

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННОЙ ЭЛЕКТРОСОРБЦИИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОЛЛОИДНОГО ЗОЛОТА

Филиппова Е.В.

Забайкальский государственный университет, Чита, Россия

Аннотация

Постановка задачи (актуальность работы): проанализировать и обобщить опыт отечественных и зарубежных исследователей по миграции золота и химически связанных с ним элементов на биохимическом уровне; разработать эффективную комбинированную технологию доизвлечения полезных компонентов из техногенных отходов на основе направленных электрохимических воздействий и сорбции; минимизировать отходы за счет доизвлечения золота, химически связанных с ним элементов и активных выщелачивающих растворов; провести экспериментальные исследования влияния двухстадийной электросорбции при переработке упорных минеральных отходов с применением электросорберов; оценить потенциальные возможности двухстадийной электросорбции золота, оставшегося в минеральных частицах, из растворов и пульп и теоретически обосновать применение электросорберов для интенсификации процессов извлечения дисперсного золота за счет эффективного использования способов подготовки к довыщелачиванию в зависимости от вещественного состава и форм нахождения золота в минеральной матрице. **Цель работы:** разработка эффективной комплексной геотехнологии минимизации отходов из техногенных образований горнодобывающей отрасли и восстановление экосистем в зоне действительных горно-добывающих предприятий с учетом специфики объектов. **Используемые методы:** применялись разнонаправленные методы, включающие теоретические исследования, обобщения, многофакторное планирование экспериментов, математическую обработку экспериментальных данных, гранулометрический, минералогический, спектральный, химический, рентгено-фазовый, оптический, электронно-микроскопический, микроскопический, бактериоскопический, атомно-абсорбционный, пробирный, рентгеноструктурный и другие методы анализа, технологическое тестирование, лабораторные исследования, укрупненные лабораторные и полупромышленные испытания довыщелачивания золота с предварительной подготовкой минерального сырья, находящегося в растворах и пульпах. **Новизна:** теоретически обоснована миграция золота, в том числе в тиосульфатной форме $S_2O_3^{2-}$. Предлагается гипотеза, по которой первоначально происходит окисление серы, а затем миграция комплекса. Экспериментально установлено, что способ извлечения золота, оставшегося в минеральных частицах, из растворов и пульп отличается от известных тем, что до подачи в электросорбер минеральные частицы пульпы подвергают доизмельчению для вскрытия дисперсного золота, ионообменный сорбент вводят в реактор в форме CN^- для довыщелачивания вскрытого дисперсного золота на начальных стадиях извлечения и в форме OH^- для извлечения циановых комплексов золота и цианидов на последующих стадиях извлечения, при этом процесс довыщелачивания и сорбции ведет к минимизации отходов. Электросорбер для извлечения золота из пульп на малых предприятиях выполнен в виде нескольких секций, расположенных вертикально, корпус каждой секции представлен в виде двух цилиндров, установленных концентрично и жестко скрепленных между собой, внутренний цилиндр выполнен перфорированным с размером ячейки перфорации менее размера гранул ионообменного сорбента, электроды установлены во внешнем цилиндре, при этом анод установлен за катодом по ходу движения пульпы, а днища каждой секции выполнены с отверстием в центре внутреннего цилиндра и снабжены перепускной трубой, соединяющей отверстие с внешним цилиндром следующей секции. Второй электросорбер разработан для крупных предприятий, выполнен в виде двух секций, расположенных горизонтально, каждая секция снабжена выпускной сеткой, размер ячейки сетки менее размера гранул ионообменного сорбента, электроды выполнены в виде анодов, расположенных в первой по ходу пульпы секции, и катодов и анодов, расположенных во второй секции, при этом электроды установлены вертикально, днище второй секции снабжено патрубком для вывода сорбента. **Практическая значимость:** поданы заявки на варианты электросорберов и способы извлечения золота из пульп, растворов, минеральных частиц.

Ключевые слова: дисперсное золото, коллоидное золото, электросорбция, ионообменная электросорбция, извлечение золота из пульп, растворов, хвостохранилища.

Введение

В золотодобывающей отрасли накоплено большое количество отходов. Вовлекая их в оборот, можно ускорить восстановление деградированных земель и предотвратить экологический кризис, который характеризуется, в первую

очередь, опасным загрязнением биосферы. Снизить негативное воздействие на экосистемы и повысить эффективность доизвлечения благородных металлов, химически связанных с ними элементов, выщелачивающих растворов из техногенных отходов можно, если подходить к решению вопроса комплексно [1], одновременно повышая эффективность извлечения компонен-

тов, утилизировать отходы, что существенно снизит антропогенную нагрузку.

Важно установить источник появления золота и связанных с ним элементов, а также пути и формы их миграции и накопления. По вопросу миграции существуют разные мнения. Общеизвестно, что источники рудного вещества – это вмещающие и материнские горные породы, подвергающиеся выветриванию, в том числе химическому, физическому и биологическому. Рудообразующие элементы в растворенном виде переносятся и накапливаются на геохимических барьерах или в трещинах и порах, образованных при нарушении структуры породы за счет антропогенных или природных воздействий. Такая схема миграции вызывает сомнение из-за недостаточного количества рудных элементов в породообразующих минералах и не объясняет наличие дисперсного золота в жилах и прожилках.

Кроме того, рудообразующие породы формируются за счет эндогенных процессов, при которых происходит взаимодействие вмещающих горных пород и подземных вод, остывание и кристаллизация при метаморфизме, отделение гидротермальных растворов, обогащенных кремнием, серой, галогенами, комплексными анионами и металлами. Эта схема объясняет наличие обогащенного рудными элементами источника, где впоследствии обнаруживается месторождение, однако не всегда такие источники трансформируются в рудные месторождения.

Теория, материалы и методы исследования, технические и технологические разработки

Миграция золота в твердой среде начинается на первых этапах рудообразования, при взаимодействии с доступной почвенной и грунтовой влагой, в результате чего происходит миграция в кристаллическую решетку минералов, образующихся положительно заряженных ионов и гидроксил-ионов.

А.Г. Секисовым и другими [2, 3] предложена конкретная модель рудообразования, основанная на миграционной активности элементов. В зоне повышенного геохимического образования формируются участки с повышенным напряжением, где протекают процессы твердофазной диффузии рассеянных эле-

ментов и образования микротрещин, метасоматических преобразований пород с появлением минералов, содержащих гидроксильную группу и химически связанную влагу. На втором этапе во время миграции происходит взаимодействие непосредственно металлов с почвенными, грунтовыми и подземными водами, заполняющими микротрещины, которые содержат соответствующие органические и неорганические примеси, а также отмечается циркуляция активированных высокоминерализованных вод, содержащих хлориды, цианиды, тиосульфаты.

Группой специалистов ЗабГУ и ЧФ ИГД СО РАН под руководством профессора А.Г. Секисова с участием автора проводились исследования миграционной активности золота. Предложена схема миграции золота в гипергенных условиях, где окислительное выщелачивание отходов и вынос элементов происходит в дренажный раствор. В золотосодержащем сульфатном растворе золото переносится в растворенной форме, представленной разнообразными комплексами (тиосульфатным, полиитионатным, хлоридным, гидроксильным). По мере удаления от отвалов в потоке формируется взвесь, включающая Al, Si и Fe^{3+} , осаждающая золото и другие элементы.

Накопление золота из раствора происходит в торфах в двух обстановках: окислительной и восстановительной. Первая характеризуется отложением соединений Fe^{3+} с выделением золота. Это происходит за счет непосредственного осаждения элемента из золототиосульфатного раствора соединениями Fe^{3+} при разрушении тиосульфатного комплекса до сульфата каталитическим влиянием микроорганизмов и переходных элементов (Fe^{3+}), которое происходит в среде с $pH < 5$. Восстановительная – характеризуется обилием новообразованных сульфидов, селенидов и резким преобладанием дисперсного золота.

Отмечается образование комплексов с органическими веществами, с последующим восстановлением ионной формы золота до нейтрального золота; биогенное концентрирование за счет деятельности сульфатредуцирующих бактерий, с восстановлением тиосульфатных комплексов до сульфидов и осаждением золота в виде наночастиц, рассеянных в сульфидах. Миграция золота в кислых растворах подтверждается наличием

тиосульфатных, полиитонатных и хлоридных комплексов (И.В. Миронов, 1989; M.F. Benedetti, 1991), а в природных – гидроксильными группами (А.Г. Секисов, 2007).

Очень высокая миграционная активность золота наблюдалась на Шахтаминском месторождении [4], где видимое мелкое золото представлено в кварце, а дисперсное – в пирите и халькопирите. Такое сочетание золота с кварцем имеет очень прочные связи. Такое золото для извлечения считается упорным, поэтому предполагается, что природные трансформации будут сложными. Однако исследования показали, что золото и сопутствующие элементы активно мигрируют в толще, несмотря на такие проявления, что наглядно видно из **таблицы**.

Распределение полезных компонентов по глубине хвостохранилища Шахтаминского рудника

Глубина подошвы слоя, м	Мощность слоя, м	Содержание элементов, г/т					
		Au	Ag	Mo	Cu	Pb	W
1	1	0,15 (0,66)	15,8	>300	577	1930	196
2	2	0,18	8,7	>300	407	1400	213
3	3	<0,10	5,4	>300	198	1100	244
4	4	<0,10	2,9	>300	267	668	201
9	5	<0,1	1,4	400	210	270	180
14	5	0,11	9,7	300	760	1420	277
16	2	0,11	12,3	300	914	1630	265
18	2	0,11	8,6	200	696	1540	242

При содержании золота в руде около 1 г/т в техногенных образованиях обнаруживается в среднем 0,2 г/т (теряется одна пятая часть). Отчетливо прослеживается миграционная активность элементов, которые в большом количестве накапливаются не только в верхнем слое, но и в нижних горизонтах хвостохранилища около почвенного слоя после продолжительного по мощности снижения. Это подтверждает, что золото и другие элементы, даже находясь в упорных рудах, способны к миграции. Если не учитывать данный факт, то большое количество элементов теряется из техногенных образований, что ведет не только к потере потенциального сырья, но и к экологическому загрязнению территории.

Многочисленные эксперименты, проведенные группой специалистов из ЗабГУ и ЧФ ИГД СО РАН с участием автора, показали, что миграция золота из техногенных образований, в частности из сульфидсодержащих типов месторождений протекает по-разному. Так, из Бaleyского хвостохранилища миграции золота не наблюдается, на это указывает его постоянное содержание в пробах. Данный эффект объясняется нахождением золота в виде вкрапленных в кварце, что осложняет его миграцию.

Золото в россыпи по реке Алея в Нерчинском Заводе Приаргунского района также находится в сочетании с кварцем, но в дисперсном виде, напротив, обладает высокой подвижностью в коллоидной форме. Это подтверждают пробы, взятые из хвостохранилища, где концентрация его падает с 2 до 0,15 г/т. Такая значительная разница наблюдается в пробах, взятых сразу после сброса хвостовой пульпы и по прошествии времени. Снижение объясняется миграцией золота в монослойной коллоидной форме либо в комплексе с кремнием. Несмотря на то, что данные месторождения относятся к одной формации, формы миграции золота различные.

К примеру, на гале-эйфельных отвалах Кручининского месторождения россыпного золота обнаруживается активная миграция золота и сорбция его на илы. Кроме того, ил быстро образуется на новых прудках, в результате миграция только усиливается и значительно сказывается на дальнейшем вскрытии и доизвлечении из техногенных образований.

В ходе таких экспериментов сделан вывод, что некоторые хвостохранилища способны удерживать накопленные элементы, в том числе и поллютанты, а на других объектах необходимо предусматривать систему доулавливания, предложенную автором и рассмотренную ниже, для снижения экологической нагрузки на природные объекты.

Исследования показали, что золото способно мигрировать в разных формах, но доминирующей является коллоидная. Для извлечения в ходе экспериментов использовалась ионообменная сорбция. Для этого были разработаны два варианта электросорберов. Эксперимент по электросорбции проводился на хвостах Учкудукского, Дарасунского, Бaleyского месторождений.

К примеру, на хвостах обогащения упорных руд Дарасунского месторождения был

опробован способ извлечения золота, оставшегося в минеральных частицах, из растворов и пульп, содержащих преимущественно дисперсное золото. Причем такое золото не извлекается из хвостов методом сорбционного выщелачивания и обычной подготовкой ионообменного сорбента.

Сбросная хвостовая пульпа направляется в зону расширения трубопровода, где установлены завихрители с рифленной поверхностью из износостойкой стали. Затем пульпа поступает в электросорбер, где взаимодействует с ионообменным сорбентом, подготовленным в форме CN^- . Сорбент заранее был размещен в верхних 3-х секциях реактора для довыщелачивания вскрытого дисперсного золота. Подготовка ионообменного сорбента проводилась раствором 3-процентного цианида натрия путем смешения его с раствором в чанах. При такой обработке ионы CN^- закрепляются на активных участках поверхности сорбента. На начальных стадиях в электросорбере продолжается довыщелачивание.

На последующих стадиях в двух нижних секциях реактора используется ионообменный сорбент в форме OH^- для извлечения циановых комплексов золота и самих цианидов. Подготовка сорбента проводилась аналогично, только применялся 4-процентный раствор щелочи. Такая обработка улучшает показатели процесса сорбционного цианирования. Ионы OH^- нейтрализуют на поверхности сорбента активные группы основного характера и ионизируют кислые поверхностные группы сорбента. Благодаря этому сорбент приобретает в целом отрицательный заряд, который вследствие проводниковых свойств сорбента распространяется на всю его матрицу. Гидроксил-ионы энергично обмениваются на цианид-ионы и золотоцианистые комплексы $[Au(CN)_2]^-$.

Заключение

В заключение можно сделать вывод, что ионообменная электросорбция способна извлекать золото из техногенных образований, предотвращать его миграцию и разубоживание хвостохранилищ, а следовательно, улучшать экологическую обстановку золотодобывающих регионов, к которым относится и Забайкальский край. Доизвлечение золота из хвостов обогащения упорной руды Дарасунского месторождения составило 57,5%. Это становится достижимо при использовании новых геотехнологий [5, 6], учитывающих миграционную способность элементов, с применением усовершенствованного оборудования, что, несомненно, влияет и на процент доизвлечения металла. В ходе таких экспериментов доказано, что некоторые хвостохранилища способны удерживать накопленные элементы, в том числе и поллютанты, а на других объектах необходимо предусматривать систему доулавливания, предложенную автором и рассмотренную выше, для снижения экологической нагрузки на природные объекты.

Список литературы

1. Filippova E.V. Development of ecological and protective geotechnology on the basis of ion-exchange sorption // The Strategies of Modern Science Development: X International scientific-practical conference. USA: CreateSpace, 2016, pp. 36–38.
2. Секисов А.Г., Зыков Н.В., Королев В.С. Дисперсное золото. Чита: ЧитГУ, 2007. 269 с.
3. Секисов А.Г., Манзырев Д.В. Цикличность твердофазной и жидкофазной миграции и кластеризации золота в зонах ТМА // Рудообразующие процессы: от генетических концепций к прогнозу и открытию новых рудных провинций и месторождений: материалы Всерос. конф., посвященной 100-летию со дня рождения акад. Н.А. Шило. М.: ИГЕМ РАН, 2013.
4. Геотехнологии освоения Шахтаминского хвостохранилища / Секисов А.Г., Манзырев Д., Лавров А.Ю., Смолич К. // Золотодобывающая промышленность. 2013. № 3 (57). URL: <http://zolonews.ru/news/34560.htm> (дата обращения: 06.06.2016)
5. Terry McNulty. Cyanide Substitutes // Mining Magazine. Vol. 184. № 5. May 2001. P. 256–258, 260–261.
6. Vlassopoulos D., Wood S. Gold speciation in natural waters: 1. Solubility and hydrolysis reactions of gold in aqueous solution // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990, v. 54, pp. 3–12.

Материал поступил в редакцию 11.10.16.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

DOI:10.18503/1995-2732-2017-15-1-15-19

THE USE OF ION EXCHANGE ELECTROSORPTION FOR EXTRACTION OF COLLOIDAL GOLD

Elena V. Filippova – Ph.D. (Eng.), Associate Professor
Transbaikal State University, Chita, Russia. E-mail: filena78@mail.ru

Abstract

Problem Statement (Relevance): The aim is to summarize the experience of Russian and international researchers looking at the migration of gold and combined elements at the biochemical level; to develop an efficient combination technique for recovery of valuable components from industrial waste with the help of electrochemical actions and sorption; to minimize waste due to additional recovery of gold and combined elements and active leach solutions; to carry out experiments to study the impact of two-stage electrosorption when processing refractory mineral waste using electrosorbenters; to evaluate the potential of applying a two-stage electrosorption process to recover the remaining gold from the mineral particles, solutions and slurries and to obtain some theoretical evidence supporting the use of electrosorbenters to intensify the extraction of dispersed gold through the efficient use of the preparation techniques depending on the material composition and on how gold is integrated in the mineral matrix. **Objectives:** The research aims to provide a comprehensive geotechnology that can effectively minimize mining waste and provide proper reclamation techniques for various types of mining sites. **Methods Applied:** The diverse methods applied in the research include theoretical research, synthesis, multifactorial design of experiments, mathematical treatment of experimental data, particle size distribution and mineralogical, spectroscopic, chemical, X-ray phase, optical, microscopic, bacterioscopic analysis, electron microscopy, atomic absorption, assay test, X-ray diffraction, as well as production testing, laboratory tests, large-scale laboratory and pilot tests for extraction of gold from pre-conditioned minerals present in solutions and slurries. **Originality:** This research offers theoretical evidence of the migration of gold, including its thiosulfate form ($S_2O_3^{2-}$). The proposed hypothesis states that the migration is preceded by the sulfur oxidation. Empirically, the following differentiators were established for the method of extracting the remaining gold from solutions and slurry: before being fed to the electrosorbent the mineral particles are subjected to regrinding for recovery of dispersed gold; the ion exchange sorbent is introduced into the reactor in the form of CN^- for leaching the dispersed gold at the initial recovery stages and in the form OH^- - for extracting the cyanide complexes of gold and cyanides at the subsequent recovery stages, with minimized waste occurring due to leaching and sorption. Smaller plants have their electrosorbent for extracting gold from slurry built as a vertical row of sections. Each section consists of two concentrically mounted cylinders

fixed to one another. The inner cylinder has openings the size of which is less than the size of ion exchange sorbent granules. The electrodes are installed in the outer cylinder, with the anode following the cathode as the slurry flow goes. The inner cylinder of each section has an opening at the bottom and is connected to the outer cylinder of the next section with a bypass pipe. The second electrosorbent is designed for big plants. It consists of two horizontal sections, each section is provided with an outlet grid, the size of the openings in which is less than the size of ion exchange sorbent granules. The electrodes include anodes located in the first section and cathodes and anodes located in the second section. The electrodes have a vertical arrangement, and the second section has a nozzle at the bottom for sorbent removal. **Practical Relevance:** Applications have been submitted for various electrosorbent options and methods of extracting gold from slurry, solutions and mineral particles.

Keywords: Dispersed gold, colloidal gold, electrosorption, ion exchange electrosorption, gold recovery from slurries, solutions, tailings.

References

1. Filippova E.V. Development of ecological and protective geotechnology on the basis of ion-exchange sorption. The Strategies of Modern Science Development: X International scientific-practical conference. USA: CreateSpace, 2016, pp. 36-38.
2. Sekisov A.G., Zykov N.V., Korolev V.S. *Dispersnoe zoloto* [Dispersed gold]. Chita: ChitGU, 2007. 269 p. (In Russ.)
3. Sekisov A.G., Manzyrev D.V. The cyclic nature of solid-phase and liquid-phase migration and clustering of gold tectonic-magmatic zones. *Rudobrazuyushhie protsessy: ot geneticheskikh kontseptsij k prognozu i otkrytiyu novykh rudnykh provintsiy i mestorozhdenij: Materialy Vseros. konf., posvyashhennoj 100-letiyu so dnya rozhdeniya akad. N.A. Shilo* [Ore-forming processes: From genetic concepts to forecasting and the discovery of new ore deposits and provinces: Proceedings of the Conference marking the 100th birthday of Academic N.A. Shilo]. Moscow: IGEM RAN, 2013. 167 p. (In Russ.)
4. Sekisov A.G., Manzyrev D., Lavrov A.Yu., Smolich K. The geotechnology for the development of Shakhtama tailings. *Zolotodobyvayushhaya promyshlennost* [Gold industry]. 2013, no. 3(57). Available at: <http://zolotonews.ru/news/34560.htm> (Accessed June 6, 2016)
5. Terry McNulty. Cyanide Substitutes. *Mining Magazine*. Vol. 184, no. 5, May 2001, pp. 256–258, 260–261.
6. Vlassopoulos D., Wood S. Gold speciation in natural waters: 1. Solubility and hydrolysis reactions of gold in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1990, vol. 54, pp. 3–12.

Received 11/10/16

Образец для цитирования

Филиппова Е.В. Применение ионообменной электросорбции для извлечения коллоидного золота // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2017. Т.15. №1. С. 15–19. doi:10.18503/1995-2732-2017-15-1-15-19

For citation

Filippova E.V. The use of ion exchange electrosorption for extraction of colloidal gold. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2017, vol. 15, no. 1, pp. 15–19. doi:10.18503/1995-2732-2017-15-1-15-19