодержащей смеси. Приведены результаты экспериментальных исследований извлечения мелкого золота из хвостов промывочных приборов и дражных концентратов с применением химического реагента.

Техногенные россыти, вторичная переработка, “упорное” золото, концентрирование золота, гидрофильность золота, химический реагент, амальгамирование

Процессы обогащения золотосодержащих песков, в том числе горной массы техногенных месторождений, базируются на знаниях технологических свойств золота и попутных минералов, находящихся длительное время в отвальных комплексах. Необходимость таких сведений важна для повторного обогащения всех видов техногенных образований: эфельных отвалов, иловых фракций хвостохранилищ, хвостов гидроэлеваторных приборов, хвостов доводки гравитационных концентратов на шлихообогатительных установках (ШОУ). Частицы благородных металлов под воздействием гидродинамических, физико-химических и криогенных процессов приобретают особый “технологический” облик, связанный в основном с изменением поверхности зерен, их измельчением и снижением гидравлической крупности.

Экономическая целесообразность переработки техногенных образований определяется в значительной мере содержанием в них золота, которое зачастую выше, чем в вовлекаемых в разработку россыпях. Еще в начале XX в. гале-эфельные отвалы и прибортовые целики богатейших россыпей Приамурского горного округа успешно дорабатывались при значительных содержаниях в них металла (до 3–5 г/м³). Изучение техногенных комплексов требует современных подходов, учитывающих особенности вещественного состава, использования высокотехнологичного оборудования и применения технологий обогащения качественно нового уровня [1].

При обогащении песков отвального комплекса на гидроэлеваторных приборах и драгах потери металла крупностью 0.25 мм составляют 60–70 %, а частицы золота менее 0.1 мм практически полностью смываются в хвосты. С потоками воды теряется золото средней крупности с высоким коэффициентом уплощения, деформированной поверхностью, относящееся к разряду “упорных” форм. Подтверждением служит высокое содержание металла в отходах технологической очистки, достигающее десятков, а иногда и сотен граммов на тонну [2, 3].

В Институте горного дела (ИГД) ДВО РАН разработано несколько способов, позволяющих дополнительно извлекать золото из хвостов традиционных схем обогащения золотосодержащих песков. Технологии основаны на применении галогенсодержащего реагента, увеличивающего гидрофильные свойства золота; природного сорбента, способного извлекать тонкодисперсные частицы (70 мкм и менее); поверхностно-активных веществ анионного типа, которые в условиях гравитационного обогащения снижают влияние поверхностного натяжения воды и концентрирует частицы золота с высоким коэффициентом уплощения, сетчатых, дендритовидных индивидов, вес которых снижен в сравнении с комковидными зернами [4–6]. С целью увеличения извлекаемости таких частиц золота разработан метод изометризации, основанный на таком свойстве золота, как пластичность. В роторном дезинтеграторе пластинчатая частица золота получает многочисленные разнонаправленные удары и приобретает изометричную форму. Обогащение песков с изометричным золотом показало, что извлечение металла в концентрат возрастает с 60 до 85 % [7].

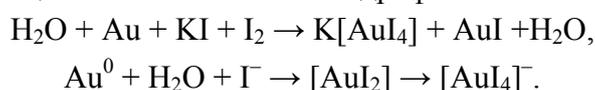
При длительном нахождении золота в техногенных отвалах на поверхности его частиц появляются плотные пленки гидроксидов железа, марганца, сернистых соединений меди, серебра, присыпки серицита, гидрослюд, глинистых частиц. Кроме того, на поверхности золотин имеются следы технологической переработки: смазочных масел, пятен амальгамы ртути, ранее применявшейся при добыче россыпного золота; затирание и заклепка уплощенных форм твердыми частицами других минералов при измельчении.

Существует несколько технологий обработки золотосодержащих материалов, в том числе и техногенных образований, для извлечения “упорного” золота с применением гравитационных схем обогащения. Известен способ выдерживания руды в течение суток при температуре 50–100°C в 30–50 %-м растворе щелочей (KOH + NaOH) и карбоната калия с последующей промывкой водой. Недостаток способа — обработка руды при высокой температуре [8].

Практикуется подготовка золотосодержащей руды горячим щелоком. Для разжижения пульпы реагент подается под давлением или используется минерализованный раствор солей с плотностью 1230–1240 кг/м³. Далее материал поступает на гравитационный аппарат. Недостаток способа — сложность технологического процесса, включающего обработку горячим раствором под давлением, использование растворов минерализованных солей определенной плотности для разжижения пульпы [9].

Эффективным способом снятия минеральных пленок, присыпок и покрытий с поверхности частиц золота является обработка техногенных хвостов раствором на основе галогенсодержащей смеси. Вода, как правило, смачивает поверхности веществ, атомы которых соединены ионной или ковалентной (гетерополярной) связью. Металлы, где ионы отсутствуют, не взаимодействуют с водой. Однако известна способность золота образовывать соединения с галогенами [10–13]. Это свойство можно использовать не только для частичного растворения золота, но и для изменения гидрофобности путем создания на поверхности золотин слоя из адсорбированных молекул, что позволяет изменить условия смачивания.

В качестве химического реагента предлагается смесь спиртового раствора йода и водного раствора йодистого калия в соотношении 1 : 2 твердого и рН среды 7–9. В результате взаимодействия свободного золота с активными йод-ионами на поверхности его частиц происходит электрохимический процесс возникновения двойного электрического слоя: между йодсодержащим раствором и частицами золота и одновременно ионами реагента и ионами воды. В процессе хемосорбции на поверхности золотин временно образуется $[AuI_4]^-$, прочное соединение с ионной связью, позволяющее повысить степень гидрофильности:



Специалистами в области кристаллографии минералов исследованы поверхности частиц самородного золота методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Установлено, что на наноразмерном уровне золото имеет типично кластеризованное строение. Кластеры представлены разными по уровню сферическими и эллипсоидальными образованиями. Размеры кластеров изменяются от 50 до 152 нм. Различия в размерах кластеров связано с наличием на их поверхности электрических зарядов. Накапливаясь на выпуклой поверхности, электроны создают отрицательный заряд, который препятствует образованию вокруг частицы золота двойного электрического слоя, что и служит причиной несмачиваемости золота [7, 14].

Подобные исследования проведены в ИГД ДВО РАН. Используя микроскоп NT-MDT и программное обеспечение NOVA, интерпретированы сканирующие изображения поверхности пластинчатого золота из россыпных месторождений Дальнего Востока. Определен рельеф поверхностей, выявлена его кластерная структура, значение среднеарифметической шероховатости по всей поверхности сканирования образцов золота (показатель Average Roughness). Размеры кластеров представляют диапазон от 10 до 400 нм [15].

Технология обработки золотосодержащих хвостов галогенизирующей смесью состоит в следующем: минерализованная масса закладывается в смеситель для приготовления пульпы в соотношении Т : Ж = 1 : 0.25; вводится биокарбонат натрия для установления pH = 7–9; пульпа обрабатывается йодсодержащим раствором в количестве 24–50 г/т твердого в течение 30 мин. Обработанные хвосты подвергаются гравитационному обогащению с получением концентрата.

Положительный эффект заключается в селективном воздействии на свободное золото, при котором его поверхности очищаются от пленок и различных покрытий и одновременно создают в результате химической реакции слой активных ионов $[AuI_4]^-$, позволяющий обеспечить гидрофильные свойства частиц золота и максимальное их концентрирование.

Испытания предлагаемого способа проведены на текущих хвостах ШОУ ОАО “Прииск Соловьевский”. В дальнейшем технология использовалась для извлечения золота “упорных” форм из хвостов обогащения других Приамурских россыпей в качестве доводочной операции. Прирост золота с применением реагента отмечается на всех пяти приводимых объектах в трех классах крупности с самым высоким положительным эффектом для класса – 0.1 мм (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1. Результаты извлечения мелкого золота из техногенных хвостов с помощью реагентной технологии

Наименование хвостов, объекта; масса проб	Без обработки реагентом, мг				С обработкой реагентом, мг				Прирост извлечения, %
	Класс крупности, мм			Всего	Класс крупности, мм			Всего	
	–0.5 + 0.25	–0.25 + 0.1	–0.1		–0.5 + 0.25	–0.25 + 0.1	–0.1		
Хвосты ШОУ, прииск Соловьевский; 2 пробы по 5 кг	235.0	59.5	13.5	308.0	270.0	134.5	31.5	436.0	41.6
Вторичные хвосты ШОУ, прииск Соловьевский; 2 пробы по 3 кг	9.0	6.0	Н/о	15.0	21.0	15.0	1.5	37.5	150.0
Хвосты ШОУ, участок Нагима; 2 пробы по 5 кг	45.0	27.5	Н/о	72.5	95.0	40.0	5.0	140.0	93.1
Хвосты промприбора, руч. Агда, прииск Софийский; 2 пробы по 3 кг	13.0	16.0	0.5	29.5	14.0	29.0	1.3	44.3	50.2
Сульфидный концентрат от хвостов ШОУ, артель старателей (а/с) “Охотская”; 2 пробы по 1 кг	25.0	20.0	5.0	50.0	55.0	52.5	12.5	120.0	140.0
Хвосты промприбора, руч. Гайфон, а/с “Прибрежная”; 2 пробы по 11.5 кг	2.8	0.4	0.1	3.3	6.0	1.6	0.4	8.0	242.4

В соответствии с договоренностью с ОАО “Прииск Соловьевский” исследования технологии осуществлялись на магнитных и немагнитных фракциях хвостов, полученных при обогащении дражных концентратов, поступающих с полигонов карьеров Джалинда, Уркима, Джекулак и россыпи р. Нагима. Пробы хвостов делились на две равные по массе доли на делителе Джонсона. Первая часть, не обработанная галогенсодержащим реагентом, и вторая — обработанная — подвергались гравитационному обогащению на концентраторе ЦВК-200 по описанной методике. Наибольший прирост извлечения золота с применением реагента получен для немагнитных фракций, в среднем увеличение составило около 312.5 %, для магнитных — 91.3 % (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. Опытно-промышленные испытания реагентной технологии на хвостах доводки дражных концентратов (ОАО “Прииск Соловьевский”)

Номер драги	Без обработки реагентом			С обработкой реагентом			Прирост массы золота, %
	Объем пробы, л	Масса золота в концентрате ЦВК, мг	Среднее содержание, г/м ³	Объем пробы, л	Масса золота в концентрате ЦВК, мг	Среднее содержание, г/м ³	
Немагнитная фракция							
110	13	19.2	1.5	13	225.7	17.4	1075.5
110	15	61.4	4.1	15	409.4	27.3	566.8
110	22	280.1	12.7	22	459.7	20.9	64.1
110	35	385.8	11.0	35	2580	73.7	568.7
111	20	1.34	0.07	20	5.13	0.25	282.8
207	23	81.5	3.5	23	371.1	16.1	355.3
207	28	1930	68.9	28	2444.8	87.3	26.7
223	9.5	724.9	76.3	9.5	1382.5	145.5	90.7
229	15	1499.0	99.9	15	2000	133.3	33.4
229	19	274.6	14.4	19	1330.0	70.0	384.3
229	25	237.4	9.5	25	1143.4	45.7	381.6
230	20	374.5	18.7	20	544.7	27.2	45.4
231	9	6.4	1.4	9	18.4	2.0	187.5
Магнитная фракция							
110	8	1580	197.5	8	2678	334.7	69.5
111	6	90.6	15.1	6	109.2	18.2	20.5
223	8	3120	390	8	8041	1005.1	157.7
229	30	15.0	0.5	30	42.2	1.4	181.3
230	18	507.8	28.2	18	646.3	35.9	27.3

Одновременно проведены испытания по оценке влияния химического реагента на извлечение гравитационного золота из шлюзовых концентратов. Последние представлены черными шлихами, содержащими минералы плотностью более 3.0–3.5 г/см³: магнетит, гематит, минералы марганца, ильменит, сфен, рутил, сульфиды, шеелит, реже гюбнерит, циркон, танталониобаты, киноварь, касситерит. Дозировка вносимого йодсодержащего раствора зависит от плотности минерализованной смеси и может быть увеличена в сравнении с обработкой хвостов в 2–3 раза. Установлено, что реагент взаимодействует с некоторыми минералами, например с шеелитом, образуя на поверхности зерен желтый налет вольфрамовой кислоты. Концентраты драг и промприборов часто содержат золото с плотными покрытиями из гидроксидов железа, марганца, с пленками технических масел и др., что осложняет образование на поверхности золотин достаточного слоя активных ионов [AuI₄][−] и требует дополнительных доз галогенсодержащей смеси. Переработка золотосодержащих концентратов на приисках и в старательских артелях осуществляется в основном с помощью гравитационных схем, доводка обогащенных шлихов — методами, разрешенными Гостехнадзором. Один из них — амальгамация, применяющаяся в основном на ШОУ небольших по производительности артелях.

Извлечение золота из шлюзовых концентратов гидроэлеваторных приборов и драг посредством амальгамации происходит после их предварительной обработки химическими растворами. Такие методы широко использовались в золотодобыче прошлого столетия; в настоящее время, когда применение ртути резко ограничено, новых исследований для технологии амальгамирования практически не ведется.

Известно, что амальгамирование, допустимое в определенных рамках, является наиболее эффективным собирателем золота различной степени крупности. Однако существует негативный момент действия ртути — это пемзование, т. е. образование на поверхности ртути различных пленок окислов, тонкоизмельченных твердых частиц минералов, жиров и масел, чем избылируют шлюзовые концентраты. Пемзование препятствует полной амальгамации золота, обработка хвостов требует дополнительного этапа амальгамирования.

Для обработки концентратов с последующей амальгамацией существует способ очистки с помощью комплексного раствора: щелочи (NaOH), оксида алюминия и соли уксуснокислого свинца. Применение многокомпонентной дорогостоящей смеси из соли свинца и большого количества щелочи неприемлемо для широкого использования на шлихообогатительных установках по экологическим нормам [16].

Существует способ доводки золотосодержащих концентратов, включающий приготовление пульпы смешиванием минерализованной массы с водой, обработку ее смесью марганцевокислого калия и бихромата калия и последующей амальгамацией. Однако данные реагенты недостаточно эффективно устраняют плотные покрытия золотин (кроме оксидов железа), пленки технических масел, жиров, примазки и т. д. В результате процесс взаимодействия золота с ртутью приводит к частичному загрязнению (пемзованию) ртути и образованию некачественной амальгамы золота [17].

Для повышения активности ртути в процессе концентрирования, образования полноценных флокул и снижения потерь золота до минимальных с хвостами амальгамации в ИГД ДВО РАН предложена схема обработки галогенсодержащей смесью. Концентрат сначала обрабатывается реагентом в смесителе в течение 40 мин, затем вносится ртуть по массе в 3 раза меньше допустимых норм. Амальгамирование длится 1 ч, затем обработанный концентрат подается на концентрационный стол. Полученный обогащенный шлик содержит в основном чистые сферы амальгамы золота и не требует дополнительного амальгамирования.

Испытания способа проведены на ШОУ одной из старательских артелей Приамурья. Положительный эффект заключается в очистке реагентом поверхностей золотин и максимальном их вовлечении во флокулы амальгамы. Количество полученного золота предлагаемым методом, в сравнении с обычной доводкой, превышает 20–70 %, составляя в среднем 50 % (данные шести экспериментов). Галогенсодержащий раствор устраняет пемзование ртути, флокулы амальгамы золота имеют чистый серебристый цвет, сокращается вносимое количество ртути и время амальгамации, снижается степень вовлечения посторонних примесей в сферы амальгамы [5].

ВЫВОДЫ

Выполненные исследования по совершенствованию способа применения химического реагента для обработки хвостов и концентратов, полученных из золотосодержащих песков, позволяют обеспечить полноту извлечения золота классов крупности – 1.0 мм на основе экологически безопасной технологии. Показана высокая эффективность метода для извлечения золота из хвостов гравитационных концентратов, содержащих мелкое и тонкое золото. Процессы вторичной переработки горной массы техногенных месторождений должны базироваться на знаниях изменчивости технологических свойств золота и других минералов, обусловленных их первичной переработкой, длительным нахождением в отвалах и хвостохранилищах под действием гидродинамических, физико-химических и криогенных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Рассказов И. Ю., Литвинцев В. С., Мирзаханов Г. С., Банщикова Т. С.** Приоритетные направления освоения техногенных комплексов рудно-россыпных месторождений // Недропользование XXI век. — 2016. — № 1. — С. 48–57.
2. **Галич В. М., Сычев В. В., Сычев В. В.** Повышение сквозного извлечения мелкого и тонкого золота из галечно-эфельных отвалов // Обогащение руд. — 2000. — № 6. — С. 30–33.
3. **Litvintsev V. S.** Basic directions of the strategy of mastering of anthropogenic ore and placer deposits of noble metals, Eurasian Mining (Cornyi Zhurnal), 2014, No. 1. — P. 7–11.
4. **Пат. 2235796 РФ.** Способ извлечения мелкого золота / Ю. А. Мамаев, В. С. Литвинцев, Г. П. Пономарчук, Т. С. Банщикова, Л. Н. Шокина; заявитель и патентообладатель ИГД ДВО РАН. — № 2003103817/02; заявл. 10.02.03 // Оpubл. в БИ. — 2004. — № 25.
5. **Пат. 2287596 РФ.** Способ доводки черновых золотосодержащих концентратов / Ю. А. Мамаев, В. С. Литвинцев, Г. П. Пономарчук, Т. С. Банщикова, Л. Н. Шокина, В. С. Подшивалов; заявитель и патентообладатель ИГД ДВО РАН. — № 2005118916/02; заявл. 17.06.2005 // Оpubл. в БИ. — 2006. — № 32.
6. **Пат. 2440430 РФ.** Способ извлечения плавучих форм золота из золотосодержащих минеральных продуктов / Л. Н. Шокина, Г. П. Пономарчук, В. С. Алексеев, В. С. Литвинцев; заявитель и патентообладатель ИГД ДВО РАН. — № 2010152281/02; заявл. 20.12.2010 // Оpubл. в БИ. — 2012. — № 2.
7. **Наноминералогия.** Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. — СПб.: Наука, 2005. — С. 247–252.
8. **Дудин-Бобровский Р. А.** Способ обогащения золотосодержащих руд // Вестн. ДВО РАН. — 2000. — № 4. — С. 43.
9. **Пат. 2082790 РФ.** Способ извлечения золота из золотосодержащих материалов / Ю. А. Зубынин, А. С. Парий, Л. Г. Матюшев, Л. М. Папулов, А. М. Поликша, Н. В. Кузнецов, А. С. Николаев; заявитель и патентообладатель АО “Уралкалий”; заявл. 4.08.1995 // Оpubл. в БИ. — 1997. — № 18.
10. **Паддефет Р.** Химия золота. — М.: Мир, 1982. — С. 42–44.
11. **Fabian Mohr.** Gold Chemistry, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009. — 426 p.
12. **Marsden J. O.** The chemistry of gold Extraction, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. — 2006. — 682 p.
13. **Koch A. G.** Gold prospecting & placer deposits: finding gold made simpler, CreateSpace Independent Publishing Platform 1, 2013. — 152 p.
14. **Моисеенко В. Г., Кулик Е. Н.** Условия формирования сфероидальных наночастиц золота // ДАН. — 2010. — Т. 431. — № 1. — С. 91–94.
15. **Литвинцев В. С., Банщикова Т. С., Леоненко Н. А., Шокина Л. Н.** Создание нетрадиционных технологий извлечения упорных форм золота из минерального сырья техногенных месторождений // Обогащение руд. — 2009. — № 3. — С. 11–14.
16. **Вязельщиков В. П., Парицкий З. Н.** Справочник по обработке золотосодержащих руд и россыпей. — М.: ГНТИ литературы по черной и цв. металлургии, 1963. — 650 с.
17. **Лодейщиков В. В., Стахеев И. С., Василкова Н. А.** Техника и технология извлечения золота из руд за рубежом. — М.: Металлургия, 1973. — 288 с.

Поступила в редакцию 30/1 2017