

В.И. ГОЛИК, д-р техн. наук

(Россия, Новочеркасск, Южно-Российский государственный технический университет),

П.Г. ТАМБИЕВ, Г.Е. ЧЕРНЕЦОВ, кандидаты техн. наук

(Казахстан, НТП "ИНТЕРРИН")

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУД

Для эксплуатации месторождений руд цветных металлов характерна выборочная отработка богатых запасов, в результате чего первоначальные запасы обедняются с переводом в категорию забалансовых и неактивных, которая достигает 50% от первоначальных.

Особую трудность представляет добыча золота из упорных сульфидных руд, переработка которых характеризуется малой эффективностью и повышенным выходом токсичных отходов переработки и обостряет проблему хранения отходов добычи и переработки минеральных ресурсов, которая приобрела масштаб глобальной.

В решении обозначенной проблемы определилось новое направление: обеспечение потребности в золоте, как и в других металлах, путем утилизации отходов добычи и переработки руд. В перспективе можно прогнозировать увеличение количества отходов переработки упорных сульфидных руд вследствие исчерпания запасов богатых и доступных для разработки месторождений, корректировки границы между балансовыми и забалансовыми рудами, изменения уровня технологий и т.п.

В связи с изменением государственного устройства Россия лишилась многих месторождений стратегически важных металлов. Несовершенство инфраструктуры добывающих и перерабатывающих предприятий обусловили высокий уровень издержек и отнесение значительной части разведанных запасов к разряду нерентабельных. Горная промышленность постреформенной России осуществляет не более 15% мирового производства металлов, лишь выходя на уровень, достигнутый в конце прошлого века [1].

Экономика горнорудного комплекса России характеризуется спадом производства, снижением инвестиционной активности и уровня потребления металлов на внутреннем и внешнем рынках, увеличением безработицы, падением спроса на продукцию и слабой конкурентоспособностью. Большинство месторождений России при данном уровне технологий добычи и переработки руд нерентабельно.

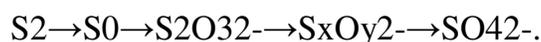
Ослабление минерально-сырьевой базы месторождений со смещением в сторону руд бедных и убогих по содержанию полезных компонентов вызывают необходимость модернизации технологий для рентабельной отработки таких запасов, в том числе, упорных золотосодержащих сульфидных руд. Малая мощность, протяженность по простиранию и падению рудных тел, уменьшение содержания металлов с глубиной и другие особенности горнотехнических ус-

Спеціальні та комбіновані методи

ловий локализации месторождений золота обуславливают поиски новых технологий производства металлов, например, электрохимического извлечения золота, в том числе из упорных для переработки сульфидных руд и металлосодержащих отходов [2].

Нами предлагаются результаты применения электрохимического извлечения золота из упорных сульфидных руд месторождений Бестюбе, Аксакал и Бакырчик Республики Казахстан, в ходе которых получены некоторые новые представления о переработке упорных сульфидных руд.

Извлечение золота из сульфидных руд возможно только полной деструкции сульфидных минералов (пирит, арсенопирит, халькопирит и т.д.), включающих тонкодисперсные золотины. Разложение сульфидных минералов возможно только в присутствии сильного окислителя. Согласно основным положениям теории В зависимости от рН и Eh среды процесс окисления сульфидов в кислых средах протекает по схеме:



Поведение сульфидов определяется, прежде всего, окислительным потенциалом среды, что предполагает возможность перехода определенного количества электронов от донора, которым служит сера, к акцептору – любому атому-окислителю. При количестве переходящих от серы электронов изменяется от двух до восьми переход сульфид-иона в элементарную серу происходит после передачи двух электронов в пределах потенциалов от +0,14 до +0,63 В.

Стабильное состояние элементарной серы возможно при верхней границе редокс-потенциала 0,4 0,2 В в интервале значений рН от 0 до 3 и при нижней около 0 0,2 В при рН от 3 до 0. При большемоксидительно-восстановительном потенциале среды сера переходит в окисные соединения. При Eh выше +0,77 В возможно существование только иона SO_4^{2-} . При этом сера отдает акцептору 8 электронов.

Окисление золота происходит при более высоком потенциале. При низких значениях Eh золото растворяется в водных растворах, содержащих окислитель и лиганды, образующие с золотом прочные комплексы.

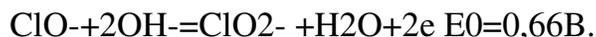
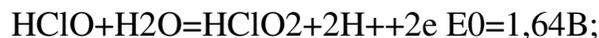
Золото растворяется в соляной кислоте в присутствии гипохлорит-иона или железа (III), служащих окислителями. В зависимости от лиганда меняется и нормальный потенциал. Так, при наличии ионов хлора для перехода Au в Au^{3+} нормальный потенциал составляет 1,0 В, соответственно для SCN^- потенциал 0,64 В, для NH_3 0,325 В

Окислительно-восстановительным потенциалом обладают азотная кислота +0,94 В, перекись водорода +0,682 В, Fe^{3+} +0,77 В, хлор +1,36 В, гипохлорит-ион и другие пероксиды. В качестве окислителя сульфидных руд могут быть использованы растворы хлора и гипохлорита, в том числе с добавлением раствора азотной кислоты и трехвалентного железа.

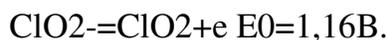
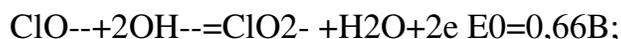
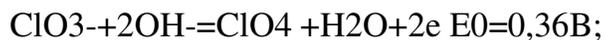
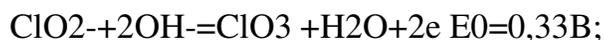
Известно, что Cl_2 в кислых растворах практически не диспропорционирует, однако в незначительной степени реакция все же протекает. Газообразный

Спеціальні та комбіновані методи

хлор выделяет кислород из воды, а растворы хлора медленно окисляют воду. Хлорноватистая и хлористая кислоты неустойчивы и активно участвуют в процессах диспропорционирования и выделения кислорода. Хлорноватая кислота также неустойчива, однако реакция с ее участием медленно протекает в разбавленных растворах по схеме:



В щелочных растворах существенное значение протекают реакции:



Реакция гидролиза хлора $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- = \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2$ в щелочных растворах протекает до конца, в то время как в кислых растворах устанавливается определенное равновесие.

Нами определено, что электрохимическое хлорное окисление упорных сульфидных руд может быть успешно осуществлено в электрохимическом аппарате с использованием поваренной соли NaCl .

Наиболее эффективное окисление сульфидов происходит при их обработке в суспензии или в рудной пульпе. Переработка измельченных сульфидных руд в суспензии и пульпе, по сравнению с обработкой сульфидов в виде анодных блоков, значительно ускоряет процесс разложения упорных сульфидных минералов.

Для электрохимического окисления пирита характерна реакция на электродах:



Аналогичная реакция в пульпе:



В результате реакции образуется кислый раствор.

Для электрохимического окисления арсенопирита характерна реакция на электродах:



Аналогичная реакция в пульпе:



В результате реакции в кислом растворе атомарный хлор, образующийся в зоне анода, вступает в реакцию с сульфидами пульпы. Сульфиды окисляются, а при разложении сульфидов образуется серная кислота в количестве, зависящем от содержания сульфидов. При большом содержании сульфидов значение pH пульпы может стать менее единицы. Наибольшая скорость разложения сульфидов наблюдается при значениях pH=2,0...4,0.

Уменьшение скорости разложения сульфидов в более кислых растворах, предположительно, связано с понижением степени растворения хлора. В результате реакции часть хлора выделяется из пульпы быстрее, чем успевает прореагировать с сульфидами. После разложения сульфидов при высокой плотности тока хлорид натрия разлагается с выделением газообразного молекулярного хлора и образованием едкого натра, что предотвращает повышение кислотности пульпы:



Наличие этого процесса свидетельствует о прекращении растворения золота при окислительно-восстановительном потенциале 900-1000 МВ. Нормальный ОВП валентных переходов для системы $\text{AuCl}_4^- + 3e = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$ составляет +1000 МВ, поэтому при значениях $E_h > 1000\text{МВ}$ и создаются благоприятные геохимические условия для перехода золота в раствор и образования устойчивого комплексного аниона с хлором. Основную роль в разложении сульфидных минералов играет атомарный хлор, являющийся более сильным окислителем, чем кислород или молекулярный хлор.

В рекомендуемом нами способе электрохимического выщелачивания золота измельченную сульфидную руду рекомендуется распульповывать в хлоридном водном растворе – электролите, содержащем хлор-ион, и обрабатывать постоянным электрическим током.

Связь между количеством хлора, получаемым при электролизе, и силой тока определяется законом Фарадея:

Спеціальні та комбіновані методи

$$I_1 = M26.8nJt,$$

где теоретическое количество вещества, получаемое в результате электролиза, J – сила тока; t – время; M – молекулярный вес; n – число Фарадея на получение одного моля вещества.

Величина $M26.8n$ есть электрохимический эквивалент вещества.

Электрохимический эквивалент $12Cl_2$ равен 1.32

Выход по току разложения сульфидов рассчитывается по зависимости:

$$y = I_f 1.32Jt,$$

где y – выход по току; I_f – фактическое количество хлора, израсходованное на разложение сульфидов, рассчитывается из уравнений описывающих реакцию в пульпе между хлором и пиритом или между хлором и арсенопиритом.

Напряжение электролиза, измеряемое на токоподводящих контактах электролизера, складывается из падения напряжений на участках цепи:

$$V = E_p \cdot \Psi_a + \Psi_k + \Delta V_{эл} + \Delta V_c,$$

где E_p – напряжение разложения раствора $NaCl$; Ψ_a и Ψ_k перенапряжение на аноде и катоде; ΔV_c – потеря напряжения на контактах и проводниках первого рода.

Напряжение разложения может быть представлено как разность равновесных потенциалов анода и катода:

$$E_p = \Phi_a - \Phi_k.$$

Для расчета анодного потенциала применима зависимость:

$$\Phi_a = 1,359 - 0,059IICNaCl,$$

где 1,359 – стандартный потенциал выделения хлора; $CNaCl$ – моляльная концентрация поваренной соли.

Например, концентрация $NaCl$ – 270 г/л, моляльная концентрация – 5,1, откуда:

$$\Phi_a = 1,359 - 0,059I5,1 = 1,317В.$$

Для расчета катодного потенциала применима следующая зависимость:

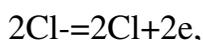
$$\Phi_k = -0,059pH, \text{ для } pH = 5 \quad \Phi_k = -0,295В,$$

тогда

$$E_p = \Phi_a - \Phi_K = 1,317 - (-0,295) = 1,612\text{В.}$$

Експериментально доказано, что перенапряжение для выделения водорода логарифмически зависит от плотности тока. Кислородное перенапряжение не может быть выражено простой формулой. При повышении температуры перенапряжение снижается на 2-3 мВ на градус. Характер зависимости перенапряжения от плотности тока оказывает влияние на распределение тока между процессами выделения хлора и кислорода. Вид зависимости обуславливается материалом анода. Перенапряжение при выделении хлора на графитовых анодах в 5 раз ниже перенапряжения для выделения кислорода при плотности тока 1000 А/м².

В присутствии ионов хлора основным процессом является



а образование кислорода и кислоты становится побочным процессом.

Падение напряжения в электролите определяется из выражения:

$$\Delta V_{\text{эл}} = A_{\text{ср}} \gamma K \Delta L,$$

где $A_{\text{ср}}$ – средняя плотность тока в межэлектродном пространстве; γ – электропроводность электролита; ΔL – расстояние между электродами; K – коэффициент, учитывающий газонаполнение электролита.

Для снижения потери напряжения в электролите выгоднее работать при повышенных температурах, потому что с повышением температуры электропроводность возрастает.

Для электрохимического разложения сульфидов целесообразны параметры: 20-30%-ный раствор хлорида натрия (NaCl) с обработкой пульпы постоянным током анодной плотностью 800-1000 А/м², при рН в интервале 2,0-4,0 и температуре 60-80 °С.

В зависимости от условий электролиза раствора хлорида натрия и конструкции электролизера можно получить различные хлоросодержащие продукты.

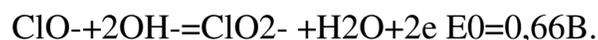
В двухкамерных электролизерах с диафрагмой или мембраной, разделяющей камеры, при температуре 60-80 °С, в анодном пространстве генерируется хлор или хлорная вода с $E_0 = 1,36-1,635\text{В}$.

В однокамерном электролизере в зависимости от расположения электродов, расстояние между ними и температуры, можно получить – атомарный хлор, гипохлорит натрия, хлористый и хлорноватистый натрий.

При вертикальном расположении электродов и расстоянии между ними 3-5 мм, когда обеспечивается высокая скорость реакции между катодной и анодной жидкостью при температурах не выше 30 °С образуется гипохлорит натрия с $E_0 = 1,63\text{В}$.

В этих же условиях, но при температуре 80-90 °С гипохлорит практически полностью распадается с образованием соли хлористой и хлорноватой кислоты:

Спеціальні та комбіновані методи



При горизонтальном расположении электродов, расстоянии между ними в несколько сантиметров, нижнем положении анода и кислой среде, температуре электролиза 60-80 °С, на аноде будет выделяться атомарный хлор с $E_0 = 1,36 \text{ В}$.

Электролизеры с вертикальным расположением электродов позволяют получить гипохлорит, но обладают недостатками. Вертикальное расположение электродов без перемешивания электролита приводит к срыву атомарного хлора с верхней части анода и утечки его в атмосферу, а также к пассивации анода слоем кислорода, блокирующего токопроводность.

Горизонтальное расположение электродов: анод в нижней части реактора, катод – в верхней, и перемешивание электролита позволяет максимально использовать анодную поляризацию окисления анионов и устранить пассивацию. Процесс образования атомарного хлора и окисление сульфидов идет более активно, а золото переходит в раствор без образования осадков, затрудняющих процесс электролиза.

Модернизация технологии утилизации отходов первичной добычи и переработки некондиционного металлосодержащего сырья является шагом к решению глобальной проблемы хранения отходов добычи и переработки минеральных ресурсов, масштабы которой будут возрастать с увеличением потребностей человеческого сообщества в металлах.

Использование электрохимического метода извлечения золота из упорных сульфидных руд, обеспечивающего более высокие по сравнению с существующей технологией показатели извлечения металлов, не только слагает ощутимый экономический эффект, но и улучшает за счет ограничения химического загрязнения экологическую безопасность горного производства [3].

Закономерности, установленные для получения золота, присущи и другим металлам с аналогичными свойствами и могут быть востребованы при добыче иных цветных, редких, радиоактивных и благородных металлов.

Список литературы

1. Российский статистический ежегодник: Стат. сб. – М.: Госкомстат России, 2009.
2. Исмаилов Т.Т., Голик В.И., Дольников Е.Б. Специальные способы разработки месторождений полезных ископаемых. – М.: МГУ, 2005. – 540 с.
3. Голик В.И. Научные основы инновационных технологий извлечения металлов из хвостов обогащения // Цветная металлургия. – 2010. – №5. – С. 65-71.

© Голик В.И., Тамбиев П.Г., Чернецов Г.Е., 2012

*Надійшла до редколегії 25.02.2012 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим*