



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **101772** (13) **C2**
(51) МПК (2013.01)
C22B 11/08 (2006.01)
C01G 7/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2012 03466	(72) Винахідник(и): Півоваров Олександр Андрійович (UA), Воробйова Маргарита Іванівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 23.03.2012	
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.04.2013	(73) Власник(и): Півоваров Олександр Андрійович, вул. Агнії Барто, 19, кв. 14, м. Дніпропетровськ, 49127 (UA), Воробйова Маргарита Іванівна, вул. Сурська, 135, м. Дніпропетровськ, 49066 (UA)
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.10.2012, Бюл.№ 20	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.04.2013, Бюл.№ 8	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2361076 C1; 10.07.2009 RU 2282670 C1; 27.08.2006 RU 2403301 C1; 10.11.2010 US 4891060; 02.01.1990 US 20100314242 A1; 16.12.2010 US 4190436; 26.02.1980 DE 4114514 A1; 05.11.1992 UA 29241 A; 16.10.2000 Davidson R.J., Brown G.A., Taylor J.D. The intensive cyanidation of gold plant gravity concentrates. "J. S. Afr. Inst. Mining and Met.", 1978, 78, №6, 146-165

(54) СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ ЗОЛОТА З РУДНИХ КОНЦЕНТРАТІВ**(57) Реферат:**

Винахід належить до галузі металургії дорогоцінних металів, зокрема до гідрометалургійної переробки концентратів. Спосіб вилучення золота включає вилуговування металів лужними ціаністими розчинами, які вміщують 0,3 % KCN, 0,6 % KOH, приготовленими з використанням води, активованої під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми, яка містить 100-300 мг/л перекисних і надперекисних сполук в присутності комплексоутворюючого агента, з подальшим розділенням золотовмісного розчину і твердого залишку. Перед вилуговуванням рудний концентрат піддають механоактивації мокрим способом протягом 30-270 хвилин з використанням як основного середовища, води активованої під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми, яка містить 200-500 мг/л перекисних і надперекисних сполук та pH=9-11. В результаті використання підвищується ступінь вилучення золота.

UA 101772 C2

Спосіб вилучення дорогоцінних металів з рудних концентратів.

Винахід належить до способу переробки золотовмісних концентратів (в тому числі упорних) і може бути застосовано при вилученні золота з сульфідних концентратів, переважно з вкрапленнями тонкодисперсного золота.

Відомий спосіб підвищення ефективності ціанідною вилуговування благородних металів з руд за рахунок перемішування і оксегенування ціанідних розчинів шляхом періодичної подачі в розчин повітря (Пат. № 4190436 США. МПК C22B 11/08. Air mix agitation for the extraction of metals from leachable ores. / Hughes Robert M., заявл. 20.12.97. № 862335. опубл. 26.02.80). При проведенні процесу з використанням 0,25 % розчину NaCN за 24 години вилучення золота становить 98,9 %, срібла 99,9 %. що на 8 і 12 % вище, ніж в разі проведення процесу без інжекції повітря.

Недоліком вказаного способу є тривалість процесу вилуговування, що складає 24 години до досягнення економічно доцільного ступеня вилучення золота та срібла.

Відомий спосіб видобування золота із пірит-арсенопіритних концентратів Дарасунського родовища шляхом їх механоактивації у кульовому млині та подальшим ціануванням. Місткість млину 1 дм³, подрібнюючи тіла підшипникова дріб діаметром 3-5 мм, маса куль 1,3 кт. Механоактивацію 100 і концентрату виконують у присутності 0,4 дм³ води протягом 3-20 хвилин. Максимальний ступінь вилучення золота - 94,2 % [В.Г. Кубекін. В.І. Молчанов та ін. Активация вскрытия минерального сырья. Новосибирск. "Наука. Сибирская издательская фирма РАН", 1999. с. 16. 29-30, таб. 5. 6].

Недоліком цього способу є низький ступінь вилучення золота, що обумовлено неоптимальними параметрами періоду часу механоактивації та потужності механічної енергії (Вт), що підводиться, до питомої поверхні активованого пірит-арсенопіритного концентрату.

Відомий спосіб інтенсивного ціанування гравітаційних концентратів шляхом використання O₂ замість повітря. (Davidson R.J. Brown G.A., Taylor J.D. The intensive cyanidation of gold plant gravity concentrates. "J.S. Afr. Inst. Mining and Met.", 1978, 78. № 6. 146-165). Використання (замість повітря суттєво підвищує швидкість розчинення золота та срібла за 2-6 годин при температурі 303 К, при ступені вилучення золота і срібла більше 99 %.

Недоліками вказаного способу є нетехнологічність процесу, внаслідок використання газоподібного кисню, необхідність ведення процесу при підвищених температурах, що збільшує енергоємність процесу: достатньо високий рівень вміщення золота в залишках після вилуговування.

Відомий спосіб вилуговування золота і срібла при розмелюванні Au-вмісних концентратів. При введенні в пульпу ціаніду і пероксиду водню основна частина Au і Ag переходять в розчин. Пропоновано додавати перекисні сполуки, зокрема пероксобораги, для підвищення вилучення золота і скорочення витрат ціаніду. Кількість пербората, що додається 10-60 еквівалентів BO₃ на 1 т концентрату, при цьому ступінь вилучення золота складає 65-84 %). [Пат. 4114514 ФРГ, МКИ⁵ C22B 11/08. Verfahren zur Laugung Gold und Silber / Lorosch Jurgen. Zieglen Anneye: Degussa Ag. - № 41145143; заявл. 03.05.91; опубл. 05.11.92].

Недоліком відомого способу є його нетехнологічність внаслідок використання концентрованого розчину H₂O₂, що пов'язано з його токсичністю і вибухонебезпечністю; а також низький ступінь вилучення золота.

Найбільш близьким за технічною суттю та досягнутому результату до винаходу, що заявляється, є спосіб вилучення золота і срібла з рудних концентратів, який включає вилуговування золота і срібла лужними піаністими розчинами, які вміщують 0,3 % KCN, 0,6 % KOH, приготовленими з використанням води, активованої під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми, яка містить 100-300 мг/л перекисних, надперекисних сполук, активних радикалів і часток. Ступінь вилучення золота і срібла складає 98,7, срібла 99,3 % [Пат. 29241. МПК⁶ C 01 G 7/00, 5/00. Спосіб вилучення золота і срібла з рудних концентратів / Ситнік С.В., Півоваров О.А., Пололій Н.М., Буря О.І. (Україна). - № 98020952; заявл. 24.02.98; опубл. 16.10.2000. Бюл. № 5] (прототип).

Недоліком прототипу є недостатній ступінь вилучення золота з рудних концентратів, в яких золото тонкодисперсне та знаходиться у тісній асоціації з сульфідами (упорні рудні концентрати).

В основу винаходу поставлено задачу збільшення ступеня вилучення золота з рудного концентрату шляхом збільшення ступеня дисперсності та пористості сульфідних мінералів упорного рудного концентрату.

Поставлена задача вирішується тим, що в відомому способі вилучення золота та срібла з рудних концентратів, який включає вилуговування металів лужними ціаністими розчинами, які вміщують 0,3 % KCN, 0,6 % KOH, приготовленими з використанням активованої під дією

контактною нерівноважної низькотемпературної плазми (КНП) води, яка містить 100-300 мг/л перекісних і падперекісних сполук з подальшим розділенням золотовмісного розчину і твердого залишку в присутності комплексоутворюючого агента, згідно з винаходом, перед вилуговуванням рудний концентрат піддають механоактивації мокрим способом протягом 30-270 хвилин з використанням як основного середовища, води активованої під дією контактною нерівноважної низькотемпературної плазми. Плазмохімічно активована вода в залежності від способу обробки містить 200-500 мг/л перекісних та надперекісних сполук та $pH=9-11$.

Як комплексоутворюючий компонент для збільшення ступеня інгібування розкладу перекісних сполук активованого розчину, під час ціанування використовують калій кислий пірофосфат $K_2H_2P_2O_7$ або калій фосфорнокислий піро $K_4P_2O_7$. Вище зазначений результат досягається внаслідок більшої здатності комплексоутворюючих агентів (КУА) до зв'язування іонів важких металів, присутніх в рудному концентраті, в комплексні іони. Внаслідок чого забезпечується доцільна концентрація перекісних сполук для здійснення ефективного процесу ціанування.

При механоактивації рудного концентрату мокрим способом, з використанням як водного середовища плазмохімічно активовані розчини, завдяки дрібнокластерній структурі отриманої води та присутності в ній гідратованих електронів, радикалів і часток забезпечується проникнення молекул води в мікрощілини і пори рудного концентрату, які зазвичай недосяжні для структурних складових технологічної води. Проникаючи в зону формування мікротріщин, молекули плазмохімічно активованої води послаблюють зв'язки між поверхневими елементами кристалічної решітки часток, перешкоджаючи відновленню молекулярної взаємодії і тим самим сприяють збільшенню пористості та дисперсності матеріалу, що підтверджується даними представленими в табл. 1, 2.

Аналіз представлених даних свідчить, що застосування плазмохімічних активованої води при доподрібненні рудного концентрату сприяє більш швидкому зростанню дисперсності частинок, в порівнянні зі звичайним мокрим доподрібненням. Реальний вихід фракції менше 0,01 мм після подрібнення концентрату протягом 30 хв. становить: з використанням технологічної води і активованою під дією КНП - 35,2 і 58,9 %. відповідно. Доподрібнення з використанням плазмохімічних активованої води протягом 65 хв. дозволяє отримати 85,86 % фракції менше 0,01, що в 1,5 разу перевищує аналогічні значення при традиційному мокрому доподрібненні за той же період часу. Як показали дослідження, подальше збільшення часу механоактивації з використанням технологічної води збільшує тонину помелу для фракції менше 0,01 мм з 26,16 до 69,09 %. При використанні плазмохімічно активованої води має місце аналогічне зміна тонкості помелу при досягненні часу 135 хв. з 58,97 до 88,11 %, а подальше подрібнення протягом 270 хв. призводить до зниження частки зазначеної фракції в середньому на 19 %, що, схоже, пов'язано з ефектом агрегації частинок внаслідок різко зростаючої їх поверхневої енергії.

Результати вимірювання пористості вихідного концентрату доподрібненого з використанням технологічної і обробленою дією КНП води представлені в табл. 2. Аналіз даних свідчить, що в результаті подрібнення концентрату з використанням плазмохімічно активованої води пористість часток концентрату збільшується з 11,1 до 15,9 %, що свідчить про зниження їх міцності і розкритті мінеральних складових в процесі обробки. Підвищення пористості часток концентрату зі сприятливим фактором для подальшого процесу ціанування, оскільки поліпшуються умови для більш глибокого проникнення ціанистого розчину до розкритих часток золота і скорочення непродуктивних втрат як сировини, так і хімічних реагентів.

Враховуючи вищесказане, для подальших досліджень використовували рудний концентрат доподрібнений з використанням плазмохімічно активованої води протягом 65 хв. Таким чином, наслідком збільшення дисперсності та пористості є підвищення ступеня вилучення благородних металів з рудного концентрату під час подальшого ціанування.

Таблиця 1

Вплив доподрібнення мокрим способом із застосуванням активованої води на зміну дисперсності рудного концентрату

№ прик- ладу	Умови до подрібнення рудного концентрату		Розмір часток, мм				Пористість, %	Примітки
	Характеристика водного середовища	Час подрібнення, хв...	>0,25	0,25-0,05	0,05-0,01	<0,01		
			Вихід фракції, %					
		0	14,00	29,81	30,02	26,16	11,0	
1	Технологічна вода C _{H2O2} =0 мг/л pH=7,5	<30	12,80	28,55	29,60	29,05	11,08	Дисперсність вихідного концентрату
2		30	10,18	26,91	27,66	35,23	11,1	
3		65	7,82	23,16	21,07	47,91	11,3	
4		135	5,81	19,45	17,95	56,77	11,6	
5		270	2,33	12,76	15,77	69,09	11,9	
6		>270	2,10	11,10	14,81	71,99	11,95	
1	Плазмохімічно активована вода C _{H2O2} =400 мг/л, pH=10,5	<30	11,01	20,35	25,32	43,32	12,8	
2		30	10,00	21,90	10,03	58,97	13,01	
3		65	3,93	3,17	7,03	85,86	15,0	
4		135	0,64	3,58	7,65	88,11	15,7	
5		270	4,15	5,32	21,53	68,99	15,9	
6		>270	5,13	7,31	25,1	62,46	16,05	Збільшення часу механоактивації призводить до коагуляції часток внаслідок різко зростаючої поверхневої енергії

Таблиця 2

Умови проведення дослідів та основні технологічні показники способу вилучення золота з рудних концентратів при концентраціях KCN-0,3 %. KOH - 0,6 % співвідношенні тверде:рідке 1:5 і температурі 293 K

№ прикладу	Час до подрібнення рудного концентрату, хв...	Параметри плазмохімічно активованого розчину, в залежності від умов обробки		Комплексоутворюючий агент (КУА)	Концентрація комплексоутворюючого агенту, мг/л	Ступінь вилучення золота, %	Примітки
		C _{H2O2} , мг/л	pH				
0	-	300	-	KH ₂ PO ₄	0,4	99,30	Без попередньої механоактивації (прототип)
1	135	100	8	KH ₂ PO ₄	0,4	99,39	Результати близькі до прототипу, внаслідок недостатньої кількості кисню в розчині
2		350	9,5	KH ₂ PO ₄	0,4	99,73	
3		600	>11	KH ₂ PO ₄	0,4	99,81	Економічно не доцільно, т. я. тягне за собою підвищені витрати на активацію води
4		200	9	KH ₂ PO ₄	0,4	99,55	
5		500	11	KH ₂ PO ₄	0,4	99,95	
6		500	11	K ₂ H ₂ P ₂ O ₇	0,1	99,81	Недостатня кількість комплексоутворюючого компонента для стабілізації перекисних сполук активованого розчину
7		500	11	K ₂ H ₂ P ₂ O ₇	0,2	99,97	
8		500	11	K ₂ H ₂ P ₂ O ₇	0,6	99,80	Введення в розчин більше 0.6 % технічно не доцільно
9		500	11	K ₂ H ₂ P ₂ O ₇	0,4	99,96	
10		500	11	K ₄ P ₂ O ₇	0,1	99,83	
11		500	11	K ₄ P ₂ O ₇	0,2	99,98	
12		500	11	K ₄ P ₂ O ₇	0,6	99,57	
13		500	11	K ₄ P ₂ O ₇	0,4	99,98	

Суть винаходу пояснюється подальшими прикладами.

Приклад 1.

- 5 Вихідний матеріал у вигляді рудного концентрату, заздалегідь доподрібнюють у лабораторному млині шарового типу МШ-250×160, з частотою обертів 64 об/хв. подрібнюючі тіла - кульки діаметром 12 мм, що виготовлені з фарфору, при оптимальному часі

доподрібнення 65 хв. і співвідношенні тверде:рідке 2:1. Як водне середовище при доподрібненні рудного концентрату використовували плазмохімічно активовану воду, яка містить перекісних сполук $C_{H_2O_2}=100$ мг/л та $pH=8,0$. Одразу після завершення механоактивації матеріал завантажують, у скляний реактор діаметром 0,08 м і висотою 0,15 м. який містить 0,2 л плазмохімічно активованого водного розчину з вмістом перекісних і падперекісних сполук - 300 мг/л і загальним відсотковим складом компонентів 0,3 % KCN, 0,6 % KOH та комплексоутворюючий компонент 0,4 % KH_2PO_4 , при постійному перемішуванні і температурі 323 К. Після закінчення процесу (через 3 години) твердий залишок відокремлюють від розчину. Ступінь вилучення золота 99,93 %.

Приклад 2.

Обробку вихідного матеріалу здійснювали згідно з прикладом 1, з тією відзнакою, що як водне середовище при доподрібненні рудного концентрату використовували плазмохімічно активовану воду, яка містить $C_{H_2O_2}=350$ мг/л та $pH=9,5$. Ступінь вилучення золота 99,73 %.

Приклад 3.

Обробку вихідного матеріалу здійснювали згідно з прикладом 1, з тією відзнакою, що як водне середовище при доподрібненні рудного концентрату використовували плазмохімічно активовану воду, яка містить $C_{H_2O_2}=600$ мг/л та $pH>11$. Ступінь вилучення золота 99,81 %, але треба зазначити, обробка води для досягнення таких показників є економічно недоцільною, і тягне за собою підвищені витрати для активації води.

Приклад 4.

Обробку вихідного матеріалу здійснювали згідно з прикладом 1, з тією відзнакою, що як водне середовище при доподрібненні рудного концентрату використовували плазмохімічно активовану воду, яка містить $C_{H_2O_2}=200$ мг/л та $pH=9,0$. Ступінь вилучення золота 99,55 %.

Приклад 5.

Обробку вихідного матеріалу здійснювали згідно з прикладом 1, з тією відзнакою, що як водне середовище при доподрібненні рудного концентрату використовували плазмохімічно активовану воду, яка містить $C_{H_2O_2}=500$ мг/л та $pH=11$. Ступінь вилучення золота 99,95 %. Такі показники плазмохімічно активованої води при доподрібненні рудного концентрату є раціонально прийнятним, для отримання ступеня вилучування золота на високому рівні.

Приклад 6.

Обробку вихідного матеріалу здійснювали згідно з прикладом 5, з тією відзнакою, що як комплексоутворюючий агент для зв'язування іонів важких металів в комплексні з'єднання використовували $K_2H_2P_2O_7$ в концентрації 0,1 %. Ступінь вилучення золота 99,81 %.

Слід зазначити, що така концентрація комплексоутворюючого компонента не є достатньою для стабілізації перекісних сполук плазмохімічно активованого розчину.

Приклад 7.

Обробку вихідного матеріалу здійснювали згідно з прикладом 5, з тією відзнакою, що як комплексоутворюючий агент для зв'язування іонів важких металів в комплексні з'єднання використовували $K_2H_2P_2O_7$ в концентрації 0,2 %. Ступінь вилучення золота 99,97 %.

Слід зазначити, що така концентрація комплексоутворюючого компонента не є оптимальною для стабілізації перекісних сполук плазмохімічно активованого розчину.

Приклад 8.

Обробку вихідного матеріалу здійснювали згідно з прикладом 5, з тією відзнакою, що як комплексоутворюючий агент для зв'язування іонів важких металів в комплексні з'єднання використовували $K_2H_2P_2O_7$ в концентрації 0,6 %. Ступінь вилучення золота 99,80 %.

Слід зазначити, що така концентрація комплексоутворюючого компонента є надлишковою, так як в порівнянні з прикладом 7 призводить до зниження ступеня вилучення золота.

Приклад 9.

Обробку вихідного матеріалу здійснювали згідно з прикладом 5, з тією відзнакою, що як комплексоутворюючий агент для зв'язування іонів важких металів в комплексні з'єднання використовували $K_2H_2P_2O_7$ в концентрації 0,4 %. Ступінь вилучення золота 99,96 %.

Приклад 10.

Обробку вихідного матеріалу здійснювали згідно з прикладом 5, з тією відзнакою, що як комплексоутворюючий агент для зв'язування іонів важких металів в комплексні з'єднання використовували $K_4P_2O_7$ в концентрації 0,1 %. Ступінь вилучення золота 99,83 %.

Приклад 11.

Обробку вихідного матеріалу здійснювали згідно з прикладом 5, з тією відзнакою, що як комплексоутворюючий агент для зв'язування іонів важких металів в комплексні з'єднання використовували $K_4P_2O_7$ в концентрації 0,2 %. Ступінь вилучення золота 99,98 %.

Слід зазначити, що така концентрація комплексоутворюючого компонента також не є оптимальною для достатньої стабілізації перекисних сполук плазмохімічно активованого розчину.

Приклад 12.

5 Обробку вихідного матеріалу здійснювали згідно з прикладом 5, з тією відзнакою, що як комплексоутворюючий агент для зв'язування іонів важких металів в комплексні з'єднання використовували $K_4P_2O_7$ в концентрації 0,6 %. Ступінь вилучення золота 99,57 %.

Слід зазначити, що така концентрація комплексоутворюючого компонента є надлишковою так як в порівнянні з прикладом 11 призводить до зниження ступеня вилучення золота.

10 Приклад 13.

Обробку вихідного матеріалу здійснювали згідно з прикладом 5, з тією відзнакою, що як комплексоутворюючий агент для зв'язування іонів важких металів в комплексні з'єднання використовували $K_4P_2O_7$ в концентрації 0,4 %. Ступінь вилучення золота 99,98 %.

15 З порівняння результатів, наведених у прикладах, а також способу - найближчому аналогу слідує, що ступінь вилучення золота у цьому винаході (99,39-99,96 %) перевищує ступінь вилучення золота у способі - найближчому аналізі (99,30 %).

20 Таким чином, в результаті здійснення способу вилучення золота з рудних концентратів по технології, яка пропонується, забезпечується високий ступінь вилучення золота (в тому числі і дисперсного) з упорного рудного концентрату, висока швидкість і селективність процесу. Спосіб, що пропонується, при реалізації має такі переваги:

- забезпечується ефективне вилучення золота (в тому числі і дисперсного) з рудних концентратів;

- досягається значна інтенсифікація процесу вилуговування золота з рудних концентратів;

25

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб вилучення золота з рудних концентратів, який включає вилуговування металів лужними ціанистими розчинами, які вміщують 0,3 % KCN, 0,6 % KOH, приготовленими з використанням води, активованої під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми, яка містить 100-300 мг/л перекисних і надперекисних сполук в присутності комплексоутворюючого агента, з подальшим розділенням золотовмісного розчину і твердого залишку, який відрізняється тим, що перед вилуговуванням рудний концентрат піддають механоактивації мокрим способом протягом 30-270 хвилин з використанням як основного середовища активованої під дією контактної низькотемпературної плазми води, яка містить 200-500 мг/л перекисних і надперекисних сполук та pH=9-11.

35 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як комплексоутворюючий компонент для збільшення ступеня інгібування розкладу перекисних сполук активованого розчину, під час ціанування, використовують 0,2-0,4 % $K_4P_2O_7$ або $K_2H_2P_2O_7$.