УДК:536.46;662.983;544.2;541.053

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ВСКРЫТИЯ УПОРНЫХ РУД

Головченко О.Ю., Байракова О.С., Головченко Н.Ю., Акназаров С.Х., Алдеева М., Тургинбаева Б.

Институт проблем горения, Казахский национальный университет им. аль-Фараби

Аннотация

В данной работе исследовали влияние различных факторов на степень обессеривания руд и концентратов и полноту извлечения золота после механохимического вскрытия. Приведены результаты экспериментальных исследований по установлению факторов, влияющих на степень обессеривания сульфидных руд и концентратов при механоактивации. Основной задачей перед цианированием упорных сульфидных руд являлось максимальное удаление серы из кеков и связывание мышьяка в труднорастворимое соединение. С целью безобжигового вскрытия сульфидов проводилась механоактивация сульфидов перед цианированием в водных растворах кислот и щелочи при различных режимах. Выбраны оптимальные условия обессеривания сульфидов безобжиговым способом. Оптимизация процесса обессеривания методом механохимической активации позволяет получить кеки перед цианированием с содержанием серы ниже, чем при традиционном обжиговом способе, оптимизируется как технологический процесс, так и экономическая его составляющая, что определяет его перспективность. Установлены параметры подготовки сырья к цианированию при механоактивации в кислых и щелочном растворах, обеспечивающих степень извлечения золота 94.5 – 95,8 %. Предложен технологический регламент обессеривания сульфидного сырья безобжиговым способом. Область применения: переработка и обогащение минерального сырья. Объектом исследования являются золотосодержащие сульфидные руды. Основным показателям экономической эффективности является степень извлечения золота при цианировании.

Ключевые слова: механохимия, вскрытие, синтез, золото, извлечение, упорные руды, арсенопирит

Введение

Высокие темпы развития золотодобывающей промышленности РК характеризуются непрерывным увеличением масштабов потребления минерального сырья. Поэтому в основных направлениях экономического развития страны предусматривается широкое внедрение принципиально новых технологий, в том числе гидрометаллургических процессов, позволяющих многократно повысить производительность труда, повысить эффективность использования минеральных ресурсов, снизить энерго- и материалоемкость производства, улучшить охрану окружающей среды.

Из научно-технических проблем, стоящих перед современной золотодобывающей промышленностью, является проблема извлечения золота из технологически упорного сырья. По оценкам экспертов, именно за счет более широкого вовлечения в эксплуатацию упорных и комплексных золотосодержащих руд планируется обеспечить основной прирост добычи золота.

Сырьевая база золотодобывающей промышленности Казахстана представлена в основном мелкими (с запасами до 25 т) и средними (от 25 до 100 т) месторождениями. Но большая ее часть, более 50 % месторождений золота, представлена упорными рудами.

Важнейшей и актуальной научнотехнической проблемой, стоящей перед золотодобывающей промышленностью, является проблема извлечения золота из технически упорного сырья. Наличие в руде, серы, мышьяка, углистых и глинистых соединений вызывает трудности в ходе металлургических процессов. Разработано немало технических способов извлечения золота их шихты, однако ни одна из технологий не является универсальной, почти каждый тип руд требует индивидуальных параметров процесса удаления серы, мышьяка, глинистых и углеродистых соединений в зависимости от химического, минерального состава сырья.

К решению проблем, возникающих при переработке упорного золота, существуют различные подходы: обжиговая технология вскрытия сульфидных руд, автоклавное выщелачивание.

Эти процессы сопряжены со сложным аппаратурным оформлением. В связи с этим необходима разработка альтернативных технологий переработки упорного золотосодержащего сырья, которые позволили бы исключить выброс вредных веществ в атмосферу, были бы мобильными и обеспечивали вскрытие золота и извлечение его не ниже, чем при обжиговом и автоклавном способе.

Механическая обработка с целью диспергирования минерального сырья является одной из важнейших технологических операций. Конечная крупность измельченного минерала является одним из важных факторов, влияющих на технологические показатели извлечения золота и серебра из упорных руд, поступающих на гидрометаллургическую переработку.

Интенсивное развитие потребностей в тонкоизмельченных материалах повлекло необходимость создания высокоэнергонапряженной измельчительной техники, позволяюшей приводить к настолько значительным изменениям в обрабатываемых веществах, что реализует собой класс химических процессов механохимических. Механохимическая активация - это не только более тонкое измельчение, но и перевод активируемых материалов в более высокую реакционную способность, активную метастабильную форму, приводящую к уменьшению энергии активации, последующих химических взаимодействий, а в ряде случаев к реализации реакций, которые в обычных условиях кинетически и термодинамически маловероятны.

Механохимическая активация измельчением может использоваться как метод вскрытия упорного сырья, наряду с обжиговым или взамен обжига. Вскрытие упорных сульфидных руд методом обжига - одна из самых распространенных технических операций, широко применяемая при переработке свинцовоцинковых, золоторудных и медно-никелевых концентратов. Этот способ сопряжен с необходимостью улавливания и утилизации газообразных продуктов обжига. Улавливание и обезвреживание пылегазовых отходов обжига сульфидных руд и концентратов в малотоннажном производстве при переработке сульфидных золотосодержащих руд в удаленных районах, когда утилизация оксидов не целесообразна. В этих условиях пылегазовые отходы обжига выбрасываются в атмосферу, нанося ущерб природе.

Экономические и экологические предпосылки обуславливают поиск безобжигового вскрытия упорных руд. Кроме того, обжиг плохо вписывается в технологическую схему гидрометаллургического передела руд: их обогащение, преимущественно флотация, завершается выдачей концентрата в пульпе. Перед обжигом пульпу требуется сгустить и высушить, а после обжига распульпировать, с повторным измельчением. Поэтому был бы естественен вариант технологической цепочки, в которой пульпа после обогащения поступает на вскрытие, протекающее в жидкой среде.

Известно, что совмещение механической активации с одновременной химической обработкой, позволяет глубоко изменить как структуру активируемого вещества и его фазовый состав, так и к его химическим изменениям. На основании этих исследований предлагается безобжиговая технология вскрытия сульфидных руд и концентратов. Не маловажным остается исследование влияния различных факторов на степень обессеривания руд и концентратов и полноту извлечения золота после механохимического вскрытия.

Основной задачей перед цианированием упорных сульфидных руд является максимальное удаление серы из кеков и связывание мышьяка в труднорастворимое соединение. Для этого предлагается безобжиговый способ вскрытия сульфидов с применением агрегатной механоактивации. Оптимизация процесса обессеривания методом механохимической активации позволяет получить кеки перед цианированием с содержанием серы ниже, чем при традиционном обжиговом способе, оптимизируется как технологический процесс, так и экономическая его составляющая, что определяет его перспективность.

Оптимизация технологических условий вскрытия упорных руд

Практически все действующие производства по химии, металлургии, нефтепереработке, биологии и других областях промышленности работают не в оптимальных режимах и имеют большие резервы по экономическим, экологическим, энергетическим, потребительским и другим критериям. Производственными или технологическими процессами обычно называют процессы переработки природного сырья или полуфабрикатов в средства производства или в средства потребления.

Любой технологический процесс можно представить как последовательно закономерную смену каких-либо явлений, состояний или как совокупность последовательных действий для достижения каких-либо результатов. В этом определении можно выделить два главных признака, характеризующих процесс как объект управления: динамизм, отождествляемый с постоянной сменой состояний и цель функционирования [1].

Процессы химической технологии — это сложные физико-химические процессы, протекающие как в пространстве, так и во времени. В них участвуют потоки энергии и многофазные и многокомпонентные потоки вещества.

Химико-технологическая система – это совокупность взаимосвязанных технологическими потоками и действующими как одно целое аппаратов, в которых осуществляется определенная последовательность технологических операций (подготовка сырья, собственно химическое превращение, выделение целевых продуктов). Оптимизация технологических процессов является одним из наиболее эффективных способов снижения затрат предприятия на производство. Оптимизация - это поиск или определение наилучших в определенном смысле условий проведения технологического процесса. Для оценки оптимизация необходимо, прежде всего, выбрать критерий оптимизации, которым называют количественную оценку качества функционирования исследуемого объекта. Оптимальные условия выбираются из нескольких или множества альтернативных вариантов. При этом приходится решать компромиссную задачу. Например, эффективность процесса зачастую противоречит показателю производительности, качество - количество, производительность - затраты и т.д. [1].

С прикладной точки зрения различают два основных направления оптимизации:

- -статическая или параметрическая;
- -динамическая оптимизация [2].

Статистическая оптимизация применяется в тех случаях, когда структура технологического процесса известна или жестко задана, требуется определить оптимальные значения управляющих параметров, таких как состав, продолжительность, требуемые уровни температуры, давления и т.п. Результаты поиска закладываются в технологический регламент процесса.

Динамическая оптимизация необходима организации оптимального управления ходом технологического процесса, то есть когда целевая функция включает параметр времени. Для обозначения показателя, экстремум которого соответствует оптимальному решению, используют большой набор терминов: целевая функция, параметр оптимизации, критерий оптимизации и др. [3]. Критерий оптимизации - характерный показатель решения, по значению которого оценивается оптимальность найденного решения, то есть максимальное удовлетворение поставленным требованиям. В одной задаче может быть установлено несколько критериев оптимальности. Критерий оптимизации имеет смысл, если при его определении учтены граничные условия по входным и выходным параметрам.

Выбор критерия оптимизации является одним из первых и ответственных этапов по выбору оптимальных решений. Обычно при разработке и проектировании производства оптимальным является решение, обеспечивающее наибольшую экономическую эффективность. В случае отдельных аппаратов и узлов технологической схемы наряду с критерием эффективности используют и так называемые «технологические критерии» [4].

Поэтому важным является исследовать возможность оптимизации процесса обессеривания сульфидов, исключая процесс обжига.

Влияние различных факторов на степень вскрытия упорных руд и концентратов

Основные причины упорности золотосодержащих руд в цианистом процессе - наличие в рудах золота, тонко вкрапленного в плотных и нерастворимых в NaCN минералах: сульфидах (пирит, арсенопирит, халькопирит и др.), оксидах и арсенатах железа (лимонит, скородит и др.), в кварце и т.д., изолирующие частицы золота от контакта с цианистыми растворами. Данное явление называется «физической депрессией золота при цианировании», а перекисленные выше минералы «физическими депрессорами золота». Торможение, а в ряде случаев и ионное прекращение процесса растворения золота в результате связывания цианида и кислорода в растворах химически активными соединениями меди, сурьмы, мышьяка, серного железа (пирротин) и некоторыми другими минеральными примесями («химическая депрессия» золота) [5].

Обычно объектом исследования являлось сульфидное золотодобывающее минеральное сырье в виде арсенопирита, а извлечение золота определялось степенью вскрытия упорного сырья.

Наряду с относительно инертными минералами, входящими в состав используемых золотосодержащих руд (кварц, мусковит, альбит, CaCO₃, SiO₂, MgO и др.) и практически не взаимодействующими с цианистыми растворами, присутствуют минералы, активно реагирующие с цианидом и растворенным кислородом (арсенопирит, FeS_2 $Fe_{1-x}S$) и претерпевающие заметные изменения, а иногда существенные превращения в процессе цианирования (образование роданидов и цианидов мышьяка), приводящие к повышенному расходу цианидов и щелочного агента, снижающие скорость растворения золота и других нежелательных явлений [6,7]. Поэтому главной целью цианирования является максимальное вскрытие сульфидного сырья и извлечение золота.

Для извлечения золота из упорных руд и концентратов применяют различные способы окисления сульфидов и вскрытия тонко вкрапленного золота: обжиг, автоклавное и бактериальное выщелачивание. Новым направлением в технологии вскрытия упорных руд, при современных требованиях к технологичности процессов, является разработка технологий, обеспечивающих высокую эффективность, экономичность и экологичность процесса [8]. Механохимический метод активации сульфидов соответствует этим требованиям.

Механохимические технологии базируются на физико-химических явлениях, имеющих место в процессе интенсивных механических воздействий на порошковые системы. В современных технологических средствах механохимии - механохимических мельницах - активаторах - развиваются весьма высокие (в сотни м/сек) скорости соударения мелющих тел и обрабатываемого материала и создаются сверхвысокие (10¹⁰Па) давления в точках их контакта, наблюдаются локальные «температурные вспышки», отмечаются волновые и корпускулярные изменения, приводящие к образованию различных дефектов в кристал-лах, приводящих к повышению их химической активности, изменению кристаллической решетки, а иногда и к изменению перво-начального минералогического состава [9].

Кроме извлечения золота, актуальной задачей является обессеривание сульфидных

руд при использовании механохимической активации сульфидов в водных растворах [10,11,12]. Механоактивация позволяет провести вскрытие упорных руд без применения термического окисления серы до оксидов, а перевести ее в растворимое соединение.

Для выбора оптимальных условий обессеривания сульфидов безобжиговым способом были проведены исследования о поведении сульфидов при механоактивации в сухом и мокром режимах обработки и изменении их физико-химических свойств после механоактивации [13,14]. Результаты экспериментов показали, что глубина и степень изменения первоначальной кристаллической структуры в сверхтонкого диспергирования процессе зависит от ряда условий активации, в первую очередь от: центробежного фактора ПЦМ, частоты приложения нагрузки, шаровой загрузки, размером мелющих тел, материала, из которого изготовлены барабаны мельницы и измельчительные тела, продолжительность помола, среда. Механохимическая обработка арсенопирита в планетарной центробежной мельнице привела увеличению поверхности, удельной повышению химической актив-ности минералов, что подтверждается дан-ными ДТА, изменению фазового состава минералов [15-19].

Весьма значительное воздействие на характер и глубину механохимических превращений сульфидов оказывает введение в цикл планетарного измельчения некоторых реагентов, способствующих интенсивному окислению сульфидов [14,15]. Совмещение планетарного измельчения с одновременной химической обработкой позволяет существенно повысить степень деструкции сульфидных минералов и дает возможность посредством механохимической обработки достичь результатов, которые могут быть получены лишь при применении известных методов обессеривания сульфидных концентратов при их обжиге или автоклавном выщелачивании.

В процессе работы была проведена механохимическая активация сульфидов в водных растворах щелочей и кислот, поваренной соли, гипохлориты и соли с добавлением окислителя (MnO_2) при различных временных режимах и разной концентрацией добавок. Исследовалось влияние таких факторов, как соотношение мелющих тел и минерала, соотношение жидкой и твердой фазы в пульпе. Время обработки, в

зависимости от используемой добавки варьировалось от 5 до 60 минут. Соотношение мелющих тел и минерала (Ж:T) = 2:1, 3:1, 4:1,6:1, соотношение жидкой и твердой фаз (Ж:Т) = 2:1, 3:1, 4:1. Полученные после активации кеки анализировались на элементный состав (РСА) и фазовый состав (РФА). Элементный состав кеков после механоактивации позволил проследить кинетику окисления серы в зависимости от условий обработки. Фазовый анализ кеков показал глубину фазовых превращений сульфидов от различных факторов обработки, а также переход соединений мышьяка в труднорастворимые арсенаты.

Главным показателем эффективности обессеривания методом механохимической активации является минеральное или ионное отсутствие серы в кеках перед цианированием. Особенностью поведения в процессе цианирования сульфидов, присутствующих в золотосодержащих рудах в виде соединений с железом состоит в том, что происходит взаимодействие цианистых растворов не столько с самими сульфидами, а с продуктами их окисления. Окисление сульфидов железа в щелочных цианистых растворах протекает довольно интенсивно, и сопровождается большим расходом цианида и кислорода [6,16]. В упрощенном виде процесс взаимодействия сернистого железа с цианидом выглядит следующим обра-

$$4\text{FeS} + 4\text{CN}^{-} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{CNS}^{3-} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3$$
 (1)

Кроме того, возможно взаимодействие сульфидов с цианидом и щелочью:

$$FeS_2 + CN^- = FeS + CNS^-$$
 (2)

$$FeS + 6CN = [Fe(CN)_6]^{4-} + 2S^{2-}$$
 (3)

$$FeS + 2OH^{-} = Fe(OH)_2 + S^{2-}$$
 (4)

Роданистые соединения накапливаются в раствор. Анионы S^{2-} частично переходят в анионы CNS, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} .

$$2S^{2} + 2O_{2} + H_{2}O = S_{2}O_{3}^{2-} + 2OH^{-}$$
(6)

$$S_{2}O_{3}^{2-} + 2O_{2} + 2OH^{-} = 2SO_{4}^{2-} + H_{2}O$$
(7)

$$S^{2} + 2CN^{-} + O_{2} + 2H_{2}O = 2CNS^{-} + 4OH^{-}$$
(8)

$$S_2 O_3^2 + 2O_2 + 2OH^2 = 2SO_4^2 + H_2O$$
 (7)

$$3 + 2CIN + O_2 + 2II_2O = 2CINS + 4OII$$
 (8

В результате протекания всех этих побочных реакций происходит снижение щелочности раствора и скорости извлечения золота в цианистые растворы вследствие сильного снижения концентрации кислорода и накопления в них растворимых сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов и, как следствие, повышенный расход цианида, связаны, в основном, с бесполезным пере-водом его в роданистые и железосинеродистые соли [6,7].

Мышьяк в сульфидных рудах представлен в виде арсенопирита, который окисляется в щелочном растворе (каким является раствор для цианирования) до арсенатов AsO_3^{3-} , а затем в незначительной степени до арсенатов: $AsO_3^{3-} + O_2 = 2AsO_4^{3-}, \qquad (9)$ которые, накапливаясь в растворе, образуют на

$$AsO_3^{3-} + O_2 = 2AsO_4^{3-}$$
, (9) которые, накапливаясь в растворе, образуют на поверхности золота, и тем самым резко замедляя, а иногда и прекращая процесс его растворения [17,20]. Все исследования в проведенной работе были направлены на получение кеков с мини-мальным содержанием серы, мышьяка, связанным в трудно растворимое соединение, и выбор оптимальных вариантов обработки.

Основываясь на результатах работы [21-23] и данных анализов выбраны оптимальные режимы механохимической активации сульфидов в планетарной центробежной мельнице «Пульверизетте» и трехбарабанной ПЦМ (таблица 1). Во всех вариантах экспериментов пред-ставленных в таблице соотношение жидкой и твердой фаз 2:1. Это соотношение выбрано на основании проведенных экспериментов при разном соотношении жидкой и твердой фаз. Было установлено, что такое соотношение оптимально. Увеличение жидкой фазы не приводит к заметному увеличению окисления серы, но приводит к увеличению на порядок времени осветления (отстаивания) пульпы. При содержании серы в исходном сырье от 7,81 до 27,88 % остаточное количество серы в кеках составляет от 0,306 до 0,84 % при разных вариантах обработки, что составляет степень перехода серы в растворенное соединение 96,8-98,9 %, что подтверждает данные РСА образцов после активации, весь мышьяк остается в кеках. Об его связывании в арсенаты свидетельствуют данные РФА образцов, а также данные химического анализа фильтрата после активации.

В процессе проведения работы установлено, что при достаточно эффективному обессериванию способствует использование кислых растворов (остаточное количество серы 0,141 %), но при этом происходит частичное растворение драгоценных металлов и переход их в раствор.

Использование щелочных растворов для сульфидов обессеривания при механохимической активации эффективно и требует последующей промывки перед цианированием, что не требует введение в раствор цианирования щелочного агента.

Использование сильных окислителей повышают эффективность процесса обессери-

вания при механохимической активации, снижают время обработки.

Таблица 1 – Оптимальные условия механоактивации арсенопирита-1

		«Пульверизетте»				Трехбарабанная ПЦМ			
Реагент	Кон- цент-	Время обра-	Соот- ноше- жание S,	Содер- жание в	Время обра-	Соот-	т Солер-	Содер- жание в	
	рация	бот., мин	ние, М:Т	%	фильтре As , мг/л	бот., мин	ние, М:Т	%	фильтре А s, мг/л
KNO ₃	0,5 %	30	6:1	1,003	0,29	20	4:1	0,87	0,31
	1,0 %	30	6:1	0,141	0,18	20	4:1	0,427	0,17
NaOH	20 %	30	6:1	0,94	0,26	30	6:1	0,81	0,24
	25 %	30	6:1	0,84	0,24	20	6:1	0,556	0,18
	25 %	60	6:1	0,52	0,15	30	6:1	0,393	0,14
NaCl	20 %	60	6:1	0,95	0,25	40	6:1	0,64	0,19
	25 %	60	6:1	0,87	0,24	40	6:1	0,58	0,18
NaCl+MnO ₂	10 %	40	6:1	0,58	0,21	20	6:1	0,61	0,26
	-	60	6:1	0,57	0,18	30	6:1	0,54	0,19
	20 %	40	6:1	0,424	0,21	20	6:1	0,428	0,23
	-	60	6:1	0,45	0,17	30	6:1	0,401	0,18
	25 %	30	6:1	0,54	0,19	20	6:1	0,345	0,17
	15 %	60	6:1	0,354	0,14	40	6:1	0,334	0,18
NaOCl	300 г/л	15	6:1	0,82	0,21	15	6:1	0,56	0,17
	-	30	6:1	0,412	0,15	20	6:1	0,353	0,24
	-	40	6:1	0,306	0,16	40	6:1	0,20	0,15
М:Т - соотношение мелющих тел и минерала									

Об эффективности применения высоко энергонапряженных мельниц подтверждают сравнительные данные экспериментов активирования сульфидов на мельницах «Пульверизетте» и на трехбарабанной мельнице ПЦМ. Сравнимые результаты обессеривания наблюдаются при обработке на ПЦМ за более короткий промежуток времени (таблица 1).

Перспективность применения механохимической активации, как способа обессеривания руд и концентратов при безобжиговом вскрытии золотосодержащего сырья

Исходя из доминирующей роли гидрометаллургического передела, все подготовительные процессы необходимо нацеливать на получение наиболее высоких показателей именно в цикле выщелачивания.

Мировая практика вскрытия упорных руд свидетельствует о сложности и длительности этого процесса. Типовые схемы переработки упорных сульфидных руд, как правило, включают в себя операцию флотационного обогащения с выделением отвальных хвостов и концентратов, переработка ко-

торых осуществляется цианированием после предварительного вскрытия дисперсного золота в сульфидах механическим (тонкий и сверхтонкий помол), термохимическим (окислительный обжиг), химическим (автоклавное окисление, HNO_3 — обработка) или бактериальноөхимическим методами. Очень часто таким методам переработки подвергаются и необогащенные руды.

Для особо упорных руд, когда золото входит в матричный минерал наиболее эффективны химический и термохимический способы вскрытия золотосодержащих сульфидов.

Наиболее распространенным в промышленности является окислительный обжиг, в процессе которого происходит трансформация плотных зерен сульфидов железа в пористые оксиды, с образованием летучих оксидов серы и мышьяка. Пористые огарки обеспечивают хороший доступ растворителя (цианида) к внутренним включениям золота [6,7].

Сдерживающим началом обжига всегда считались его неэкономичность и необходимость создания сложных систем пыле- и газоочистки. Для обжига используются обжиговые

печи различного типа: подовые, вращающиеся и с кипящим слоем, но ни одна из этих установок не обеспечивает степень удаления серы и мышьяка за один проход до требуемых концентраций. Для вращающихся печей эта величина составляет 1,81 % [6], для подовых и с кипящим слоем до 4-8 % [24-26]. Время обжига в печах от 3 до 4 часов. После доотжига получают кондиционное сырье для цианирования. Автоклавное окисление сульфидов подобно отжигу характеризуется высокой интенсивностью вскрытия сульфидного сырья и применяется как к флотационным концентратам, так и исходным рудам. Как правило, промышленные авто-клавные установки требуют меньших капитальных затрат (по сравнению с обжиговым): при реализации автоклавной технологии легче решаются экологические проблемы. Однако эксплуатационные расходы значительно больше, чем при обжиге, а обслуживание установок требует высококвалифицитруда и сложной ремонтнорованного технической базы. Процесс проводится при температуре $130-140^{-0}$ С, продолжительность процесса 4 часа, при повышенном давлении [6].

Гидрометаллургическая технология переработки упорных сульфидных золотосодержащих сульфидных руд и концентратов основана на комбинировании процессов бактериального выщелачивания (окисления) сульфидов, вскрытие тонко вкрапленного золота, мышьяк переводится в труднорастворимое соединение при последующей обработке из кислых растворов в две стадии известняком и известковым молоком. Процесс длительный, до 100 часов. Длительность процесса зависит от состава пирит-арсенопиритной руды. Чем больше содержание пирита в минерале, тем медленнее процесс окисления [18]. Такой способ вскрытия сульфидного сырья позволяет извлекать золото при цианировании им до 80 % [19]. Проведенные исследования по гидрометаллургической переработке сульфидного сырья с использованием механохимической активации для его обессеривания свидетельствует об эффективности этого метода.

Регулирование реакционной способности химических веществ относится к числу приоритетных проблем химии, имеющей прикладное значение. Механохимия — один из наиболее эффек-тивных и широко применяемых методов для решения этой проблемы. В последние десятилетия для интенсификации

многочисленных физико-химических процессов предложены различные механохимические приемы [27]. Механохимические методы оказались весьма эффективными для получения катализаторов [27,28], функциональной керамики [29], фар-мацевтики, для получения пигментов (ООО «Колорит-Механохимия», ООО «Пигмент» и др.), активации углей [30]. Успешно используется механохимический метод в фармацевтической промышленности для получения лекарственных препаратов [31], в гидрометаллургии (для вскрытия вольфрамового сырья и халькопирита).

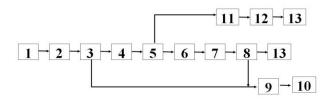
Проведенная работа по обессериванию сульфидов гидрометаллургическим способом, с использованием агрегатной механохимической активации, а также данные результатов исследований, свидетельствуют об эффективности использования этого метода. Совмещение планетарного измельчения с одновременной химической обработкой позволяет существенно повысить степень вскрываемости упорного сульфидного сырья к цианированию. Время обработки значительно ниже, чем при всех существующих методах обессеривания. Этот метод по сравнению с традиционным обжиговым способом наиболее экологичен, так как исключает опасность попадания в окружающую среду вредных веществ.

Отходы, получаемые после механоактивации и выщелачивания золота, не представляют опасности [32]. Предлагаемая технология обессеривания сульфидов органично вписывается в гидрометаллургический процесс, что значительно сокращает технологическую цепочку. Сравнительный анализ показателей обессеривания различными используемыми методами вскрытия сульфидов приведен в таблице 2.

При использовании метода механохимической активации для обессеривания остаточное количество серы в кеках сопоставимо с автоклавным выщелачиванием, но процесс обработки значительно меньше и отсутствует необходимость в последующей обработке кеков перед цианированием, в отличие от автоклавного выщелачивания, при котором необходима нейтрализация кислоты и связывание мышьяка вначале известью, затем известковым молоком. На рисунке 1 и 2 представлены технологические схемы переработки сульфидных упорных руд и концентратов обжиговым и безобжиговым способами.

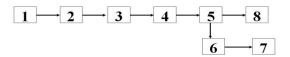
Способ обессеривания	Время обессеривания, ч	Остаточное содержание серы, %	Примечание
Обжиг	3 – 4	1,8 % (один проход) 0,3 – 0,5 после повторного обжига	Улавливание токсических газообразных продуктов обжига
Автоклавное выщелачивание	4 – 5	0,3 – 0,5	Нейтрализация кислоты после выщелачивания, связывания As в труднорастворимое соединение, осветление (отстаивание)
Бактериальное выщелачивание	90 – 100	1,00 – 1,20	Нейтрализация кислоты после выщелачивания, связывание As, осветление (отстаивание)
Агрегатная механохимическая активация	0,5 – 1,0	0,3 – 0,5	Осветление

Таблица 2 – Остаточное содержание серы в сульфидах после окисления



1 — флотационный концентрат; 2 — первая стадия выщелачивания; 3 — фильтрование; 4 — сушка; 5 — обжиг; 6 — распульповка с выщелачиванием; 7 — вторая стадия выщелачивания; 8 — фильтрование; 9 — растворение; 10 — цементация; 11 — улавливание токсичных пылегазовых отходов; 12 — обезвреживание токсичных отходов; 13 — захоронение отходов

Рис. 1 – Технологическая схема обжиговой переработки сульфидов



1 — сульфидный флотоконцетрат; 2 — агрегатная механохимическая активация; 3 — фильтрация; 4 — выщелачивание; 5 — фильтрование; 6 — раствор; 7 — цементация; 8 — осадок в отвал

Рис. 2 – Технологическая схема безобжигового обессеривания сульфидов

При использовании метода механической активации для обессеривания сульфидов технологический цикл сокращается на значительное число переходов. Проведенные исследования и анализ работы позволяет говорить о перспективности применения метода механохимической активации для вскрытия и обессеривания упорных сульфидных руд и концентратов. Для реализации этой технологии существуют промышленные и полупромышленные планетарные мельницы (таблица 3).

Существуют двухбарабанные планетарные мельницы «Плекс -2» и трехбарабанные

конструкции ИГиГ производительностью 100 и 300 кг/час и промышленные ПЦМ производительностью 3-5 т/час.

Технико-экономическое сравнение тради-ционной обжиговой технологии обессеривания сульфидов предлагаемым способом более предпочтительно. Хотя механохимическая активация сульфидов является дополнительной операцией, не предусмотренной в традиционной схеме переработки сульфидных руд и концентратов, но с ее введением упрощается технологический процесс.

Па отта о типа п	V	Тип				
Производитель	Характеристика	МВЦ-10	МВЦ-30	МВЦ-50		
ФГУП «Сибтек-	Количество размольных камер	2	2	2		
стильмаш спецтехни- ка- Сервис» Новоси-	Потребление мощности, кВт·ч	3	15	30		
бирск	Производительность по кварц. песку, кг/ч	70	1250	5000		
	Центробежное ускорение	>10 д	<30 д	<20 д		
	L'a wywaamna waysan	C-100	C-500	C-1000	C-5000	
	Количество камер	2	2	2	2	
Мельница Актива- торс ООО «Актива-	Потребление мощности, кВт·ч	5,5	11	15 – 22	42	
тор» Новосибирск	Производительность по кварц. песку, кг/ч	100	500	1200	5000-7000	
	Частота вращения водила, об/мин	1300	1000	980	800	
	Потребляемая мощность,	ЦЭМ-7В	ЦЭМ-20 ДВ			
ВЦМ ООО «Техно-	кВт∙ч	3	15			
индуст-рия» С	Количество барабанов	2	2			
Петербург	Производительность, кг/ч	50	1000			
	Центробежное ускорение	>10 д	<30д			

Таблица 3 – Характеристики планетарно-центробежных мельниц

Сокращается время всего технологического цикла, исключение составляют расходы на строительство пыле- и газоулавливающих устройств указывает на экономический эффект от замены обжига сульфидов активацией. Использование метода механохимичес-кой активации для обессеривания сульфидных руд и концентратов включает как технологический процесс, так и экологическую составляющую, что определяет перспективность этого способа обессеривания как альтернативу обжиговому, а также наряду с ним.

Заключение

Предлагаемый технологический регламент для обессеривания сульфидного сырья может быть применен для вскрытия любого упорного сырья. Для каждого конкретного минерала необходима подборка технологических параметров механоактивации в зависимости от минералогического состава и используемого оборудования для активации. Анализирую данные проведенных ис-следований о влиянии агрегатной механохимической активации в водных растворах на степень обессеривания сульфидов, на окислительные процессы, происходящие во время механохимической обработки, можно сделать заключение об эффективности применения этого процесса подготовки сульфидных руд к выщелачиванию. Разработанная технология обессеривания сульфидного сырья отличается от традиционной обжиговой тем, что является более короткой по времени обессеривания (таблица 2) и по всем технологическим переходам для традиционного процесса весь цикл составляет 13 переходов, а в пред-лагаемой технологии их 7 (рисунок 4). Проведенные исследования и анализ работы результатов позволяют говорить о перспективности практического применения метода агрегатной механохимической активации для обессеривания сульфидных руд и концентратов как альтернативу обжиговому, а также наряду с ним.

По результатам работы получены АС № 75623 на изобретение, от 23.01.2012, инновационный патент РК № 26392, бюлл. № 11 от 15.11.2012 и заключение о выдаче инновационного патента на изобретение № 18820 от 18 июля 2014 г.

Литература

- 1 Плетнев Г.П. Оптимизация и управление технологическим процессом. Минск: БНТУ, 2007. 207 с.
- 2 Кац М.Д. Проблемы оптимизации технологических процессов. 2009. 148c.
- 3 Островский Г.М., Бережинский Т.А. Оптимизация химико-технологических процес-сов. Теория и практика. М: Химия, 1984. 240 с.

- 4 Черноруцкий И.Г. Методы оптимизации в теории управления. С.-П.: Питер, 2004. с. 256.
- 5 Людейщиков В.В., Васильева А.В. Методические рекомендации по типизации руд, технологическому опробованию и картированию коренных месторождений золота. Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1997. 164 с.
- 6 Чугаев Л.В. Металлургия благородных металлов. М: Наука, 1987. 426 с.
- 7 Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. Иркутск: PAP «Иргиредмет», 1999. 786 с.
- 8 Седельникова Г.В., Савари Е.Е., Крылова Г.С. Новые технологии извлечения золота из руд и концентратов. Новые технологии добычи и переработки природного сырья в условиях экологических ограничений// Всероссийская научно-техническая конференция. Улан-Удэ, 2004. с.17-19.
- 9 Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, 1979. 256 с.
- 10 Кулебакин В.Г. Превращение сульфидов при активации. -Новосибирск: Наука, 1985.–209 с.
- 11 Кулебакин В.Г., Минков В.С. и др. Физико-химические изменения сульфидов и арсенидов при активации // В кн.: Флотационное обогащение и очистка сточных вод. Новосибирск, 1980. С. 39-50.
- 12 Пат. РК № 26392, бюлл. № 11 от 15.11.2012 // О.С. Байракова, О.Ю. Головченко, С.Х. Акназаров. Способ окисления сульфидных руд.
- 13 Отчет о научно-исследовательской работе «Обессеривание сульфидных руд и концентратов безобжиговым способом» УДК 541:124; 541:126 № гос.регистрации 0112PK01134 Алматы, 2012.
- 14 Форт Б.М., Левченко А.П. Деструкция сульфидов и оксидов в процессе тонкого измельчения и механической активации. М: Водоподготовка, 2007. 656 с.
- 15 Кулебакин В.Г., Минков В.С. и др. Физико-химические изменения сульфидов и арсенидов при активации // В кн.: Флотационное обогащение и очистка сточных вод. Новосибирск, 1980. С. 39-50.
- 16 Захаров Б.А., Мерекутов М.А. Золото: Упорные руды. –М.: Руда и металлы, 2013. 452 с.

- 17 Ивановский М.Д., Зефиров А.П. Металлургия золота. ОНТИ НКТП, 1938. 378 с
- 18 Каравайко Г.И., Сидельников Г.В., Савари Е.Е., Адамов Э., Кондратьева П.Ф. Биогидрометаллургия золота и серебра // Цветные металлы. 2012. №4. С. 37-41.
- 19 Гудков С.С., Шкетова Л.Е., Михайлова А.Н. // Горный журнал. 2011. №4. С. 24-26.
- 20 Плаксин И.Н. Металлургия благородных металлов. М: 1943. –247 с.
- 21 Головченко О.Ю., Акназаров С.Х., Головченко Н.Ю., Байракова О.С. Отработка параметров механохимического вскрытия сульфидных руд в кислых растворах// Мат. VII Международного симпозиума «Горение и плазмохимия». Алматы, 2012. С. 226-228.
- 22 Golovchenko N., Seisenova A., Sadykov B., Suleimenova A. Testing of mechanical activation parameters of sulfide ores in agueous solutions//Материалы IV Международной конференции FBMT-2013 «Фундаментальные основы механохимических технологий». Новосибирск, 2013.
- 23 Акназаров С.Х., Головченко Н. Ю., Головченко О.Ю., Байракова О.С. Превращения арсенопирита и молибденита при механической активации//IV Международная конференция «Фундаментальные основы механохимических технологий». Новосибирск, 2013 135 с.
- 24 Зеликман А.Н. Молибден. М.: 1970. 440 с.
- 25 Мельник Б.Д. Инженерный справочник по технологии неорганических веществ. M.-1995.-544 с.
- 26 Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. М.: Недра, 1982.-288 с.
- 27 Косенко Н.Ф. Механохимическое регулирование реакционной способности окси-дов и кислородсодержащих солей: автореф. Иваново: ИГХТУ, 2012. 25 с.
- 28~ Ю.Г. Широков // В кн.: Механохимия в технологии катализаторов и ХТУ. Иваново, 1984. С. 241-248.
- 29 Аввакумов Е.Г., Гусев А.А., Кардиери Г. Перспективный керамический материал. Новосибирск: Наука, 1999. 120 с.
- 30 Продайков А.Г. Окислительновосстановительная механодиструкция природ-

ного органического сырья// В кн.: Новые технологии. -2010. - C. 117-118.

32 Конылов И.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк. – Новосибирск, 2004. – 307 с.

31 V.V.Boldyrev, I.Mater. − M.: Sci, 2004. – № 39. – p. 5117.

EFFECT OF MECHANOCHEMICAL ACTIVATION ON TECHNOLOGICAL PROCESS OPENING REFRACTORY ORES

Golovchenko O.Yu., Bayrakova O.S., Golovchenko N.Yu., Aknazarov S.Kh., Aldeeva M., B. Turginbaeva

Institute of Combustion Problems, Al-Farabi Kazakh National University

Abstract

In this paper we investigated the influence of various factors on the degree of desulfurization ores and concentrate and completeness of gold extraction after mechanochemical autopsy. You are given the results of experimental studies, to establish the factors affecting the degree of obesseri-tion of sulphide ores and concentrates with mechanical activation. The main task before cyanidation of refractory sulfide ores is the maximum removal of sulfur from cakes and binding of arsenic in the sparingly soluble compounds. In order to chemically bonded sulfides autopsy was performed before cyanidation mechanoactivation sulfides in aqueous solutions of acids and bases in different modes. The optimum conditions for the desulfurization of sulfides Bezobzhigovye way. Optimization of the process of desulfurization by mechanical activation allows you to get cakes before cyanidation with sulfur content lower than the traditional roasting process is optimized as a process and its economic component that determines its prospects. The parameters of the raw material preparation to cyanidation with mechanical activation in acidic and alkaline solutions, providing gold recovery of 94.5 - 95.8%. Proposed production schedules desulfurization sulphurous material chemically bonded manner. Scope: processing and refining of minerals. The object of the study are gold-bearing sulfide ores. Key indicators of economic efficiency is the recovery of gold cyanidation.

ОТҚА ТӨЗІМДІ КЕНДЕР АШУ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ПРОЦЕСІ МЕХАНОХИМИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІКТІҢ ӘСЕРІ

Головченко О.Ю., Байракова О.С., Головченко Н.Ю., Акназаров С.Х., Алдеева М., Тургинбаева Б.

Жану проблемалары институты, Қазақ ұлттық университеті. Әл-Фараби атындағы

Аннотация

Бұл жұмыста біз күкіртті қосылыстарды тазарту кені және концентраттарын дәрежесі, және механохимиялық өндіруден кейінгі алтынның толық саулеленуіне үрлі факторлардың әсерін қарастырдық. Механикалық активтендіру кезінде, сульфид кені және концентраттарын күкіртсіздендіру дәрежесіне ықпал ететін факторларды құру туралы эксперименттік зерттеулердің нәтижелері енгізілген. Негізгі мақсатымыз отқа төзімді сульфидті кендердің циандауда бұрын тортыққан күкіртті барынша жою және еритін қосылыстардан мышьякті міндетті түрде жою.

Химиялық түрлі режимдерде қышқылдар мен сілтілерді сулы ерітінділерінде циандау мақсатында жүргізілген механикалық белсенды сульфидтерді оңтайлы күкіттендіру жағдайын талдау. Механикалық активтендіру арқылы күкіттендіру процесін оңтайландыру, күкіртті циандау дәстүрлі процес және оның келешегін анықтайды, экономикалық құрамдас бөлігі ретінде оңтайландырылғанына қарағанда төмен күкірттенуді алуға мүмкіндік береді. 95,8% - 94,5 алтынды қалпына келтіруді қамтамасыз ету үшін қышқыл және сілтілік ерітінділер механикалық белсендіру кезеңінде циандауға шикізат дайындау. Пайдалы қазбаларды өңдеу және қайта өңдеу. Зерттеу нысаны алтын-сульфидті кендер болып табылады. Экономикалық тиімділігін негізгі көрсеткіштері алтын циандауды қалпына келтіру коэффициенті болып табылады.