



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **105579** (13) **C2**
(51) МПК (2014.01)
C22B 3/00
C22B 3/04 (2006.01)
C22B 11/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2013 02176	(72) Винахідник(и): Піоваров Олександр Андрійович (UA), Воробйова Маргарита Іванівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 21.02.2013	(73) Власник(и): ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, 49005 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 26.05.2014	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2403301 C1; 10.11.2010 RU 2044875 C1; 27.09.1995 UA 29241 A; 16.10.2000 CN 102758081 A; 31.10.2012 CN 1061045 A; 13.05.1992 US 4891060 A; 02.01.1990 GB 1510676 A; 10.05.1978
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.12.2013, Бюл.№ 24	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 26.05.2014, Бюл.№ 10	

(54) СПОСІБ ПІДГОТОВКИ УПОРНИХ ЗОЛОТОВІСНИХ СУЛЬФІДНИХ РУД ТА КОНЦЕНТРАТІВ ДО ВИЛУГОВУВАННЯ**(57) Реферат:**

Винахід належить до гідрометалургії, зокрема до способу підготовки упорних золотовмісних руд та концентратів до вилуговування, і може бути використаний при переробці золотовмісної сировини з високим вмістом дисперсного золота, а також тієї, що характеризується переважно тонкодисперсними вкрапленнями золота. Спосіб включає обробку пульпи, виготовленої на основі розчину NaCl з концентрацією 0,01-0,016 моль/л, ведуть за допомогою контактної нерівноважної низькотемпературної плазми (КНП) впродовж 3-30 хвилин розрядом зниженого тиску 10-50 кПа, при силі струму розряду 70-180 мА, напрузі 450-1000 В, товщині шару пульпи 10-50 мм, відстані від анода до поверхні оброблювального середовища 5-10 мм, рН пульпи при цьому дорівнює 2-11. Винахід забезпечує високий ступінь окиснення мінералів та високий ступінь вилучення золота при послідовному вилуговуванні.

UA 105579 C2

Винахід належить до гідрометалургії, зокрема до способу підготовки упорних золотовмісних руд та концентратів до вилуговування, і може бути використаний при переробці золотовмісної сировини з високим вмістом дисперсного золота, а також тієї, що характеризується переважно тонкодисперсними вкрапленнями золота.

Відомий спосіб підготовки упорних золотовмісних руд та концентратів до наступної стадії ціанування методом гідрохлорування, який полягає в окисненні мінералів хімічно активними розчинами хлору, за рахунок чого забезпечується відкриття частин мінералів, що блокують дисперсне золото [Котляр Ю.А., Мерекутов М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов, в 2-х кн. Кн. 2. М: Издательский дом "Руда и металлы", 2005 г. - 392 с.].

Недоліками цього способу є:

- тривалість процесу, необхідна для доцільного ступеня окислення мінералів;
- підвищені матеріальні витрати, пов'язані з витрачанням окислювальних реагентів;
- низька інтенсивність процесу гідрохлорування.

Відомий спосіб підготовки упорних золотовмісних руд до вилуговування, який включає дезінтеграцію та/або агломерацію та бактеріальне окислення руди, за рахунок обробки сіркокислотним розчином, що містить компоненти, які стимулюють ріст бактерій. В способі перед бактеріальним окисленням проводять попереднє окислення сульфідних мінералів руди розчином, отриманим в результаті барботування сіркокислого розчину повітрям, його опромінення ультрафіолетовим випромінюванням в діапазоні хвиль, що забезпечують генерацію озону, та послідовним електролізом пульпи в електрохімічному реакторі [Пат. 2361937 Россия, МПК⁶ C22B 11/00, 3/06, 3/18. Способ подготовки упорных золотосодержащих сульфидных руд и концентратов к выщелачиванию / Секисов А.Г., Резник Ю.Н., Шумилова Л.В., Зыков Н.В., Лавров А.Ю., Королев В.С., Конарева Т.Г. (Россия). - № 2007145306/02; заявл. 06.12.2007; опубл. 20.07.2009, Бюл. № 20].

Недоліками відомого способу є:

- багатостадійність способу;
- екстенсивність (тривалість) процесу окислення;
- підвищені питомі енерговитрати.

Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, до винаходу є спосіб підготовки реагентів та рудної сировини до вилуговування золота з миш'яквмісних сульфідних руд, що включає електроліз розчину хлориду натрію (NaCl) або виготовленої на його основі пульпи. Під час електролізу на аноді утворюється хлор, який частково залишається у вигляді пузирів газу, а частково розчиняється в кислотному середовищі. На катоді паралельно протікає процес відновлення катіонів водню. Крім того, під час електролізу в міжелектродному просторі утворюється гіпохлорит натрію (NaOCl). Молекулярний хлор та гіпохлорит натрію, що утворюються під час електролізу, є реагентами, що активно взаємодіють з сульфідами та арсенопіритом, та окислюють поверхні мінералів [Ласкорин Б.Н. Гидрометаллургия золота. М: Недра, 1980, - С. 160-164] (прототип).

Недоліками відомого способу є:

- низька інтенсивність електролітичного синтезу окислювальних компонентів;
- непродуктивне виділення газоподібного хлору.

В основу винаходу поставлена задача розробити удосконалений спосіб підготовки золотовмісних руд до вилуговування, використання якого б, в якості підготовчої операції перед вилуговуванням, сприяло підвищенню ефективності вилучення золота (в тому числі тонкодисперсного) шляхом утворення в кристалах мінералів-носіїв достатньо розвиненої системи мікрощілин (пор) та забезпечувало високу ступень викриття поверхні сульфідних (сульфосольових) мінералів, які є носіями дисперсного золота (пірит, арсенопірит).

Поставлена задача вирішується тим, що в відомому способі підготовки упорних золотовмісних сульфідних руд та концентратів до вилуговування золота, що включає обробку пульпи, приготовленої на основі NaCl, відповідно до винаходу, обробку пульпи з концентрацією NaCl 0,01-0,016 моль/л, ведуть за допомогою контактної нерівноважної низькотемпературної плазми (КНП) впродовж 3-30 хвилин розрядом зниженого тиску 10-50 кПа, при силі струму розряду 70-180 мА, напрузі 450-1000 В, товщині шару пульпи 10-50 мм, відстані від анода до поверхні оброблюваного середовища 5-10 мм, рН при цьому 2÷11.

На відміну від "класичного" електролізу, дія контактної нерівноважної плазми (КНП) заснована на принципі, коли катод занурений у рідину, а анод перебуває в газовій фазі. Відомо, що в такій системі, формується рідинний електрод другого роду, який є джерелом електронів, носіїв електричного струму між поверхнею рідини і анодом. У приповерхневому шарі води перенесення струму забезпечується продуктами автопротолізу H_3O^+ і OH^- . При цьому H_3O^+ рухається в напрямку катода, а OH^- - до поверхні розділу фаз [Пивоваров, А.А. Влияние

степени разбавления питьевой воды дистиллятом на рН плазмохимически обработанных водных растворов [Текст] / А.А. Пивоваров, С.В. Трещук // Вопросы химии и химической технологии. - 2012. - № 3. - С. 186-188]. При стійкому плазмовому розряді на поверхні катода формуються газові бульбашки, однак їх значення істотним чином відрізняється від того, що має місце в "класичному" електролізі.

Під час активації контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою пульпи, виготовленої на основі розчину хлориду натрію, в системі, по-перше, генерується велика кількість реакційноздатних частинок - вільних і сольватованих електронів, радикалів, заряджених і збуджених атомів і молекул. Хоча, значення енергії активації процесів взаємодії таких радикалів як Н, ОН, НО₂ малі і швидкості їх реагування дуже великі, проте їх вміст в системі все ж залишається відносно стабільним під час процесу активації, і знижується лише після припинення контактної дії плазмового розряду на систему.

По-друге, окрім вище зазначених "короткоживучих" реакційноздатних частинок, генеруються відносно стійкі нерадикальні частинки - продукти окиснення і відновлення молекул води та окиснення іонів хлору. Останні характеризуються окислювальними властивостями і окислюють поверхню мінералів [Пивоваров, А.А. Термодинамический анализ химических превращений в "активированных" плазмой водных растворах хлорида натрия [Текст] / А.А. Пивоваров, Н.В. Николенко, Р.И. Захаров, А.П. Тищенко, А.В. Кравченко // Вопросы химии и химической технологии. - 2012. - № 3. - С. 127-133].

По-третє, в результаті дії КНП в розчині утворюються "активні" форми кисню (О₃, Н₂О₂, ОН[•], Н₂О₂^{•-}) - хлорвмісні реагенти (Cl, NaClO, HCl, HClO), розчин набуває дрібнокластерної структури і характеризується поверхнево-активними властивостями, завдяки чому стає можливим насичення вод мікроцілин (пор) активними хлор- і кисневмісних пероксидно-гідроксидними і пероксидно-гідроксильними комплексами, які теж виступають як окислювачі, та сприяють глибокому окисненню та розпушуванню структури сульфідної матриці.

Таким чином, внаслідок сукупної дії всіх вище зазначених факторів, забезпечується інтенсивне окиснення та "розкриття" поверхні сульфідних мінералів, збільшується їх контактна площа, що при послідовній стадії вилугування сприяє підвищенню ефективності, інтенсивності процесу та ступеня вилучення золота (в тому числі тонкодисперсного).

Так при дослідженні мінералів рудного концентрату встановлено, що до окиснення об'єм пустот мінералів в середньому складав 5-7 %, а після - 11-16 %. При плазмохімічному окисненні мінералів результати рентгенофазового аналізу підтвердили утворення нових мінеральних фаз: магнетиту, гематиту, елементарної сірки. "Розкриття" поверхні сульфідних мінералів підтверджують мікрофотографії рудного концентрату до та після плазмохімічної обробки.

Наводимо приклади пропонованого винаходу.

Як об'єкт досліджень використовують рудний концентрат Бобриківського родовища (Донбас), який відповідно до гірничорудної класифікації [Лодейщиков В.В. Методические рекомендации по типизации руд, технологическому опробованию и картированию коренных месторождений золота / В.В. Лодейщиков, А.В. Васильева. Иркутск: Иргиредмет, 1997. - 164 с.] належить до категорії упорних рудних концентратів. Золотоносними мінералами досліджуваного рудного концентрату відповідно до [Мінеральні асоціації і зона окиснення Бобриківського золоторудного родовища в Донбасі / Курило М.В., Дишук М.Ю., Балан Є.В. та ін. // Геолог України, 2008 - № 3. - С. 67-73] є пірит та арсенопірит.

Хімічний склад рудного концентрату, %: Fe₂O₃ - 20,3; Al₂O₃ - 13,2; MgO - 0,829; CaO - 2,8; Fe_{общ} - 15,1; Al - 7,0; Mg - 0,5; Ca - 2,0; S_{общ} - 7,34; SiO₂ - 52,5; Ba - 50×10⁻³; Be - 0,1×10⁻³; P - 50×10⁻³; Cr - 5,0×10⁻³; Pb - 1,0×10⁻³; Sn - 0,3×10⁻³; Ga - 1,0×10⁻³; Ni - 2,0×10⁻³; Zn - 50×10⁻³; Zr - 15×10⁻³; Co - 1,5×10⁻³; Ti - 200×10⁻³; V - 1,0×10⁻³; Ge - 0,15×10⁻³; Mo - 70×10⁻³; Li - 1,5×10⁻³; La - 2×10⁻³; Mn - 150×10⁻³; Bi - 0,3×10⁻³; Nb - 1,5×10⁻³; Ce - 2,0×10⁻³; Au - 2,0×10⁻³.

Приклад 1

Готують пульпу шляхом змішення сульфідного золотовмісного рудного концентрату з водним розчином хлориду натрію, що містить 0,016 моль/л NaCl, у співвідношенні тверде: рідина 1:6. Пульпу заливають в реактор періодичної дії та обробляють контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою впродовж 3 хвилин розрядом зниженого тиску 50 кПа, при силі струму розряду 180 мА, напрузі 1000 В, товщині шару пульпи 50 мм, відстані від анода до поверхні оброблюваного середовища 10 мм, рН пульпи при цьому дорівнює 11. Після плазмохімічної активації від обробленої пульпи водний розчин - відділяють, а твердий залишок піддають ціануванню при концентраціях KCN - 0,3 %, КОН - 0,6 % співвідношенні тверде: рідке 1:5 і температурі 293 К.

В результаті активації загальна тенденція окиснення сульфідів підтверджується результатами зміни окисно-відновного показника (Еh) с 480 до 705 мВ, водневого показника

(рН) с 4,5 до 3,0, концентрації заліза (Fe) з 4,9 до 50,9 г/л та сірки (S) з 65,8 до 110,5 мг/л в рідкій фазі.

Ступінь вилучення золота - 84,5 %.

Приклад 2

5 Обробку рудного концентрату здійснюють відповідно до прикладу 1 з тією відзнакою, що активацію пульпи контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою виконували впродовж 10 хв.

В результаті активації загальна тенденція окислення сульфідів підтверджується результатами зміни окисно-відновного показника (Eh) с 480 до 719 мВ, водневого показника (рН) с 4,5 до 3,5, концентрації заліза (Fe) з 4,9 до 54,6 г/л та сірки (S) з 65,8 до 119,5 мг/л в рідкій фазі.

Ступінь вилучення золота - 86,6 %.

Приклад 3

15 Обробку пульпи рудного концентрату здійснюють відповідно до прикладу 1 з тією відзнакою, що активацію контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою виконували впродовж 15 хв.

В результаті активації загальна тенденція окислення сульфідів підтверджується результатами зміни окисно-відновного показника (Eh) с 480 до 749 мВ, водневого показника (рН) с 4,5 до 2,1, концентрації заліза (Fe) з 4,9 до 57,6 г/л та сірки (S) з 65,8 до 124,5 мг/л в рідкій фазі.

Ступінь вилучення золота - 88,5 %.

Приклад 4

25 Обробку пульпи рудного концентрату здійснюють відповідно до прикладу 1 з тією відзнакою, що активацію контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою виконували впродовж 30 хв.

В результаті активації загальна тенденція окислення сульфідів підтверджується результатами зміни окисно-відновного показника (Eh) с 480 до 778 мВ, водневого показника (рН) с 4,5 до 2,0, концентрації заліза (Fe) з 4,9 до 59,4 г/л та сірки (S) з 65,8 до 129,4 мг/л в рідкій фазі.

Ступінь вилучення золота 90,1 %.

Приклад 5

35 Обробку пульпи рудного концентрату здійснюють відповідно до прикладу 1 з тією відзнакою, що активацію контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою виконували розрядом зниженого тиску 10 кПа, при силі струму розряду 70 мА, напрузі 450 В, товщині шару пульпи 10 мм, відстані від анода до поверхні оброблювального середовища 5 мм, рН пульпи при цьому дорівнює 2.

40 В результаті активації загальна тенденція окислення сульфідів підтверджується результатами зміни окисно-відновного показника (Eh) с 480 до 694,0 мВ, водневого показника (рН) с 4,5 до 3,2, концентрації заліза (Fe) з 4,9 до 47,7 г/л та сірки (S) з 65,8 до 108,1 мг/л в рідкій фазі.

Ступінь вилучення золота - 82,5 %.

Приклад 6

45 Обробку рудного концентрату здійснюють відповідно до прикладу 2 з тією відзнакою, що активацію пульпи контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою виконували розрядом зниженого тиску 10 кПа, при силі струму розряду 70 мА, напрузі 450 В, товщині шару пульпи 10 мм, відстані від анода до поверхні оброблювального середовища 5 мм, рН 2.

50 В результаті активації загальна тенденція окислення сульфідів підтверджується результатами зміни окисно-відновного показника (Eh) с 480 до 701 мВ, водневого показника (рН) с 4,5 до 2,9, концентрації заліза (Fe) з 4,9 до 49,1 г/л та сірки (S) з 65,8 до 109,5 мг/л в рідкій фазі.

Ступінь вилучення золота - 83,1 %.

Приклад 7

55 Обробку пульпи рудного концентрату здійснюють відповідно до прикладу 3 з тією відзнакою, що активацію контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою виконували розрядом зниженого тиску 10 кПа, при силі струму розряду 70 мА, напрузі 450 В, товщині шару пульпи 10 мм, відстані від анода до поверхні оброблювального середовища 5 мм, рН 2.

60 В результаті активації загальна тенденція окислення сульфідів підтверджується результатами зміни окисно-відновного показника (Eh) с 480 до 719 мВ, водневого показника (рН) с 4,5 до 2,7, концентрації заліза (Fe) з 4,9 до 53,5 г/л та сірки (S) з 65,8 до 115,5 мг/л в рідкій фазі.

Ступінь вилучення золота - 85,8 %.

Приклад 8

Обробку пульпи рудного концентрату здійснюють відповідно до прикладу 4 з тією відзнакою, що активацію контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою виконували розрядом зниженого тиску 10 кПа, при силі струму розряду 70 мА, напрузі 450 В, товщині шару пульпи 10 мм, відстані від анода до поверхні оброблювального середовища 5 мм, рН 2.

В результаті активації загальна тенденція окислення сульфідів підтверджується результатами зміни окисно-відновного показника (Eh) с 480 до 750 мВ, водневого показника (рН) с 4,5 до 2,6, концентрації заліза (Fe) з 4,9 до 57,6 г/л та сірки (S) з 65,8 до 123,6 мг/л в рідкій фазі.

Ступінь вилучення золота - 86,3 %.

Приклад 9

Обробку пульпи рудного концентрату здійснюють відповідно до прикладу 4 з тією відзнакою, що активацію контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою виконували розрядом зниженого тиску 50 кПа, при силі струму розряду 140 мА, напрузі 600 В, товщині шару пульпи 50 мм, відстані від анода до поверхні оброблювального середовища 10 мм, рН пульпи при цьому дорівнює 11.

В результаті активації загальна тенденція окислення сульфідів підтверджується результатами зміни окисно-відновного показника (Eh) с 480 до 780 мВ, водневого показника (рН) с 4,5 до 2,1, концентрації заліза (Fe) з 4,9 до 60,5 г/л та сірки (S) з 65,8 до 130,4 мг/л в рідкій фазі.

Ступінь вилучення золота 91,3 %.

Приклад 10

Обробку пульпи рудного концентрату здійснюють відповідно до прикладу 9 з тією відзнакою, що пульпу готують шляхом зміщення сульфідного золотовмісного рудного концентрату з водним розчином хлориду натрію, що містить 0,01 моль/л NaCl.

В результаті активації загальна тенденція окислення сульфідів підтверджується результатами зміни окисно-відновного показника (Eh) с 480 до 780 мВ, водневого показника (рН) с 4,5 до 3,5, концентрації заліза (Fe) з 4,9 до 45,5 г/л та сірки (S) з 65,8 до 105,1 мг/л в рідкій фазі.

Ступінь вилучення золота - 81,1 %.

Таким чином, в результаті здійснення способу підготовки упорних золотовмісних сульфідних руд та концентратів до вилугування забезпечується високий ступінь окислення мінералів та підвищується ступінь вилучення золота при послідовному вилугуванні на 21,1-27,8 %.

Винахід належить до гідрометалургії і може бути використаний при переробці золотовмісної сировини з високим вмістом дисперсного золота та тонкодисперсними вкрапленнями золота як підготовча стадія перед послідовним вилугуванням.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб підготовки упорних золотовмісних руд та концентратів до вилугування золота, що включає обробку пульпи, приготовленої на основі NaCl, який **відрізняється** тим, що обробку пульпи з концентрацією NaCl 0,01-0,016 моль/л ведуть за допомогою контактної нерівноважної низькотемпературної плазми (КНП) впродовж 3-30 хвилин розрядом зниженого тиску 10-50 кПа, при силі струму розряду 70-180 мА, напрузі 450-1000 В, товщині шару пульпи 10-50 мм, відстані від анода до поверхні оброблювального середовища 5-10 мм, рН пульпи при цьому дорівнює 2-11.

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601