

УДК 622.772

**Кирильчук Максим Сергеевич**  
инженер,  
Институт горного дела ДВО РАН,  
680000 г. Хабаровск, ул. Тургенева, 51  
e-mail: [kirilchukm@mail.ru](mailto:kirilchukm@mail.ru)

**Рассказова Анна Вадимовна**  
кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник,  
Институт горного дела ДВО РАН  
e-mail: [annbot87@mail.ru](mailto:annbot87@mail.ru)

**ДОИЗВЛЕЧЕНИЕ  
ТРУДНОИЗВЛЕКАЕМОГО ЗОЛОТА ИЗ  
ТЕХНОГЕННО-ТРАНСФОРМИРОВАННОГО  
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
АКТИВАЦИОННОГО КУЧНОГО  
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ\***

*Аннотация:*

*Предложены несколько физико-химических схем процессов выщелачивания, позволяющих оценить разные технологические подходы к извлечению дисперсных форм золота из техногенно-трансформированного минерального сырья. Лабораторные исследования проводились на пробах медно-порфирировых золотосодержащих руд зоны окисления месторождения Малмыж Хабаровского края. Рассмотрены разные модели выщелачивания с предварительной подготовкой руды: подготовка активированным в электрохимическом и фотохимическом реакторах пероксидно-карбонатным раствором с последующим выщелачиванием золота аммонийно-цианидным раствором; подготовка активными пероксидно-серно-кислотными растворами, полученными при обработке соответствующих растворов исходных реагентов в электрохимическом и фотохимическом реакторах, с последующим выщелачиванием золота растворами с цианидной и хлоридной реагентной основой. А также без предварительной подготовки: выщелачивание золота активным раствором с хлоридной реагентной основой; выщелачивание цианидом натрия с содержанием основного реагента 0,7%; выщелачивание цианидом натрия с содержанием основного реагента 0,05%. Выщелачивание золота проводили в агитационном режиме на измельченной руде, 60% которой составил класс – 0,071 мм. В числе выходных технологических параметров тестирования были приняты содержания в жидкой фазе пульпы.*

*Ключевые слова:* активационное выщелачивание, техногенно-трансформированное сырье, дисперсное золото, фотоэлектрохимическая подготовка растворов, медно-порфирировая руда, пероксидно-сульфатная подготовка, пероксидно-карбонатная подготовка, цианидное выщелачивание, хлоридное выщелачивание

DOI: 10.25635/2313-1586.2019.02.101

**Kirilchuk Maksim S.**  
Engineer,  
Institute of Mining, FEB RAS,  
680000, Khabarovsk, 51 Turgenev Str.,  
e-mail: [kirilchukm@mail.ru](mailto:kirilchukm@mail.ru)

**Rasskazova Anna V.**  
Candidate of Engineering Sciences,  
Senior Researcher,  
Institute of Mining FEB RAS,  
e-mail: [annbot87@mail.ru](mailto:annbot87@mail.ru)

**COMPLETE EXTRACTION  
OF DIFFICULT GOLD  
FROM TECHNOGENICALLY  
TRANSFORMED MINERAL RAW  
MATERIALS USING ACTIVATION  
HEAP LEACHING**

*Abstract:*

*We have proposed several physico-chemical schemes of leaching processes which allow to evaluate different technological approaches to extraction of dispersed forms of gold from technogenically transformed mineral raw materials. Laboratory studies were carried out on samples of copper-porphyry gold-bearing ores of the oxidation zone of the Malmyzh deposit of Khabarovsk Krai. The paper describes different models of leaching with preliminary ore preparation: preparation of peroxide-carbonate solution activated in electrochemical and photochemical reactor, followed by leaching of gold by ammonium-cyanide solution, preparation of active peroxide-sulfuric acid solutions obtained during the treatment of appropriate solutions of initial reagents in electrochemical and photochemical reactors followed by leaching of gold with cyanide solutions and chloride reagent base. And also without prior training: gold leaching with an active solution with a chloride reagent base; sodium cyanide leaching with a basic reagent content of 0.7%; sodium cyanide leaching with a basic reagent content 0.05%. Gold leaching was carried out in agitation mode on crushed ore, 60% of which was a class of 0.071 mm. Among the output technological parameters of testing were the contents in the liquid phase of pulp.*

*Key words:* activation leaching, technogenically transformed raw materials, dispersed gold, photoelectrochemical preparation of solutions, copper-porphyry ore, peroxide-sulfate preparation, peroxide-carbonate preparation, cyanide leaching, chloride leaching

\* Работа выполнена при поддержке проекта президиума ДВО РАН № 18-2-015

### Введение

В связи с истощением минерально-сырьевой базы золота в мире, все большую актуальность приобретает вовлечение в переработку техногенно-трансформированного минерального сырья. Современные отходы горного производства, имеющие ресурсный потенциал, представляют собой техногенные месторождения. Значительную часть золота, содержащегося в техногенном минеральном сырье, составляют трудноизвлекаемые частицы размером от первых нанометров (химически связанное дисперсное золото) до десятых долей микрон. Исследованиями ряда авторов установлено, что и более крупные частицы самородного золота представляют собой агрегативные структуры. В частности, на поверхности тонкопластинчатого золота обнаружены более мелкие частицы этого металла, имеющие кластерное строение, сферической и эллипсоидной форм (Осовецкий, Наумов, Жмодик и др.). Размеры таких вторичных образований, имеющих в составе, как правило, существенно меньшее количество элементов примесей, колеблются от 10 до 400 нм.

Техногенные образования представляют собой отходы горно-металлургического производства, накопленные на земной поверхности в виде отвалов некондиционных руд и вскрышных пород, хвостохранилищ обогатительных фабрик, шлако-зольных отвалов топливно-энергетического комплекса, шлаков и шламов металлургического производства, отвалов химической отрасли и т.д.

В настоящее время наиболее перспективным способом переработки бедного упорного и техногенного сырья является кучное выщелачивание. Широкое использование этого способа при условии обеспечения повышения полноты извлечения дисперсных форм нахождения ценного компонента позволит увеличить минерально-сырьевую базу золота.

Одним из главных способов повышения эффективности кучного выщелачивания золота из труднообогатимого сырья является интенсификация процесса вскрытия упорной матрицы химическими, биологическими, физическими методами. Несмотря на наличие большого количества известных и новых методов интенсификации процессов выщелачивания, в промышленной практике они не применяются. Использование нетрадиционных методов сдерживается в большинстве случаев или слабой изученностью самого процесса, или отсутствием соответствующего технологического оборудования, а нередко связано и со слишком высокими капитальными и эксплуатационными затратами, не окупаемыми стоимостью дополнительно извлекаемого золота.

Одним из возможных вариантов решения проблемы повышения доизвлечения золота из таких руд при кучном выщелачивании является использование активированных растворов, содержащих компоненты, способные проникать в глубь кристаллической решетки минералов, обеспечивая при взаимодействии с атомами катионообразующих элементов (железа, алюминия, магния и др.) их ионизацию, передислокацию и/или окисление кислородом. Соответственно, в кристаллической решетке минералов с инкапсулированным и дисперсным золотом развивается система дополнительных микротрещин и пор и обеспечивается доступ к нему окисляющих и комплексообразующих компонентов выщелачивающих растворов. В настоящей статье представлен обзор некоторых исследований по извлечению ценных компонентов из техногенно-трансформированного минерального сырья с использованием выщелачивающих рабочих растворов, в которых электрофотоактивированными воздействиями сформированы гидратированные ионы и ион-радикалы, активно взаимодействующие с атомами кристаллической решетки минералов, содержащих инкапсулированное и дисперсное, химически связанное золото.

### *Материалы, методы и результаты*

Объект исследований – медно-порфировая золотосодержащая руда зоны окисления месторождения Малмыж Хабаровского края.

Руды зоны окисления месторождения Малмыж представляют собой гипергенно-трансформированные оруденелые диорит-порфириты и соответствующие метасоматиты с низким (с промышленно-экономической точки зрения) содержанием меди (менее бортового = 0,3 %) и повышенным содержанием золота (0,1–1,2 г/т). Окисленные руды Малмыжского месторождения характеризуются незначительным количеством остаточных сульфидных минералов и эпизодической встречаемостью знаков золота. Выявленный в тяжелой фракции ковеллин свидетельствует о неполном проявлении процессов окисления серы и ее миграции в составе сульфатных и тиосульфатных комплексов и локальном вторичном обогащении руд медью. Из гипергенных минералов, потенциально тесно ассоциирующих с золотом, можно выделить куприт, тенорит, самородную медь, гематит, ярозит, гетит-гидрогетит как в виде отдельных зерен, так и в составе лимонита.

Оборудование и материалы, использованные при проведении исследований следующие: для подготовки материала к аналитическим исследованиям – оборудование Fritsch (щековая дробилка Пульверизетте 1; вибрационный грохот Анализетте 3; делитель проб Лаборетте 27; ультразвуковая ванна для чистки сит Лаборетте 17); для активации выщелачивающих растворов - лабораторный электролизер «Санер 5-30-01» и источник ультрафиолетового излучения ДРТ400 (УФ); лабораторные установки по агитационному и перколяционному выщелачиванию. Механохимическая активация выполнялась на лабораторной рольганговой мельнице с использованием металлических и керамических шаров. Для количественной оценки содержания золота, платины, серебра, железа, меди в исходных материалах и продуктах обогащения применялся атомно-абсорбционный спектрофотометр ААС-7000, ААС-6200. Качественный минералогический анализ проб и сокращенный минералогический анализ на благородные металлы проводился с использованием стандартных бинокляров. Электронно-микроскопическое исследование исходного материала проводилось на растровом электронном микроскопе «JEOL» (Япония), оснащенном энергодисперсионным анализатором «JCM-6000 PLUS». Для исследования гранулометрических характеристик минеральных смесей использовались лазерные дифракционные анализаторы частиц «Analissette-22»; «Analissette Nano Tec». Для качественного анализа исходных материалов и продуктов обогащения – рентгенофлуоресцентный анализатор Mobilab X-50. Для количественной оценки содержания углерода – анализатор общего углерода TOC-V (SHIMADZU). Для полуколичественного анализа исходных материалов и продуктов обогащения, оценки промежуточных этапов технологических испытаний – атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр «Гранд».

Лабораторные исследования пробы окисленной руды (ТП-6С-О) проводились с целью оценки извлекаемости золота в выщелачивающие растворы с практически применимым составом реагентов-комплексобразователей и их концентрацией. Выщелачивание золота проводили в агитационном режиме на измельченной руде (выход класса – 0,071 мм составил 60 %) по 3-м реагентным схемам, в том числе с ее предварительной окислительной подготовкой для пассивирования поверхностей железо- и медьсодержащих минералов с параллельным развитием в их кристаллической решетке дополнительных микродефектов, обеспечивающих рост проницаемости для основных выщелачивающих растворов. Окисление навесок пробы проводили с использованием реально применимых на практике растворов с сернокислотной и карбонатной (содовой) основой. Разработан способ выщелачивания золота из упорных руд, включающий первичную обработку руды сернокислотно-пероксидным раствором со сформированным в нем в ходе его электрохимической и фотохимической обработки комплексом высокоактивных гидратированных окислителей с использованием электрохимической обработки растворов соответствующих реагентов в лабораторном реакторе и фотохимической обработки лампой УФ-излучения ДРТ-400.

В качестве главного критерия оценки было принято соотношение приведенного на 1 кг (условный) навески пробы абсолютного содержания золота в жидкой фазе пульпы, после окончания выщелачивания измеряемого в мг/л, и его содержания в исходной руде, определенного атомно-абсорбционным методом.

Для оценки влияния концентрационных параметров растворов на процесс выщелачивания золота, железа, серебра и меди использовались рабочие растворы с различным уровнем концентрации реагентов. В числе выходных технологических параметров тестирования были приняты содержания в жидкой фазе пульпы. Поскольку в окисленной Малмыжской руде концентрация элементов-цианосидов: железа и меди – достаточно высокая, то при тестировании, кроме щелочно-цианидных растворов и растворов с хлоридными комплексообразователями, использовался цианидно-аммонийный комплекс.

Таким образом, было исследовано 5 вариантов схем обработки окисленных руд Малмыжского месторождения для оценки эффективности выщелачивания полезных компонентов путем применения разного состава реагентов:

1. Схема выщелачивания золота с подготовкой руды активированным в электрохимическом и фотохимическом реакторах пероксидно-карбонатным раствором (пероксидные комплексы формируются в водной среде в ходе электрохимической и фотохимической обработки) с последующим выщелачиванием золота аммонийно-цианидным раствором.

Использование этой схемы предполагает обеспечение снижения растворимости меди посредством формирования ее карбонатных соединений при сохранении химической связи с кислородом в составе кристаллической решетки и связывания ее ионов, перешедших в раствор, аммонийными комплексами. В целом это должно уменьшать непродуктивный расход цианидов на взаимодействие с медью в составе халькопирита и борнита, обеспечивая в то же время большую растворимость природных сплавов меди с золотом, с золотом и серебром. Тем самым, по сравнению со схемами царсководочного разложения и горячего цианидного растворения, такая реагентная среда должна повысить растворимость химически связанного в сплавах золота, в том числе кластерного.

2. Схема с подготовкой к выщелачиванию руды активными пероксидно-сернокислотными растворами, полученными при обработке соответствующих растворов исходных реагентов в электрохимическом и фотохимическом реакторах, с последующим выщелачиванием золота растворами с цианидной и хлоридной реагентной основой.

Подготовку руды активированными пероксидно-сернокислотными растворами использовали для обеспечения пассивирования железа за счет его фиксации на контактной поверхности содержащих его оксидных и оксидно-гидроксидных минералов путем перехода в форму сульфата окиси (1) – (2):



Сульфат окиси железа в отличие от закисного, двухвалентного сульфата железа ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$ ) не восстанавливает катион золота (в составе комплексного аниона) и, следовательно, не переосаждают его из раствора на минеральную фазу. Кроме того, окисное железо в составе сульфата окиси (трисульфатного комплекса), не взаимодействует с цианидом или активным хлором, соответственно, не приводит к их «холостому» расходованию и в то же время катализирует процесс комплексообразования дисперсного золота за счет наличия кластеризованного кислорода в структуре «свободной» (не связанной с атомами железа) части молекулы  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Кластеризованный кислород объединяет в общий комплекс ионы гидроксония, а через них анионы  $\text{CN}^-$  или  $\text{Cl}^-$ . Таким образом, существенно возрастает вероятность протекания кластерной реакции между сгруппированными комплексообразователями и кластерным золотом.

3. Схема с прямым выщелачиванием золота активным раствором с хлоридной реагентной основой без предварительной подготовки.

Медь в хлоридных растворах в двухвалентном состоянии так же, как и трехвалентное железо, может играть каталитическую роль, кластеризуя гидратированные ионы хлора, соответственно повышая вероятность взаимодействия их кластеризованных форм с кластеризованным золотом. Поэтому при выщелачивании золота из окисленных медных руд хлоридными растворами расход хлора может быть относительно незначительным. В цианидных же растворах каталитическую роль медь может выполнять при трансформации ее аммонийных комплексов в цианидные. В противном случае (в стандартных щелочно-цианидных растворах) медь, как и железо, формирует прочные цианидные комплексы, являясь конкурирующим комплексообразователем для золота, поэтому удельный расход цианида натрия на выщелачивание его из окисленных меднопорфировых руд является относительно высоким.

4. В качестве контрольной схемы выщелачивания была принята цианидная, с «теоретическим», заведомо завышенным (учитывая расход комплексообразователя на взаимодействие с железом и медью), содержанием основного реагента – цианида натрия (0,7 %). Данная схема обеспечивает практически полное, но не селективное выщелачивание золота и необходима для установления степени доступности его дисперсных и инкапсулированных форм для комплексообразователя.

5. В качестве базовой экспериментальной была принята схема с реальным (по экономическим соображениям) содержанием цианида (0,05 %) для оценки доли его непродуктивного расхода на реакцию с цианосидами и перехода в форму цианатов при взаимодействии с окислами марганца.

Для цианидных растворов осуществляли их кондиционирование до  $pH=10,5$  вводом в исходный водный раствор гидроксида натрия. Обобщенные данные экспериментов приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Результаты тестирующих экспериментов по выщелачиванию золота из навесок усредненной технологической пробы окисленной руды месторождения Малмыж**

Схема выщелачивания	Абсолютный и относительный выход элементов в раствор, мг/л			
	Au	Kк(Au)	Cu	Fe
Контрольная цианидная ( $C_{NaCN}=0,7\%$ )	0,93	1,16	32,3	390,7
Стандартная цианидная ( $C_{NaCN}=0,05\%$ )	0,65	0,81	29,8	32,9
С активационной пероксидно-сульфатной подготовкой и цианидным окончанием	0,80	1,0	21,5	7,1
С активационной пероксидно-сульфатной подготовкой и хлоридным окончанием	0,94	1,18	7,7	8,9
С активационной карбонатной подготовкой и аммиачно-цианидным окончанием	0,81	1,01	13,5	34
Активационная хлоридная	0,64	0,80	0,45	0

### Заключение

Полученные в большинстве экспериментов результаты показывают перспективу использования для извлечения инкапсулированного и дисперсного, химически связанного золота из техногенно-трансформированного минерального сырья специально подготовленных выщелачивающих рабочих растворов, в которых электрофотоактивированными воздействиями сформированы гидратированные ионы и ион-радикалы, активно взаимодействующие с атомами кристаллической решетки минералов-концентраторов золота.

### Литература

1. Активационное кучное выщелачивание дисперсного золота из малосульфидных руд / А.Г. Секисов и др. // Записки Горного института. – 2016. – Т. 217. – С. 96 - 101.
2. Буханова Д.С. Минералогические особенности руд золотомеднопорфирового месторождения Малмыжское, Нижнее Приамурье / Д.С. Буханова // Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит: материалы Третьей Всероссийской конференции с международным участием. – Владивосток, 2016. – С. 281 - 284.
3. Геолого–геофизическая модель Малмыжской рудно-магматической системы и возможности ее использования в прогнозировании (Северный Сихотэ-Алинь) / Б.Н. Шашорин и др. // Разведка и охрана недр. – 2018. – № 2. – С. 9 - 16.
4. Геотехнологии извлечения дисперсного и «тонкого» золота из техногенных минеральных образований Забайкальского края / А.Г. Секисов и др. // Вестник ЧитГУ. – 2012. – № 1. – С. 34 - 42.
5. Коннова Н.И. Переработка техногенного сырья горного производства / Н.И. Коннова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – № 9. – С. 70 - 73.
6. Лавров А.Ю. Использование фотоэлектрохимических и электросорбционных процессов при геолого-технологическом тестировании упорных руд / А.Ю. Лавров, Д.В. Манзырев // Вестник Читинского государственного университета. – 2013. – № 3. – С. 24 - 29.
7. Наночастицы благородных металлов в зоне гипергенеза / Т.П. Майорова и др. // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. – 2012. – № 10. – С. 35 - 38.
8. Осовецкий Б.М. Достижения в минералогии / Б.М. Осовецкий // Вестник Пермского университета. – 2017. – Т. 16, Вып. 2. – С. 193 - 196.
9. Перспективные способы выщелачивания золота из техногенных образований Забайкалья с использованием фотоэлектрохимических процессов / А.Г. Секисов и др. // Вестник ЧитГУ. – 2011. – № 2. – С. 106 - 111.
10. Преобразование рудного золота при выщелачивании / В. А. Наумов и др. // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 6. – С. 928.
11. Резник Ю.Н. Способ подготовки упорных сульфидных золотосодержащих руд к выщелачиванию / Ю.Н. Резник, Л.В. Шумилова // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2008. – № 2. – С. 15 - 16.
12. Самойлик В.Г. Специальные и комбинированные методы обогащения полезных ископаемых: учеб. пособие / В.Г. Самойлик. – Донецк: Донецкий национальный технический университет, 2015. – 165 с.
13. Шумилова Л.В. Комбинированные методы кюветного и кучного выщелачивания упорного золотосодержащего сырья на основе направленных фотоэлектрохимических воздействий: автореф. дис. д-ра техн. наук : 23.00.13 / Л. В. Шумилова. - Чита, 2010. – 41 с.