

УДК 622.7
DOI: 10.21209/2227-9245-2019-25-7-70-83

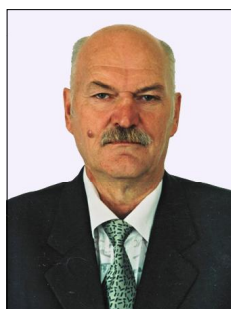
**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ЗОЛОТА ИЗ ТЕХНОГЕННО-ТРАНСФОРМИРОВАННОГО
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

**USE OF PHOTOCHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL PROCESSES WHEN LEACHING GOLD
FROM THE SECONDARY MINERAL RAW MATERIAL**



А. Г. Секисов,
Институт горного дела ДВО РАН,
г. Хабаровск
sekisovag@mail.ru

A. Sekisov,
Institute of Mining, Far Eastern Branch
of the Russian Academy of Sciences,
Khabarovsk



Ю. И. Рубцов,
Забайкальский государственный
университет, г. Чита
jzi.rubtsow@yandex.ru

Yu. Rubtsov,
Transbaikal State University, Chita



А. Ю. Лавров,
Забайкальский государственный
университет, г. Чита
lavrov_2002@mail.ru

A. Lavrov,
Transbaikal State University, Chita



А. И. Трубачев,
Забайкальский государственный
университет, г. Чита

A. Trubachev,
Transbaikal State University, Chita



А. В. Рассказова,
Институт горного дела ДВО РАН, г. Хабаровск
annbot87@mail.ru

A. Rasskazova,
Institute of Mining, Far Eastern Branch of the Russian
Academy of Sciences, Khabarovsk

Хвосты флотации и кеки цианирования Дарасунской обогатительной фабрики, хвосты свинцовой флотации Новоширокинской обогатительной фабрики содержат значительные количества золота, являясь промышленно ценным минеральным сырьём, при условии использования для его переработки технологий, обеспечивающих экономически приемлемый уровень извлечения. В работе протестирована геотехнология перколяционного активационного выщелачивания золота. Прямое цианидное выщелачивание обеспечивает лишь 14...29 % извлечения золота из такого техногенного сырья.

Активационное выщелачивание карбонатно-цианидным раствором существенно увеличивает извлечение золота (порядка 25...55 %) относительно контрольной схемы стандартного цианирования. При этом раствор, подготовленный путём стадийной электрофотохимической обработки водного раствора соответствующих реагентов в реакторах определённой конструкции, используется как при окомковании хвостов флотации, так и при последующем капельном орошении минеральной массы. Как показывает кинетическая кривая выщелачивания золота, его основное количество извлекается на стадии диффузионного окисления – селективного растворения в процессе выдерживания окомкованной массы в перколяторе. Экономические расчёты, проведённые на основе полученных в ходе экспериментов результатов и расходных параметров, показывают, что даже без учёта сопутствующего извлечения меди переработка хвостов флотации и кеков цианирования является рентабельной

Ключевые слова: фотохимические процессы; электрохимические процессы; выщелачивание; дисперсное золото; техногенно-трансформированное минеральное сырьё; хвосты флотации; кеки цианирования; активированные растворы; стандартное цианирование

Flotation tailings and cyanidation residual of Darasun mineral processing plant, lead flotation tailings of Novoshirokinsk processing plant contain the significant amount of gold to be recovered. The tailings are valuable mineral raw material in case of application of the technologies providing economically acceptable level of extraction. The geotechnology of a column activated gold leaching was tested in this research. A direct cyanide leaching provides only 14-29 % of gold extraction from this secondary mineral raw materials.

Gold extraction is significantly increased (25-55 % higher in comparison with standard cyanidation) by activated leaching by sodium bicarbonate-cyanide solution. This solution is prepared by electro-photo-chemical processing of aqueous solution of the corresponding reagents in reactors. Activated solution is used both for agglomeration of flotation tailings and for spraying of column. Kinetic curve of gold leaching demonstrates that the main portion of gold is recovered at the diffusion oxidation stage and selective dissolution during the curing. The economic calculations which are carried out on the basis of the results received during the experiments and account parameters show that gold recovery from flotation tails and cyanidation residual is profitable actually without the accompanying copper extraction

Key words: photochemical processes; electrochemical processes; leaching; dispersed gold; secondary mineral raw material; flotation tailings; cyanidation residual; activated solutions; standard cyanidation

Введение. Объёмы техногенно-трансформированного в ходе добычи и переработки минерального сырья, содержащего сложноизвлекаемые формы золота, в настоящее время сопоставимы с объёмами запасов его руд и песков россыпей разрабатываемых и планируемых к разработке месторождений. При этом, несмотря на более высокие содержания в месторождениях этого благородного металла, сложные горно-геологические условия ведения горных работ и высокая технологическая упорность природного минерального сырья обуславливают сопоставимость удельных приведённых затрат в расчёте на единицу конечной продукции – рафинированного золота – при добыче и переработке и при извлечении из техногенных образований [1–3; 8–16].

Целесообразность вторичного промышленного использования минерального сырья, в первую очередь, определяется возможностью доизвлечения содержащихся в нём таких сложно извлекаемых форм золота, как пластинчатое, чешуйчатое, изометричные частицы размерностью менее 10 мкм и, главное, инкапсулированное и химически связанное дисперсное. Учитывая, что техногенно-трансформированное минеральное сырьё уже дезинтегрировано, его упорность для переработки снижена вследствие ряда природных гипрегенных процессов, в ряде случаев вторичная переработка может осуществляться с использованием традиционных технологий, включая выщелачивание [1–3; 8–16]. В большинстве же случаев для извлечения инкапсулированного и химиче-

ски связанного дисперсного золота из техногенного сырья, даже тонкоизмельчённого, требуется использование технологий, которые включают процессы, обеспечивающие глубокую вещественно-структурную трансформацию кристаллических решёток концентрирующих его минералов.

Авторами на ряде техногенных объектов Забайкальского края исследована возможность извлечения таких форм золота с использованием технологических растворов, содержащих высокоактивные гидратированные формы активного кислорода и кластеризованные комплексообразователи, сформированные в процессе фотоэлектрохимической или стадийной электрохимической обработки [6]. При этом базовыми объектами для исследований выбраны различные по гранулометрическому составу и формам нахождения золота образования, включая хвосты флотации Дарасунской и Новоширокинской обогатительных фабрик и кеков сорбционного выщелачивания, минеральной массы отработанных штабелей КВ рудников Апрельково и Амазаркан, эфельные отвалы, хвосты промывки песков и доводки шлихов.

Материалы и методы исследования. В качестве материалов, используемых для экспериментов по выщелачиванию инкапсулированного и химически связанного – дисперсного золота, выбраны содержащие его в этих формах в значительных количествах хвосты флотации руд кварцевой-сульфидной формации и кеки цианирования флотоконцентратов Дарасунской обогатительной фабрики, а также хвосты свинцовой флотации золото-полиметаллических руд Новоширокинской обогатительной фабрики.

Текущие и лежалые хвосты флотационного обогащения Дарасунской ОФ представляют собой в основном измельчённые до фракции 74 мкм (60...65 %) зёрна сульфидных и сульфосолевых (сульфосольных) минералов, а также менее 10 % – зёрна жильных минералов кварца-халцедона, плагиоклазов, амфиболов. Содержание золота варьирует в широких пределах: 0,3...3 г/т, при среднем значении 0,87 г/т.

Пробы хвостов флотационного обогащения Дарасунской ОФ обрабатывали в следующей последовательности:

1) подготовка трёх навесок технологической пробы хвостов флотации по 3 кг каждая;

2) 3 г CaO (негашёной извести);

3) добавление 15 г портландцемента;

В I навеску добавляли 250 мл концентрированного раствора цианида натрия (3,6 г NaCN), подготовленного на базе нахлороженной (х. ч. кислородом из баллона) воды (рН – 7,0), далее осуществляли окомкование и загрузку в I колонну;

4) во II и III навески пробы добавляли по 250 мл подготовленных в фотоэлектрохимическом реакторе растворов, соответственно, цианида натрия с добавлением тиосульфата натрия (3,6 г NaCN + 3 г Na₂S₂O₃) и цианида натрия (3,6 г NaCN).

Далее агломерированный материал помещали в пластиковые колонны и выстаивали двое суток для реализации процесса выщелачивания в диффузионном режиме. После чего в колонны подавали по 250 мл нахлороженной воды, и осуществляли выпуск первичных продуктивных растворов.

При этом из каждой колонны отобрано по 100 мл раствора, с возвращением избытка в голову процесса.

По данным АА-анализа, проведённого в аттестованной лаборатории ЗабНИИ, содержание золота в сливе из 1-й колонны составило 0,03 мг/л, из 2-й – 0,07 мг/л, а из 3-й – 22,69 мг/л. Затем добавляли нахлороженную воду в соответствующие колонны и фотоэлектроактивированные растворы с чередованием подачи нахлороженной воды, каждые последующие сутки, то есть осуществляли выщелачивание золота в диффузионно-инфильтрационном режиме. Этапы проведения эксперимента и их характеристики приведены в табл. 1.

Первичный материал лежалых кеков цианирования Дарасунской ОФ представлен выщелоченными цианидными растворами коллективным флотоконцентратом с высоким содержанием сульфидов (основных – пирита, халькопирита и акцессорных – галенита, сфалерита, пирротина), сульфоарсенида-арсенипирита, при незначительном количестве сульфосолей (бурнонита, тетраэдрита). Содержание золота варьирует в широких пределах при среднем значении 6,8 г/т. Наиболее вероятно, что золото в кеках представлено преимущественно химически связанной дисперсной формой нахождения и локализовано в частично окислённых зёрнах халькопирита, арсенипирита, пирита, а также переизмельчёнными «свободными» микронно-субми-

кронными частицами, высвобожденными в ходе сверхтонкого измельчения на обогатительной фабрике с техногенными «наклёпками» оксидов и сульфидов железа. Материал пробы существенно трансформирован в результате гипергенных процессов, протекавших в течение нескольких десятилетий при его хранении, что в первую очередь выразилось в частичном переходе сульфидов в сульфаты. Общее содержание серы – 18 %, сульфатной – 4 %. Предварительно отобранные 4 навески кеков массой по 30 г обработаны дистиллятом до Ж:Т = 1:1. После периодического встряхивания и отстаивания в жидкой фазе показания pH составили 3...3,5. Таким образом, подтверждается наличие в минеральной массе значительного количества сульфатов, в том числе присутствующих в растворённом

состоянии в поровых водах. Соответственно, при цианировании потребовалось не только нейтрализовать кислотную среду щёлочью или оксидом кальция, но и решить проблему выхода в жидкую фазу пульпы значительного количества цианосидов (цианопоглощителей) – железа, меди, мышьяка и т. д. Высокое содержание элементной серы обуславливает повышенный выход роданидов (CNS⁻). В то же время, это позволяет сделать вывод о частичном вскрытии сульфидно-арсенидных матриц с дисперсным, химически связанным золотом и очистке от сульфидных, железистых (гематит-гетитовых) и карбонатных «наклёпок» поверхности переизмельчённых в своё время микрочастиц «свободного» золота [1–3; 8–11].

Таблица 1 / Table 1

Этапы проведения эксперимента и их характеристики / Stages of the experiment and their characteristics

Этапы проведения экспериментов / Experimental stage	I колонна (пробы за № 1) / I column (samples # 1)	II колонна (пробы за № 2) / II column (samples # 2)	III колонна (пробы за № 3) / III column (samples # 3)	Примечание / Notes
1 (1-е сутки) / 1 (1 day)	Загрузка окомкованных навесок в колонны / Loading of agglomerated secondary raw material to leaching columns	–	–	Выстаивание в течение 2 сут / Curing for 2 days
2 (3-и сутки) / 2 (3 day)	Добавление 250 мл накислороженной воды в каждую колонну. Отбор первичного слива / Addition of 250 ml air saturated water to each column. Productive solution analysis	–	–	В колонне I вода фильтруется очень медленно. Во II и III колоннах большая часть воды впиталась материалом загрузки / Low filtration in the I column. Water is adsorbed in the II and III columns by mineral agglomerates
3 (4-е сутки) / 3 (4 day)	Добавление 250 мл накислороженной воды в каждую колонну / Addition of 250 ml air saturated water to each column	–	–	–
4 (5-е сутки) / 4 (5 day)	Добавление 250 мл накислороженной воды в каждую колонну / Addition of 250 ml air saturated water to each column	Ввод 250 мл свежеприготовленного фотоэлектроактивир. раствора / Addition of 250 ml of photo-electro activated solution	Добавление 250 мл фотоэлектроактивир. раствора (pH – 7,0) / Addition of 250 ml of photo-electro activated solution (pH-7.0)	–

Окончание табл. 1

5 (6-е сутки) / 5 (6 day)	Добавление 250 мл накислороженной воды/ Addition of 250 ml air saturated water to each column	Ввод 250 мл свежеприго- товленного фотоэлектроак- тивир. раствора/ Addition of 250 ml of photo- electro activated solution	Ввод 250 мл свежеприго- товленного фотоэлектроак- тивир. раствора/ Addition of 250 ml of photo- electro activated solution	Появление в отстойнике I колонны примерно 100 мл продуктивного р-ра (pH – 10). Цвет – жёлтый. В отстойнике II колонны р-ра нет. В отстойни- ке III колонны 50 мл р-ра (pH – 10). Цвет – прозрач- ный/100 ml productive solution in I column (pH-10, yellow color). II column – no solution. 50 ml productive solution column (pH-10, clear color)
6 (7-е сутки) / 6 (7 day)	Добавление 250 мл накислороженной воды/ Addition of 250 ml air saturated water to each column	Добавление 250 мл нарис- лороженной воды/ Addition of 250 ml air saturated water to each column	Добавление 250 мл нарис- лороженной воды/ Addition of 250 ml air saturated water to each column	В отстойнике I колонны примерно 370 мл продук- тивного р-ра (pH – 10). Цвет – жёлтый. В отстойнике II колонны примерно 220 мл продуктивного р-ра (pH – 10). Цвет – прозрачный. В отстойнике III колонны 280 мл продуктивного р-ра (pH – 10). Цвет – прозрачный / 370 ml productive solution in I column (pH-10, yellow color). 220 ml productive solution in II column (clear color). 280 ml productive solution column (pH-10, clear color)
7 (8-е сутки) / 7 (8 day)	Прекращение подачи накислороженной воды/ Stop of addition of air saturated water to each column	–	–	В отстойнике I колонны при- мерно 230 мл продуктивного р-ра (pH – 10). Цвет – жёл- тый. В отстойнике II колонны примерно 220 мл ппродук- тивного р-ра (pH – 10). Цвет – прозрачный. В отстойнике III колонны 240 мл продуктивного р-ра (pH – 10). Цвет – про- зрачный/ 230 ml productive solution in I column (pH-10, yellow color). 220 ml productive solution in II column. 240 ml productive solution column (pH-10, clear color)

Навески лежалых кеков цианирования после трёхкратной отмывки с длительным (около 5 ч) отстаиванием и сливом жидкой фазы в промежутках между встряхиванием, обеспечили стабильную околонейтральную pH. Всего на отмывку каждой 30-граммовой навески израсходовано по 100 мл дистиллята. После чего, дозированным вводом гидроксида натрия в каждой из навесок было достигнуто pH = 11. Далее введён цианид натрия и его содержание в жидкой фазе доведено до заведомо завышенного значения – 5 г/л. Окончательное Ж:Т = 1,2:1. По-

сле суток выстаивания отобраны фильтраты. Среднее содержание золота в фильтратах – 7,8 мг/л, серебра – 9,0 мг/л, что: а) подтвердило высокий исходный уровень содержания золота в кеках; б) доказало возможность его потенциально высокого извлечения с использованием даже стандартной технологии цианидного выщелачивания, но при завышенном содержании в рабочем растворе цианида натрия (экономически приемлемый расход цианида не должен превышать 3,6 кг/т кеков).

Экспериментальные исследования активационного выщелачивания золота из ке-

ков проводились по следующим технологическим схемам:

а) схема с предварительной отмывкой водой ($J:T = 2:1$ в течение 15 мин барботажем до нейтральной pH слива) и кондиционированием pH жидкой фазы пульпы щёлочью до 10,5 с последующим выщелачиванием золота водным раствором цианида натрия;

б) схема с предварительным доокислением и выщелачиванием меди, железа, мышьяка фотоэлектроактивированным раствором в кислой среде с последующей декантацией, сливом раствора, отмывкой кека водой, кондиционированием pH щёлочью и выщелачиванием золота электроактивированным раствором цианида натрия;

в) схема с предварительным доокислением фотоэлектроактивированными растворами в слабокислой среде формированием пульпы путём смешивания минеральной массы со слабощелочным фотоэлектроактивированным раствором, отмывкой водой, вторичное формирование пульпы с последующим переводом её в щелочную фазу и выщелачиванием золота электроактивированным раствором цианида натрия;

г) схема с предварительной отмывкой кека водой и защелачиванием до $pH = 12$ (через 1,5...2 ч pH снижался до 10,5 и стабилизировался) и выщелачиванием золота электроактивированным раствором цианида натрия (с предварительным кондиционированием pH жидкой фазы пульпы щёлочью, до достижения стабильного значения, равного 10,5). Концентрация цианидов в жидкой фазе – 3 г/л, $J:T = 1,5:1$.

Выщелачивание осуществлялось агитацией с насыщением пульпы кислородом путём её барботажа сжатым воздухом в течение 5 ч.

Технологическая проба хвостов свинцовой флотации, в соответствии с паспортом № 12, отобранная сотрудниками научно-технического центра АО «Ново-Широкинский» рудник, имела состав: свинец – 0,47 %; цинк – 0,99; медь – 0,29; железо – 37,69 % и золото – 12,7 г/т. В целом в хвостах Ново-Широкинского рудника содержание золота может изменяться в пределах 7...12 г/т. Основными рудными минералами хвостов являются пирит (73 %), пирротин (3,7 %), сфалерит (2,4 %), галенит (0,9 %), оксиды и гидроксиды железа (0,5 %) и кварц (15 %). Золото представлено частицами крупностью 0,1...25 мкм и концентрируется преимуще-

ственно в тонких классах. Частиц золота в составе сростков крупнее 25 мкм в продукте не обнаружено. Свободного золота практически нет (0,13 %) [4; 7].

Хвосты свинцовой флотации являются упорным сырьём для гравитационного обогащения (извлечение золота составило 24,22 % при выходе концентрата 15,4 %) [4; 7]. При флотационном обогащении извлечение золота составило 81,55 %, но при высоком выходе концентрата (72,8 %), что не позволяет получить приемлемый по содержанию продукт для плавки [1–3].

Окомкование хвостов свинцовой флотации проводили с навесками 1 кг с добавкой извести, цемента, воды, взятых в количестве 1, 5, 8 и 15 % соответственно. Смесь тщательно перемешивали на сите с ячейей 2 мм и окомковывали с наислороженным раствором цианида натрия концентрацией 15,5 г/л до размера гранул $d \leq 10$ мм. Полученные гранулы помещали в перколятор диаметром 0,04 м. При этом выдерживалось отношение $D/d \leq 10$, необходимое для выравнивания гидродинамических условий стекающего потока выщелачивающего раствора. Высота насыпного слоя составила порядка 1 м. Гранулы находились на воздухе в перколяторе в течение 5 сут.

Для перколяционного выщелачивания из подготовленных гранул использовали активированный наислороженный раствор бикарбоната натрия, который готовился следующим образом. Осуществлялся электролиз бикарбонатного раствора при напряжении порядка 10 В в течение 20...30 мин при ультрафиолетовом облучении раствора непосредственно после электролиза в течение 10 мин. Затем в полученную активную водно-газовую эмульсию вводился порошковый цианид натрия до концентрации 0,5...1,5 г/л и наислороживался газообразным кислородом из баллона до его содержания 36...38 мг/л. Ввод наислороженного активированного раствора цианида натрия с карбонатно-пероксидной основой в объёме 200 мл проводили ежедневно в течение 1 мин. Через 2...2,5 ч в приёмник начинал поступать продукционный раствор. Величина pH исходного и продукционного растворов изменялась в пределах 10,5...11,5. Специально величину pH не регулировали.

Результаты экспериментов и их обсуждение. При перколяционном выщелачивании

золота из хвостов флотационного обогащения Дарасунской ОФ, как видно из представленных таблиц с результатами анализов кеков (вторичных хвостов) и жидкой фазы (продуктивных растворов), схема с использованием активного раствора цианида натрия имеет существенные преимущества по сравнению с контрольной цианидной схемой, а также со схемой № 2, в которой использовался активный раствор цианида натрия с добавлением тиосульфата натрия. Содержание золота в исходной пробе, определённое как среднее по трём навескам, составило 2,98 г/т (табл. 2, 3). Содержание золота во вторичных хвостах выщелачивания по схеме с использованием активного раствора цианида натрия – 0,44 г/т (таким образом, извлечение золота составило 85,2 %). Поскольку содержание золота в хвостах флотации варьируется в широком диапазоне (1,89...3,74 г/т), более корректно

в этом случае определить извлечение золота по соотношению его общего количества в продуктивных растворах и суммы количества золота в продуктивных растворах с остаточным количеством его в твёрдой фазе – кеках (конечных хвостах). По этому варианту расчёта, извлечение золота с использованием активного раствора цианида натрия составило 68,1 %. Учитывая, что при этом безотносительно извлекается 0,94 г золота из тонны отходов, не требующих использования дорогостоящих процессов дробления и измельчения, с точки зрения практической реализации этот вариант переработки хвостов флотационного обогащения Дарасунской ОФ является потенциально прибыльным. Тем более, если остаточные (вторичные) хвосты – кеки после отмывки будут использоваться в качестве основы для твердеющей закладки на подземном руднике.

Таблица 2 / Table 2

Поэлементный анализ исходных хвостов флотации Дарасунской ОФ (4Д) и полученных кеков по стандартной (1Д), активационной цианидно-тиосульфатной (2Д) и активационной цианидной (3Д) схемам / Element analysis of flotation tailings of Darasun processing plant (4D) and the cyanide leaching residual (1D), activated cyanide-thiosulphate (2D) and activated cyanide (3D) schemes

Номер пробы/Samples	Определяемые элементы/ Elements			
	As	Fe общ./ Fetotal	Cu	Au
	массовая доля, %/ mass, %			г/т/ ppm
1-д	0,014	18,30	0,048	2,13
2-д	0,013	18,44	0,053	2,10
3-д	0,013	17,40	0,040	0,44
4-д	0,013	18,44	0,056	2,98

Таблица 3 / Table 3

Результаты поэлементного анализа продуктивных растворов (нумерация схем сохранена) / Results of element analysis of productive solutions (numbering of schemes is constant)

Проба/ Sample	Au	Ag
	мг/л mg/l	
1	< 0,20	< 0,05
2	0,36	< 0,05
3	5,10	0,77
4	< 0,20	< 0,05
5	< 0,20	< 0,05
6	0,71	0,08
7	< 0,20	< 0,05
8	< 0,20	< 0,05
9	0,20	< 0,05

По контрольной схеме извлечено всего 28,5 %. Практически такое же низкое извлечение и по схеме, в которой использовался активный раствор цианида натрия с добавлением тиосульфата натрия. Медь и железо по 3-й схеме также перешли в раствор в существенно большем количестве относительно контрольной схемы и тиосульфатно-цианидной схемы.

Как видно по данным, полученным по анализу жидкой фазы (см. табл. 3), кинетика активационного выщелачивания характеризуется резким снижением содержания золота по сливам, поэтому можно ожидать, что в его промышленном варианте технологический цикл будет продолжаться не более 5...7 сут.

Тестирование пульп, сформированных на базе кеков цианирования Дарасунской ОФ, по каждой из рассмотренных схем, кроме контрольной, приобретали бурый оттенок различной интенсивности, что свидетельствует о переходе растворённого двухвалентного железа в трёхвалентную гидроксидную форму [5]. Контрольная проба сохраняла серый цвет, но, после прекращения барботажки, на поверхности пульпы наблюдались плёнки голубого оттенка, что свидетельствует о реакции железа с цианидом натрия с образованием так называемой берлинской лазури – ферроцианида железа $Fe[Fe(CN)_6]$ - или $NaFe[Fe(CN)_6]$ [1; 5]. Исходя из сказанного, можно сделать вывод о длительности выхода сульфатов в жидкую фазу при отмывке водой, соответственно необходимо проводить её в несколько циклов при большей продолжительности, не ориентируясь на первые значения pH.

Анализ жидкой фазы отработанных пульп на содержание золота и серебра, выполненный атомно-абсорбционным методом, показал следующие результаты:

– контрольная проба – $CAu = 0,33$ мг/л.

Извлечение в жидкую фазу составило $0,33 \text{ мг/л} \cdot 3 \text{ л} / 2 \text{ кг} \cdot 6,8 \text{ мг/кг} = 0,073$ (7,3 %);

– экспериментальные пробы

$CAu = 0,73$ мг/л. Извлечение в жидкую фазу составило $0,73 \text{ мг/л} \cdot 3 \text{ л} / 2 \text{ кг} \cdot 6,8 \text{ мг/кг} = 0,16$ (16 %);

$CAu = 3,31$ мг/л. Извлечение в жидкую фазу составило $3,31 \text{ мг/л} \cdot 3 \text{ л} / 2 \text{ кг} \cdot 6,8 \text{ мг/кг} = 0,73$ (73 %);

$CAu = 3,07$ мг/л. Извлечение в жидкую фазу составило $3,07 \text{ мг/л} \cdot 3 \text{ л} / 2 \text{ кг} \cdot 6,8 \text{ мг/кг} = 0,677$ (67,7 %);

$CAu = 2,87$ мг/л. Извлечение в жидкую фазу составило $2,87 \text{ мг/л} \cdot 3 \text{ л} / 2 \text{ кг} \cdot 6,8 \text{ мг/кг} = 0,633$ (63,3 %).

Учитывая существенную разницу в извлечении золота, полученного на навесках и в ходе тестирования, можно сделать вывод о принципиальной важности полноты предварительной отмывки кеков от сульфатов и ряда растворённых элементов-цианосидов. Кроме того, уровень pH должен быть задан с резервом, равным 11. Повышенный при тестировании расход цианидов (5 г/л) не критичен и может быть уменьшен. Наиболее высокий уровень извлечения золота из лежалых кеков цианирования возможно получить либо при продолжительной отмывке слабокислотным раствором и водой, либо при предварительном кислотном или слабокислотном доокислении материала и довыщелачивании меди, мышьяка и железа, вывода их сульфатных комплексов со сливом первичного, не содержащего золота продуктивного раствора.

Необходимо провести дополнительные исследования для оптимизации параметров и режимов агитационного выщелачивания, включая процесс сорбции растворённого золота по схеме «уголь в пульпе».

В целом можно сделать вывод о том, что лежалые кеки цианирования Дарасунского рудника представляют промышленно-экономический интерес, поскольку содержат значительное количество золота (порядка 6,5...8 г/т), в результате гипергенных изменений за длительное время хранения получили положительную технологическую трансформацию, обеспечивающую при использовании предлагаемой технологии достижение высокого уровня его извлечения.

Результаты лабораторных исследований по перколяционному выщелачиванию золота из окомкованных с цианидом натрия хвостов свинцовой флотации Новоширокинской обогатительной фабрики указывают на их высокую упорность. Даже в случае использования дополнительных выстаивания гранул, окомкованных растворами с высокой концентрацией цианида натрия, и последующего выщелачивания золота активированным карбонатно-цианидным раствором (рис. 1), степень выщелачивания золота составила всего 37 %. При использовании стандартной схемы цианирования извлечение составило менее 20 %.

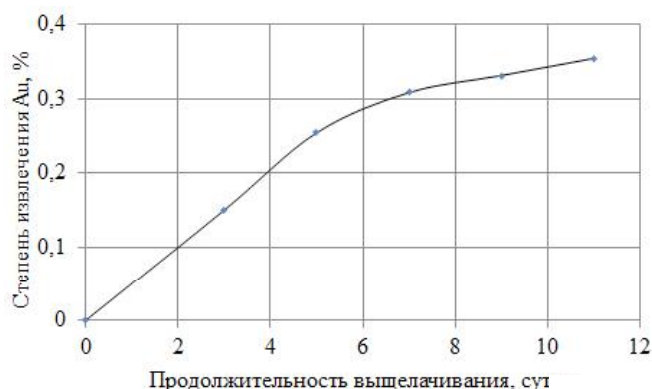


Рис. 1. Зависимость степени извлечения золота от продолжительности активационного скоростного выщелачивания золота / Fig. 1. Dependence between gold recovery and duration of activated high-speed leaching

С целью вскрытия недоступных для раствора внутрикристаллических зон и повышения эффективности кучного выщелачивания золота проведен обжиг хвостов свинцовой флотации Новоширокинской обогатительной фабрики при температуре 700...750 °С и только после этого – цианидное выщелачивание золота из огарка по классическому способу и способу с использованием активационного скоростного выщелачивания. На основании данных по изменению массы образца при нагревании от продолжительности (табл. 4) сделан вывод о том, что основная часть пирита в хвостах флотации окислялась за первые 5 ч нагревания при температуре 750 °С.

В процессе обжига происходит трансформация плотных решёток сульфидов в пористые оксидные, обеспечивающие боль-

шую проницаемость для окисляющих и комплексообразующих компонентов растворов, а также, вероятно, твердофазная диффузия к поверхности новых кристаллических решёток микро- и наночастиц золота или его отдельных атомов. Таким образом, золото в хвостах свинцовой флотации после обжига становится более доступным цианидному выщелачиванию. В связи с наличием в огарке высокой доли пылевидной фракции огарок перед выщелачиванием золота необходимо окомковывать. Исследования по выщелачиванию золота из огарка проведены по классическому варианту и по варианту активационного скоростного выщелачивания. Исходные данные для окомкования обожжённого хвоста свинцовой флотации представлены в табл. 5.

Таблица 4 / Table 4

Изменение массы образцов в процессе обжига / Change of sample weight as a result of roasting

Номер образца / Sample Number	Масса образца до нагревания, г / Sample weight before heating, g	Масса образца после нагревания в течение 5 ч при 750 °С, г / Sample weight after (5h, 7500C), g	Масса образца после нагревания в течение 15 ч при 750 °С, г / Sample weight after (15 h, 750 °C), g	Изменение массы образца при нагревании в течение разного времени, % / Change of sample weight, %	
				5 ч / 5 h	15 ч / 15 h
1	10,2640	7,5488	7,4128	26,45	28,99
2	10,4403	7,6722	7,5388	26,51	27,79
3	10,2310	7,5451	7,4121	26,25	27,55

Таблица 5 / Table 5

Компоненты шихты для окомкования огарка из обожжённых хвостов свинцовой флотации Новоширокинского рудника / Components of mixture of roasted flotation tailings agglomeration (Novoshirokinsk mine)

Способ КВ золота/ Method of heap leaching	Навеска обожж. хвоста свинц. флотации, %/ Flotation tailing, %	Вес CaO на окомкование, %/ CaO for agglomeration, %	Вес цемента на окомк., %/ Cement for agglomeration, %	Объём H ₂ O на окомкование, %/ H ₂ O for agglomeration, %	СNaCN при окомк., г/л/С (NaCN) for agglomeration., g/l	Расход NaCN на выщелач. Au, кг/т / NaCN consumption for Au leaching, kg/t	Орошение с (NaCN), г/л/ (NaCN) for irrigation, g/l	Расход р-ра, м ³ /т/ Solution consumption, m ³ /t.	Выстаивание окомков. материала, сутки/ Curing time, days
Классический/ Standard	100	2	8	50	18	8	0,42	31	5
Скоростной активированный/ High speed activation	100	2	8	50	18	8	1,4	7,6	5

В процессе окомкования смесь тщательно перемешивалась и окомковывалась на сите (ячей 2 мм) с нахлороженным раствором цианида натрия с концентрацией 18 г/л до размера гранул $d = 1,5$ мм. Полученные гранулы помещались в перколятор трубчатого типа диаметром 0,15 м и сушились на воздухе в течение 5 сут. При этом выдерживалось отношение $D/d \leq 10$. Высота насыпного слоя составила порядка 0,7 м. Затем для моделирования классического варианта выщелачивания на трубу устанавливали капельницу объёмом 50 мл и из неё ежедневно скапывали водный цианидный раствор в объёме 25 мл с концентрацией 0,5 г/л в течение 15...18 ч.

В отличие от классического варианта, орошение по экспериментальной схеме выщелачивания осуществлялось активированным раствором, при подготовке которого использовали электролиз раствора гидрокарбоната натрия с $C_{NaHCO_3} = 2$ г/л в течение 1 ч, при плотности тока $I = 100$ А/м² и напряжении 10...12 В; ультрафиолетовое облучение раствора после электролиза в течение 10 мин; нахлороживание активированных растворов до концентрации кислорода 36...39 мг/л.

Полученный активированный раствор (водно-газовую эмульсию) сливали на поверхность обработанных цианидным раствором гранул. При этом образовывался сплош-

ной обводнённый слой гранул. Раствор начинал сливаться уже через 45...50 мин после начала опыта. Такой интенсивный гидродинамический режим орошения, при наличии в растворе реакционно-активных компонентов, обеспечивает с одной стороны быстрый перевод золота из плёночной субфазы в субфазу «свободной» жидкости, с другой – обеспечивает существенное снижение эффекта прэг роббинга-переосаждения и «паразитарной» сорбции растворённого золота. Продукционные растворы отбирали ежедневно и проводили анализ на содержание золота, цианида натрия и измеряли pH. Слой гранул повторно орошали на следующий день.

При тестировании хвостов флотации Ново-Широкинского рудника помимо анализа содержания золота в продуктивных растворах осуществлялся мониторинг pH содержания остаточных цианидов. Величина pH исходного и продукционного растворов изменялась в пределах 10,5...11,5. Специально величину pH не регулировали. Концентрация цианида натрия в продукционных растворах за период исследований (8...10 сут) при капельном орошении увеличивалась с 0,3 до 0,4 г/л; при поршневом орошении, наоборот, снижалась с 4,5 до 0,1 г/л. Характер изменения концентрации золота в продукционных растворах в зависимости от продолжительности процесса представлен на рис. 2.

Как видно из рис. 2, интенсивное выщелачивание золота при обоих вариантах выщелачивания заканчивается фактически через 5...6 сут. За это время при активационном скоростном выщелачивании степень извлечения золота из обожжённого хвоста свинцовой флотации составила порядка 90 %, а при выщелачивании стандартным цианидным раствором при классическом инфильтрационном гидродинамическом режиме – 63 % (рис. 3).

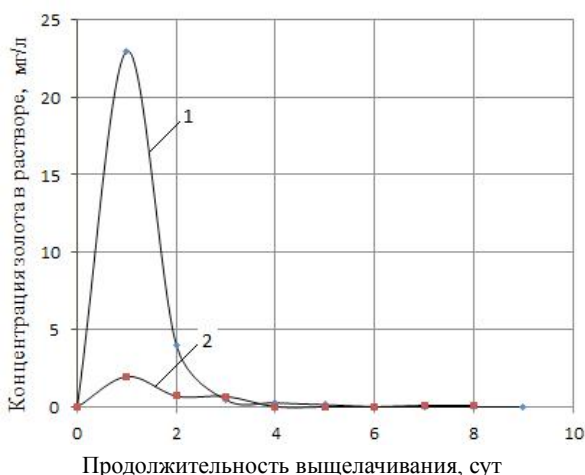


Рис. 2. Изменения концентрации золота в продуктивных растворах в зависимости от продолжительности при активационном скоростном (1) и при капельном выщелачивании золота (2) / Fig. 2. Change of gold concentration in productive solutions depending on duration when using high-speed activation (1) and at a drop leaching of gold (2)

Заключение. Полученные результаты исследования позволяют для переработки хвостов свинцовой флотации Ново-Широкинской обогатительной фабрики рекомендовать следующую технологию. Перед обжигом хвосты флотации подвергаются сушке в кипящем слое. Далее проводят обжиг осушенных хвостов с последующим улавливанием сернистого газа и его очисткой от печных газов способом конденсации с получением товарного жидкого продукта. Термохимическую обработку хвостов свинцовой флотации предлагается проводить в стандартных обжиговых печах кипящего типа при температуре 550...650 °С. Теплота отходящих газов исполь-

зуется для сушки исходных хвостов. После охлаждения обожжённые хвосты свинцовой флотации обрабатываются активированным в специальном электрофотохимическом реакторе раствором с последующим вводом в них цианида натрия и добавлением цемента и извести. Полученная смесь окомковывается в агломераторе. Окомкованная минеральная масса укладывается на подготовленную площадку, выдерживается 5 сут и орошается активированным в специальном электрофотохимическом реакторе раствором в поршневом режиме в течение 5...8 дней (до падения концентрации золота в продуктивном растворе до устанавливаемого расчетами уровня).

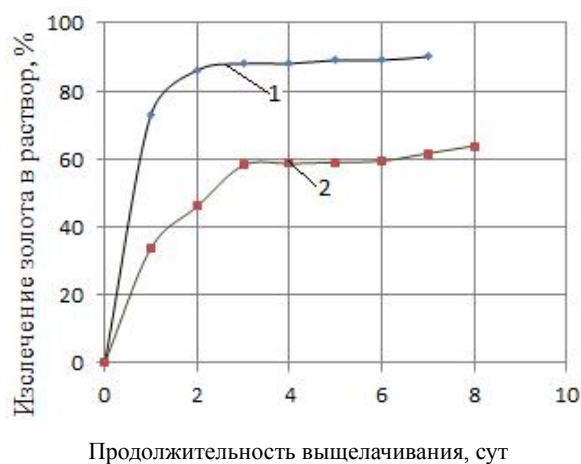


Рис. 3. Зависимость степени извлечения золота от продолжительности из обожжённого хвоста свинцовой флотации Новоширокинской обогатительной фабрики по активационному скоростному (1) и классическому цианидному кучному выщелачиванию золота (2) / Fig. 3. Dependence between gold recovery and duration of activated high-speed (1) and standard cyanide heap leaching of gold (2) from the roasted tailings of lead flotation of Novoshirokinsk processing plant

зуется для сушки исходных хвостов. После охлаждения обожжённые хвосты свинцовой флотации обрабатываются активированным в специальном электрофотохимическом реакторе раствором с последующим вводом в них цианида натрия и добавлением цемента и извести. Полученная смесь окомковывается в агломераторе. Окомкованная минеральная масса укладывается на подготовленную площадку, выдерживается 5 сут и орошается активированным в специальном электрофотохимическом реакторе раствором в поршневом режиме в течение 5...8 дней (до падения концентрации золота в продуктивном растворе до устанавливаемого расчетами уровня).

Список литературы

1. Абрамов А. А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов. М.: Горная книга, 2017. Т. 3. Кн. 1. 540 с.
2. Аксёнов А. В., Васильев А. А. Сверхтонкое измельчение и атмосферное окисление как альтернативный способ вскрытия тонковкрапленного золота из упорного сульфидного сырья // Инновационные процессы в технологиях комплексной переработки минерального и нетрадиционного сырья (Плаксинские чтения): материалы международного совещания. Новосибирск, 2009. С. 100–101.
3. Аксёнов А. В., Васильев А. А. Способ вскрытия тонковкрапленного золота из упорного сульфидного сырья на основе сверхтонкого измельчения и атмосферного окисления // Материалы научно-практической конференции «Перспективы развития, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств». Иркутск: Иркутский государственный технический университет, 2009. С. 9–11.
4. Али А.А., Прокофьев В. Ю., Кряжев С. Г. Геохимические особенности формирования Новоширокинского золотополиметаллического месторождения // Новое в познании процессов рудообразования: материалы III Российской молодёжной школы с международным участием. М.: Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 2013. С. 35–38.
5. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Либроком, 2013. 584 с.
6. Патент № 2350665, С22В 3/18, С22В 11/08. Способ кюветно-кучного выщелачивания металлов из минеральной массы / Секисов А. Г., Резник Ю. Н., Зыков Н. В., Шумилова Л. В., Лавров А. Ю., Манзырев Д. В., Климов С. С., Королев В. С., Конарева Т. Г.; заявитель и патентообладатель Забайкальский горный колледж. № 2007118333/03, заявл. 16.05.2007; опубл. 27.03.2009, бюл. № 9.
7. Технологические исследования и разработка технологии получения сплава Доре из концентрата гравитационного обогащения и хвостов свинцовой флотации руды месторождения Новоширокинское: отчёт о научно-исследовательской работе: 1-120815-НШ/180116-1. Иркутск, 2016. 137 с.
8. Alonso-González O., Nava-Alonso F., Jimenez-Velasco C., Uribe-Salas A. Copper cyanide removal by precipitation with quaternary ammonium salts // Mineral Engineering. 2013. Vol. 42. P. 43–49.
9. Alonso-González O., Nava-Alonso F., Uribe-Salas A. Copper removal from cyanide solutions by acidification // Mineral Engineering. 2009. Vol. 22. P. 324–329.
10. Bas A. D., Koc E., Yazici E. Y., Devenci H. Treatment of copper-rich gold ore by cyanide leaching, ammonia pretreatment and ammoniacal cyanide leaching // Transactions of nonferrous metals society of China. 2015. Vol. 25, No. 2. P. 597–607.
11. Bobadilla-Fazzini R. A., Perez A. G., Gautier V., Jordan H., Parada P., Primary copper sulfides bioleaching vs. Chloride leaching: advantages and drawbacks // Hydrometallurgy. 2017. Vol. 168. P. 26–31.
12. Breuer P. L., Dai X., Jeffrey M. I. Leaching of gold and copper minerals in cyanide deficient copper solutions // Hydrometallurgy. 2005. Vol. 78, No. 3–4. P. 156–165.
13. Gonen N., Kabasakal O. S., Ozdil G. Recovery of cyanide in gold leach waste solution by volatilization and absorption // Journal of Hazardous Materials. 2004. Vol. 113. P. 231–236.
14. Rasskazova A. V. Leaching of base gold-bearing ore with chloride-hypochlorite solutions // Proceedings of IMPC 2018 – 29th International Mineral Processing Congress. Moscow, 2018. P. 4093–4098.
15. Smith S. R., Zhou Ch., Baron J. Y., Choi Y., Lipkowski J. Elucidating the interfacial interactions of copper and ammonia with the sulfur passive layer during thiosulfate mediated gold leaching // Electrochimica acta. 2016. Vol. 210. P. 925–934.
16. Xie F., Dreisinger D. Recovery of copper cyanide from waste cyanide solution by LIX 7950 // Mineral Engineering. 2009. Vol. 27. P. 190–195.

References

1. Abramov A. A. *Tehnologiya pererabotki i obogashcheniya rud tsvetnyh metallov* (Technology of processing and concentration of non-ferrous metal ores). Moscow: Mining Book, 2017, vol. 3, book. 1, 540 p.
2. Aksyonov A. B., Vasiliev A. A. *Innovatsionnye protsessy v tehnologiyah kompleksnoy pererabotki mineralnogo i netraditsionnogo syriya (Plaksinskie chteniya): materialy mezhdunarodnogo soveshchaniya* (Innovative processes in the technologies for complex processing of mineral and non-traditional raw materials (Plaksinsky readings): proceedings of the international meeting). Novosibirsk, 2009, pp. 100–101.
3. Aksyonov A. B., Vasiliev A. A. *Perspektivy razvitiya, ekologii i avtomatizatsii himicheskikh, pishevyyh i metallurgicheskikh proizvodstv: materialy nauchno-prakticheskoy konferentsii* (Prospects for the development, ecology and automation of chemical, food and metallurgical industries: materials of the scientific-practical conference). Irkutsk: Irkutsk State Technical University, 2009, pp. 9–11.
4. Ali A. A., Prokofiev V. Yu., Kryazhev S. G. *Novoe v poznanii protsessov rudoobrazovaniya: materialy III Rossiyskoy molodyozhnoy Shkoly s mezhdunarodnym uchastiem* (New in the knowledge of ore formation

processes: Materials of the III Russian Youth School with international participation). Moscow: Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry RAS, 2013, pp. 35–38.

5. Karapetyants M. Kh. *Himicheskaya Termodinamika* (Chemical Thermodynamics). Moscow: Librocom, 2013. 584 p.

6. Patent № 2350665, C22B 3/18, C22B 11/08. *Sposob kyuvetno-kuchnogo vyshchelachivaniya metallov iz mineralnoy massy* (Patent No. 2350665, C22B 3/18, C22B 11/08. The method of heap cuvette-heap leaching of metals from mineral mass) / Sekisov A. G., Reznik Yu. N., Zykov N. V., Shumilova L. V., Lavrov A. Yu., Manzyrev D. V., Klimov S. S., Korolev V. S., Konareva T. G. ; Applicant and patent holder Transbaikal Mining College. No. 2007118333/03, declared 05/16/2007; publ. 03/27/2009, bull. no. 9.

7. *Tehnologicheskie issledovaniya i razrabotka tehnologii polucheniya splava Dore iz kontsentrata gravitatsionnogo obogashcheniya i hvostov svintsovoy flotatsii rudy mestorozhdeniya Novoshirokinskoye: otchyot o nauchno-issledovatel'skoy rabote: 1-120815-NSh/180116-1* (Technological research and development of the technology for producing Dore alloy from gravity concentration concentrate and lead flotation tailings of ore from the Novoshirokinskoye deposit: research report: 1-120815-NSh / 180116-1). Irkutsk, 2016. 137 p.

8. Alonso-González O., Nava-Alonso F., Jimenez-Velasco C., Uribe-Salas A. *Mineral Engineering* (Mineral Engineering), 2013, vol. 42, pp. 43–49.

9. Alonso-González O., Nava-Alonso F., Uribe-Salas A. *Mineral Engineering* (Mineral Engineering), 2009, vol. 22, pp. 324–329.

10. Bas A. D., Koc E., Yazici E. Y., Devenci H. *Transactions of nonferrous metals society of China* (Transactions of nonferrous metals society of China), 2015, vol. 25, no. 2, pp. 597–607.

11. Bobadilla-Fazzini R. A., Perez A. G., Gautier V., Jordan H., Parada P. *Hydrometallurgy* (Hydrometallurgy), 2017, vol. 168, pp. 26–31.

12. Breuer P. L., Dai X., Jeffrey M. I. *Hydrometallurgy* (Hydrometallurgy), 2005, vol. 78, no. 3–4, pp. 156–165.

13. Gonen N., Kabasakal O. S., Ozdil G. *Journal of Hazardous Materials* (Journal of Hazardous Materials), 2004, vol. 113, pp. 231–236.

14. Rasskazova A. V. *Proceedings of IMPC 2018 – 29th International Mineral Processing Congress* (Proceedings of IMPC 2018 – 29th International Mineral Processing Congress). Moscow, 2018. pp. 4093–4098.

15. Smith S. R., Zhou Ch., Baron J. Y., Choi Y., Lipkowski J. *Electrochimica acta* (Electrochimica acta), 2016, vol. 210, pp. 925–934.

16. Xie F., Dreisinger D. *Mineral Engineering* (Mineral Engineering), 2009, vol. 27, pp. 190–195.

Коротко об авторах

Секисов Артур Геннадиевич, д-р техн. наук, зав. лабораторией, Институт горного дела ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия; профессор кафедры менеджмента, Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия. Область научных интересов: физико-химические геотехнологии, менеджмент в горном деле
sekisovag@mail.ru

Рубцов Юрий Иванович, д-р техн. наук, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности, Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия. Область научных интересов: физико-химические геотехнологии
jzi.rubtsow@yandex.ru

Лавров Александр Юрьевич, канд. техн. наук, профессор кафедры менеджмента, Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия. Область научных интересов: обогащение полезных ископаемых, физико-химические геотехнологии
lavrov_2002@mail.ru

Трубачев Алексей Иванович, д-р геол.-минер. наук, профессор кафедры обогащения и вторичного сырья, Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия. Область научных интересов: геология месторождений цветных и благородных металлов, технологическая минералогия

Рассказова Анна Вадимовна, канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник, Институт горного дела ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия. Область научных интересов: обогащение упорных золотосодержащих руд, активационное выщелачивание золота цианистыми и нецианистыми растворителями
annbot87@mail.ru

Briefly about the authors

Artur Sekisov, doctor of technical sciences, head of the laboratory, Institute of Mining, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, professor, Management department, Transbaikal State University, Khabarovsk, Russia. Sphere of scientific interests: physical and chemical geo-technologies, management in mining

Yuriy Rubtsov, doctor of technical sciences, professor, Life Safety department, Transbaikal State University, Chita, Russia. Sphere of scientific interests: physical and chemical geotechnologies

Aleksander Lavrov, candidate of technical sciences, professor, Management department, Transbaikal State University, Chita, Russia. Sphere of scientific interests: mineral processing, physical and chemical geo-technologies

Aleksey Trubachev, doctor of geological and mineralogical sciences, professor, Enrichment and Secondary Raw Materials department, Transbaikal State University, Chita, Russia. Sphere of scientific interests: geology of non-ferrous and precious metals deposits, technological mineralogy

Anna Rasskazova, candidate of technical sciences, senior researcher, Institute of Mining, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russia. Sphere of scientific interests: enrichment of refractory gold-bearing ores, activation leaching of gold by cyanide and non-cyanide solvents

Образец цитирования

Секисов А. Г., Рубцов Ю. И., Лавров А. Ю., Трубачев А. И., Рассказова А. В. Использование фотохимических и электрохимических процессов при выщелачивании золота из техногенно-трансформированного минерального сырья // Вестник Забайкальского государственного университета. 2019. Т. 25. № 7. С. 70–83. DOI: 10.21209/2227-9245-2019-25-7-70-83.

Sekisov A., Rubtsov Yu., Lavrov A., Trubachev A., Rasskazova A. Use of photochemical and electrochemical processes when leaching gold from the secondary mineral raw material // Transbaikal State University Journal, 2019, vol. 25, no. 7, pp. 70–83. DOI: 10.21209/2227-9245-2019-25-7-70-83.

Статья поступила в редакцию: 05.06.2019 г.
Статья принята к публикации: 16.09.2019 г.