

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования

«Санкт-Петербургский горный университет»



На правах рукописи

Афанасова Анастасия Валерьевна

**РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
РЕШЕНИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД С
УЧЕТОМ ИХ КРИТЕРИЕВ УПОРНОСТИ**

Специальность 25.00.13 – Обогащение полезных ископаемых

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук,

профессор **Александрова Т.Н.**

Санкт-Петербург – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПЕРЕРАБОТКИ УПОРНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД.....	12
1.1 Классификация золотосодержащих руд по упорности	12
1.2 Ультрадисперсное золото в сульфидных углеродистых рудах и перспективы его извлечения	16
1.3 Сорбционно-активное углеродистое вещество, состав и особенности	22
1.4 Особенности переработки упорных углеродистых золотосодержащих руд	25
1.4.1 Обесшламливание	25
1.4.2 Углеродистая флотация	26
1.4.3 Сульфидная флотация	29
Выводы по главе 1	32
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	34
2.1 Месторождения упорных золотосодержащих руд и их переработка	34
2.2 Особенности геологии и минералогии месторождений упорных золотосодержащих руд.....	35
2.3 Технологическая типизация руд	41
2.4 Методология исследований	43
2.4.1 Методика флотационного обогащения руд.....	44
2.4.2 Методика выщелачивания золота из флотационных концентратов.....	46
2.4.3 Методика флотационного выделения углеродистого вещества	46
2.4.4 Методика проведения термического анализа	48
2.4.4.1 Термогравиметрическое и масс-спектрометрическое исследование выходящих газов.....	49
2.4.4.2 Термогравиметрическое исследование образцов	50
2.4.5 Методика расчета энергии активации	50
2.4.5.1 Расчет поверхностной энергии активации образцов с использованием дифференциального метода Фридмана	52
2.4.5.2 Расчет поверхностной энергии активации образцов с использованием метода Озавы-Флина-Уолла	53
2.4.6 Методика определения сорбционной активности углеродистого вещества	53
2.4.7 Экспериментально-теоретические исследования влияния.....	54

СВЧ-нагрева на извлечение золота из технологически упорных руд.....	54
Выводы по главе 2	54
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ КРИТЕРИЕВ УПОРНОСТИ РУД НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА.....	56
3.1 Исследование обогатимости руд.....	56
3.1.1 Исследование кинетики измельчения.....	56
3.1.2 Определение распределения органического углерода по классам крупности	61
3.1.3 Интенсификация процесса сульфидной флотации с целью минимизации извлечения органического углерода в концентрат.....	62
3.2 Определение сорбционной активности углеродистого вещества.....	69
3.3 Определение дополнительных критериев упорности	71
3.3.1 Исследование флотационных концентратов серии ФК-1 с применением комплекса термических методов анализа	71
3.3.2 Исследование флотационных концентратов серии ФК-2 с применением комплекса термических методов анализа	74
3.3.3 Расчет энергии активации	77
3.3.3.1 Расчет энергии активации для образцов серии ФК-1	79
3.3.3.2 Расчет энергии активации для образцов серии ФК-2	82
Выводы по главе 3	87
ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ СВЧ-НАГРЕВА НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ УПОРНЫХ РУД И ИХ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ	89
4.1 Обзор физико-энергетических методов воздействия при переработке минерального сырья	89
4.2 Основная концепция СВЧ-нагрева	93
4.3 Исследование влияния СВЧ-обработки на процесс термической деструкции наиболее сорбционно активной составляющей - битума.....	98
4.4 Исследование изменения топологии схемы переработки упорных золотосодержащих руд.....	100
4.4.1 Исследование предварительной флотации углеродистого вещества	101
4.4.2 Исследование кинетики углеродистой флотации.....	104
4.4.3 Исследования влияния СВЧ-обработки на флотационные сульфидные концентраты серии ФК-3.....	109

4.5 Исследование возможности укрупнения ультрадисперсных частиц благородных металлов с использованием электромагнитных воздействий	110
Выводы по главе 4	115
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ УПОРНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД И ОЦЕНКА ЕЕ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ	117
5.1 Разработка принципиальной технологической схемы переработки упорных золотосодержащих руд	117
5.2 Технико-экономическая оценка существующей схемы переработки упорных золотосодержащих руд	119
5.3 Технико-экономическая оценка разработанной схемы переработки упорных золотосодержащих руд	124
Выводы по главе 5	129
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	133
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	145
ПРИЛОЖЕНИЕ А	146

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Запасы богатых и легкообогатимых золотосодержащих руд истощаются, в связи с этим в переработку вовлекаются руды, относящиеся к категории упорных. Упорность руд может быть обусловлена тонкой вкрапленностью золота в минералы-носители, химической депрессией золота на стадии металлургической переработки или присутствием сорбционно-активных по отношению к растворенному золоту органических соединений. Руды, относящиеся к категории дважды упорных, могут сочетать в себе несколько критериев упорности.

Наличие в руде углеродистого вещества, в особенности в виде сорбционно-активных органических соединений, содержание которых может достигать 2-3 %, существенно усложняет выбор эффективной технологии переработки. Углеродистое вещество при измельчении ошламовывается и, в дальнейшем, негативно влияет на эксплуатационные и технологические показатели работы флотационного передела, повышая расходы реагентов и снижая селективность процесса в целом. Концентрат загрязняется углеродистыми включениями, доля которых может превышать 10 %. На стадии металлургического передела, ввиду повышенной сорбционной активности углеродистого вещества по отношению к растворенному золоту, извлечение благородных металлов в концентрат имеет низкие значения.

Одной из главных проблем при переработке упорных золотосодержащих руд является извлечение ультрадисперсного золота, которое закапсулировано в сульфидных минералах и плохо извлекается традиционными методами. До 35 % потерь ценных компонентов в процессах первичной переработки связано с тонкими частицами (менее 10 мкм).

Вопросам переработки упорных золотосодержащих руд посвящены работы многих отечественных и зарубежных ученых, таких как: Плаксин И.Н., Чантурия В.А., Абрамов А.А., Аfeнyа P.M., Годэн А.М., Лодейщиков В.В., Меретуков М.А., O'Connor C., Седельникова Г.В., Simmons G.L. и др.

Несмотря на существенный прогресс, достигнутый в разработке технологий переработки упорных благороднометалльных руд, эксплуатация месторождений данного типа руд характеризуется высокими потерями благородного металла, не только на стадии обогатительного передела, но также и на стадии металлургической переработки. Ввиду уникального строения углеродистого вещества остается малоизученным вопрос, какая именно его составляющая обладает повышенной сорбционной активностью по отношению к растворенному золоту.

Возникает необходимость проведения предварительной обработки руд и продуктов обогащения, используя различные физико-энергетические методы воздействия, такие как: СВЧ-, электроимпульсная, магнито-импульсная, электрохимическая обработки, электродинамическое и ударно-волновое воздействия, исследованию которых посвящены труды Чантурии В.А., Бунина И.Ж., Ростовцева В.И., Нагее К.Е. и др. Поэтому, необходимо проведение углубленных исследований в области изучения органической составляющей упорных руд и разработке методов по минимизации ее негативного влияния.

Таким образом, разработка эффективных технологических решений по переработке упорных золотосодержащих руд, на основе данных, полученных после изучения органической составляющей руд, является актуальной, и имеет научную и практическую значимость в современных экономических условиях.

Цель работы: обоснование и разработка технологических решений, обеспечивающих повышение эффективности переработки упорных золотосодержащих руд за счет предварительной селекции концентратов обогащения по степени упорности в соответствии с обоснованными критериями.

Задачи исследования:

1. Анализ современных методов классификации золотосодержащих руд по упорности и особенностям обогащения данного типа руд.
2. Изучение особенностей вещественного состава исследуемой руды и определение сорбционной активности углеродистой составляющей.

3. Разработка методики определения дополнительных критериев упорности руд на основе исследования полученных продуктов обогащения с применением комплекса термических методов анализа.

4. Экспериментально-теоретические исследования влияния СВЧ-нагрева на извлечение золота из продуктов обогащения технологически упорных руд .

5. Разработка эффективной схемы переработки золотосодержащей руды и экономическая оценка ее реализации.

Объект и предмет исследования. Объектом изучения являются упорные сульфидные золотосодержащие руды, предметом исследования являются процессы переработки упорных золотосодержащих руд.

Методы исследований. Экспериментальные исследования проводились на лабораторной базе кафедры обогащения полезных ископаемых Горного университета и института минералогии Фрайбергской горной академии. Анализ исходных проб и продуктов обогащения проводился с использованием прибора совмещенного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC1 HT MX1 фирмы Mettler Toledo, Швейцария; системы SKIMMER с квадрупольным масс-спектрографом QMS403/5, совмещенную непосредственно с печью прибора STA 409CD фирмы Netzsch, Германия; рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-7000 фирмы Shimadzu, Япония; сканирующей электронной микроскопии MV 2300, CamScan, Великобритания; анализатора органического углерода TOC-L фирмы Shimadzu, Япония; спектрометр Varian SpectrAA 220 фирмы Agilent technologies, США; микротомографа Skyscan 1272 фирмы Bruker, США. Флотационные исследования проводились на механических флотомашинах НПК «Механобр-техника», Россия, пневмомеханических флотационных машинах Laarmann, Нидерланды. Статистический анализ данных проведен с помощью программы STATISTICA 10.0.

Научная новизна:

1. Разработана методика определения дополнительных критериев упорности золотосодержащих руд на основе интерпретации данных комплекса

термических методов анализа флотационных концентратов, реализация которой позволяет проводить селекцию руд и продуктов обогащения по упорности.

2. Установлены регрессионные зависимости извлечения органического углерода в углеродистый и сульфидный флотационные концентраты от параметров флотации, позволяющие прогнозировать основные технологические параметры процесса.

3. Разработаны и обоснованы эффективные технологические решения переработки упорных золотосодержащих руд с использованием СВЧ-обработки для увеличения извлечения золота за счет термической деструкции наиболее сорбционно активной углеродистой составляющей.

4. Экспериментально обоснован способ извлечения ультрадисперсных частиц золота из упорных углеродистых руд, основанный на использовании СВЧ-обработки флотационных концентратов, с целью повышения извлечения благородных металлов за счет укрупнения ультрадисперсных индивидов.

Защищаемые положения:

1. Методика определения дополнительных критериев упорности для сульфидных золотосодержащих руд на основе интерпретации данных комплекса термических методов анализа продуктов флотационного обогащения, полученных с использованием экспериментально обоснованного реагентного режима, реализация которой позволяет осуществлять селекцию концентратов по упорности.

2. Использование СВЧ-обработки продуктов обогащения упорных сульфидных золотосодержащих руд позволяет повысить извлечения золота за счет термической деструкции битума и укрупнения ультрадисперсных частиц благородных металлов.

Практическая значимость работы:

- экспериментально подтверждена разработанная методика по определению дополнительных критериев упорности на основе интерпретации данных термического анализа продуктов обогащения;

- разработанная методика определения дополнительных критериев упорности золотосодержащих руд на основе интерпретации данных комплекса термических методов анализа флотационных концентратов, реализация которой, позволит проводить селекцию руд и продуктов обогащения по упорности, рекомендована для разработки новых и модернизации существующих горно-обогатительных комбинатов по переработке упорных благороднометалльных руд;

- разработан способ извлечения ультрадисперсных частиц золота из упорных углеродистых руд (патент РФ № 2648400 от 26.03.2018);

- научные и практические результаты по повышению извлечения золота из упорных благороднометалльных руд с применением СВЧ-обработки рекомендованы для использования при переработке руд данного типа и техногенного углеродистого сырья;

- результаты исследований используются в учебном процессе Санкт-Петербургского горного университета при проведении занятий по дисциплинам «Дробление, измельчение и подготовка сырья к обогащению», «Флотационные методы обогащения», «Технология переработки руд цветных металлов» и «Химия флотореагентов».

Связь темы диссертации с научно-техническими программами, отраслевыми планами министерств и т.д. Диссертационная работа выполнена в соответствии с федеральной целевой программой "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России" на 2014-2020 годы, утвержденной Постановлением Правительства Российской Федерации № 426 от 21 мая 2013 года, № 14.574.21.0168 от 26.09.2017, уникальный идентификатор RFMEFI57417X0168.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, содержащихся в диссертации, подтверждается большим объемом экспериментальных исследований, их представительностью и сходимостью, оценкой полученных данных методами математической статистики; применением современного оборудования и средств измерения, а

также апробацией полученных результатов на международных и всероссийских конференциях.

Апробация работы.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований докладывались на научно-практических конференциях как российского, так и международного уровней: IMPC-2018 XXIX Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых (Москва 2018), Innovation Based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects: Proceedings of the 11th Russian-German Raw Materials Conference (Потсдам 2018), международный форум-конкурс молодых ученых «Проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, 2017), международная научно-практическая конференция «50 лет Российской научной школе комплексного освоения недр Земли» (Москва, 2017), международная конференция «Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья» (Плаксинские чтения – Санкт-Петербург, 2016), 11 Freiberg – St. Petersburger Kolloquium junger Wissenschaftler (Фрайберг, 2016), всероссийская конференция с международным участием «Проблемы геологии и эксплуатации месторождений платиновых металлов» (I Научные чтения памяти профессора В.Г. Лазаренкова) (Санкт-Петербург, 2016).

Публикации.

Основные результаты исследований опубликованы в 15 печатных работах, в том числе 3 входят в перечень ведущих рецензируемых изданий, утвержденных ВАК Минобрнауки, 4 опубликованы в изданиях, включенных в международные базы данных (Scopus и WoS), получен 1 патент.

Личный вклад автора в получении научных результатов заключается в постановке и реализации задач исследования, обосновании научных положений; разработке методики определения дополнительных критериев упорности золотосодержащих руд для селекции флотационных концентратов по упорности; обработке и интерпретации экспериментальных данных полученных с использованием комплекса термических методов анализа продуктов обогащения;

получении адекватных математических моделей для прогнозирования основных технологических параметров процесса углеродистой и сульфидной флотаций; разработке и обосновании эффективных технологических решений переработки упорных золотосодержащих руд с использованием СВЧ-воздействия для повышения извлечения золота.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического списка и приложения. Работа изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 54 таблицы и 76 рисунков. Библиография включает 147 наименований.

Благодарности. Автор глубоко признателен доктору технических наук, профессору Татьяне Николаевне Александровой и коллективу кафедры обогащения полезных ископаемых Горного университета за оказанную поддержку и научное консультирование на протяжении всей работы.

Автор выражает особую благодарность директору института минералогии ТУ «Фрайбергская горная академия» доктору, профессору Герхарду Хайдэ и коллективу института за содействие в выполнении диссертационной работы.

ГЛАВА 1 ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПЕРЕРАБОТКИ УПОРНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД

По мере углубления разработки месторождения легкообогатимые окисленные руды постепенно заменяются первичными рудами, которые зачастую являются упорными и не могут дать экономически выгодного извлечения золота обычным цианированием. Предварительная обработка такого типа руд с целью минимизации негативного влияния различных критериев упорности повышает затраты на переработку руд и как следствие требует повышения качества золотосодержащего концентрата.

1.1 Классификация золотосодержащих руд по упорности

Основная концепция классификации золотосодержащих руд предполагает разделение на две основные группы: легкообогатимые и упорные руды. Легкообогатимые руды при измельчении до R_{80} класса -75 мкм дают извлечение выше 90% при времени выщелачивания порядка 20-30 часов. Остаточная концентрация цианида составляет около 100-250 мкг/г при уровне pH равном 10 [1]. Руды, для которых обычное цианирование не обеспечивает экономически выгодного извлечения золота называют упорными. Следует отдельно отметить комплексный или сложный в переработке тип руд, которые при использовании значительно большего количества реагента при выщелачивании обеспечивают высокое извлечение золота [2]. К технологически упорным рудам стоит относить руды, для которых даже значительное увеличение расходов цианида не обеспечивает экономически выгодного извлечения золота в концентрат.

Основные причины низкого извлечения золота при цианировании:

- тонкая вкрапленность золота в минералы-носители, в том числе встроенность золота в кристаллическую решетку минерала, что не позволяет раствору при выщелачивании достичь его;
- реакционноспособные минералы, которые могут поглощать выщелачивающие реагенты и/или кислород в побочных реакциях;

- повышенная сорбционная активность органической составляющей руд по отношению к комплексным соединениям золота после выщелачивания [1].

Лодейщиковым В.В. была разработана схема классификация благороднометалльных руд по упорности (рисунок 1.1).

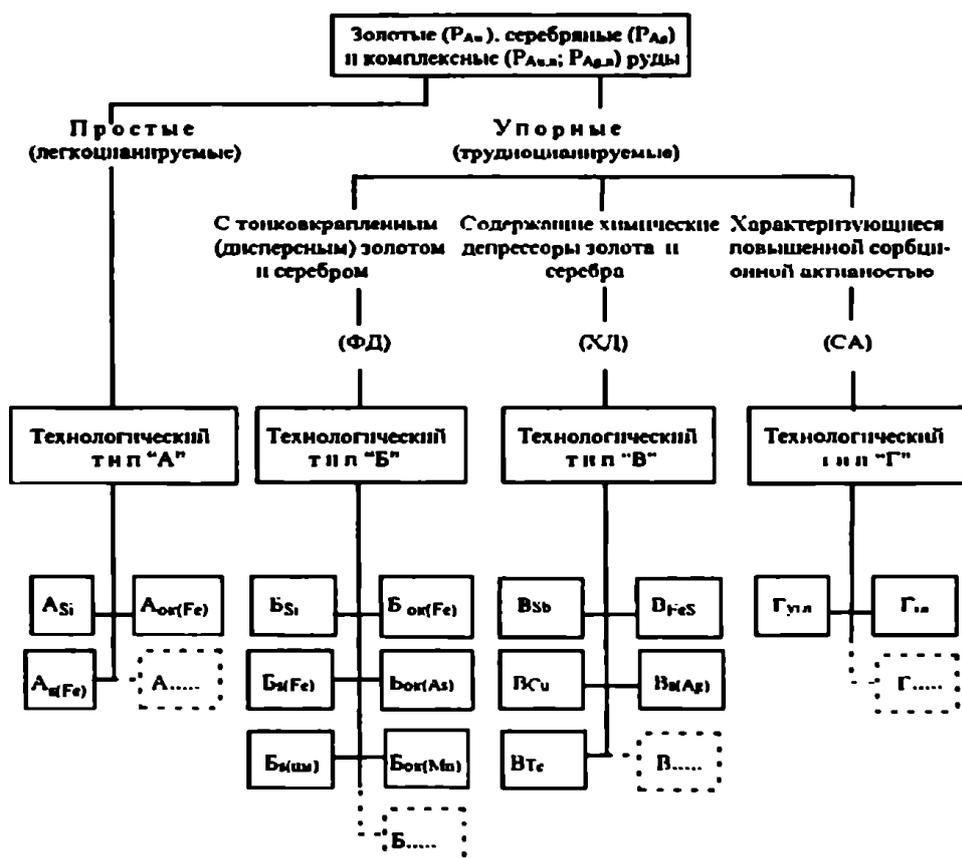


Рисунок 1.1 – Классификация благороднометалльных руд по упорности [3]

Установление технологического типа упорности руд в соответствии с классификацией, приведенной на рисунке 1.1 проводится по схеме, приведенной на рисунке 1.2.

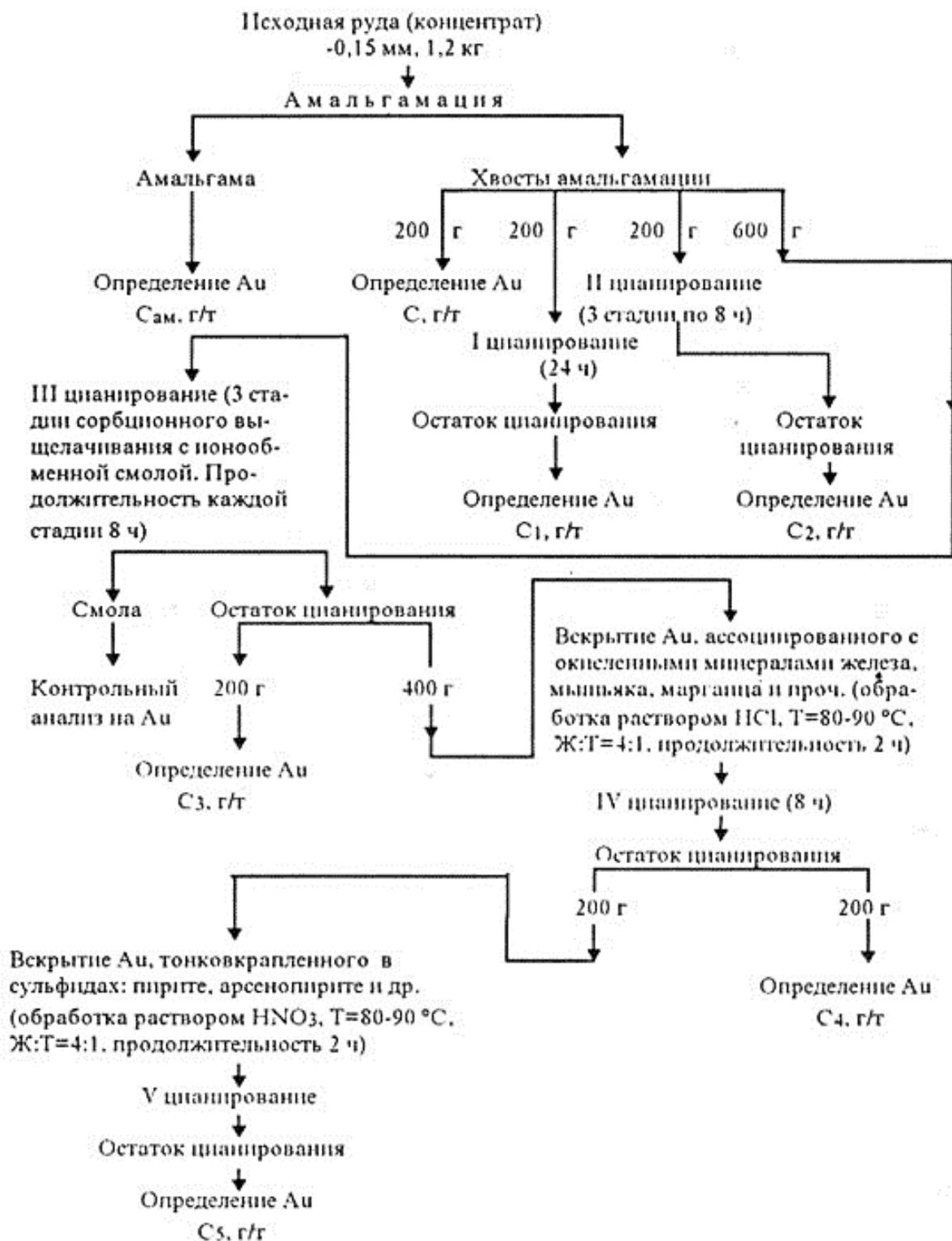


Рисунок 1.2 – Схема усовершенствованного технического анализа руды на золото, С – содержание золота, г/т [3]

В качестве главного разделительного критерия при технологической классификации благороднометалльных руд по упорности принимается коэффициент извлечения Au и Ag на стадии цианистого выщелачивания, выражаемый через коэффициенты физической и химической депрессии и

сорбционной активности руды.

Указанные коэффициенты в совокупности характеризуют степень технологической упорности руды, а каждый из них в отдельности – причину упорности руды, связанную с особенностями вещественного состава исходного сырья и определяющую в итоге выбор рациональной схемы переработки руды.

В работе [4] приведена классификация золотосодержащих руд по упорности в зависимости от процента извлечения золота после металлургической переработки (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Классификация золотосодержащих руд по упорности [4]

Извлечение золота	Степень упорности руды
< 50 %	Высокая
50-80 %	Умеренная
80-90 %	Слабая
90-100 %	Не упорная руда

Зеленовым В.И. предложена классификация золотосодержащих руд, на основе определения в них попутных ценных компонентов [5]. В соответствии с предложенной классификацией руды подразделяются на следующие типы: золотые, серебряные и золото-серебряные, золото-медные и золото-медно-пиритные, золото-сурьмяные, золото-урановые и золото-уран-пиритные, золото-пиритные и золото-теллур-пиритные, золото-мышьяковые и золото-поликомпонентные. Однако, в данной классификации не учтены такие типы руд как золото-висмутовые, золото-вольфрамовые и др.

Седельниковой Г. В. технология переработки руд рассматривается применительно к их технологическим типам [6]. Приводятся шесть основных технологических типов золотосодержащих руд, которые выделены с учетом промышленной значимости полезных компонентов, форм нахождения и крупности золота, степени окисленности минералов, наличия осложняющих примесей и отличаются различными технологиями переработки руд. К этим

технологическим типам руд относятся: золотой (золото-кварцевый, золото-сульфидный) со свободным и цианируемым золотом; золотой (золото-мышьяковый) с тонко-вкрапленным золотом в сульфиды и другие минералы; золотосеребряный; золотополиметаллический (золото-медный, золото-свинцово-цинковый и др.); золото-сурьмяный; золотоносные коры химического выветривания, окисленные руды.

В работах [7-9], посвященных исследованию карлинских руд (США) было установлено, что существует две причины низкого извлечения золота на стадии металлургического передела – физическая и химическая. К основным причинам физической упорности руд относятся: золото находится в виде сплавов; золото покрыто пленками, блокирующими к нему доступ цианидов; присутствие в руде сорбционно активных веществ по отношению к золоту – глинистых минералы или углеродистого вещества. К причинам химической упорности относятся – содержащиеся в руде нерастворимые в цианистых растворах теллуриды и минералы и органические соединения, активно взаимодействующие с компонентами технологического раствора и золото-циановым комплексом.

Проведенные исследования показывают, что разработка единой классификации золотосодержащих руд является сложной задачей, к решению которой нужно подходить с различных позиций. Наиболее широко используемой является классификация благороднометалльных руд, разработанная В.В. Лодейщиковым (Иргиридмет).

1.2 Ультрадисперсное золото в сульфидных углеродистых рудах и перспективы его извлечения

Понятие "нанотехнология" было введено в обиход в 1974 г. Норио Танигучи [10]. В 1986 году данный термин был использован Эриком С. Декслером в своей книге "Машины созидания: Грядущая эра нанотехнологии", в которой были даны определения таким понятиям как нанокomпьютер, нанотехнология и др. [11].

В минералогии исследование наноразмерных объектов было начато еще в конце 19 - начале 20 веков, с использованием микроскопических и рентгеновских методов анализа для разработки и изучения теоретических моделей зарождения и роста кристалла. В зависимости от размера индивидов изменяются их свойства и технологические приемы для их изучения, что, и в настоящее время, вызывает необходимость рассмотрения одного объекта исследования с использованием различных методов анализа.

Актуальным в настоящее время остается классификации частиц золота по крупности. А.Г. Булахом было предложено деление частиц на три класса крупности [12]. (Рисунок 1.3)

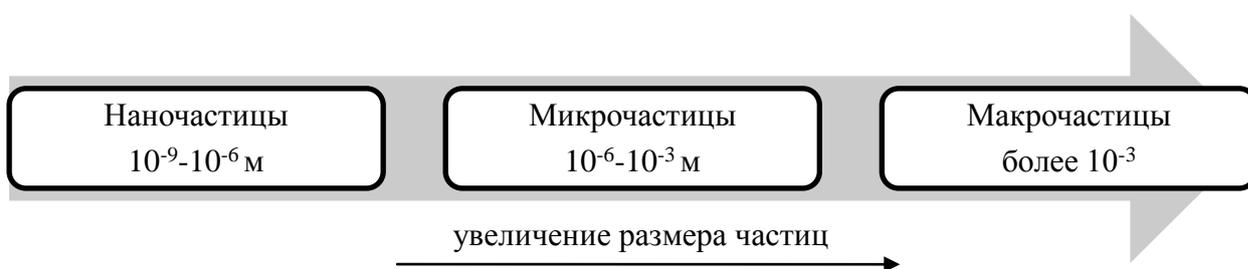


Рисунок 1.3 – Классификация размеров частиц по крупности, предложенная А.Г. Булаховым

В работах Л.Г. Марченко [13, 87] приводится подробная классификация по крупности частиц золота (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Классификация частиц золота по крупности [87]

Класс	Размер
Самородки	более 5 мм
Очень крупное	1-5 мм
Крупное	менее 100 мкм
Мелкое	100-1 мкм
Тонкодисперсное	1-0,1 мкм
Ультрадисперсное	менее 0,1 мкм

Н.В. Петровская в своей монографии [17] использовала понятие «тонкодисперсное золото», к которому относилась частицы, размером менее 10 мкм, подчеркивая, что такая крупность частиц золота наиболее характерна для месторождений эндогенного происхождения.

В последнее время наиболее актуальным является вопрос извлечения ультрадисперсного или «невидимого» золота. К данной категории золота относят частицы, которые не обнаруживаются с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии. К «невидимому» золоту относят тонко- и ультрадисперсные формы золота, кластерное, коллоидальное и химически связанное с сульфидами золото.

Исследование «невидимого» золота началось в 1930 году с образцов пирита из рудника Бразизор (Румыния) [13]. Исследование проводилось с использованием оптического микроскопа и нагревательных элементов.

В работе [14] предложено две версии природы «невидимого» золота:

- золото присутствует в химической комбинации в пирите и арсенопирите,
- золото присутствует в ультрадисперсной (коллоидной) форме, часто в субмикроскопической форме ($< 0,1 \mu\text{м}$).

На рисунке 1.4. приведены исследования включений наноразмерного (порядка 20-30 нм) золота в арсенопирит.

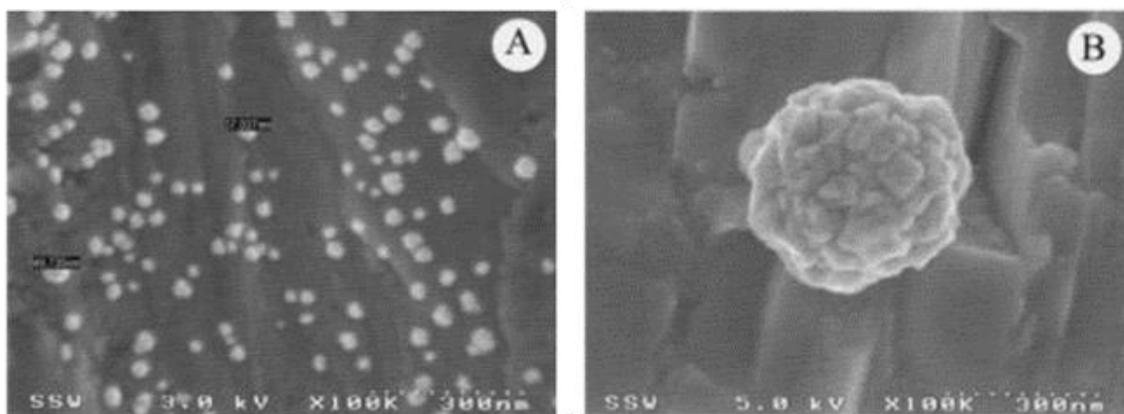


Рисунок 1.4 – Наноразмерное золото в арсенопирите [18]

Наиболее частыми минералами-носителя «невидимого» золота являются арсенопирит и мышьяковистый пирит. Существует положительная корреляция между концентрациями мышьяка и золота в пирите. Пирротин, халькопирит, борнит и галенит обычно содержат незначительные концентрации «невидимого» золота [15,16].

В работе [19] на примере руд Карлинского месторождения показана «встроенность» наночастиц золота в поликристаллическую матрицу арсенопирита.

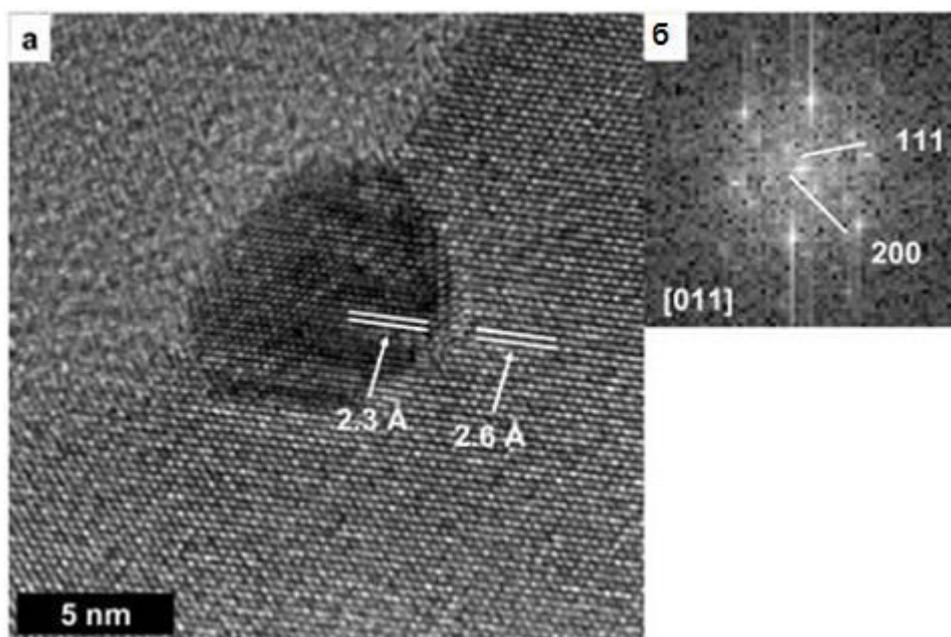


Рисунок 1.5 – а) ПЭМ- изображение наночастицы золота в поликристаллической матрице; б) дифракционное изображение Фурье [19]

На примере Суздальского месторождения в работе [23] показано, что тонкодисперсное золото может быть ассоциировано не только с сульфидными, но также и с породообразующими минералами.

Золотоносность арсенопирита зависит от его морфологической разновидности. Выделяют две морфологические разновидности арсенопирита – игольчатый и таблитчатый. В работе [20] проведены исследования золотоносности арсенопирита золото-сульфидных месторождений Казахстана. (Таблица 1.3)

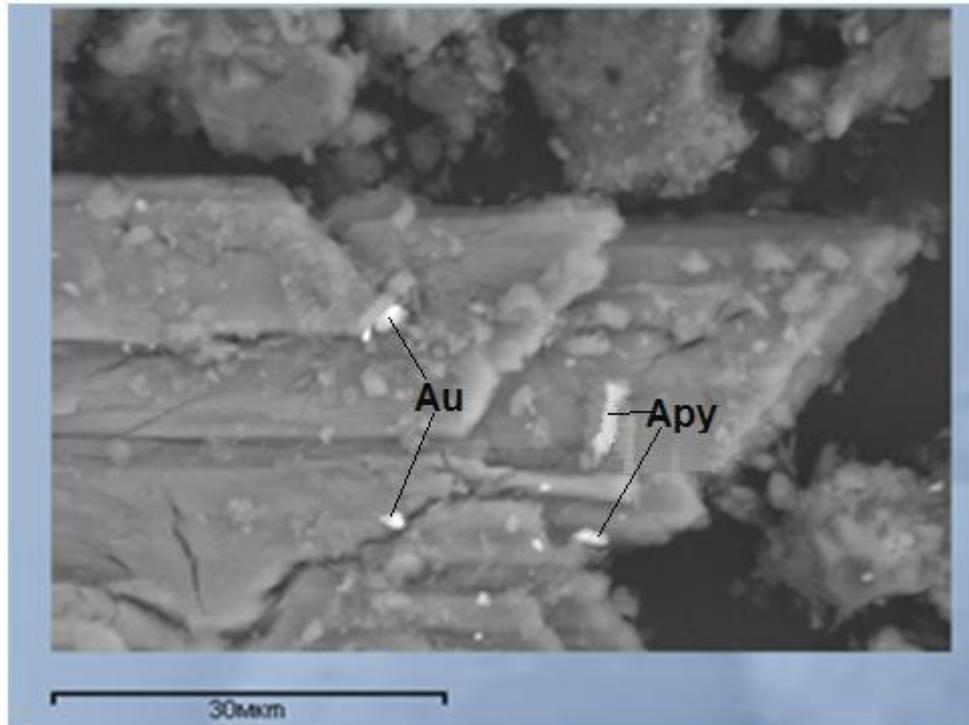


Рисунок 1.6 – Тонкодисперсное золото и остаточные сульфиды (арсенопирит) в гипсе [23]

Таблица 1.3 – Средний химический состав и золотоносность арсенопирита золото-сульфидных месторождений Восточного Казахстана [20]

Месторождение	Морфология зерен арсенопирита	Fe	As	S	Au, г/т
		мас. %			
Суздальское	тонкоигольчатый	34,67	42,90	22,19	580
	таблитчатый из руд	33,69	45,33	20,02	70
	таблитчатый из дайки	33,59	47,19	19,21	30
Жерек	тонкопризматический	34,31	43,45	22,15	210
Большевик	тонкопризматический	34,04	43,47	21,63	490
	крупнопризматический	34,02	43,36	21,94	120

На рисунке 1.7 представлены морфологические разновидности арсенопирита для месторождения Суздальского и Большевик (Казахстан)

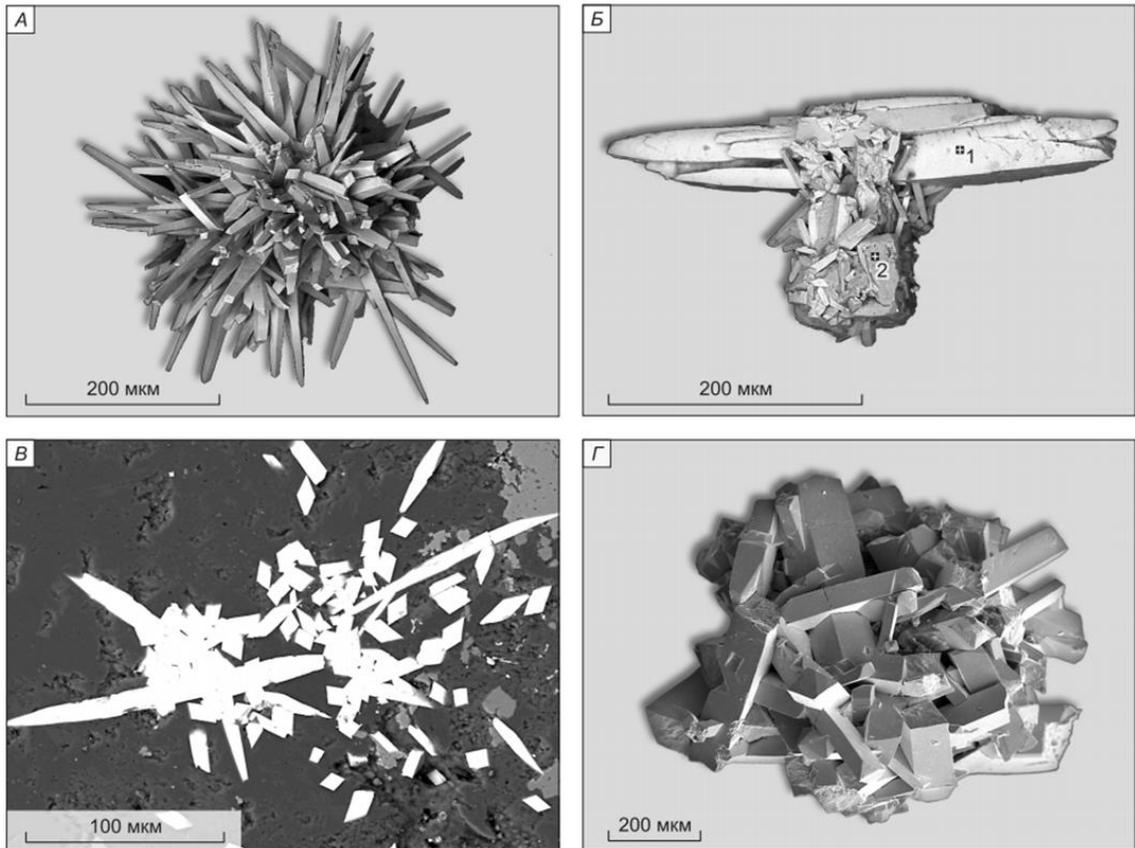


Рисунок 1.7 – Суздальское месторождение: А — звездчатый агрегат игольчатого арсенопирита; Б — нарастание игольчатого и призматического арсенопирита (1) на глобулярно-кристаллический пирит (2); В — игольчатый и звездчатый арсенопирит, полированный шлиф; месторождение Большевик: Г — друзовидный агрегат призматического арсенопирита [20]

Несмотря на существенный прогресс, достигнутый в разработке эффективных технологий бактериального и автоклавного окисления сульфидных минералов с дисперсным золотом и его последующего растворения и концентрирования, эксплуатация месторождений упорных золотосодержащих руд характеризуется высокими потерями металла. Возникает необходимость проведения дополнительных операций перед металлургической обработкой продуктов обогащения.

Если говорить о механической дезинтеграции, то она имеет свои пределы в несколько десятков микрон [24]. Получение материала с размером менее 1 мкм механическим способом становится не эффективным, поскольку начинают доминировать процессы агрегации тонкодисперсных частиц. Для

дальнейшего разрушения минерального сырья существуют методы ультразвукового, а также электро-гидроимпульсного воздействия [23].

Различие наноразмерного золота от макрозолота проявляется в таких свойствах как температура плавления, пластичность, микротвердость, химическая и каталитическая активность [21]. Если рассматривать, температуру плавления, то многие ученые отмечают значительное ее уменьшение для наноразмерного золота. Так, например Ж.В. Головенько [22] утверждает, что это может быть связано не только с большим соотношением поверхности наночастицы к её объему, но и с типом кристаллической конфигурации нанокластера. В своих исследованиях она показывает зависимость температуры плавления нанокластеров золота от их диаметра (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Температура плавления нанокластеров золота [22]

Диаметр кластера, нм	Температура плавления, °С
1,587	257,85
1,905	318,85
2,275	390,85
2,592	412,85
2,963	456,85
3,334	496,85
3,651	516,85
3,916	532,85
4,180	541,85
4,974	558,85

Таким образом, перспективным способом извлечения ультрадисперсного золота из упорных руд за счет его укрупнения, является обработка исходного сырья и продуктов обогащения с использованием различных физико-энергетических методов воздействия.

1.3 Сорбционно-активное углеродистое вещество, состав и особенности

Наибольшим источником углерода в земной коре являются осадочные породы, в которых содержится приблизительно $6 \cdot 10^{22}$ г неорганического

углерода и $1,5 \cdot 10^{22}$ г органического углерода [26]. Окисленный углерод существует в виде карбонатных минералов (кальцита и доломита) в известняках и сланцах. Осадочный органический углерод встречается в основном в сланцах, карбонатах и песчаниках [37].

Основными формами органического углерода в осадочных породах являются: кероген – тонко рассеянное органическое вещество, нерастворимое в большинстве органических растворителей и условно растворимая часть – битум [28].

Первоначально разделение керогена и битума было основано на концепции геохимии нефти, поскольку экстракция органическим растворителем используется для изучения связи между углеводородом и остальными органическими веществами. В этом смысле более верным будет употребление термина "керабитум", так как разделение керогена и битума зависит от характера и условий растворителя [29, 63].

В работах [30,58-60] показана зависимость растворимости углеродистого вещества от полярности растворителя. В качестве растворителей были исследованы бензин, бензол, хлороформ, изопропанол и спирто-бензольный раствор (1:1). Используя в качестве объекта исследования низкокалорийный уголь Сергеевского месторождения, в жидкую фазу было переведено от 12 до 21 % органического вещества.

Как правило, на практике применяются растворители (хлороформ, бензол, метанол-бензол и др.), которые используются при температурах ниже 80°C. [61, 62] В этих условиях количество растворенного органического вещества значительно варьируется в зависимости от растворителя и условий экстракции. Что предопределяет индивидуальный подход к каждому типу минерального углеродсодержащего сырья и разработке единой методики определения керогена и битума.

Высокая сорбционная активность углеродистого вещества оказывает существенное влияние на технологию переработки руд и концентратов как флотационными, так и пиро- и гидрометаллургическими методами [33].

Золоторудные и золотосеребряные месторождения, в которых органическая составляющая в основном представлена углеродистым веществом, включают черные сланцы, руды и породы карлинского типа [35].

На рисунке 1.8 представлены образцы сульфидных золотосодержащих руд, в которых присутствует углеродистое вещество.

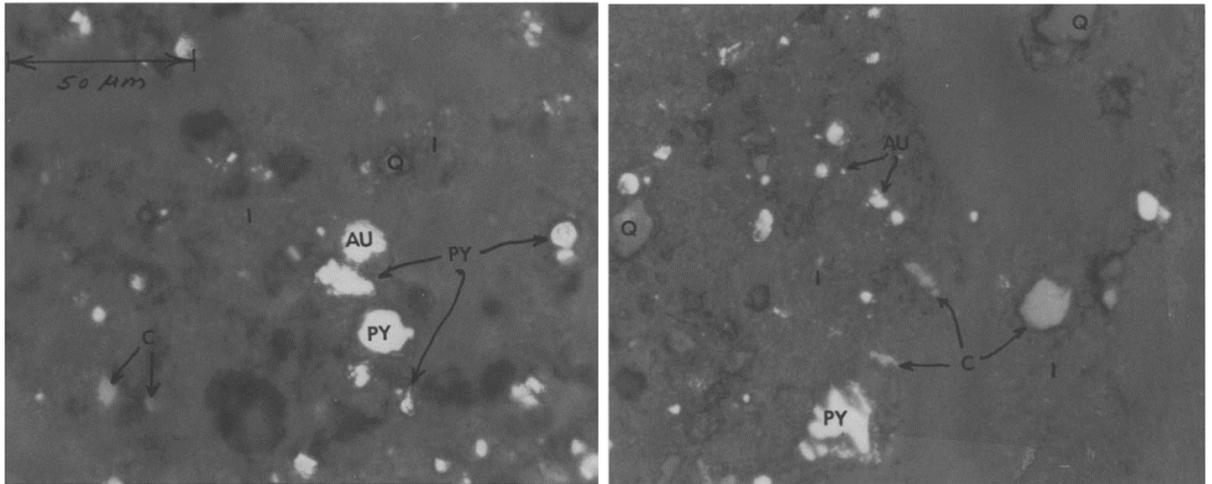


Рисунок 1.8 – Включения пирита (Py), золота (Au) и органического углерода (C) в породообразующие минералы (кварц(Q)) и глину(I) [47]

Степень сорбционной активности зависит от типа углеродистого вещества. В работе [34] экспериментально доказано, что гуминовая кислота при взаимодействии с цианидным комплексом золота снижает извлечение золота с 95 до 21%. Эксперимент проводился на руде, не содержащей углеродистое вещество. В работах [36,37] напротив показано, что углеродистая составляющая Витватерсранда (ЮАР) представляет собой длинноцепочные углеводороды, которые не вступают во взаимодействие с цианидным комплексом и органические кислоты, подобные гуминовым, которые могут образовывать комплексы с золотом.

В работах [38-40] Развозжаевой Э.А. проведены исследования углеродистого вещества на примере месторождений черносланцевой формации. В работе [41] проведена оценка сорбционной активности исходных углеродистых сланцев вачской свиты Байкало-Патомского нагорья. Сорбционная активность углеродистых сланцев различается в зависимости

от зоны метаморфизма: для зеленосланцевой фации она составляет 0,37 мг/г, для эпидот-амфиболитовой – 0,68 мг/г, для амфиболитовой 0,59 мг/г. Это показывает, что сорбционная активность углеродистого вещества может значительно различаться в пределах одного месторождения. Однако, в работах исследование проведено после дебитумизации проб, только керогена.

1.4 Особенности переработки упорных углеродистых золотосодержащих руд

Присутствующее в золотосодержащих сульфидных рудах, относящихся к технологическому типу «Г» углеродистое или глинистое вещество, характеризуется различной сорбционной активностью по отношению к комплексным соединениям благородных металлов. В зависимости от упорности руд по типу «Г» переработка может быть осуществлена по одному из вариантов:

1. Прямое цианирование руды с соблюдением специальной технологии, позволяющей устранить или снизить до минимума возможность сорбции БМ из растворов углеродистой составляющей.
2. Цианирование руды после предварительного химического или термохимического окисления углеродистого вещества.
3. Обезуглероживание руды до процессов цианирования, с использованием различных методов обогащения (обесшламливание, флотация).

1.4.1 Обесшламливание

Углеродистое вещество склонно к ошламованию при измельчении, что в дальнейшем негативно влияет на эксплуатационные и технологические показатели флотационного передела, повышая расходы реагентов и снижая селективность процесса. Концентрат загрязняется углеродистыми включениями, доля которых может превышать 10 % [42]. Причиной упорности глинистых руд также является присутствие в них значительного

количества тончайших шламов [43].

Если в исходной руде присутствует склонная к ошламованию фракция, то перед флотацией возможно проведение дешламации. Ввиду того, что некоторые сульфидные минералы, такие как арсенопирит, также склонны к ошламованию, обесшламливание не может считаться универсальной операцией для каждого типа упорных благороднометаллических руд.

Положительный опыт по обесшламливанию получен на фабрике Кремница, по переработке малосульфидных окисленных золотосодержащих руд. Пульпу обесшламливают в сгустителях. В слив последних (из руды, измельченной до крупности 65—66% класса —0,074 мм) переходит до 30% материала с отвальным содержанием золота [44].

Дешламация с использованием комбинирования гидроциклонов и сгустителей применяется на фабрике Пачука при переработке техногенного сырья [45].

На фабриках, при обогащении тонковкрапленных сульфидных руд перед флотационным обогащением применяют сгущение и кондиционирование пульпы до плотности пульпы около 40 % твердого.

В работе [46] приведены результаты по исследованию процесса обесшламливания на упорных рудах месторождений Майское и Бакырчик. Ввиду того, что золото в данных месторождениях ассоциировано с арсенопиритом, который ошламовывается в процессе измельчения применение обесшламливания дало отрицательные результаты, вследствие высоких потерь золота.

Процессы дешламации довольно сложно поддаются контролю и зависят от поведения руды при измельчении. С учетом того, что в пределах одного месторождения технологические свойства руды могут сильно меняться, обесшламливание не является универсальным методом.

1.4.2 Углеродистая флотация

Флотационное выделение углеродистого вещества, по сравнению с обесшламливанием, является более гибким процессом. Ввиду природной

гидрофобности углеродистого вещества возможно его удаление с использованием в качестве реагентов только вспенивателя.

Исследованию процесса флотации углеродистого вещества посвящено очень малое количество работ, ввиду невозможности, в большинстве случаев повышения селективности процесса варьированием реагентного режима. Использование различных вспенивателей, таких как МИБК, сосновое масло, оксаль Т-92 и др. дает схожие результаты. Вероятно, переход сульфидов в пенный продукт происходит под действием механического выноса.

Возможным методом оптимизации процесса углеродистой флотации является подбор типа флотационных машин. В работе [49] проведены испытания пневматической колонной флотомшины в операции углеродистой флотации упорных золотосодержащих руд. Результаты извлечения органического углерода и золота приведены на рисунке 1.9.

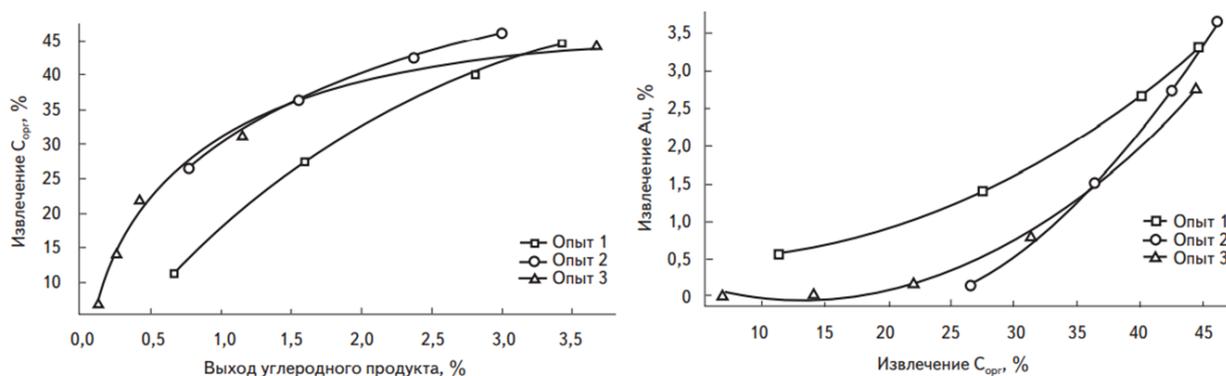


Рисунок 1.9 – Результаты испытания пневматической колонной флотомшины на стадии углеродистой флотации [49]

Эксперименты проведены при одинаковом расходе вспенивателя – 50 г/т. Опыты 1 и 2 проведены на механической флотомашине на крупности помола 80 и 40 % -74 мкм соответственно, опыт 3 на флотомашине Jameson cell.

Наилучшие технологические показатели для углеродистой флотации были получены при крупности питания 80% класса -74 мкм на флотомашине Jameson Cell – при выходе органического углерода 2,5 % его извлечение достигает 40%, при этом потери золота составляют менее 2%. Высокие

технологические показатели достигаются за счет конструктивных особенностей флотомшины данного типа, которые позволяют извлекать в пенный продукт тонкие классы.

В работе [50] приведены данные по исследованию изменения топологии схемы обогащения для упорных золотосодержащих руд месторождений Бакырчик и Майское. Результаты исследований приведена на рисунке 1.10.

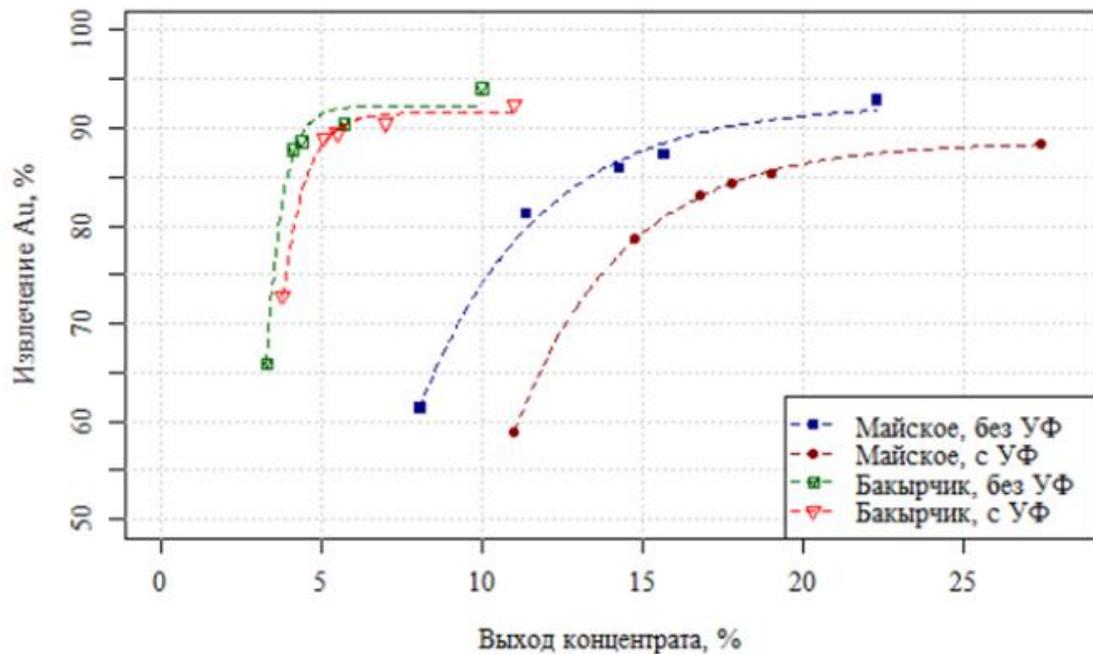


Рисунок 1.10 – Результаты по исследованию изменения топологии схемы обогащения для упорных золотосодержащих руд. УФ-углеродистая флотация [50]

Получено, что применение углеродистой флотации для руд месторождения Майское признано нецелесообразным, так как влечет значительные потери золота с углеродистым концентратом [106]. В то время как для руд месторождения Бакырчик получены положительные результаты.

В работе [51] проведено исследование влияния вспенивателя на процесс углеродистой флотации упорных золотосодержащих руд. Показано, что замена вспенивателя в данном случае оказывает значительное влияние на процесс флотации. Наилучшие технологические показатели получены в экспериментах, где в качестве вспенивателя были использованы Flotanol 7197 и Flotanol 7196. Результаты приведены на рисунке 1.11.

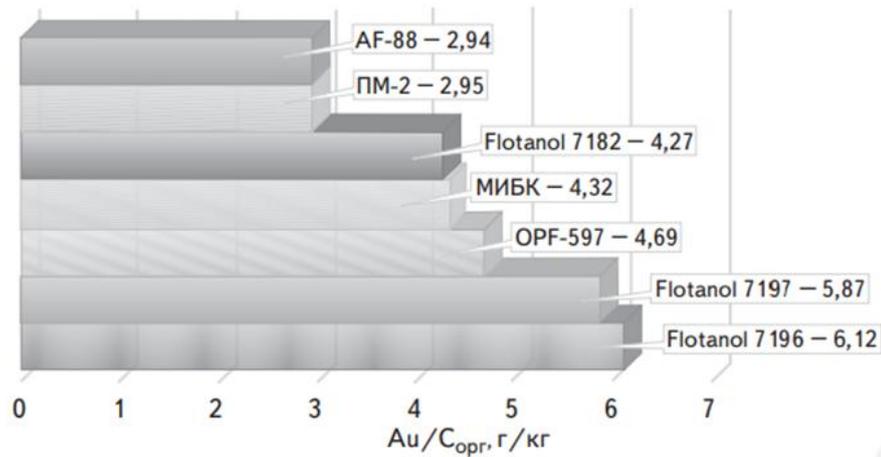


Рисунок 1.11 – Результаты по исследованию влияния различных типов вспенивателей на процесс углеродистой флотации [51]

Обезуглероживание в виде отдельной технологической операции не всегда имеет место. Более универсальным методом является использование селективного депрессора углеродистого вещества на стадии сульфидной флотации.

1.4.3 Сульфидная флотация

В работе [50] проведено исследование влияния селективного депрессора на извлечение золота в сульфидный концентрат. Получено, что для руд месторождения Майское применение депрессора углеродистого вещества позволяет улучшить качество флотационного концентрата. Результаты исследования приведены на рисунке 1.12.

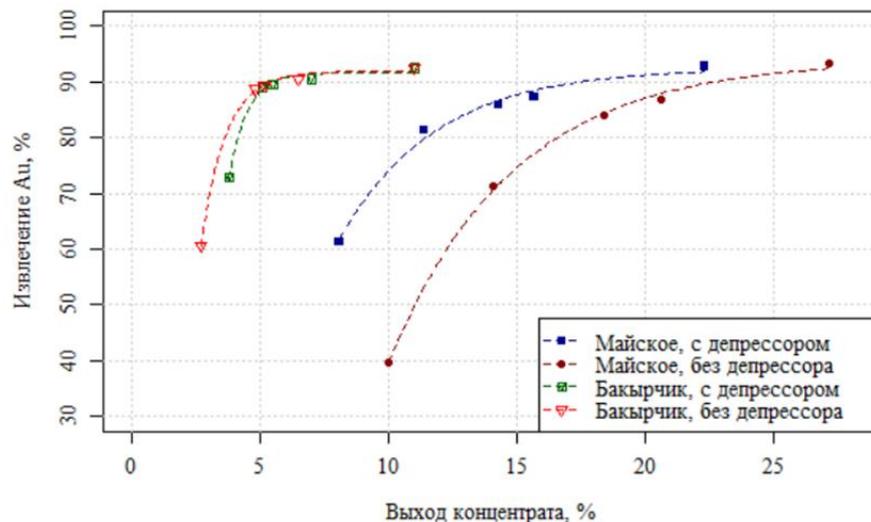


Рисунок 1.12 – результаты по использованию селективного депрессора углеродистого вещества на стадии сульфидной флотации [50]

В работе [48] приведены обобщенные данные по исследованию минералов- и материалов-концентраторов золота. (Таблица 1.5)

Таблица 1.5 – Концентраторы золота

Минерал/материал	Частота концентрирования золота
Пирит	Часто
Арсенопирит	Часто
Халькозин	Относительно часто
Ковеллин	Относительно часто
Халькопирит	Не очень часто
Сульфиды никеля	Относительно часто
Оксиды железа	Относительно часто
Минералы урана	Распространено в Южной Африке
Силикаты и карбонаты	Относительно часто. Золото закапсулировано или находится в рассеянном состоянии по границам зерен
Углеродистое вещество	Часто

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что использование предварительного обезуглероживания в голове процесса позволяет получить более чистые сульфидные концентраты, однако потери золота неизбежны, не только по причине ассоциации с сульфидами, но и по причине концентрации золота в углеродистом веществе. Необходимо проведение исследований и разработке технологий по переработке углеродистых концентратов для доизвлечения золота.

Значительное количество работ посвящены исследованию сульфидной флотации упорных руд [54-56].

В работе [52] проведено исследование влияния комбинирования изоамилового и бутилового ксантогенатов калия на извлечение золота в сульфидный концентрат. Графическая интерпретация исследования приведена на рисунке 1.13, факторы и уровни варьирования приведены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Факторы и уровни варьирования эксперимента при флотации [52]

Фактор и уровень варьирования	-1	0	+1
X_0 – расход CuSO_4 , г/т	-	-	100
X_1 – расход БКК, г/т	10	40	80
X_2 – расход ИЗКК, г/т	0	20	40

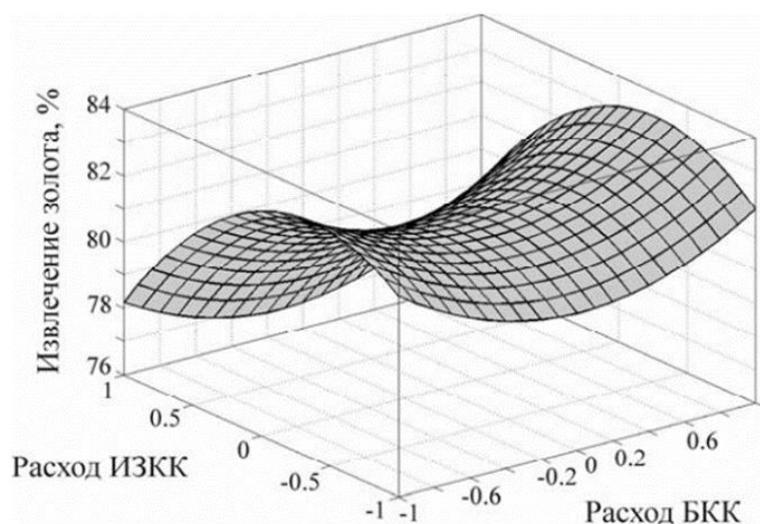


Рисунок 1.13 – Результаты исследования влияния комбинирования изоамилового и бутилового ксантогенатов калия на извлечение золота в сульфидный концентрат [52]

Получено, что комбинация бутилового и изоамилового ксантогенатов калия в соотношении 4 к 1 позволяет увеличить извлечение золота в концентрат на 1,8 % по сравнению с применением только ИЗКК, и на 3,4 % по сравнению с БКК при одновременном снижении расхода реагентов.

Повышения эффективности флотационного процесса сульфидных руд можно достигнуть за счет добавления на стадии измельчения окислителей [53]. Добавление в мельницу смеси реагентов из йода, сульфида и гидроксида натрия сопровождается локальным нагревом поверхности минеральных частиц, интенсифицирующем развитие окислительных процессов, что в соответствии с гипотезой Шведова является необходимым условием флотации сульфидных минералов.

На основании анализа приведенных данных можно сделать вывод о необходимости интенсификации процессов флотации упорных руд исходя из индивидуальных особенностей месторождения.

Выводы по главе 1

1. Запасы богатых и легкообогатимых золотосодержащих руд истощаются, в связи с этим в переработку вовлекаются руды, относящиеся к категории упорных. Упорность руд может быть обусловлена тонкой вкрапленностью золота в минералы-носители, химической депрессией золота на стадии металлургической переработки или присутствием сорбционно активных по отношению к растворенному золоту органических соединений. Руды, относящиеся к категории дважды упорных, могут сочетать в себе несколько критериев упорности.

2. Проведенные исследования показывают, что разработка единой классификации золотосодержащих руд является сложной задачей, к решению которой нужно подходить с различных позиций. Наиболее широко используемой является классификация благороднометалльных руд, разработанная В.В. Лодейщиковым (Иргиридмет). Однако, имеет место уточнение данной классификации.

3. Важной проблемой при переработке упорных золотосодержащих руд является извлечение ультрадисперсного золота, которое закапсулировано в сульфидных минералах и плохо извлекается традиционными методами. Наиболее частыми минералами-носителя «невидимого» золота являются арсенопирит и мышьяковистый пирит. Перспективным способом извлечения ультрадисперсного золота из упорных руд за счет его укрупнения, может являться обработка исходного сырья и продуктов обогащения с использованием различных физико-энергетических методов воздействия.

4. Ввиду уникального строения углеродистого вещества остается малоизученным вопрос, какая именно его составляющая обладает повышенной сорбционной активностью по отношению к растворенному

золоту. Основными формами органического углерода в осадочных породах являются: кероген – тонко рассеянное органическое вещество, нерастворимое в большинстве органических растворителей и условно растворимая часть – битум. Показано, что сорбционная активность углеродистого вещества может значительно различаться в пределах одного месторождения.

5. На основании анализа приведенных данных можно сделать вывод о необходимости интенсификации процессов флотационного обогащения упорных руд исходя из индивидуальных особенностей месторождения.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Месторождения упорных золотосодержащих руд и их переработка

Объектом исследования являлись упорные сульфидные золотосодержащие руды. На рисунке 2.1 представлены наиболее крупные месторождения данного типа руд.



Рисунок 2.1 – Наиболее крупные месторождения упорных золотосодержащих руд [57]

Характерными представителями данного типа руд в России являются месторождения Нежданинское, Сухой Лог, Майское, Албазинское и др. Упорность данного типа руд обусловлена тонкой вкрапленностью золота в сульфидные минералы и присутствием сорбционно-активного углеродистого вещества.

Ввиду присутствия углеродистого вещества для переработки упорных золотосодержащих руд используется углеродистая флотация во главе процесса, подавление углеродистого вещества селективно действующими депрессорами и гравитационное разделение флотационного концентрата на высоко- и низкоуглеродистый продукты.

На рисунке 2.2 представлена действующая блок-схема переработки упорных золотосодержащих руд.

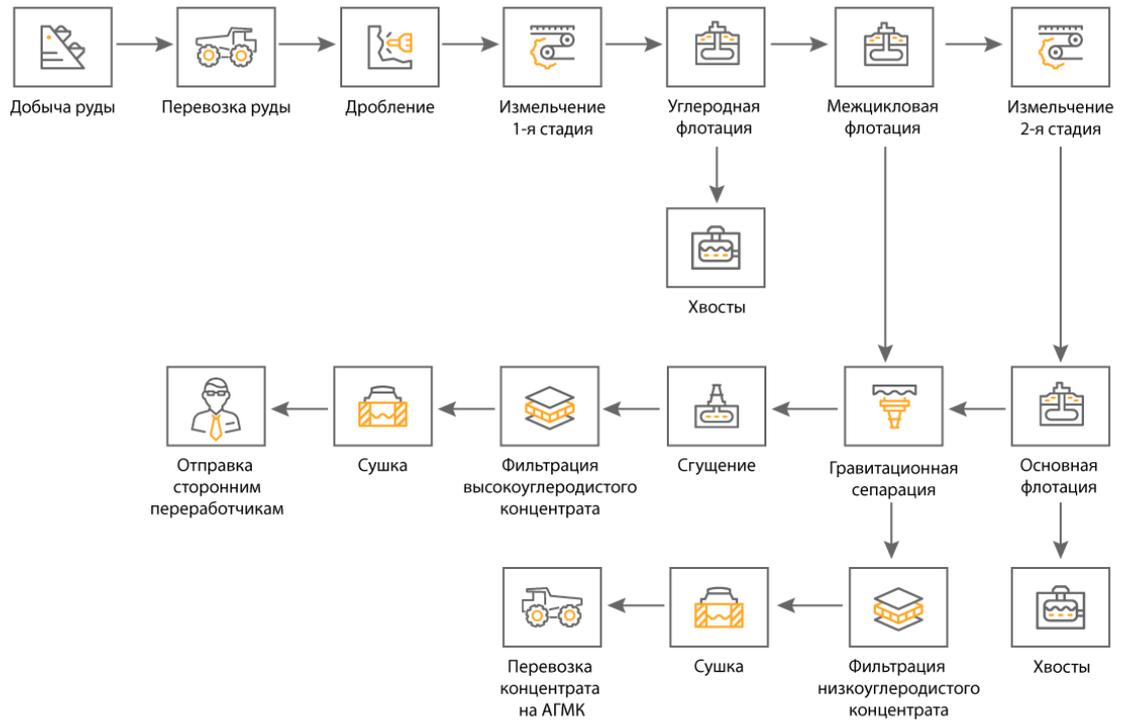


Рисунок 2.2 – Блок-схема переработки упорных руд [81]

Ввиду высокой сорбционной активности углеродистого вещества металлургическая переработка флотационного сульфидного концентрата невозможна, когда соотношение $Au/C_{орг} < 8$ г/кг [82]. При невыполнении соотношения требуется дополнительное гравитационное обогащение концентратов. В результате получается два продукта высокоуглеродистый концентрат (ВУК) и низкоуглеродистый концентрат (НУК). НУК после сушки транспортируется на металлургический комбинат. ВУК отправляется для продажи третьим сторонам в Китай, ввиду невозможности переработки.

2.2 Особенности геологии и минералогии месторождений упорных золотосодержащих руд

Метасоматическая модель месторождения упорных золотосодержащих руд представлена на рисунке 2.3.

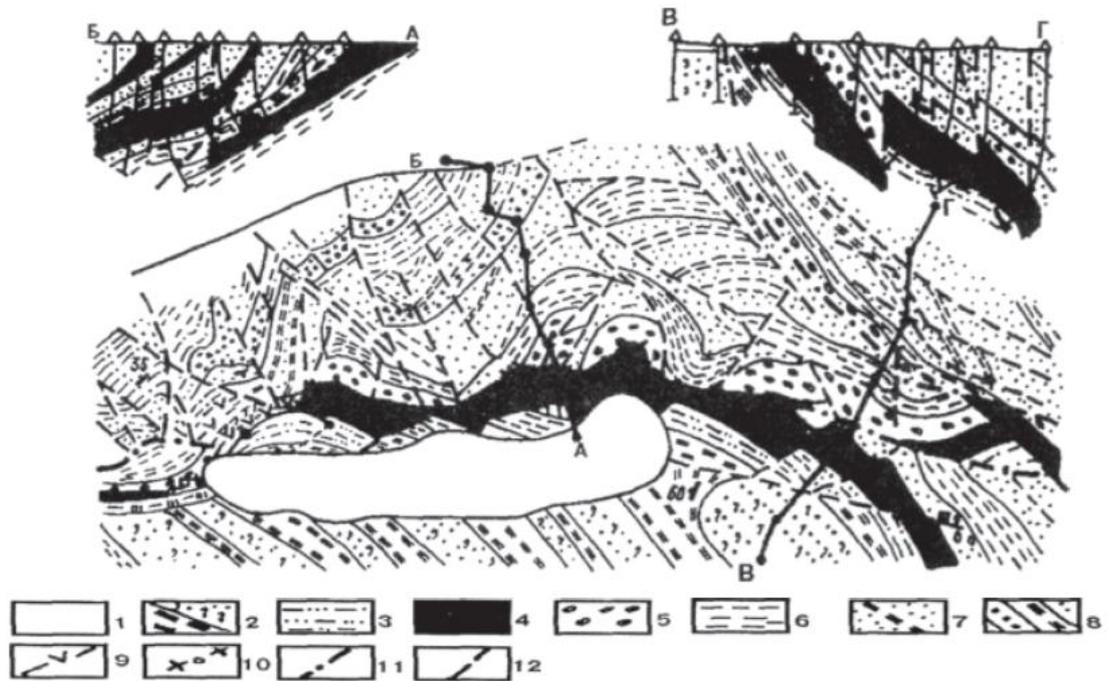


Рисунок 2.3 – Метасоматическая модель месторождения упорных золотосодержащих руд: 1 – рыхлые отложения; 2 – кокпектинская свита; 3 – буконьская свита, подсвита песчаников; 4 – продуктивная пачка; 5 – шаровые песчаники; 6 – аргиллиты; 7 – песчаники; 8 – переслаивание песчаников и углеродосодержащих сланцев; 9 – дайки диоритовых порфиров; 10 – трахиандезитовые порфиры; 11 – шов Кшыловского разлома; 12 – второстепенные нарушения [83]

Структуры руд на месторождении представлены структурами отложения, замещения, распада твердых растворов и перекристаллизации. Основные текстуры руд вкрапленные (95 % всего количества руд), прожилковые и брекчиевидные текстуры отмечаются только в некоторых рудных телах.

По морфологическим особенностям и вещественному составу, можно выделить три подтипа:

- вкрапленные руды, представленные осадочными гидротермально измененными породами (алевролиты, песчаники, гравелиты и др.);
- вкрапленные руды, представленные минерализованными дайками;
- прожилковые руды, представленные прожилками и, редко, жилами кварц-кальцит-антимонитового состава, наложенные на руды 1 подтипа.

Упорные сульфидные руды, как правило, залегают в углеродисто-терригенных породах одноименной свиты (алевролиты, песчаники, гравелиты, конгломераты), содержащих пирит-пирротиную, карбонатно-железистую и фосфатную минерализацию.

Самородное золото имеет пленочную, капельную, шаровую, амебообразную, комковую, дендритовую, прожилковые формы. Превалируют микроскопические и субмикроскопические (размером менее 10 мкм) включения золота в пирите и арсенопирите. В работе [91] получено, что ультрадисперсные частицы золота размерностью от 100 до 5 нм располагаются преимущественно в арсенопирите, в меньшей степени в мышьяковистом пирите. (Рисунок 2.4) Эта закономерность подтверждается и другими исследователями [89, 90].

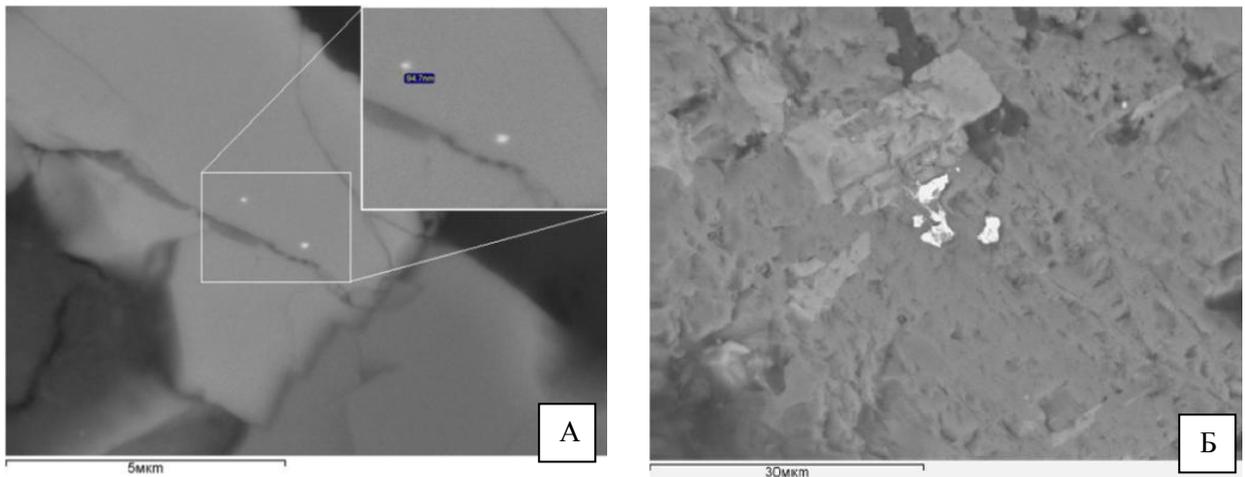


Рисунок 2.4 – Образцы месторождения упорных руд – А: ультрадисперсные частицы золота (белое) в арсенопирите (серое); Б: РЭМ-изображение ультрадисперсного золота (белое) в мышьяковистом пирите (серое) [89]

На исследуемых образцах руд месторождения было проведено микротомографическое исследование. На рисунке 2.5 показана прожилково-вкрапленная минерализация сульфидов и вкрапленность золота в сульфидные минералы.

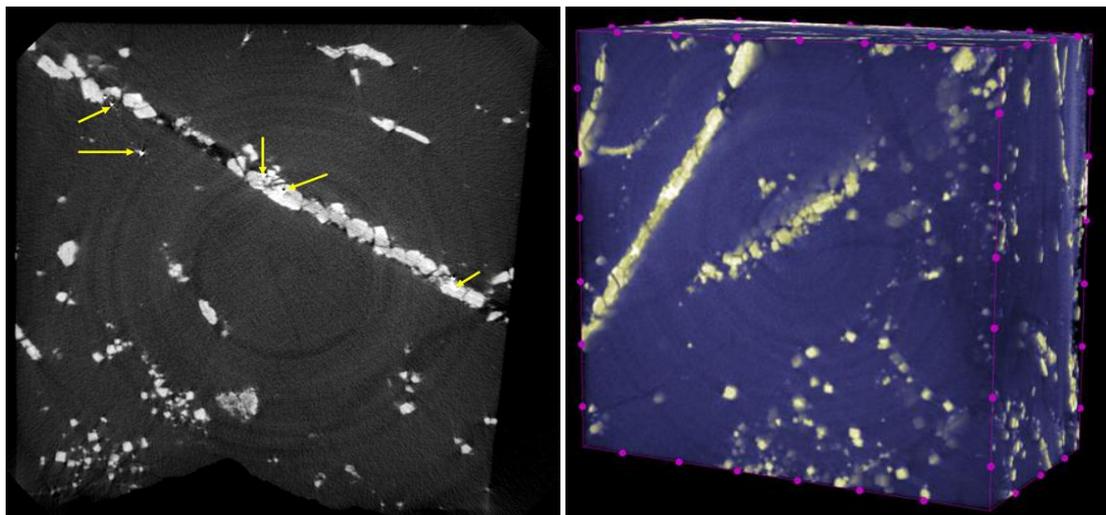


Рисунок 2.5 – Микротомографическое исследование образцов руды месторождения

В работе [84] отмечено, что значительная часть золота в месторождении сконцентрирована в углеродистом веществе. С использованием электронной микроскопии в шунгите были обнаружены включения ультрадисперсного самородного золота. Было получено, что количество благородного металла в углеродистом веществе может достигать 10-30% от общего количества в руде [87].

Упорные золотосодержащие руды могут представлять интерес как возможный источник металлов платиновой группы. В работе [92] приведены данные о содержании платины и осмия в сульфидизированных алевропесчаниках, которое достигает первых г/т. Содержание платины в прожилково-вкрапленных пирит-арсенопиритовых рудах может достигать 5,71 г/т, содержание осмия 2,8 г/т, содержание иридия 3,2 г/т.

Антраксолит упорных сульфидных месторождений золота по структуре является подобным карельским антраксолитам, которые считаются эталонными представителями твердых битумов [93]. В связи с этим углеродистое вещество месторождений данного типа может именоваться шунгитовым.

В рудах месторождений данного типа были обнаружены нанотрубки различной формы. Округлые или сферические, заполненные чистым металлом – «самородные» обычно непрозрачные, а заполненные

наноминералами сульфидов, арсенидов, сульфосолей, карбидов, оксидов – полупрозрачные и прозрачные. [84] Нанотрубки встречаются в нанослоях золотоносных сульфидов (рисунок 2.6) (арсенопиритов и пиритов) и в среде твердого углеродистого вещества (шунгита), находящегося в тесной парагенетической ассоциации с сульфидами.

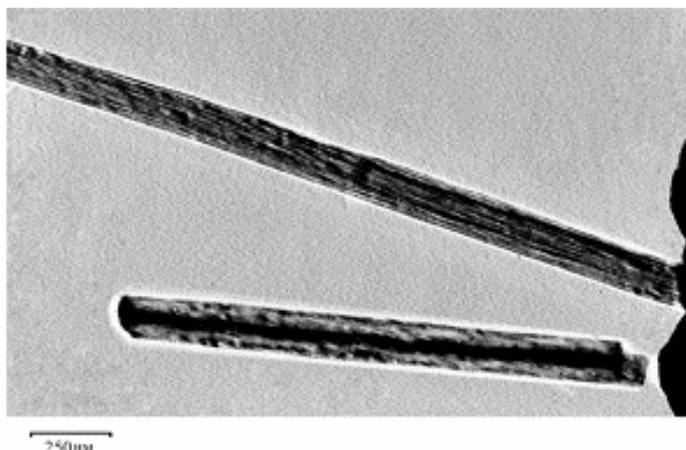


Рисунок 2.6 – Две нанотрубки, игольчатые нанокристаллы с гранями, размером до 100 нм [85]

Также среди шунгита были обнаружены сферические полупрозрачные тела с фуллереноподобной структурой. (Рисунок 2.7)

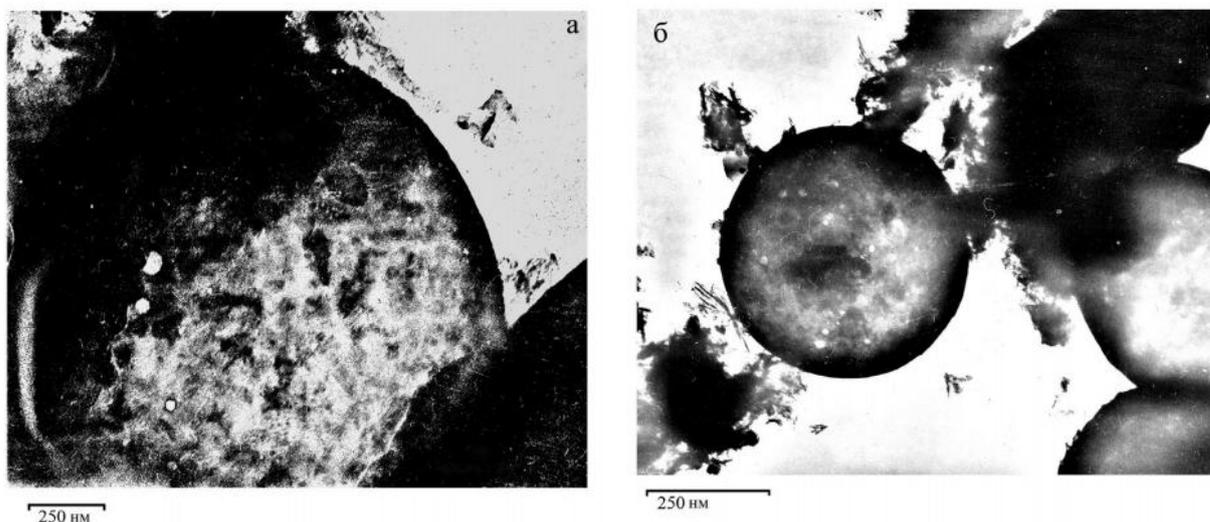


Рисунок 2.7 – Сферическая фуллереноподобная структура из рудного шунгита [86]

В пределах Кызыловской зоны разломов выделяют три типа шунгитоносных пород – высокоуглеродистый шунгит ($C_{орг}$ более 25%), среднеуглеродистый шунгит ($C_{орг}$ 5-25%), низкоуглеродистый шунгитсодержащий (обычно $C_{орг}$ 1-5%) и ряд минеральных разновидностей

шунгитоносных руд. [94] Строение углеродистого вещества у всех типов шунгитоносных пород гетерогенно.

ИК-спектроскопическое исследование, проведенное в работе [95], позволило получить дополнительную информацию о структуре шунгитового углерода и качественном составе функциональных групп на их поверхности. Получено, что ИК-спектры образцов месторождения дважды упорных руд представлены соединениями карбонильной, карбоксильной, гидроксильной, фенольной и аминной группами, что характеризует их сходство с промышленными активированными углями растительного происхождения, что предопределяет их повышенную сорбционную активность по отношению к золоту.

На рисунке 2.8 приведены электронно-микроскопические снимки шунгитовой породы. Образец представлен плотными образованиями с прочными агломератами.

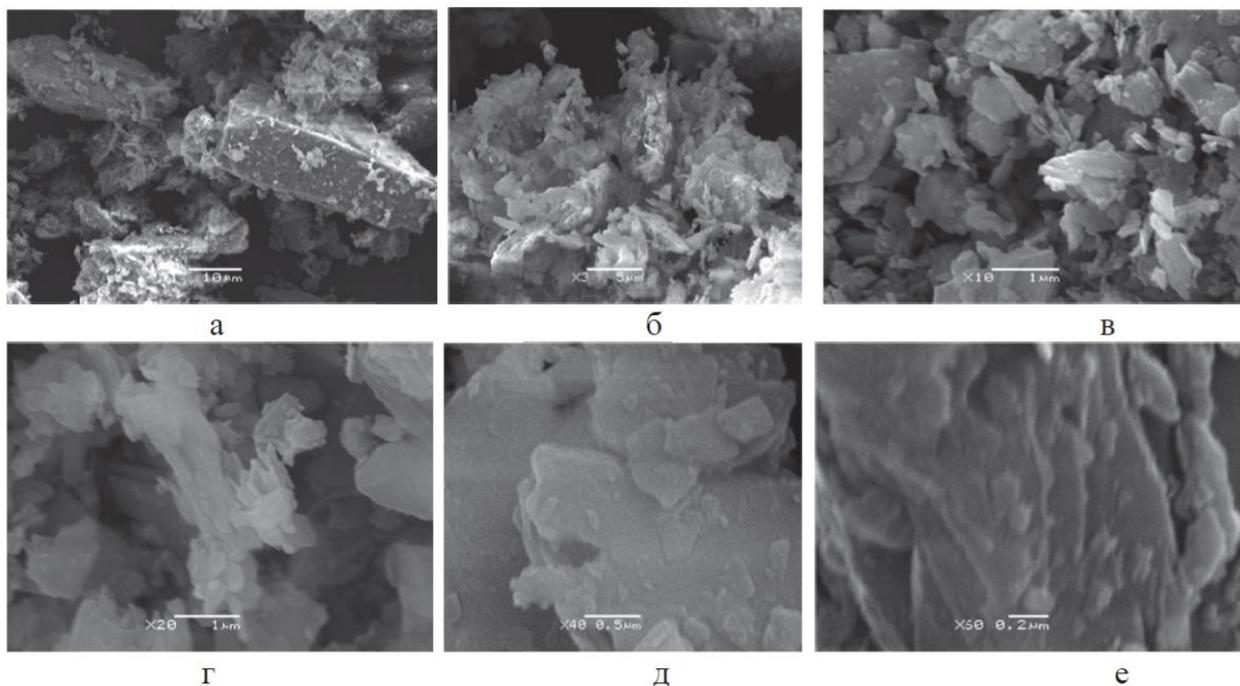


Рисунок 2.8 – Электронно-микроскопические снимки шунгитовой породы:
а) x1000; б) x3000; в) x10000; г) x20000; д) x40000; е) 60000 [95]

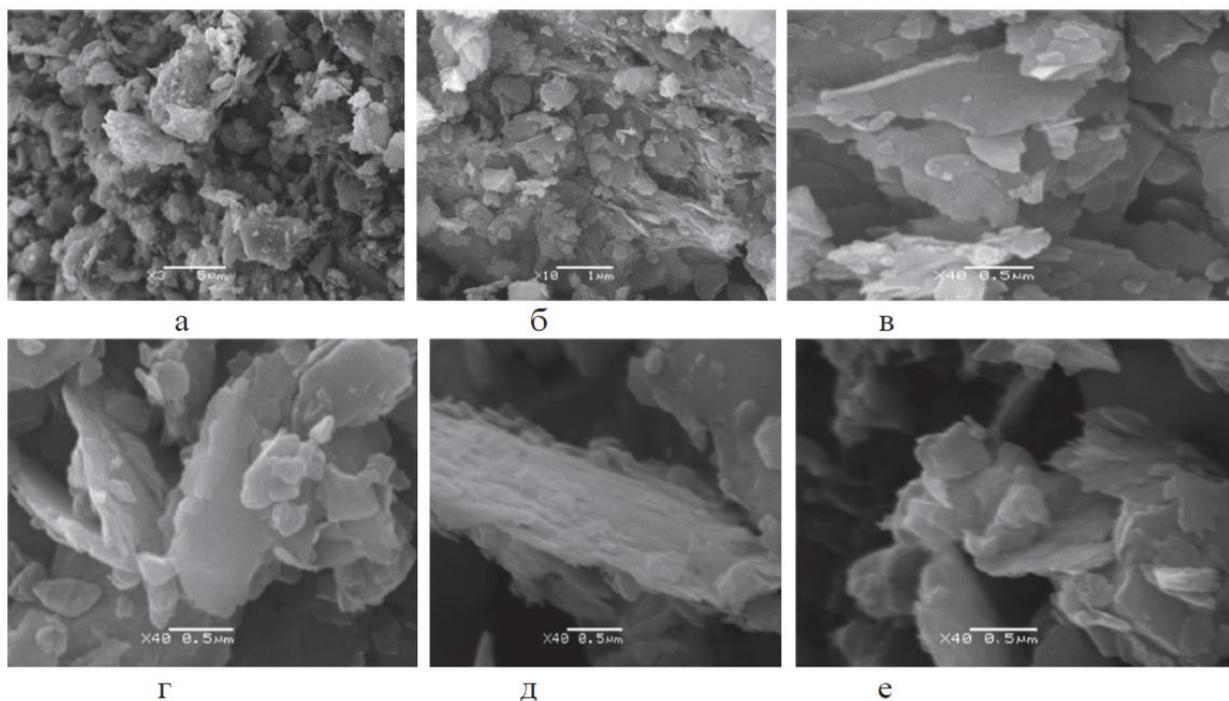


Рисунок 2.9 – Электронно-микроскопические снимки углеродного концентрата:
а) x3000; б) x10000; в); г); д); е) 40000 [95]

На рисунке 2.9 приведены электронно-микроскопические снимки углеродистого концентрата. В результате физико-механических воздействий на руду происходит изменение поверхностной структуры материала. Полученные изображения имеют высокое сходство с шунгитами Карелии.

Структурная аналогия антраксолита образцов упорных золотосодержащих руд и высших антраксолитов была установлена по результатам термического, рентгеновского анализа и электронографии [94].

2.3 Технологическая типизация руд

Анализ результатов многочисленных исследований минералогического и вещественного состава различных проб упорных сульфидных золотосодержащих руд [84,86,97-101] показывает, что по степени окисления руды месторождения неоднородны, в зависимости от степени окисления сульфидов выделены окисленные, смешанные и первичные руды.

Окисленные руды распространены до глубины 30-40 м и к настоящему времени на разведанных участках практически полностью отработаны. Ниже идут смешанные руды, а более глубокие горизонты представлены первичными рудами [102].

Окисленные руды представлены в значительной степени измененными осадочными породами кварцево-серицитового и кварцево-хлорит-серицитового состава с примесью каолинита и рудных минералов. Золото, находящееся в самородном состоянии, распределено сравнительно равномерно. Основная масса его находится в тонком микроскопическом/субмикроскопическом состоянии, и образует включения в кварце и лимонит-гетит-скородитовой основной массе.

Первичные руды распространены, как правило, до глубины свыше 1000 м. Основная масса руд сложена кварцем, глинисто-серицитовым материалом и углеродистым веществом, а основную массу сульфидов составляют пирит и арсенопирит (97,4 %) [96]. На рисунке 2.10 представлен минералогический состав исследуемой руды.

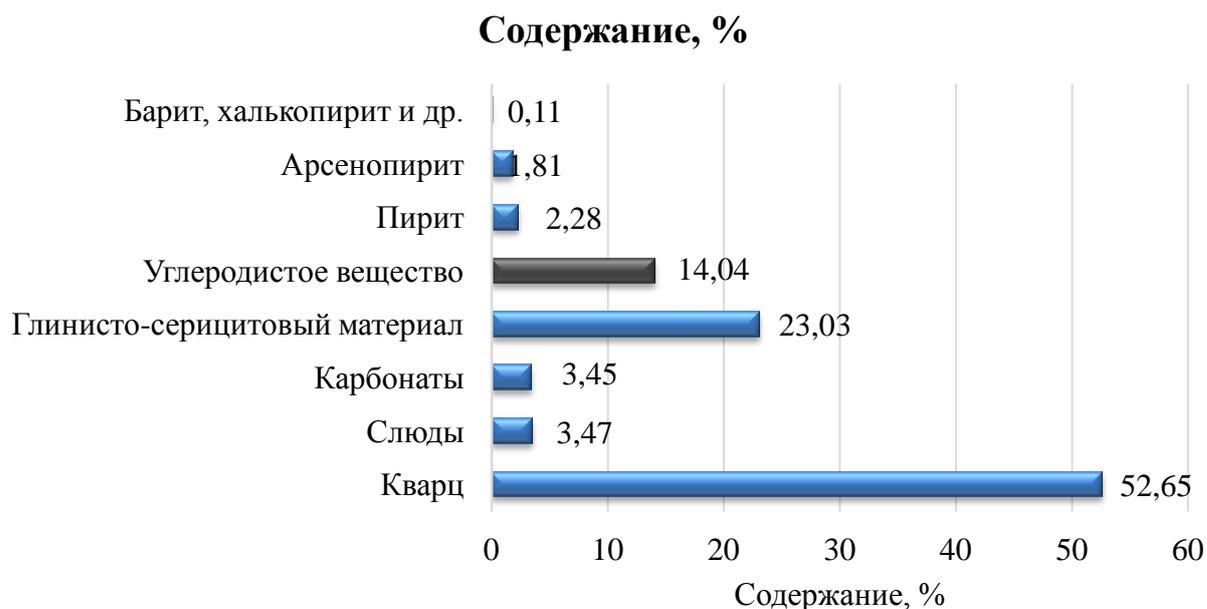


Рисунок 2.10 – Минералогический состав исследуемой руды

Качественно-количественный состав породообразующих минералов близок за исключением незначительного различия в количественных соотношениях кварца и серицита. Присутствует углеродистое вещество в пределах 1-2 %. Углеродистые минералы находятся в тесном прорастании с сульфидными минералами. Небольшое различие проб наблюдается лишь в содержаниях арсенопирита и золота.

Химический состав первичных руд месторождения довольно устойчив, главным ценным компонентом является золото, попутными - серебро, мышьяк и сера сульфидная.

Промышленную ценность в руде представляет только золото (среднее содержание 8,0–9,5 г/т), содержание серебра незначительно. На рисунке 2.11 представлены карбонат-кварцевые брекчии с прожилково-вкрапленной минерализацией на аншлифах исследуемой руды.

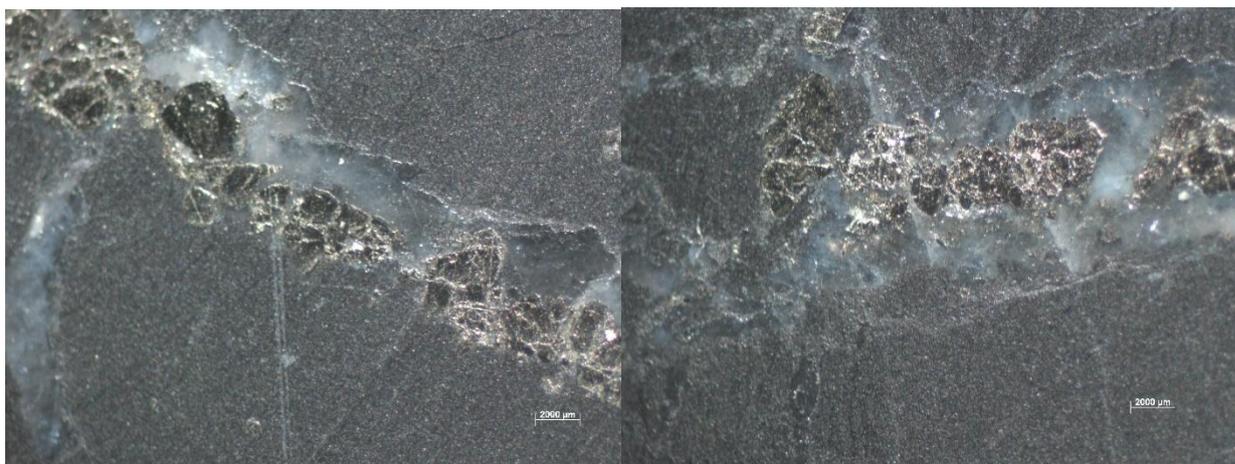


Рисунок 2.11 – Карбонат - кварцевые брекчии с прожилково-вкрапленной минерализацией. Аншлифы образцов исследуемой руды

Исследуемая руда относится к дважды упорным сульфидных золотосодержащим рудам вследствие тонкой вкрапленности золота в сульфидные минералы и присутствия сорбционно активного углеродистого вещества.

Лодейщиковым В. В. было отмечено, что руды и концентраты данного типа руд представляют собой одну из наиболее сложных по составу и упорных в технологическом отношении разновидностей углеродсодержащего рудного сырья [79].

2.4 Методология исследований

План проведения исследований по диссертационной работе приведен на рисунке 2.12.

2.4.1 Методика флотационного обогащения руд

Принципиальная схема флотационного обогащения сульфидных золотосодержащих руд представлена на рисунке 2.13.

Навеска руды, крупностью 40 % класса -71 мкм измельчается в шаровой мельнице до получения материала крупностью 60 % класса -71 мкм. Далее измельченная навеска руды подается в камеру флотомашин. Учитывая природную гидрофобность углеродистого вещества в качестве реагентов достаточно добавление только вспенивателя. Идет процесс обратной флотации, при котором в пенный продукт извлекается углеродистое вещество, а в камерном продукте остаются сульфидные минералы. После углеродистой флотации камерный продукт поступает на доизмельчение. Полученная навеска крупностью 90 % класса -71 мкм поступает на основную сульфидную флотацию. Идет процесс прямой флотации, где пенный продукт является ценным компонентом. В качестве реагентов для используются: медный купорос – активатор сульфидных минералов, дитиофосфат натриево-бутиловый и бутиловый ксантогенат калия – собиратели для сульфидных минералов и вспениватель [105]. Цикл сульфидной флотации включает в себя основную, контрольную и две перечистные флотации. После флотационного обогащения продукты высушиваются. Пенный продукт II перечистой флотации является сульфидным концентратом.



Рисунок 2.12 – План проведения исследований по диссертационной работе

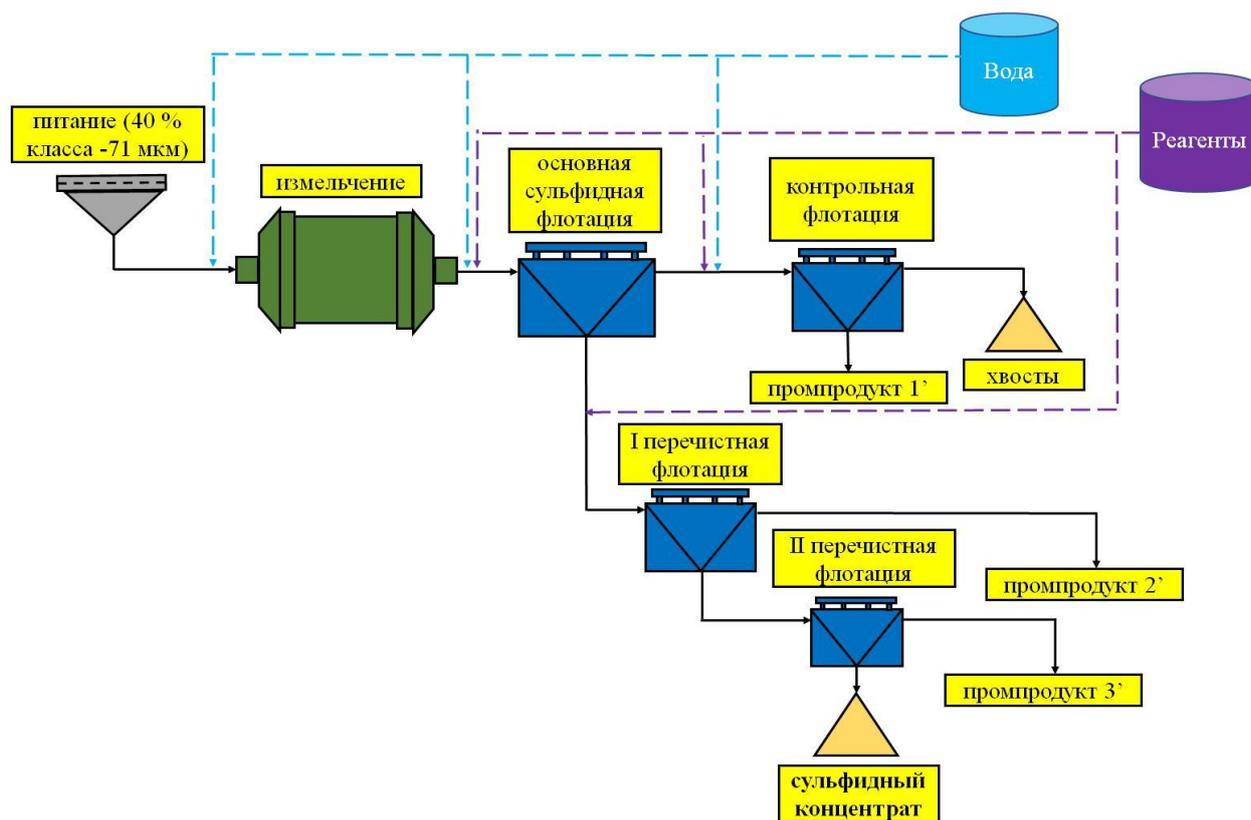


Рисунок 2.13 – Принципиальная схема флотационного обогащения сульфидных золотосодержащих руд

2.4.2 Методика выщелачивания золота из флотационных концентратов

Методика проведения тестовых испытаний по выщелачиванию золота включала в себя получение сульфидных флотационных концентратов по методике, приведенной на рисунке 2.1 и последующее контактирование навески при постоянном перемешивании с мочевиной. Основываясь на литературных данных [78], было выбрано время контактирования 10 часов. После контактирования проводится отделение твердой и жидкой фазы с последующим анализом на содержание золота.

2.4.3 Методика флотационного выделения углеродистого вещества

В настоящее время существует два самых популярных направления в развитии выделения углеродистого вещества из углеродистых руд:

- с использованием флотационных методов обогащения (основано на разной смачиваемости углеродистой составляющей рудой с двумя веществами, резко отличающимися плотностью)
- с использованием кислотной обработки (разрушение минеральной части пород различными кислотами)

Преимуществом флотационного способа является сохранение структуры углеродистого вещества [87]. Наиболее часто используемым методом является обработка образцов углеродистой руды кислотами, с применением отмучивания, центрифугирования и т.д. Главными недостатками данного метода являются: изменение структуры керогена [88], и присутствие в полученных концентратах агрегатов (фрамбоидов), которые образуются из-за связи сульфидов с углеродом [88].

Принципиальная схема флотационного выделения углеродистого вещества из образцов сульфидной золотосодержащей руды представлена на рисунке 2.14.

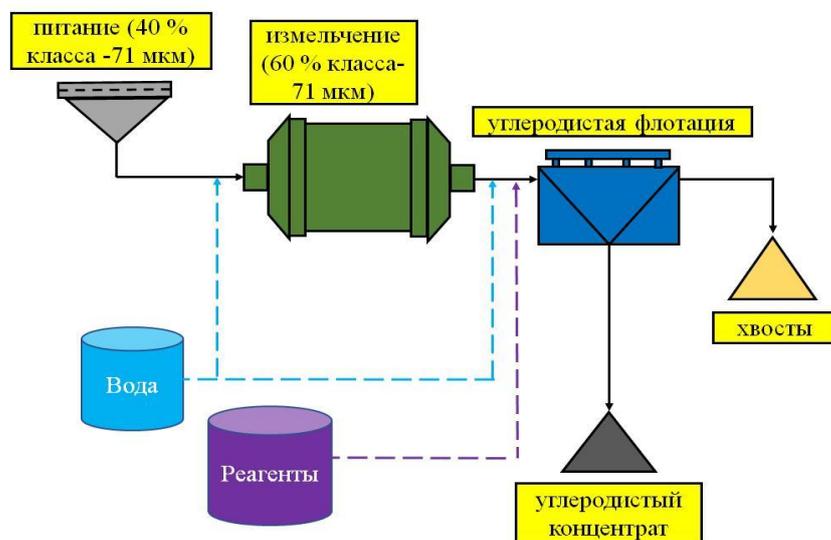


Рисунок 2.14 – Принципиальная схема флотационного выделения углеродистого вещества

Навеска руды измельчается в шаровой мельнице до 60% класса – 71 мкм. Полученный измельченный продукт обрабатывается смесью воды (300 мл) и петролейного эфира (25 мл) во флотомашине ФМЛ-0,3 в течение 3-5 минут. При отстаивании в слое петролейного эфира собирается УВ. Извлечение углеродистого вещества производится многократно с добавлением новой порции

эффира. Для полного извлечения УВ достаточно повторить шесть-восемь раз. Полученные фракции объединяют и помещают в делительную воронку. После добавления воды, полученная смесь энергично встряхивается. После отстаивания водная часть сливается, в воронку снова добавляется вода и снова встряхивается. Процесс повторяется около 30 раз. Затем концентрат высушивается.

2.4.4 Методика проведения термического анализа

В настоящее время все чаще для исследования органической составляющей образцов используют термические методы анализа [64-66]. Термический анализ представляет собой группу аналитических методов, в которых физические свойства или химические реакции вещества измеряют как функцию температуры. В данную группу методов включены следующие методы: дифференциальный термический анализ (ДТА), термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и др.

ДТА и ДСК являются двумя тесно связанными методами, в которых исследуемый материал обычно подвергается запрограммированному изменению температуры для изучения термических эффектов в материале. Термин «дифференциальный» указывает на то, что рассматривается различие в поведении между исследуемым материалом и предположительно инертным эталонным материалом. Таким образом, можно найти температуру, при которой любой объект либо поглощает, либо выделяет тепло. Это позволяет определять, например, температуру фазовых переходов и порядок химических реакций.

ТГА – это метод термического анализа, в котором масса образца измеряется во времени при изменении температуры. Это измерение содержит информацию о физических явлениях, таких как фазовые переходы, поглощение, адсорбция и десорбция; а также химические явления, включая хемосорбцию, термическое разложение и реакции твердого газа (например, окисление или восстановление).

Объединив прибор для термогравиметрического анализа с таким прибором как Фурье-ИК спектрометр, масс-спектрометр или хромато-масс-спектрометр,

можно дополнительно получить данные о типе выделяющихся газов как функции температуры или времени. Высокий уровень исследований и характеристики материалов может быть достигнут путем подключения прибора для ТГА к квадрупольному масс-спектрометру. Все выделившиеся газы поступают сразу в ионный источник с электронным пучком масс-спектрометра по кварцевому капилляру, нагретому до 300°C.

2.4.4.1 Термогравиметрическое и масс-спектроскопическое исследование выходящих газов

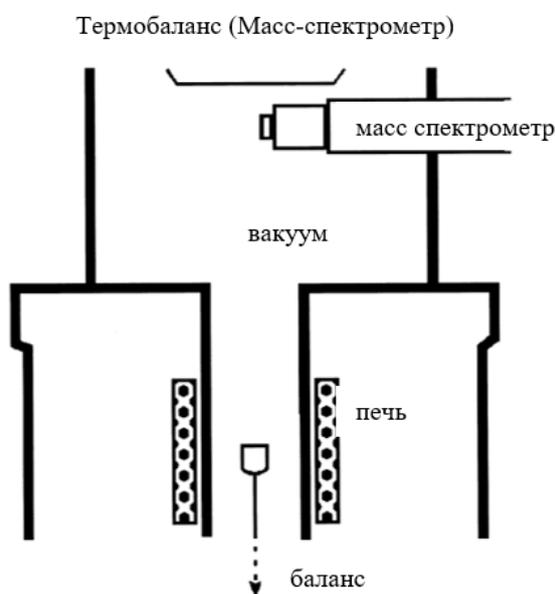


Рисунок 2.15 – Оборудование для высоковакуумной дегазации [67]

Термогравиметрическое и масс-спектроскопическое исследование выходящих газов органической составляющей продуктов обогащения и исходной руды было проведено, используя систему SKIMMER с квадрупольным масс-спектрографом QMS403/5, совмещенную непосредственно с печью прибора STA 409CD, производителя Netzsch (Германия) называемый ДЕГАЗ (DEGAS) [67, 68]. Принципиальная схема устройства представлена на рисунке 2.15.

Параметры эксперимента: масса образца ≈ 3 мг, максимальная температура нагрева 1400°C, шаг нагрева 5 °C /мин, среда – вакуум, давление $6,31 \cdot 10^{-7}$ - $5,16 \cdot 10^{-7}$ мбар. Онлайн снятые спектры охватывают диапазон до m/z равное 100.

2.4.4.2 Термогравиметрическое исследование образцов

Термогравиметрическое исследование образцов проводилось на приборе совмещенного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC1 HT MX1 производителя MettlerToledo (Швейцария), работающем в интервале температур 20-1600 °С. Схема анализатора в общем виде приведена на рисунке 2.16.

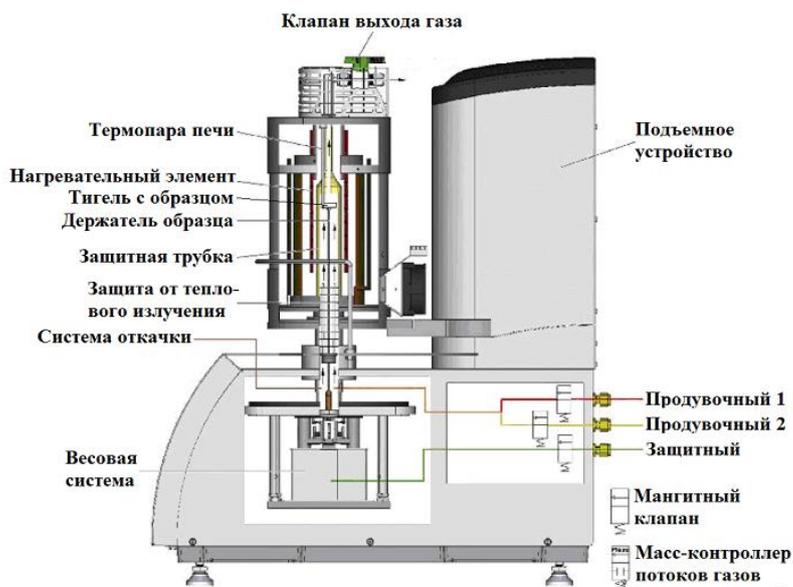


Рисунок 2.16 – Схема синхронного термоанализатора [69]

Корректное нахождение значений кинетических параметров может быть выполнено, согласно [70], при наличии не менее трех термических измерений с различными скоростями нагрева. Термическое исследование флотационных концентратов проводилось в воздушной среде с шагами нагрева 5 °С, 10 °С и 20°С.

2.4.5 Методика расчета энергии активации

Для построения кинетической модели процесса используются экспериментально полученные данные термоаналитических кривых по уравнениям скоростей реакций. Термоаналитический сигнал которых может быть выражен суммарной энтальпией для дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), либо суммарной потерей массы для термогравиметрии (ТГА). Данный сигнал преобразовывают в степень превращения (x), которая

определяется соотношением изменения массы образца Δm_k к общему изменению массы Δm_{tot} , которое произошло в течение всего процесса (1) [76]:

$$x = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} = \frac{\Delta m}{\Delta m_{tot}}, \quad (2.1)$$

где m_0 – начальная масса образца, m – текущая масса образца, m_f – конечная масса образца.

Скорость реакции может быть выражена суммарным уравнением кинетики [14]:

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(x), \quad (2.2)$$

где x – степень превращения исходного реагента (степень конверсии), t – время, E_a – энергия активации – Дж·моль⁻¹, A – предэкспоненциальный фактор – с⁻¹, R – универсальная газовая постоянная – 8,314 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, T – абсолютная температура – К. Вид $f(x)$ представляет собой математическую модель кинетической функции, зависит от типа и механизма реакции.

При динамическом методе анализа зависимость изменения температуры от времени выражается как [69]:

$$T = T_0 + \beta t, \quad (2.3)$$

где T_0 – начальная температура, °С; β – скорость нагрева образца, °С/мин.

Также выполняется соотношение [70]:

$$\frac{dx}{dT} = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{dt}{dT}, \quad (2.4)$$

где dx/dT – выражение для динамической скорости реакции, dt/dx – выражение для изотермической скорости реакции, dt/dT – скорость нагрева (β).

Подставляя уравнение (2.3) в (2.4) получаем следующее выражение:

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} f(x), \quad (2.5)$$

Уравнение (2.5) является основным уравнением скорости реакции динамической кинетики.[71]

Наиболее популярными методами кинетического анализа являются: дифференциальный анализ Фридмана [72], интегрально- кинетический анализ Озавы-Флина-Уолла [73], метод Киссинджера [74]. При этом из эксперимента берутся точки равной степени превращения всех кривых без учета типа реакции. Скорость реакции при постоянной степени превращения x является только функцией температуры.

Функция $f(x)$ имеет следующий вид [71]:

$$f(x) = (1-x) \cdot n, \quad (2.6)$$

где n – численный параметр, определяющий вид функции $f(x)$ (порядок реакции), который приобретает физический смысл в интервале от 0 до 3, в остальных случаях это только численный параметр, который помогает более точно охарактеризовать термогравиметрическую кривую.

2.4.5.1 Расчет поверхностной энергии активации образцов с использованием дифференциального метода Фридмана

Взяв за основу уравнение (2.4), Фридман предложил принять логарифм скорости реакции dx/dt в качестве функции температуры при заданной степени конверсии. Полученная кинетическая модель Фридмана для n -го порядка реакции имеет вид [72]:

$$y = \ln A + n \ln(1-x) + \left(\frac{-E_a}{R}\right) z, \quad (2.7)$$

где $y = \ln(dx/dt)$, $z = 1/T$.

Зависимость логарифма скорости конверсии dx/dt от $1/T$ представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой равен [72]:

$$m = \frac{E_a}{R}, \quad (2.8)$$

а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, равен $\ln A$.

2.4.5.2 Расчет поверхностной энергии активации образцов с использованием метода Озавы-Флина-Уолла

Методика расчета неізотермической кинетики была предложена одновременно в работах Озавы [73] и Флина и Уолла [75]. Преимуществом данного метода является то, что энергия активации может быть определена, не зная функций $f(x)$ и $g(x)$, однако это справедливо только при предположении что данная реакция является одностадийной.

Математически данный метод имеет вид [75]:

$$\ln g(x) = \ln \frac{AE_a}{\beta R} - 2,315 - 0,457 \frac{E_a}{RT} \quad (2.9)$$

Зависимость $\ln(\beta)$ от $1/T$ будет представлять прямую с тангенсом угла наклона:

$$m = \frac{-1,052E_a}{R} \quad (2.10)$$

2.4.6 Методика определения сорбционной активности углеродистого вещества

В экспериментальном исследовании сорбционной активности углеродистого вещества применялись растворы аммиачных комплексов золота. [77] В качестве источника благородных металлов были использованы листы сусального золота (содержание $Au \geq 97\%$). Сорбционная активность изучалась в статических условиях путем контактирования навески углеродистого вещества при постоянном перемешивании с золотосодержащим раствором. После контактирования проводилось отделение твердой и жидкой фазы с последующим сжиганием углеродистого вещества.

2.4.7 Экспериментально-теоретические исследования влияния СВЧ-нагрева на извлечение золота из технологически упорных руд

Подготовка концентратов для СВЧ-обработки была проведена в соответствии с вышеописанными методиками. Полученные навески помещаются в фарфоровые тигли и подвергаются нагреву в СВЧ-печи. Температура в процессе обработки определялась бесконтактным пирометром с лазерным указателем - Пирометр 830-T4 (Testo). СВЧ-печь фирмы Moulinex (мощность до 600 вт и время до 30 минут). Полученные после обработки пробы анализируются на золото.

Выводы по главе 2

1. Установлено, что основными рудными минералами в руде являются пирит и арсенопирит (97,4%). Главным ценным компонентом является золото. Ультрадисперсные частицы золота размерностью от 100 до 5 нм располагаются преимущественно в арсенопирите, в меньшей степени в мышьяковистом пирите.

2. Руды исследуемого месторождения относятся к дважды упорным сульфидных золотосодержащим рудам вследствие тонкой вкрапленности золота в сульфидные минералы и присутствия сорбционно активного углеродистого вещества (1-2 %). По типу руды месторождения Бакырчик принадлежат к золото-кварцевым-сульфидным в углеродсодержащих песчано-сланцевых толщах (черные сланцы).

3. Обосновано, что антраксолит месторождений упорных золотосодержащих руд по структуре является подобным карельским антраксолитам, которые считаются эталонными представителями твердых битумов. В связи с этим углеродистое вещество месторождений данного типа именуется шунгитовым.

4. Установлено, что углеродистая составляющая месторождений может служить источником для добычи такого типа сырья как углеродные нанотрубки и фуллерены. Получено, что ИК-спектры образцов упорны представлены соединениями карбонильной, карбоксильной, гидроксильной, фенольной и аминной группами, что характеризует их сходство с промышленными

активированными углями растительного происхождения, что предопределяет их повышенную сорбционную активность по отношению к золоту.

5. Обоснован комплекс методов по исследованию обогатимости сульфидных золотосодержащих руд, включающий сульфидную и углеродистую флотации, выщелачивание и СВЧ-обработку полученных концентратов, и определение сорбционной активности углеродистого вещества. Разработан алгоритм исследования по определению дополнительных критериев упорности, включающий флотационное обогащение и комплексное термическое исследование флотационных концентратов.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ КРИТЕРИЕВ УПОРНОСТИ РУД НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

3.1 Исследование обогатимости руд

Объектом исследования являлись образцы сульфидной золотосодержащей руды, отобранные с различных рудных тел.

Содержание золота определялось с применением пробирного метода анализа, содержание органического углерода определялось на анализаторе органического углерода TOC-L, фирмы Shimadzu, Япония. Среднее содержание золота в исследуемых образцах руды составляет $4,50 \pm 0,20$ г/т, среднее содержание органического углерода равно $1,40 \pm 0,05$ %.

3.1.1 Исследование кинетики измельчения

Исследование гранулометрического состава исходной пробы проводилось по схеме, представленной на рисунке 3.1. Отбор и подготовка проб для ситового анализа проводились согласно ГОСТ 17495-80.

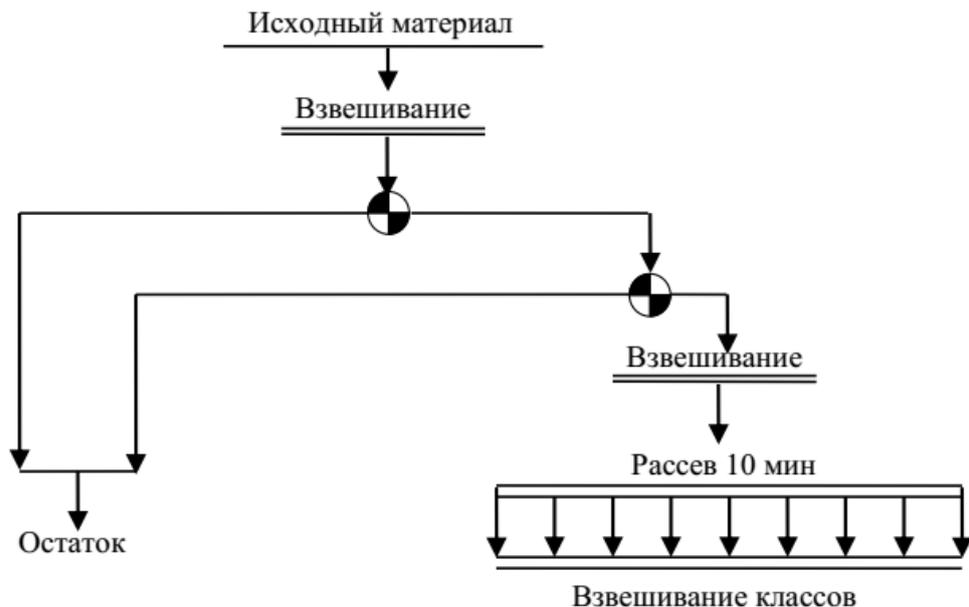


Рисунок 3.1 – Схема определения гранулометрического состава

После отсева на лабораторных весах с точностью до 0,01 г проводилось взвешивание каждого класса крупности. Погрешность между массой пробы до и после отсева не должна превышать 5 %. По результатам взвешивания определялся выход класса по формуле (3.1). Полученные данные сводились в таблицу.

$$\gamma_i = \frac{Q_i}{Q_{исх}} \cdot 100, \quad (3.1)$$

где

γ_i – выход класса i -го продукта, %;

Q_i – масса i -го продукта, г; %;

$Q_{исх}$ – масса исходной навески, г.

Гранулометрическая характеристика исходной руды представлена в таблице 3.1

Таблица 3.1 – Гранулометрический состав исходной руды

Крупность класса, мм	Выход класса, %
-2,400+1,600	34,92
-1,600+0,800	20,27
-0,800+0,400	13,21
-0,400+0,200	12,13
-0,200+0,100	9,04
-0,100+0,071	4,13
-0,071+0	6,30
ИТОГО	100,00

На основании анализа данных, представленных в таблице 3.1 можно сделать вывод, что руды месторождения склонны к ошламованию при дроблении, т.к. выход класса -71 мкм составляет 6,30 %. На основании данных, приведенных в работе [49] можно также предположить, что к ошламованию склонно углеродистое вещество.

Одним из параметров, определяющих эффективность флотационного обогащения, является крупность материала. Учитывая, тонкую вкрапленность сульфидных минералов, рекомендуемой крупностью для процесса флотации является 80-90 % класса -71 мкм [50].

Для определения времени измельчения материала до требуемой крупности, проведено исследование кинетики измельчения образцов руды. Исходная крупность для измельчения составляла $-2+0$ мм. Цикл измельчения - открытый, загружаемый материал - сухой. Условия измельчения образцов руды месторождения представлены в таблице 3.2

Таблица 3.2 – Условия измельчения образцов руды месторождения

Тип мельницы	шаровая
Внутренние размеры, мм	170x125
Частота вращения, об/мин	110
Степень заполнения мельницы рудой, %	10
Масса шаровой загрузки, кг	3,3
Состав измельчающей среды, %	цельпессы 25x38 мм - 100%
Масса навески, г	450
Количество воды, мл	225
Содержание твердого, %	50

После измельчения выход класса $+71$ мкм определяли с помощью мокрого ситового анализа. Результаты отсева представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Результаты мокрого ситового анализа продуктов после измельчения

Время измельчения, мин	Выход класса $+71$ мкм, %	Выход класса -71 мкм, %
0	93,70	6,30
5	49,34	50,66
10	31,85	68,15
15	14,43	85,57
20	9,19	90,81

Для описания процесса кинетики измельчения за основу выбрано экспоненциально-степенное уравнение В.В. Товарова [104]:

$$R_i = R_0 \cdot e^{-kt^m}, \quad (3.2)$$

где R_i – выход i -го класса (по плюсу) в момент времени t , %;

R_0 – выход i -го класса (по плюсу) до начала измельчения, %;

t – время измельчения, мин;

k – постоянный коэффициент, зависящий от условий измельчения, – относительная скорость измельчения;

m – параметр, характеризующий изменение в процессе относительной скорости измельчения.

Для определения прироста в питании флотации класса -71 мкм, уравнение приведено к виду:

$$R_i = 100 - R_0 \cdot e^{-kt^m}, \quad (3.3)$$

Для определения коэффициентов m и k строится график зависимости $\ln \ln(R_0/R_i)$ от $\ln t$.

Данные для построения зависимости представлены в таблице 3.4, графическая интерпретация представлена на рисунке 3.2.

Таблица 3.4 – Данные для построения графической зависимости $\ln \ln(R_0/R_i)$ от $\ln t$

t	$\ln t$	R_i	R_0/R_i	$\ln(R_0/R_i)$	$\ln \ln(R_0/R_i)$
5	1,6094	49,34	1,8991	0,6414	-0,4442
10	2,3026	31,85	2,9419	1,0791	0,0761
15	2,7081	14,43	6,4949	1,8710	0,6265
20	2,9957	9,19	10,1922	2,3216	0,8423

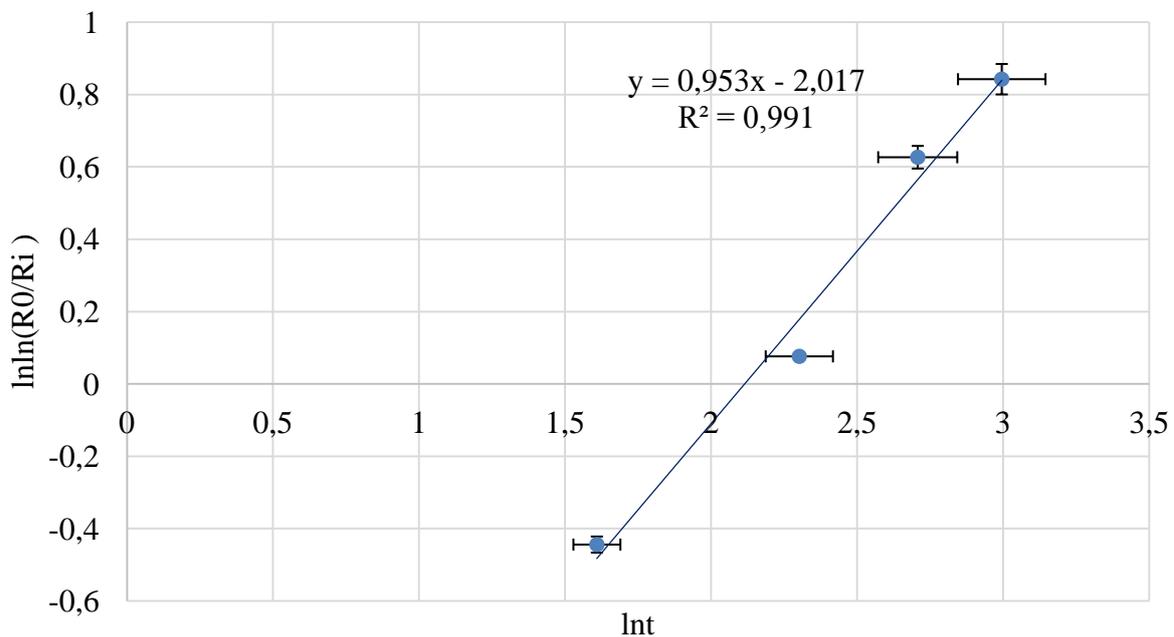


Рисунок 3.2 – Графическая интерпретация зависимости $\ln \ln(R_0/R_i)$ от $\ln t$ для определения коэффициентов m и k

По результатам исследования кинетики измельчения сульфидных золотосодержащих руд получено уравнение, описывающее зависимость прироста требуемого класса крупности -71 мкм от времени измельчения:

$$\gamma_{-71 \text{ мкм}} = 100 - 93,70 \cdot e^{-0,1331 \cdot t^{0,953}}, \quad (3.4)$$

где $\gamma_{-71 \text{ мкм}}$ – выход класса –71 мкм, %;

t – время измельчения, мин.

На рисунке 3.3 визуализирована зависимость выхода класса –71 мкм от времени измельчения (экспериментальные и расчетные данные).

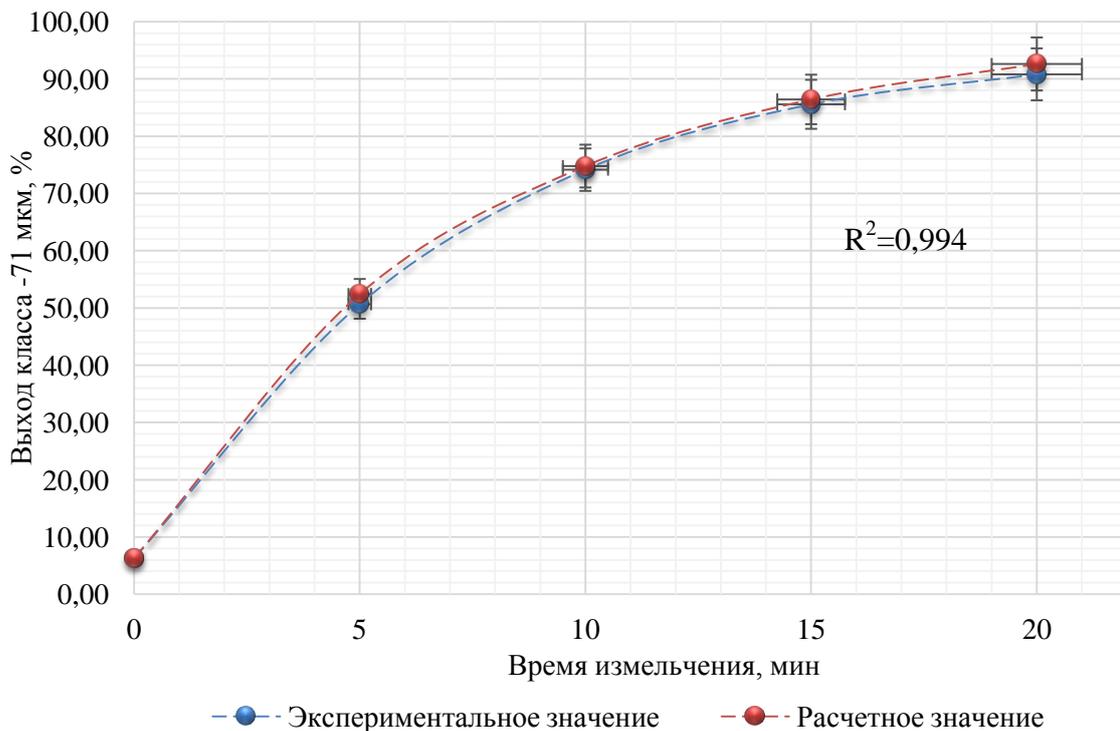


Рисунок 3.3 – Графическая визуализация зависимости класса –71 мкм от времени измельчения

В таблице 3.5 приведены результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных.

Таблица 3.5 – Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных

Экспериментальное значение ($\gamma_{-71 \text{ мкм}}$, %)	Расчетное значение ($\gamma_{-71 \text{ мкм}}$, %) (по уравнению 3.4)	Абсолютное отклонение Δ	Погрешность, %
50,66	52,44	1,78	3,40
74,16	74,79	0,63	0,84
85,57	86,43	0,85	0,99
90,81	92,62	1,81	1,96

Анализ данных, приведенных в таблице 3.5 показывает, что расхождение не превышает 5%, что позволяет использовать данную модель (уравнение 3.4) для прогноза прироста требуемого класса крупности –71 мкм от времени измельчения [135].

3.1.2 Определение распределения органического углерода по классам крупности

Определение содержания органического углерода проводилось в соответствии с предъявляемыми стандартами ГОСТ 11022-95 и ГОСТ 23581.20-81 с использованием трубчатой печи СУОЛ-0,25.1/12-М1. Для определения распределения органического углерода по классам крупности были использованы образцы руды месторождения после измельчения до крупности $P_{60}=71$ мкм. На рисунке 3.4 приведены усредненные данные по распределению и содержанию органического углерода по классам крупности.

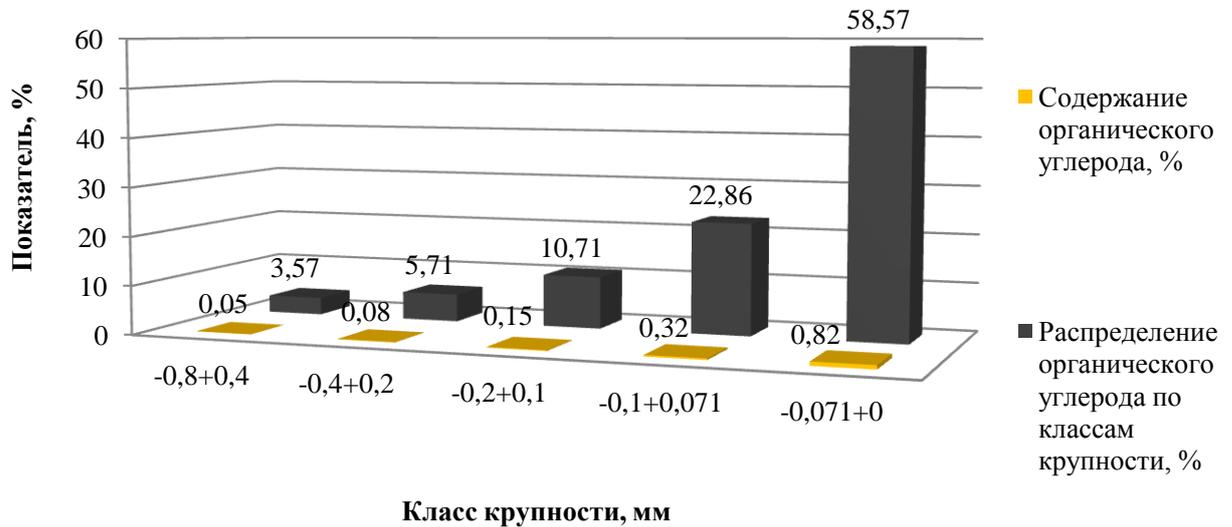


Рисунок 3.4 – Содержание и распределение органического углерода по классам крупности для образцов руды месторождения

Углеродистое вещество склонно ошламовываться при измельчении, что подтверждают литературные данные [49, 142] и результаты, приведенные на рисунке 3.1 – 58,57 % от общего содержания органического углерода в руде сосредоточено в классе $-0,071+0$ мм, также подтверждается данными по исследованию гранулометрической характеристики исходных образцов.

Гранулометрический состав руды после измельчения до 60% класса -71 мкм представлен на рисунке 3.5.



Рисунок 3.5 – Гранулометрический состав руды после измельчения до 60% класса -71 мкм

3.1.3 Интенсификация процесса сульфидной флотации с целью минимизации извлечения органического углерода в концентрат

Для исследования обогатимости руд месторождения была использована схема сульфидной флотации, включающая в себя основную, контрольную и две перечистные операции. Принципиальная схема сульфидной флотации представлена на рисунке 3.6.

Актуальным вопросом в исследовании процесса обогащения упорных углеродистых золотосодержащих руд является выбор депрессора для минимизации извлечения органического углерода в сульфидный концентрат [146]. На основании проведенного литературного обзора [49, 107-110] в качестве депрессора были выбраны: КМЦ (карбоксиметилцеллюлоза), КМК (карбоксиметилкрахмал), водорастворимый нигрозин, кукурузный и картофельный декстрин.

Для сульфидной флотации был использован следующий реагентный режим:

- кальцированная сода – расход 600 г/т;
- медный купорос – расход 500 г/т;
- аэрофлот (дитиофосфат) натриево-бутиловый – расход 150 г/т;
- БКК (бутиловый ксантогенат калия) – расход 150 г/т;
- вспениватель VS-1 – расход 100 г/т.

Вспениватель VS-1 представляет собой смесь циклических спиртов, гиксоэфиров линейного строения, спиртов и эфиров линейного строения.

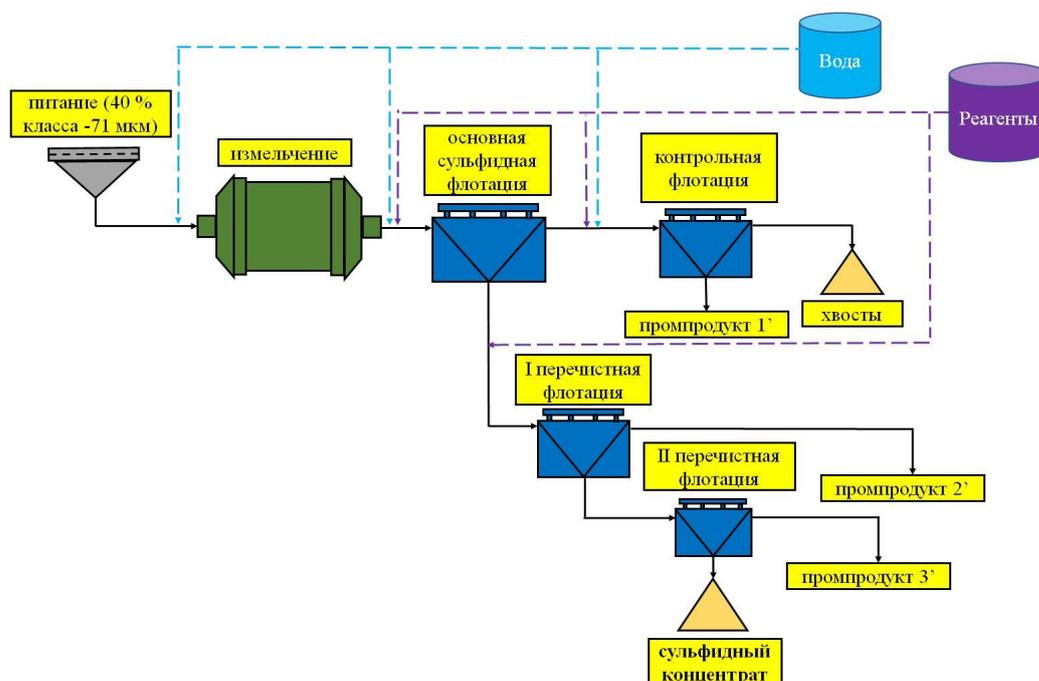


Рисунок 3.6 – Принципиальная схема сульфидной флотации

В качестве метода оценки влияния депрессора на процесс флотации был выбран двухфакторный дисперсионный анализ, так как техника проведения дисперсионного анализа отличается исследованием влияния одной или нескольких качественных переменных (факторов) на одну зависимую переменную (отклик) [111].

В качестве выходного параметра выбрано содержание органического углерода в сульфидном концентрате. План эксперимента представлен в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Фактор и диапазоны их варьирования

Выбранный фактор	Обозначение	Уровни факторов	
		-1	1
Расход депрессора, г/т	X_1	300	350

Полученные усредненные экспериментальные значения представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Исходные данные для двухфакторного дисперсионного анализа

Вид депрессора	Расход 300 г/т	Расход 350 г/т
КМЦ	6,05	6,04
КМК	4,66	4,30
Водорастворимый нигрозин	5,65	5,60
Декстрин картофельный	4,92	4,80
Декстрин кукурузный	4,72	4,41

Каждый опыт проводился 3 раза с учетом принципа рандомизации для проверки воспроизводимости результатов эксперимента. Результаты анализа в программе Microsoft Excel представлены на рисунке 3.7.

	A	B	C	D	E	F	G
1	Двухфакторный дисперсионный анализ без повторений						
2							
3	<i>ИТОГИ</i>	<i>Счет</i>	<i>Сумма</i>	<i>Среднее</i>	<i>Дисперсия</i>		
4	КМЦ	2	12,09	6,045	5E-05		
5	Декстрин кукурузный	2	8,96	4,48	0,0648		
6	КМК	2	11,25	5,625	0,00125		
7	Нигрозин	2	9,72	4,86	0,0072		
8	Декстрин картофельный	2	9,13	4,565	0,04805		
9							
10	Расход 300 г/т	5	26	5,2	0,38135		
11	Расход 350 г/т	5	25,15	5,03	0,5788		
12							
13							
14	Дисперсионный анализ						
15	<i>Источник вариации</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-Значение</i>	<i>F критическое</i>
16	Вид депрессора	3,7915	4	0,94788	77,21996	0,000486148	6,388232909
17	Расход депрессора	0,07225	1	0,07225	5,885947	0,072285068	7,708647422
18	Погрешность	0,0491	4	0,01227			
19							
20	Итого	3,91285	9				

Рисунок 3.7 – Результаты двухфакторного дисперсионного анализа без повторений, выполненного в программе Microsoft Excel

Анализируя полученные данные, установлено, что на извлечение органического углерода в сульфидный концентрат выбор расхода депрессора в исследуемом диапазоне (300-350 г/т) с вероятностью ($P=1-\alpha=1-0,05$) 95 % не оказывает существенного влияния, т.к. фактическое отношение Фишера меньше критического отношения Фишера ($F < F_{кр}$, т.к. $5,89 < 7,71$). Получено, что вид депрессора с вероятностью 95 % существенно влияет на содержание и извлечение органического углерода в концентрат, т.к. фактическое отношение Фишера больше критического отношения Фишера ($F > F_{кр}$, т.к. $77,22 > 6,39$). Критерий Фишера можно считать значимым, так как для обоих источников вариации P-значение < 1 . На рисунке 3.8 приведены усредненные результаты по исследованию влияния депрессора на извлечение органического углерода в сульфидный концентрат.

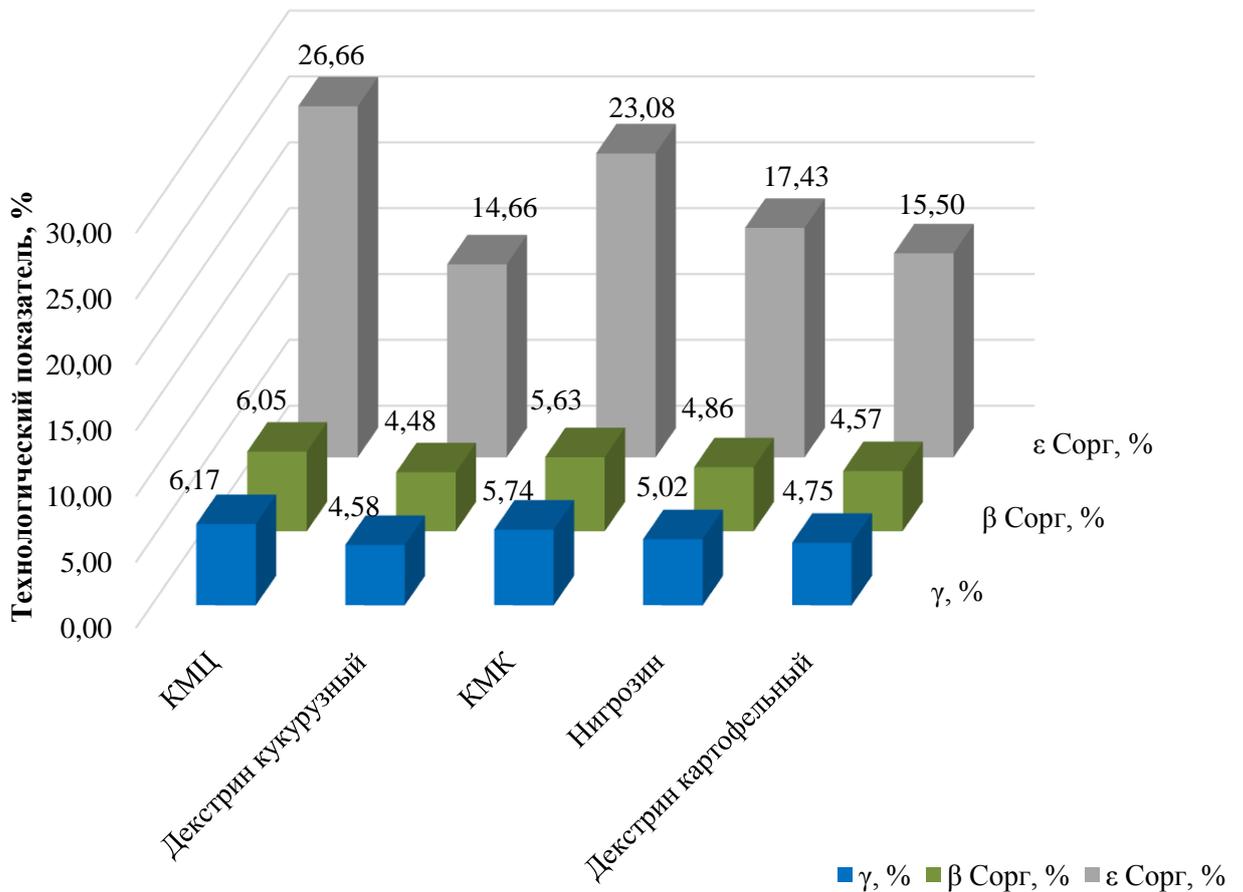


Рисунок 3.8 – Результаты эксперимента по исследованию влияния депрессора на извлечение органического углерода в сульфидный концентрат

Наилучшие технологические показатели были получены с использованием кукурузного и картофельного декстрина и водорастворимого нигрозина. Учитывая низкую стоимость, нетоксичность, легкую доступность и хорошую растворимость в воде в качестве депрессора выбран кукурузный декстрин.

Для проведения исследования сульфидной флотации с целью минимизации извлечения в концентрат органического углерода была составлена матрица планирования эксперимента.

Метод проведения эксперимента с использованием матрицы планирования позволяет получать статистические математические модели процессов, используя факторное планирование, регрессионный анализ и движение по градиенту. При этом предполагается, что множество определяющих факторов задано, каждый из факторов управляем, результаты опытов воспроизводятся, опыты равноценны,

решается задача поиска оптимальных условий, математическая модель процесса заранее неизвестна.

Применяемая матрица планирования, близкая к D-оптимальным, обладает свойствами равномерности и ротатабельности, имеет малое число опытов. Меньшее число опытов по сравнению с матрицами ротатабельного центрального композиционного эксперимента достигается за счет уменьшения числа опытов, имеющих равные дисперсии выходного параметра.

В качестве выходных параметров рассматривались содержание и извлечение органического углерода в сульфидный концентрат. В качестве факторов варьирования были выбраны: выход класса -71 мкм в питании флотации, ввиду склонности углеродистого вещества к ошламованию и расход депрессора. Диапазоны варьирования факторов представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Факторы и диапазоны их варьирования

Выбранный фактор	Обозначение	Уровни факторов		
		-1	0	1
Выход класса -71 мкм в питании флотации	X_1	60	75	90
Расход депрессора (кукурузный декстрин), г/т	X_2	100	300	500

Каждый опыт проводился 3 раза с учетом принципа рандомизации, для проверки воспроизводимости результатов эксперимента и устранения искажения коэффициентов. Матрица планирования и результаты проведенных экспериментов приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Матрица планирование и усредненные результаты выходных параметров

№	Уровни факторов		Усредненные выходные параметры оптимизации	
	X_1	X_2	$\beta_{\text{Сорг}}, \%$	$\epsilon_{\text{Сорг}}, \%$
1	1	1	4,58	22,96
2	-1	1	4,65	14,95
3	1	-1	5,15	44,51
4	-1	-1	4,96	15,55

продолжение таблицы 3.9

№	Уровни факторов		Усредненные выходные параметры оптимизации	
	X ₁	X ₂	β _{Сорг} , %	ε _{Сорг} , %
5	1	0	4,75	30,94
6	-1	0	4,58	11,58
7	0	1	4,50	10,54
8	0	-1	4,58	20,66
9	0	0	4,02	13,07

После компьютерной обработки экспериментальных данных в электронных таблицах *Microsoft Excel* были получены математические модели, адекватно описывающие зависимость содержания и извлечения органического углерода в концентрат от выхода класса –71 мкм в питании флотации и расхода депрессора (кукурузного декстрина):

$$\beta_{\text{Сорг}} = 4,18 + 0,05 \cdot X_1 - 0,16 \cdot X_2 - 0,07 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,41 \cdot X_1^2 + 0,29 \cdot X_2^2 \quad (3.5)$$

$$\varepsilon_{\text{Сорг}} = 12,76 + 9,39 \cdot X_1 - 5,38 \cdot X_2 - 5,24 \cdot X_1 \cdot X_2 + 8,66 \cdot X_1^2 + 3,00 \cdot X_2^2 \quad (3.6)$$

где β_{Сорг} – содержание органического углерода в концентрате сульфидной флотации, %;

ε_{Сорг} – извлечение органического углерода в концентрат сульфидной флотации, %;

X₁ – уровень фактора – выход класса –71 мкм в питании флотации;

X₂ – уровень фактора – расхода депрессора (кукурузный декстрин).

Проведена проверка адекватности полученных математических моделей, проверка однородности дисперсий. Критерий Кохрена=0,1363, что меньше табличного критерия Кохрена, равного 0,4775, что подтверждает адекватность модели 3.5. Для модели 3.6 критерий Кохрена составляет 0,4150, что также меньше табличного критерия Кохрена, что подтверждает адекватность модели. Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных приведены в таблицах 3.10–3.11.

Таблица 3.10 – Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных для содержания органического углерода в сульфидном концентрате

Экспериментальное значение ($\beta_{\text{Сорг}}$, %)	Расчетное значение ($\beta_{\text{Сорг}}$, %) (по уравнению 3.5)	Абсолютное отклонение Δ	Погрешность, %
4,58	4,70	0,12	2,55
4,65	4,74	0,09	1,90
5,15	5,16	0,01	0,19
4,96	4,92	0,04	0,81
4,75	4,64	0,11	2,37
4,58	4,54	0,04	0,88
4,50	4,31	0,19	4,41
4,58	4,63	0,05	1,08
4,02	4,18	0,16	3,83

Таблица 3.11 – Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных для извлечения органического углерода в сульфидный концентрат

Экспериментальное значение ($\epsilon_{\text{Сорг}}$, %)	Расчетное значение ($\epsilon_{\text{Сорг}}$, %) (по уравнению 3.6)	Абсолютное отклонение Δ	Погрешность, %
22,96	23,19	0,23	0,99
14,95	14,89	0,06	0,40
44,51	44,43	0,08	0,18
15,55	15,17	0,38	2,50
30,94	30,81	0,13	0,42
11,58	12,03	0,45	3,74
10,54	10,38	0,16	1,54
20,66	21,14	0,48	2,27
13,07	12,76	0,31	2,43

Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных показали, что погрешность не превышает 5%, что позволяет использовать данные математические модели для прогноза технологических показателей процесса флотации в исследуемом диапазоне при выбранных параметрах.

С использованием опции "Поиск решений" в программе *Microsoft Excel* были определены экстремумы функции. Минимальное расчетное содержание органического углерода в концентрате составляет 4,16 % при извлечении 14,17 %. Оптимальный выход класса -71 мкм в питании флотации составляет 75 %, расход депрессора 380 г/т.

С использованием разработанного реагентного режима были проведены экспериментальные исследования по обогащению образцов исходной руды

месторождения. На основании анализа результатов проведенного тестового выщелачивания были отобраны две серии сульфидных флотационных концентратов: с низкой извлекаемостью золота (46 % для серии ФК-1) и высокой извлекаемостью золота (88 % для серии ФК-2). Результаты экспериментов представлены в таблице 3.12. Флотационное обогащение проводилось в замкнутом цикле, замыкание проводилось с использованием пяти навесок.

Таблица 3.12 – Результаты исследования образцов руды на обогатимость

Серия	Наименование продукта	$\gamma, \%$	$\beta_{Au},$ г/т	$\beta_{Сорг},$ %	$\epsilon_{Au}, \%$	$\epsilon_{Сорг},$ %	Извлечение после выщелачивания, %
ФК-1	Сульфидный концентрат	5,56	67,90	3,97	83,89	15,77	46,4
	Хвосты	94,44	0,77	1,25	16,11	84,23	
	Питание флотации	100,00	4,50	1,40	100,00	100,00	
ФК-2	Сульфидный концентрат	5,36	74,10	4,15	88,26	15,89	88,00
	Хвосты	94,64	0,56	1,24	11,74	84,11	
	Питание флотации	100,00	4,50	1,40	100,00	100,00	

На основании анализа данных, приведенных в таблице 3.12 можно сделать вывод, что при практически равном содержании органического углерода в сульфидных флотационных концентратах, значения извлечения после выщелачивания сильно разнятся. Необходимо проведение дополнительных исследований по определению сорбционной активности углеродистого вещества и углубленного изучения его состава.

3.2 Определение сорбционной активности углеродистого вещества

Определение сорбционной активности углеродистого вещества (УВ) было проведено в соответствии с методикой, приведенной во 2 главе. Результаты извлечения УВ в слой петролейного эфира приведены в таблицах 3.13-3.14.

Таблица 3.13 – Результаты выделения УВ в слой петролейного эфира для серии ФК-1

Наименование продукта	$\gamma, \%$	$\beta_{Сорг}, \%$	$\epsilon_{Сорг}, \%$
Углеродистое вещество	1,10	79,00	62,07
Хвосты	98,90	0,54	37,93
Исходная руда	100,00	1,40	100,00

Таблица 3.14 – Результаты выделения УВ в слой петролейного эфира для серии ФК-2

Наименование продукта	$\gamma, \%$	$\beta_{\text{Сорг}}, \%$	$\varepsilon_{\text{Сорг}}, \%$
Углеродистое вещество	1,15	80,10	65,80
Хвосты	98,85	0,48	34,20
Исходная руда	100,00	1,40	100,00

Результаты эксперимента по определению сорбционной активности углеродистого вещества приведены в таблице 3.15. Определение золота в пробах определялись методом атомно-абсорбционного анализа.

Таблица 3.15 – Результаты определения сорбционной активности углеродистого вещества

Серия	$m_{\text{н УВ}}, \text{г}$	$\beta_{\text{Сорг}}, \%$	$C_{\text{Au р-р}}, \text{мг/л}$	$C_{\text{Au ф}}, \text{мг/л}$	Содержание Au в кеке, мг/г	Сорбционная активность, г/кг
ФК-1	5	79,00	20,01	13,44	0,66	$0,83 \pm 0,03$
ФК-2	5	80,10	20,05	16,80	0,32	$0,40 \pm 0,02$

$C_{\text{Au р-р}}$ – концентрация золота в растворе, %;

$C_{\text{Au ф}}$ – концентрация золота в фильтрате, %;

$m_{\text{н УВ}}$ – масса углеродистого вещества, г.

Размерность сорбционной активности углеродистого вещества г золота/кг сорбента [112].

Анализирую результаты, приведенные в таблице 3.15, получено, что углеродистое вещество, выделенное из руд месторождения, обладает повышенной сорбционной активностью, которая, однако, имеет различные значения для разных рудных тел.

Для проб серии ФК-1 сорбционная активность УВ составляет $0,83 \pm 0,03$ г/кг (извлечение золота после выщелачивания составляет 46,4 %, для проб серии ФК-2 сорбционная активность УВ равна $0,40 \pm 0,02$ г/кг.

На основании интерпретации полученных данных можно сделать вывод о том, что сорбционная активность углеродистого вещества зависит от его состава,

для углубленного исследования которого проведен комплекс термических методов анализа.

3.3 Определение дополнительных критериев упорности

Методика проведения экспериментов приведена во второй главе.

Состав флотационных концентратов серий ФК-1 и ФК-2 по содержанию железа, серы, углерода и золота приведен в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Результаты определения сорбционной активности углеродистого вещества

Серия	Au, г/т	S _{общ} , %	S _{сульф} , %	Fe _{общ} , %	C _{общ} , %	C _{орг} , %
ФК-1	67,9	11,6	11,3	13,2	4,21	3,97
ФК-2	74,10	20,10	19,90	17,60	4,92	4,15

3.3.1 Исследование флотационных концентратов серии ФК-1 с применением комплекса термических методов анализа

На рисунке 3.9 представлены результаты исследования образца флотационных концентратов серии ФК-1 с применением термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии в атмосфере воздуха с шагом нагрева 5°C/мин. Вес исходного образца равен 9,138 мг. На рисунках 3.10 и 3.11 приведены результаты масс-спектрометрического исследования исходящих газов образцов серии ФК-1. Кривая ТГ (%) показывает изменение массы образца в %, кривая ДСК (мВт) показывает изменение энтальпии скорости теплового потока, характер реакции экзо- или эндотермическая.

Потеря массы в интервале температур 51-451 °С связана с испарением внутренней и гигроскопичной влаги. Максимальная потеря массы наблюдается при температуре 75,9 °С. Потеря массы на этом интервале составляет 1,1 %.

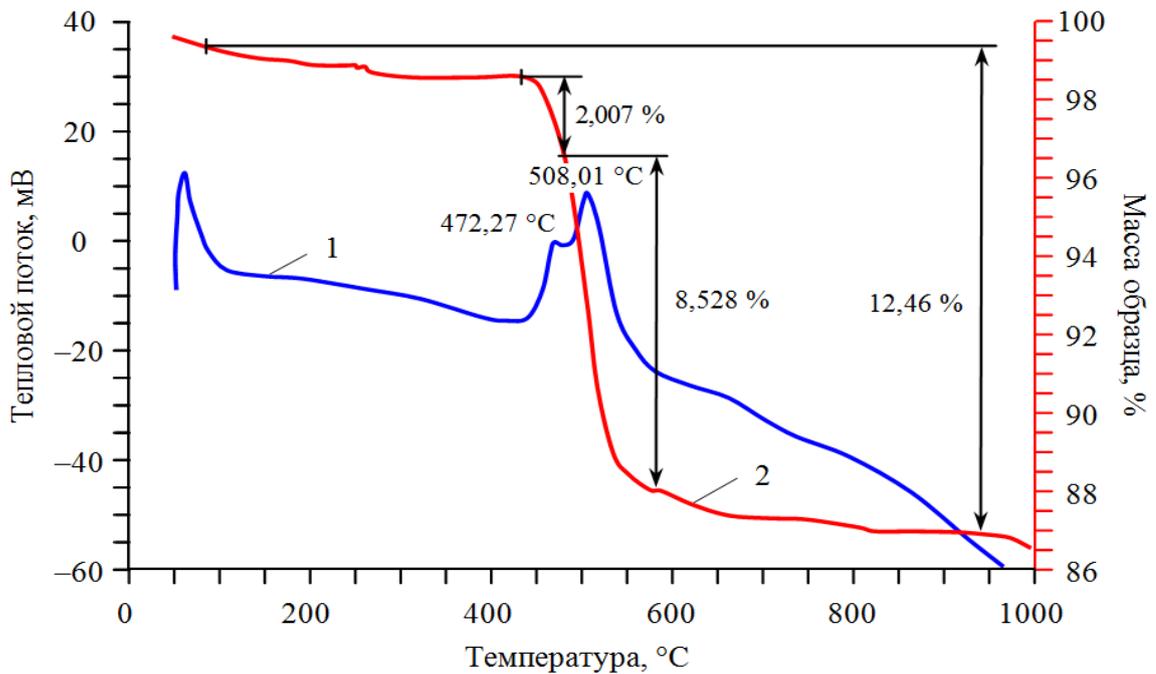


Рисунок 3.9 – Результаты исследования образца флотационных концентратов серии ФК-1 с применением термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии в атмосфере воздуха с шагом нагрева 5°C/мин. 1–ДСК, 2–ТГ

При нагревании образца в воздушной среде, интенсивное окисление начинается при температуре выше 451 °С. На термогравиметрической кривой этот процесс характеризуется двумя пиками при температурах 472,27 °С и 508,01 °С соответственно. Этот температурный диапазон сопровождается выделением значительного количества тепловой энергии. Потеря массы для двух интервалов составляет 2,007 % и 8,528 % соответственно. Общая потеря массы для образца №1 составляет 12,46 %.

Регистрация C^+ ($m/z = 12$), O^+ ($m/z = 16$) и CO_2^+ ($m/z = 44$) фрагментов с тремя пиками в интервале температур 400-650 °С может указывать на присутствие карбонатов в образце. Был зарегистрирован один пик при высоких температурах (около 1100-1200 °С) для $m/z = 12, 28, 44$ (рисунок 3.10). Это может быть связано с окислением органического вещества, которое не подвергалось пиролизу на более низких температурных диапазонах [9].

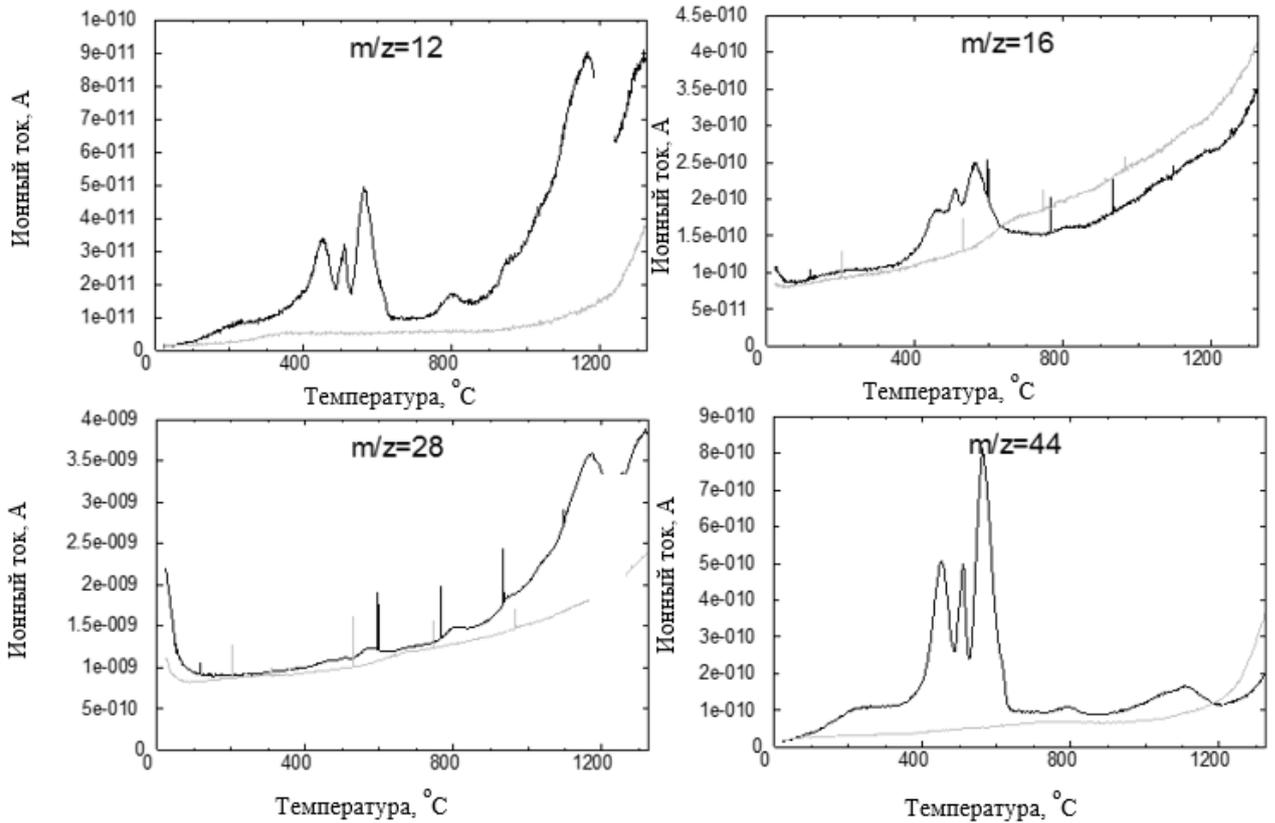


Рисунок 3.10 – Регистрация C^+ ($m/z=12$), O^+ ($m/z=16$), CO^+ ($m/z=28$), CO_2^+ ($m/z=44$) фрагментов для образца серии ФК-1 (черная линия – образец, серая линия – пустое измерение)

На рисунке 3.11 представлена регистрация типичных для керогена фрагментов CH_3^+ ($m/z = 15$), $C_2H_5^+$ ($m/z = 29$) и $C_3H_7^+$ ($m/z = 43$). Для образца серии ФК-1 было зафиксировано два пика для фрагментов метил-, этил- и пропил-ионов. Один из пиков зарегистрирован в диапазоне температур от 100 до 300 °С, который типичен для пиролиза летучих свободных углеводородов (битумов) [113]. Второй пик зарегистрирован в интервале температур между 300 и 600 °С, где имеет место пиролиз макромолекул керогена. Таким образом, установлено присутствие в образце серии ФК-1 растворимого углеродистого вещества - битума, а также присутствие некоторого количества нерастворимого углеродистого вещества – керогена [114].

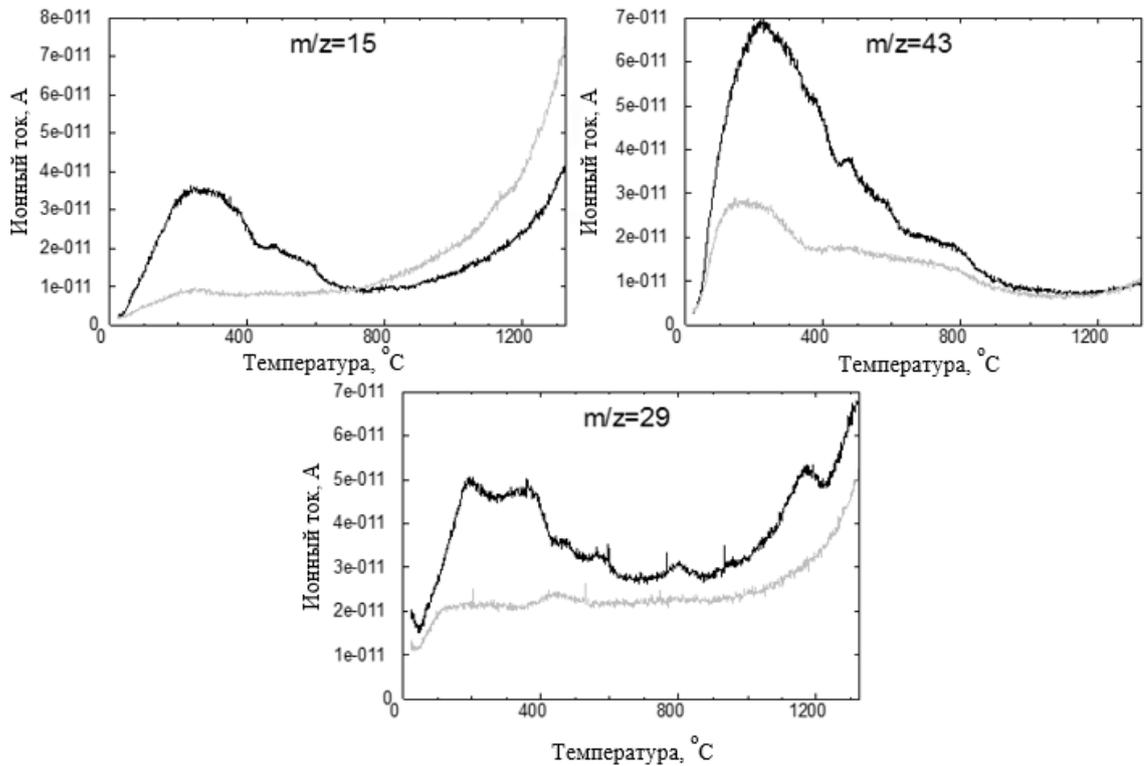


Рисунок 3.11 – Регистрация CH_3^+ ($m/z=15$), C_2H_5^+ ($m/z=29$) и C_3H_7^+ ($m/z=43$) фрагментов для образца серии ФК-1 (черная линия – образец, серая линия – пустое измерение)

3.3.2 Исследование флотационных концентратов серии ФК-2 с применением комплекса термических методов анализа

На рисунке 3.12 представлены результаты исследования образца флотационных концентратов серии ФК-2 с применением термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии в атмосфере воздуха с шагом нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Вес исходного образца равен 13,448 мг. На рисунках 3.13 и 3.14 приведены результаты масс-спектрометрического исследования исходящих газов образца серии ФК-1.

В диапазоне температур от 51 до 198°C , потеря массы обусловлена испарением внешней и гигроскопической влаги [9]. Максимальная потеря веса наблюдается при температуре 60.6°C . Потеря массы на этом интервале составляет 1.9% .

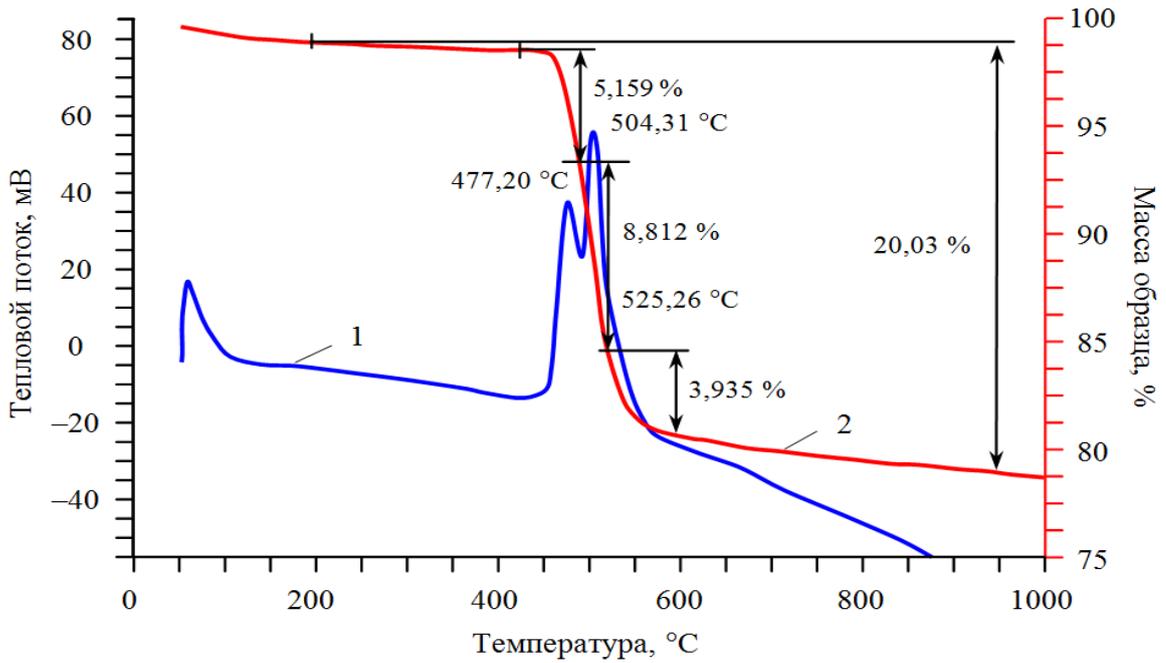


Рисунок 3.12 – Результаты исследования образца флотационных концентратов серии ФК-2 с применением термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии в атмосфере воздуха с шагом нагрева 5°С/мин. 1–ДСК, 2–ТГ

Аналогично, как и для образца серии ФК-1, при температуре свыше 423 °С начинается интенсивное окисление. На термогравиметрической кривой этот процесс характеризуется тремя пиками при температурах 477.20 °С, 504.31 °С и 525.26 °С соответственно. Этот температурный диапазон сопровождается выделением значительного количества тепловой энергии. Выброс энергии здесь обусловлен реакциями окисления большого количества органического вещества, предположительно углеродистой составляющей. В первом интервале потеря веса равна 5,159 %, что составляет 0,6938 мг. Во втором интервале потеря массы почти в два раза больше и составляют 8,812 % и 1,185 мг. соответственно. В диапазоне температур 515-595 °С потеря массы составляют 3,935 %.

Следует отметить, что при сравнении рисунков 3.9 и 3.12 видно, что количество органического компонента в образце серии ФК-2 примерно в два раза выше, чем в образце №1.

Потеря веса в диапазоне 595-998 °С составляет 1.7 %. Увеличение энергии связано с реакцией окисления сульфидов с выделением диоксида серы. Следует также отметить, что количество серы в образце серии ФК-2 несколько выше, чем

в образце серии ФК-1. Что также подтверждается данными химического анализа, приведенного в таблице 3.14. Общая потеря массы для образца серии ФК-2 при скорости нагрева $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в минуту составляет 20,03 %.

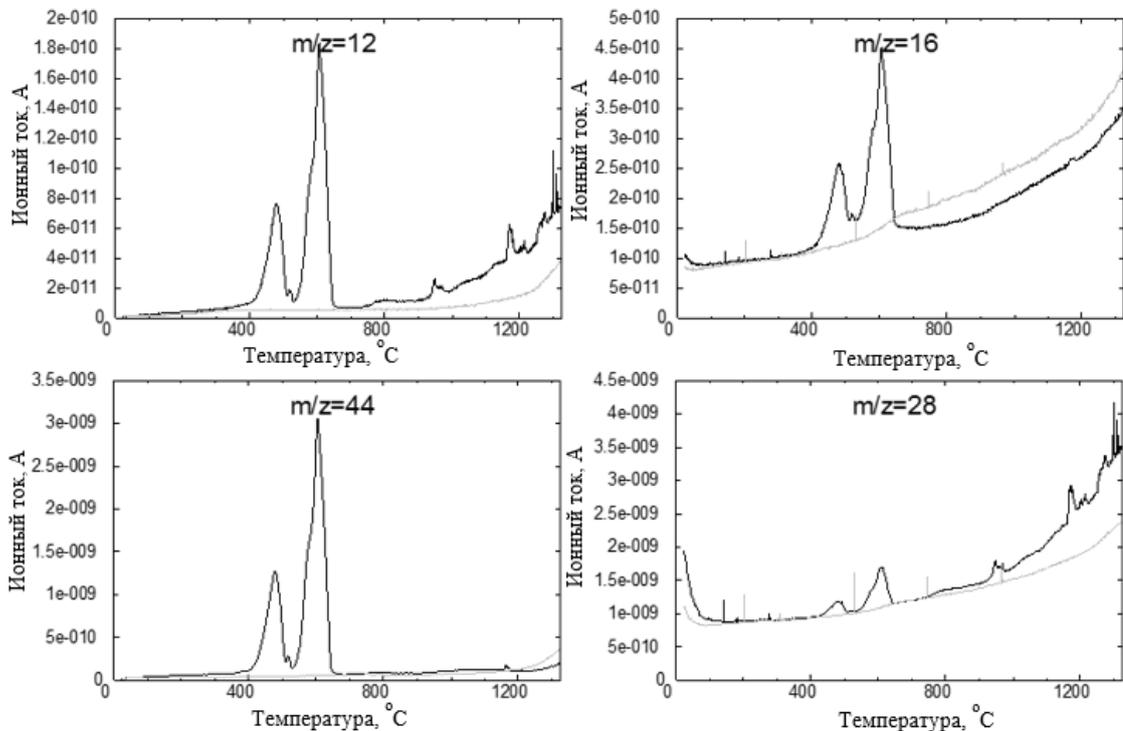


Рисунок 3.13 – Регистрация C^+ ($m/z=12$), O^+ ($m/z=16$), CO^+ ($m/z=28$) и CO_2^+ ($m/z=44$) фрагментов для образца серии ФК-2 (черная линия – образец, серая линия – пустое измерение)

Из рисунка 3.13 можно сделать вывод, что для образца серии ФК-2 был зарегистрирован сигнал углерод-иона (массовое число $m/z = 12$), имеющий два пика при температурах $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Аналогичные пики были зарегистрированы для массовых чисел $m/z = 16, 28$ и 44 . На основании полученных данных о зарегистрированных сигналах можно сделать вывод о присутствии в образце серии ФК-2 карбонатов [115].

На рисунке 3.14 приведены типичные фрагменты для керогена CH_3^+ ($m/z = 15$), C_2H_5^+ ($m/z = 29$) и C_3H_7^+ ($m/z = 43$). Для образца серии ФК-2 были зарегистрированы три пика при температуре между $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. В этом диапазоне происходит пиролиз макромолекул керогена [11].

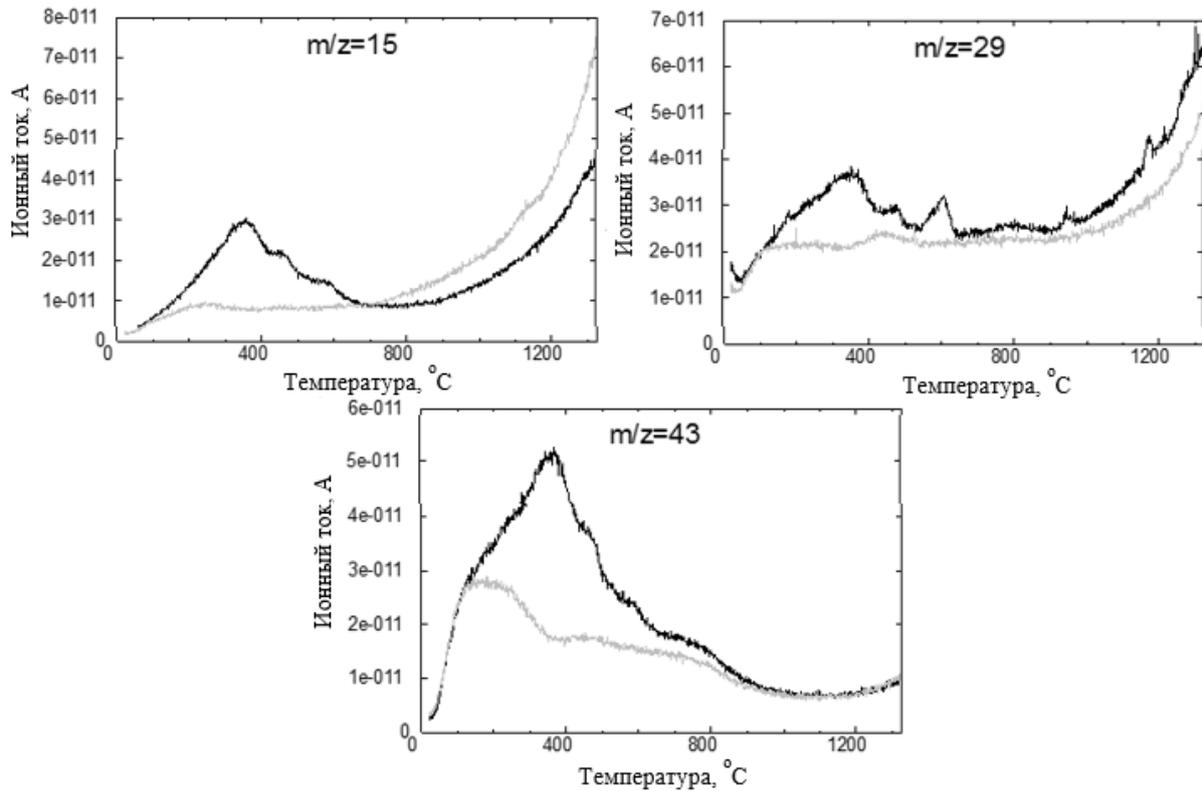


Рисунок 3.14 – Регистрация CH_3^+ ($m/z=15$), C_2H_5^+ ($m/z=29$) и C_3H_7^+ ($m/z=43$) фрагментов для образца серии ФК-2 (черная линия = образец, серая линия = пустое измерение)

3.3.3 Расчет энергии активации

Корректное нахождение значений кинетических параметров может быть выполнено, согласно [117], при наличии не менее трех термических измерений с различными скоростями нагрева. Термическое исследование флотационных концентратов проводилось в воздушной среде с шагами нагрева 5°C , 10°C и 20°C .

Расчет поверхностной энергии активации для флотационных концентратов был проведен с использованием дифференциального метода Фридмана [118] и метода Озавы-Флинна-Уолла. На рисунках 3.15–3.16 приведены термогравиметрические кривые для трех степеней нагрева для образцов серии ФК-1 и ФК-2 соответственно. Методики расчета энергии активации приведены во 2 главе.

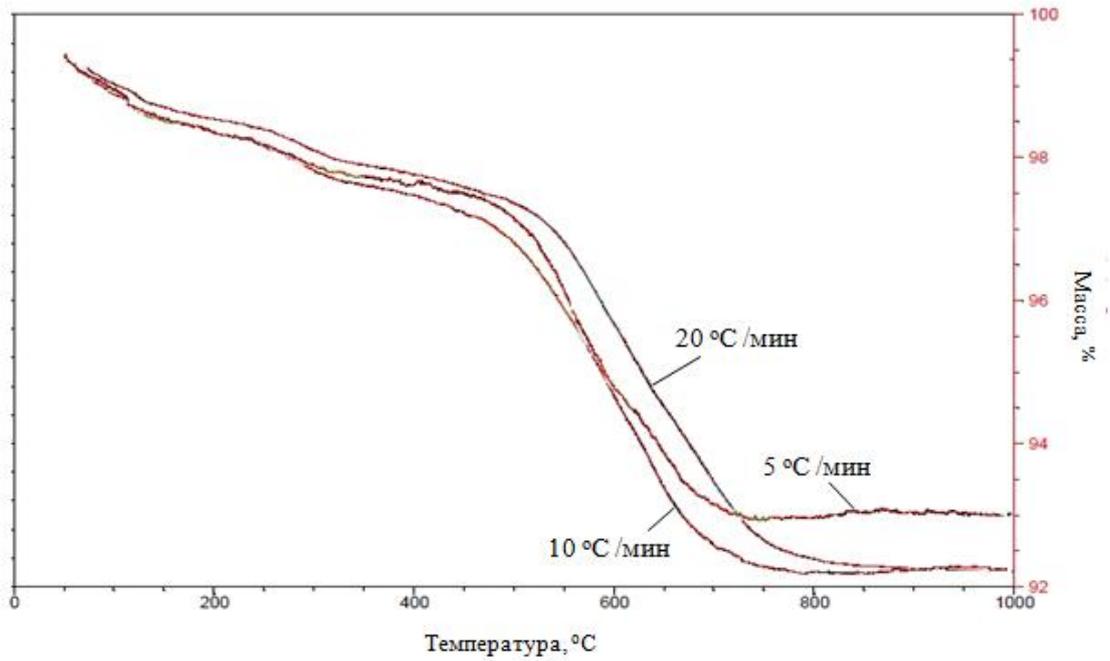


Рисунок 3.15 – Термогравиметрические кривые образцов серии ФК-1 при различных скоростях нагрева (5 °С/мин, 10 °С/мин и 20 °С/мин)

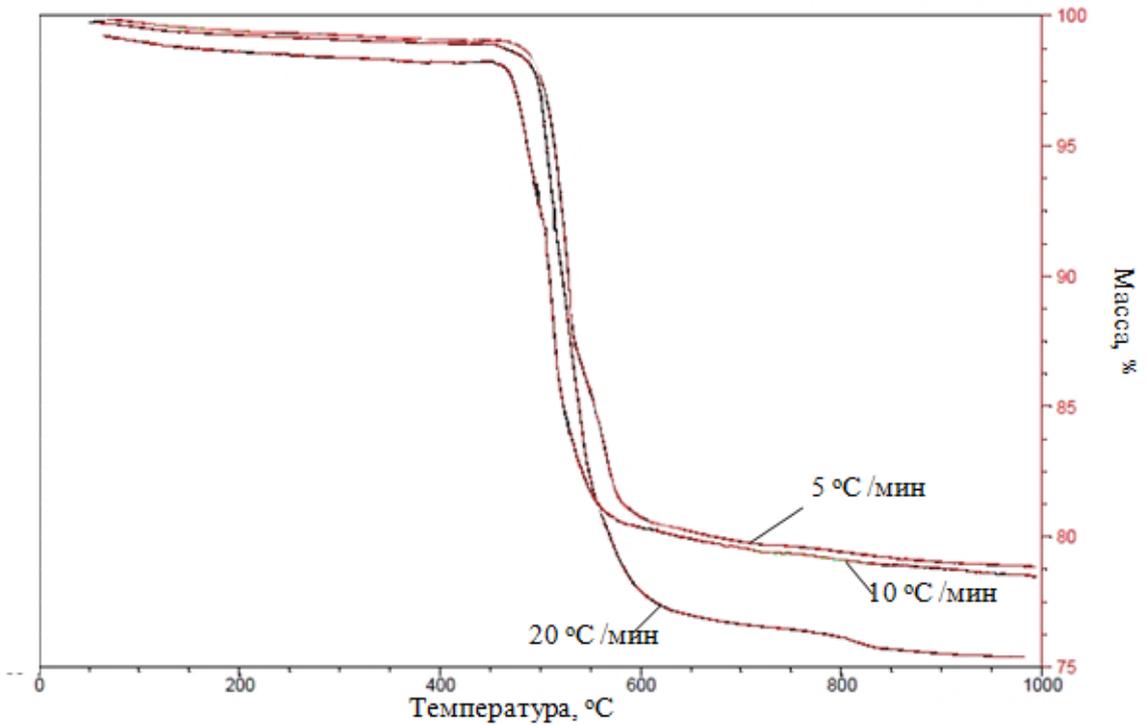


Рисунок 3.16 – Термогравиметрические кривые образцов серии ФК-2 при различных скоростях нагрева (5 °С/мин, 10 °С/мин и 20 °С/мин)

3.3.3.1 Расчет энергии активации для образцов серии ФК-1

График зависимости логарифма скорости реакции ($\ln(dx/dt)$) от обратной температуры ($1000/T$) представлен на рисунке 3.17. На графики нанесены линии равной степени превращения x ($x = 0.02-0.98$). Результаты расчета энергии активации по методу Фридмана для образцов серии ФК-1 представлены в таблице 3.17. Расчеты выполнены с применением программного пакета *Microsoft Excel*.

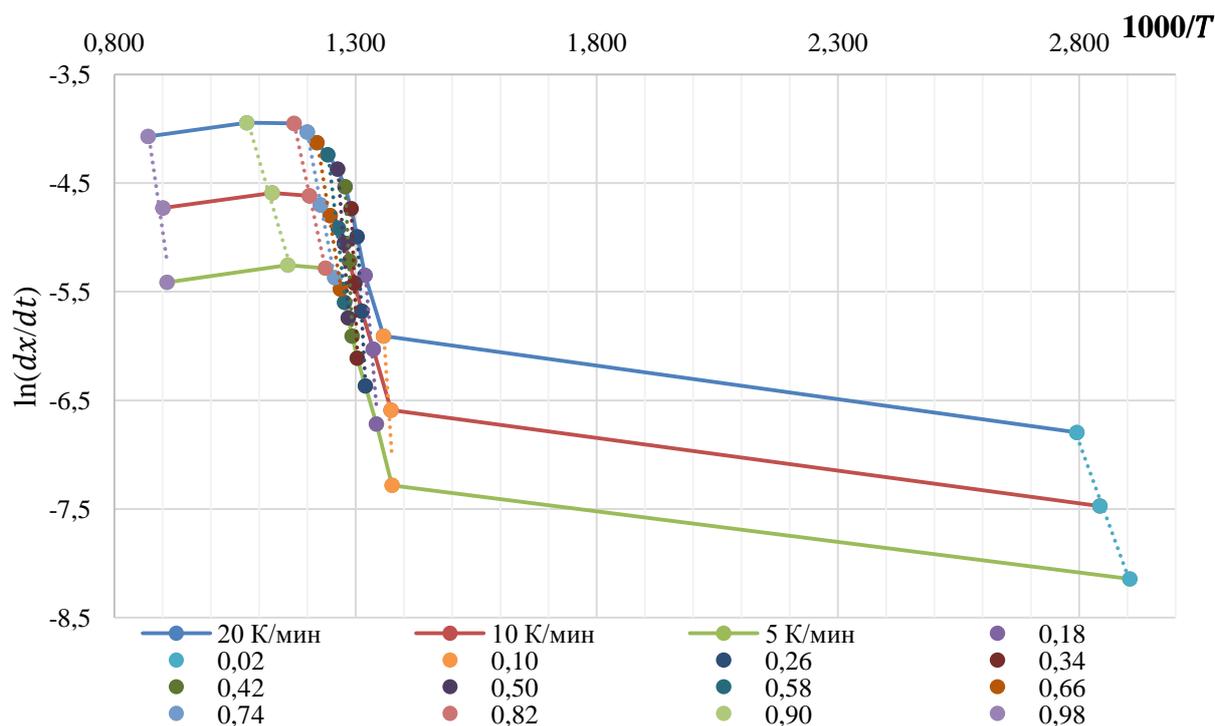


Рисунок 3.17 – График зависимости логарифма скорости реакции от обратной температуры для образцов серии ФК-1 при разных скоростях нагрева 5 К/мин, 10 К/мин и 20 К/мин для расчета энергии активации методом Фридмана

График зависимости логарифма скорости нагрева ($\ln\beta$) от обратной температуры ($1000/T$) представлен на рисунке 3.18. На графики нанесены линии равной степени превращения x ($x = 0.02-0.98$).

Таблица 3.17 – Результаты расчета энергии активации для образцов серии ФК-1 с использованием дифференциального метода Фридмана

№, п/п	x	tg угла наклона	Ea, кДж/моль
1	0,02	-12,198	101,41
2	0,1	-64,904	539,61
3	0,18	-54,381	452,12
4	0,26	-79,539	661,29
5	0,34	-105,980	881,12
6	0,42	-92,404	768,25
7	0,5	-60,497	502,97
8	0,58	-38,109	316,84
9	0,66	-27,553	229,08
10	0,74	-23,563	195,90
11	0,82	-20,430	169,86
12	0,9	-15,089	125,45
13	0,98	-30,794	256,02

Результаты расчета энергии активации по методу Озавы-Флинна-Уолла для образцов серии ФК-1 представлены в таблице 3.18. Расчеты выполнены с применением программного пакета *Microsoft Excel*.

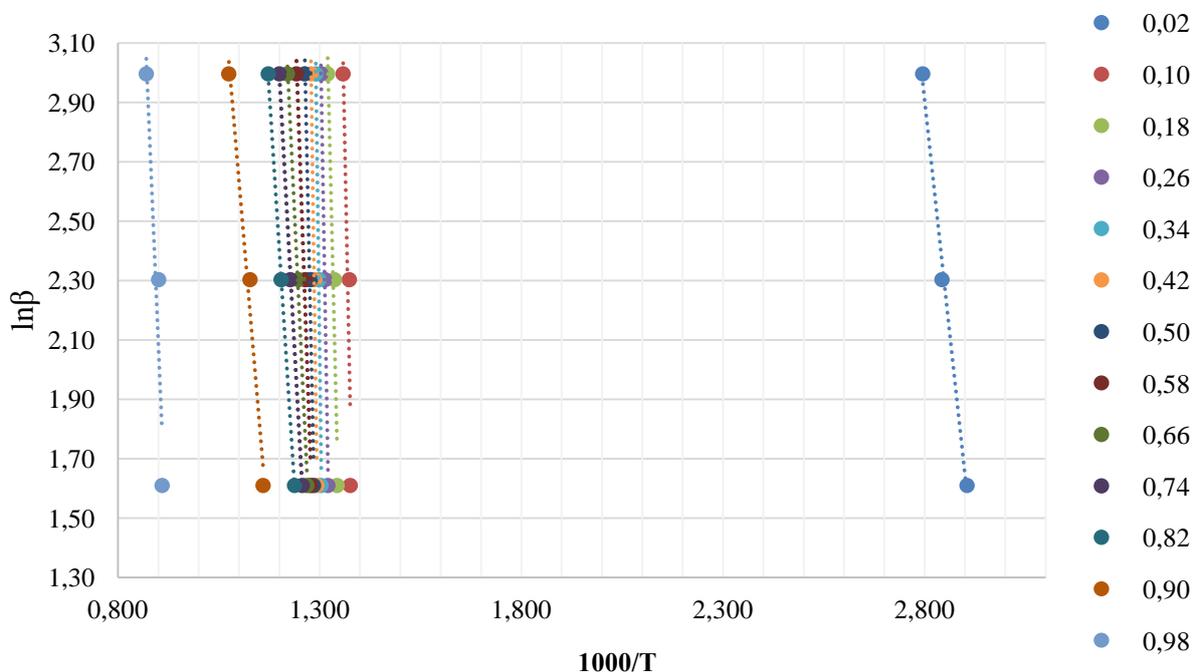


Рисунок 3.18 – График зависимости логарифма скорости реакции от обратной температуры для образцов серии ФК-1 при разных скоростях нагрева 5 К/мин, 10 К/мин и 20 К/мин для расчета энергии активации методом Озавы-Флинна-Уолла

Таблица 3.18 – Результаты расчета энергии активации для образцов серии ФК-1 с использованием метода Озавы-Флинна-Уолла

№, п/п	x	tg угла наклона	Еа, кДж/моль
1	0,02	-12,549	99,18
2	0,1	-65,636	518,72
3	0,18	-55,133	435,72
4	0,26	-80,302	634,63
5	0,34	-106,750	843,65
6	0,42	-93,182	736,42
7	0,5	-61,283	484,32
8	0,58	-38,903	307,45
9	0,66	-28,357	224,11
10	0,74	-24,377	192,65
11	0,82	-21,259	168,01
12	0,9	-15,986	126,34
13	0,98	-31,920	252,27

Результаты сопоставления данных по расчету энергии активации для образцов серии ФК-1 по методу Фридмана и Озавы-Флинна-Уолла (ОФУ) приведены в таблице 3.19

Таблица 3.19 – Результаты сопоставления данных по расчету энергии активации для образцов серии ФК-1 по методу Фридмана и Озавы-Флинна-Уолла

Еа, кДж/моль (по Фридману)	Еа, кДж/моль (по ОФУ)	Абсолютное отклонение Δ	Погрешность, %
101,41	99,18	2,23	2,20
539,61	518,72	20,89	3,87
452,12	435,72	16,4	3,63
661,29	634,63	26,66	4,03
881,12	843,65	37,47	4,25
768,25	736,42	31,83	4,14
502,97	484,32	18,65	3,71
316,84	307,45	9,39	2,96
229,08	224,11	4,97	2,17
195,90	192,65	3,25	1,66
169,86	168,01	1,85	1,09
125,45	126,34	0,89	0,71
256,02	252,27	3,75	1,46

Результаты сопоставления данных по расчету энергии активации для образцов серии ФК-1 показали, что погрешность не превышает 5%, что позволяет

использовать оба метода (дифференциальный метод Фридмана и метод Озави-Флинна-Уолла) для расчета энергии активации.

3.3.3.2 Расчет энергии активации для образцов серии ФК-2

График зависимости логарифма скорости реакции ($\ln(dx/dt)$) от обратной температуры ($1000/T$) представлен на рисунке 3.19. На графике нанесены линии равной степени превращения x ($x = 0.02-0.98$). Результаты расчета энергии активации по методу Фридмана для образцов серии ФК-2 представлены в таблице 3.20. Расчеты выполнены с применением программного пакета *Microsoft Excel*. График зависимости логарифма скорости нагрева ($\ln\beta$) от обратной температуры ($1000/T$) представлен на рисунке 3.20. На графике нанесены линии равной степени превращения x ($x = 0.02-0.98$).

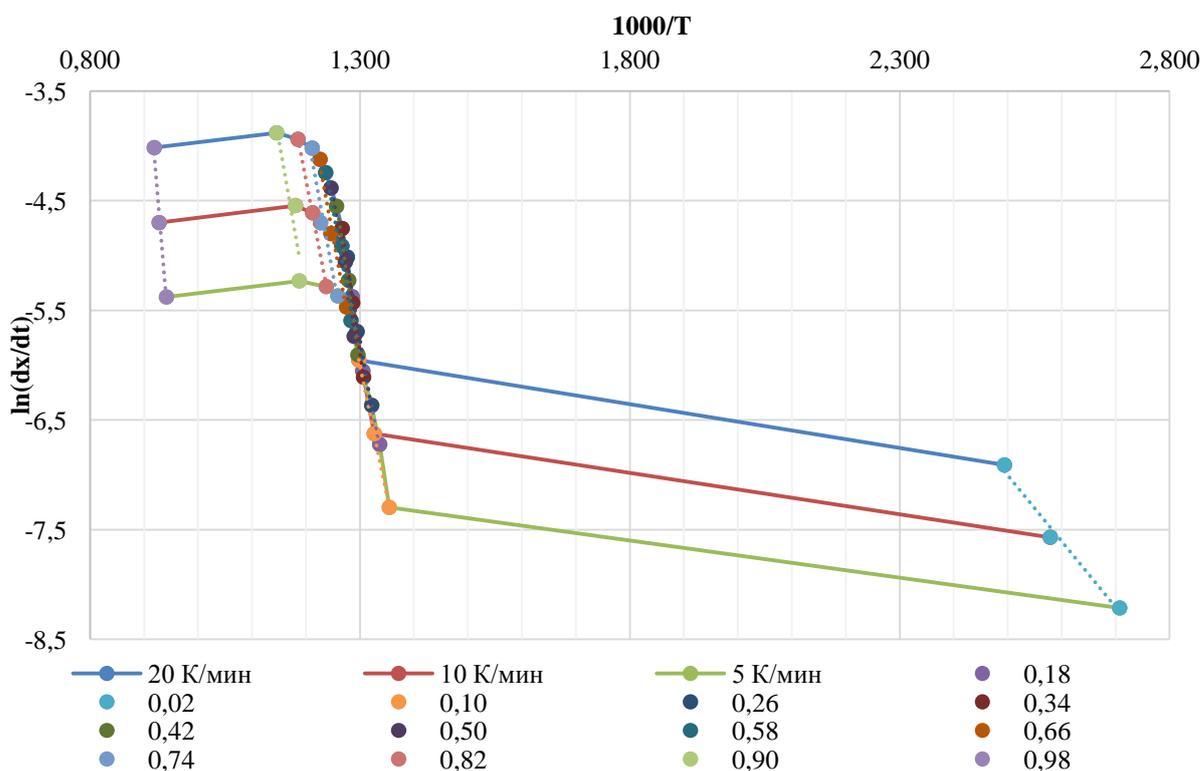


Рисунок 3.19 – График зависимости логарифма скорости реакции от обратной температуры для образцов серии ФК-2 при разных скоростях нагрева 5 К/мин, 10 К/мин и 20 К/мин для расчета энергии активации методом Фридмана

Таблица 3.20 – Результаты расчета энергии активации для образцов серии ФК-2 с использованием дифференциального метода Фридмана

№, п/п	x	tg угла наклона	Ea, кДж/моль
1	0,02	-6,0193	50,04
2	0,1	-23,769	197,62
3	0,18	-25,958	215,81
4	0,26	-29,483	245,12
5	0,34	-34,246	284,72
6	0,42	-33,879	281,67
7	0,5	-30,791	256,00
8	0,58	-27,986	232,68
9	0,66	-27,05	224,89
10	0,74	-27,266	226,69
11	0,82	-25,619	213,00
12	0,9	-27,921	232,14
13	0,98	-59,512	494,78

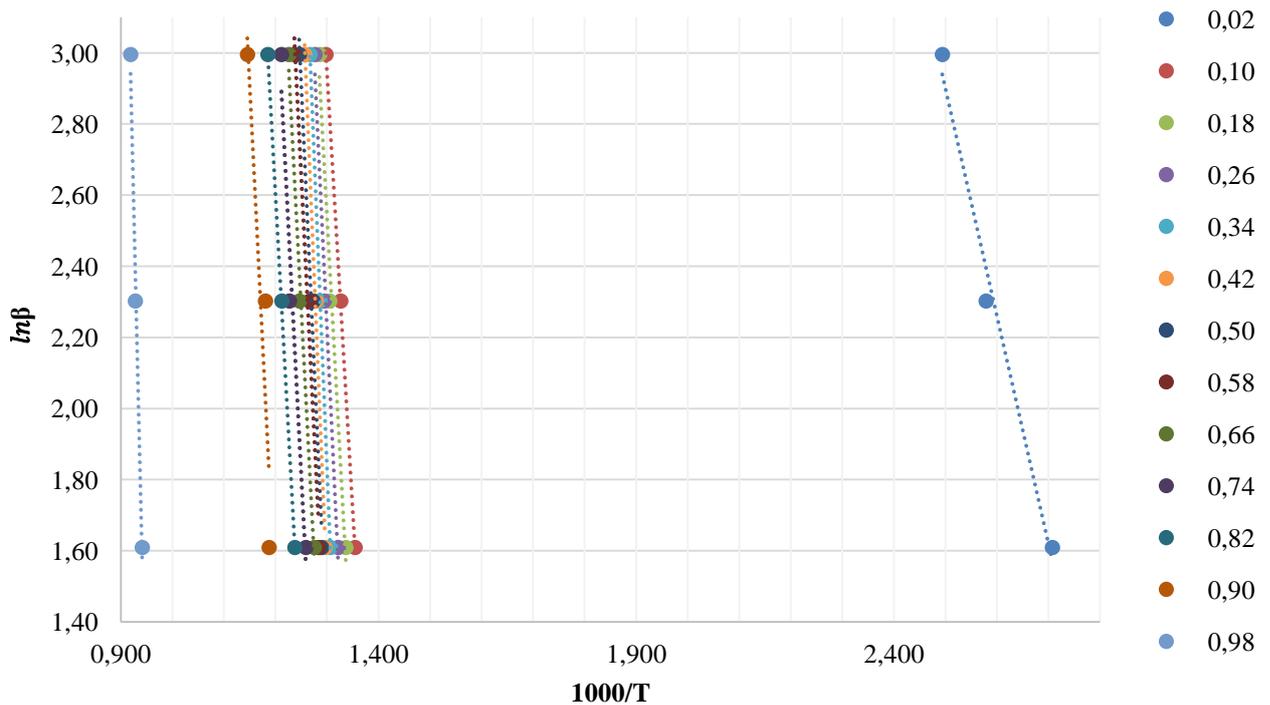


Рисунок 3.20 – График зависимости логарифма скорости реакции от обратной температуры для образцов серии ФК-2 при разных скоростях нагрева 5 К/мин, 10 К/мин и 20 К/мин для расчета энергии активации методом Озавы-Флинна-Уолла

Таблица 3.21 – Результаты расчета энергии активации для образцов серии ФК-2 с использованием метода Озавы-Флинна-Уолла

№, п/п	x	tg угла наклона	Еа, кДж/моль
1	0,02	-6,4035	50,61
2	0,1	-24,523	193,81
3	0,18	-26,72	211,17
4	0,26	-30,252	239,08
5	0,34	-35,023	276,79
6	0,42	-34,663	273,94
7	0,5	-31,58	249,58
8	0,58	-28,78	227,45
9	0,66	-27,849	220,09
10	0,74	-28,075	221,88
11	0,82	-26,445	209,00
12	0,9	-28,779	227,44
13	0,98	-60,586	478,81

Результаты сопоставления данных по расчету энергии активации для образцов серии ФК-1 по методу Фридмана и Озавы-Флинна-Уолла (ОФУ) приведены в таблице 3.22.

Таблица 3.22 – Результаты сопоставления данных по расчету энергии активации для образцов серии ФК-1 по методу Фридмана и Озавы-Флинна-Уолла

Еа, кДж/моль (по Фридману)	Еа, кДж/моль (по ОФУ)	Абсолютное отклонение Δ	Погрешность, %
50,04	50,61	0,57	1,14
197,62	193,81	3,81	1,93
215,81	211,17	4,64	2,15
245,12	239,08	6,04	2,46
284,72	276,79	7,93	2,79
281,67	273,94	7,73	2,74
256,00	249,58	6,42	2,51
232,68	227,45	5,23	2,25
224,89	220,09	4,8	2,13
226,69	221,88	4,81	2,12
213,00	209,00	4	1,88
232,14	227,44	4,7	2,02
494,78	478,81	15,97	3,23

Результаты сопоставления данных по расчету энергии активации для образцов серии ФК-2 показали, что погрешность не превышает 5%, что позволяет

использовать оба метода (дифференциальный метод Фридмана и метод Озавы-Флинна-Уолла) для расчета энергии активации [141].

С применением комплекса термических методов анализа получено, что для образцов серии ФК-1 были зарегистрированы пики для фрагментов CH_3^+ , C_2H_5^+ и C_3H_7^+ в интервале температур 100-300 $^\circ\text{C}$, что типично для пиролиза битума, и в интервале температур между 300 и 700 $^\circ\text{C}$, где имеет место пиролиз керогена. (Рисунок 3.21) В то время, как для образцов серии ФК-2 были зарегистрированы пики только в интервале температур между 300 $^\circ\text{C}$ и 700 $^\circ\text{C}$. На основании систематизации данных, полученных после интерпретации данных термического анализа серий флотационных концентратов с разной степенью извлекаемости золота, установлено, что наличие в руде битума является дополнительным критерием упорности [137,139].

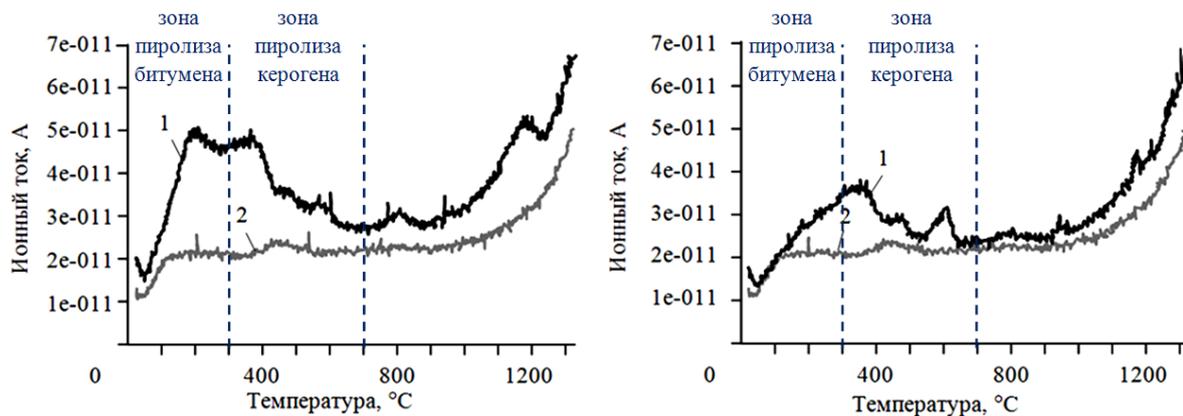


Рисунок 3.21 – регистрация C_2H_5^+ фрагментов для образцов серии ФК-1(слева) и ФК-2 (справа), 1 – образец; 2 – пустое измерение

Расчет поверхностной энергии активации для флотационных концентратов был проведен с использованием дифференциального метода Фридмана и метода Озавы-Флинна-Уолла. Для образцов серии ФК-1 получены две точки максимального значения энергии активации: первая в зоне устойчивого разложения битума, что соответствует степени превращения равной 0,1, вторая в зоне устойчивого разложения керогена, что соответствует степени превращения 0,34. Энергия активации в пиковых точках равна соответственно 539,61 кДж/моль и 881,12 кДж/моль. Для образцов серии ФК-2 получена одна точка максимального

значения энергии активации в зоне устойчивого разложения керогена. Степень превращения при этом равна 0,34, энергия активации 284,72 кДж/моль. (Рисунок 3.22)

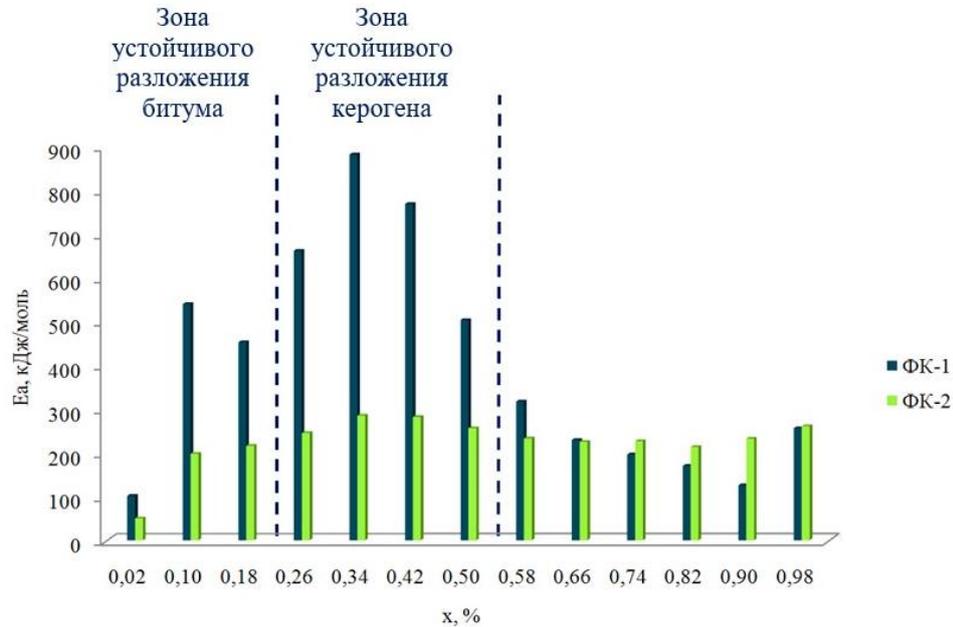


Рисунок 3.22 – Графическая интерпретация полученной зависимости энергии активации, рассчитанной по дифференциальному методу Фридмана от степени превращения для образцов серии ФК-1 и ФК-2

На основании систематизации результатов, полученных после интерпретации данных комплекса термических методов анализа ФК с разной степенью извлекаемости золота, установлено, что применение данной методики может быть использовано для селекции ФК и исходных руд на продукты с высокой и низкой сорбционной активностью углеродистого вещества. На рисунке 3.23 приведено уточнение схемы классификации благороднометалльных руд по упорности для технологического типа «Г». Углеродистые руды типа Г ($\Gamma_{\text{угл}}$) дополнительно подразделяются на руды, содержащие кероген ($\Gamma_{\text{угл(к)}}$) и содержащие кероген и битум ($\Gamma_{\text{угл(к+б)}}$). Дополнительным критерием упорности является присутствие битума.

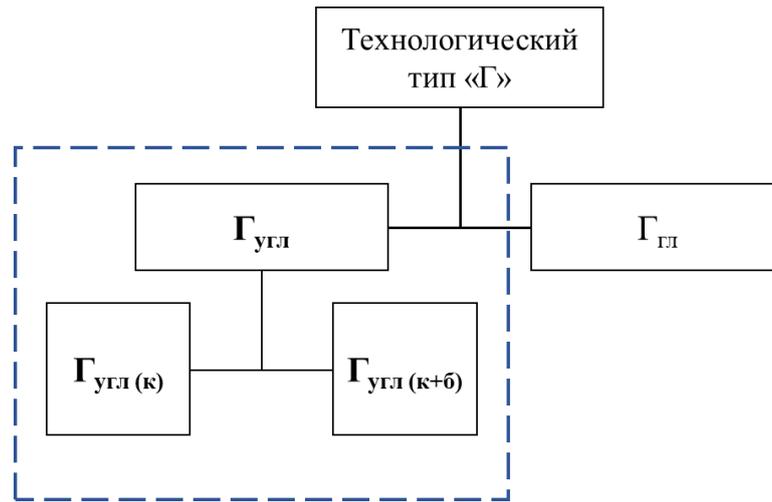


Рисунок 3.23 – Уточнение дополнительных критериев упорности для упорных руд технологического типа «Г»

Основываясь на температурных данных зоны устойчивости битума, обоснованы направления термодеструкции наиболее сорбционно активной составляющей концентратов [134].

Выводы по главе 3

1. По результатам исследования кинетики измельчения сульфидных золотосодержащих руд получено уравнение, позволяющее прогнозировать зависимость прироста требуемого класса крупности -71 мкм от времени измельчения:

$$\gamma_{-71\text{мкм}} = 100 - 93,70 \cdot e^{-0,133t^{0,953}},$$

где $\gamma_{-71\text{мкм}}$ – выход класса -71 мкм, %, t – время измельчения, мин.

2. Анализ результатов проведенных исследований по распределению органического углерода по классам крупности на исходной руде после измельчения до крупности $P_{60=71}$ мкм показали, что 58,57 % от общего содержания органического углерода сосредоточено в классе $-0,071+0$ мм.

3. Получены прогностические математические модели, адекватно описывающие зависимость содержания и извлечения органического углерода в концентрат от выхода класса -71 мкм и расхода депрессора:

$$\beta_{\text{Сорг}} = 4,18 + 0,05 \cdot X_1 - 0,16 \cdot X_2 - 0,07 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,41 \cdot X_1^2 + 0,29 \cdot X_2^2$$

$$\varepsilon_{\text{Corg}} = 12,76 + 9,39 \cdot X_1 - 5,38 \cdot X_2 - 5,24 \cdot X_1 \cdot X_2 + 8,66 \cdot X_1^2 + 3,00 \cdot X_2^2,$$

где β_{Corg} и $\varepsilon_{\text{Corg}}$ – содержание и извлечение органического углерода в концентрат, соответственно; X_1 – уровень фактора – выход класса –71 мкм в питании флотации; X_2 – уровень фактора – расхода депрессора (кукурузный декстрин).

4. На основании анализа результатов проведенного тестового выщелачивания были отобраны две серии ФК: с низкой извлекаемостью золота (46 % для серии ФК-1) и высокой извлекаемостью золота (88 % для серии ФК-2), при практически равном содержании органического углерода (для серии ФК-1 – 3,97%, для серии ФК-2 – 4,15 %). Содержание золота для серии ФК-1 составляет 68 г/т, для серии ФК-2 – 74 г/т.

5. Получено, что углеродистое вещество, выделенное из руд месторождения, обладает повышенной сорбционной активностью по отношению к растворенному золоту, которая для серии ФК-1 составляет $0,83 \pm 0,03$ г/кг, для серии ФК-2 составляет $0,40 \pm 0,02$ г/кг.

6. На основании систематизации данных, полученных после интерпретации данных термического анализа серий флотационных концентратов с разной степенью извлекаемости золота, установлено, что наличие в руде битума является дополнительным критерием упорности.

7. Установлено, что разработанная методика определения дополнительных критериев упорности для продуктов обогащения, может быть использована для селекции ФК и исходных руд на продукты с высокой и низкой сорбционной активностью углеродистого вещества.

8. Уточнена схема классификации благороднометалльных руд по упорности для технологического типа «Г». Углеродистые руды типа Г ($\Gamma_{\text{угл}}$) дополнительно подразделяются на руды, содержащие кероген ($\Gamma_{\text{угл(к)}}$) и содержащие кероген и битум ($\Gamma_{\text{угл(к+б)}}$).

9. Основываясь на температурных данных зоны устойчивости битума, обоснованы направления термодеструкции наиболее сорбционно активной составляющей концентратов.

ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ СВЧ-НАГРЕВА НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ УПОРНЫХ РУД И ИХ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

4.1 Обзор физико-энергетических методов воздействия при переработке минерального сырья

Несмотря на существенный прогресс, достигнутый в разработке технологий переработки упорных благороднометалльных руд, эксплуатация месторождений данного типа руд характеризуется высокими потерями благородного металла, не только на стадии обогатительного передела, но также и на стадии металлургической переработки. Одной из главных проблем при переработке упорных сульфидных руд является извлечение ультрадисперсного золота, которое закапсулировано в сульфидных минералах и плохо извлекается традиционными методами. До 35 % потерь ценных компонентов в процессах первичной переработки связано с тонкими частицами (менее 10 мкм).

Возникает необходимость проведения предварительной обработки руд или продуктов обогащения для укрупнения ультрадисперсных частиц золота используя различные физико-энергетические методы воздействий, такие как: СВЧ- [116,117], электроимпульсная [118], магнито-импульсная [119], электрохимическая обработки [120], электродинамическое [121] и ударно-волновое воздействия [122].

На рисунке 4.1 приведена классификация физико-энергетических методов воздействия на минеральное сырье в зависимости от энергозатрат на тонну руды.

К наименее энергозатратным (менее 10 кВт·ч/т) процессам относятся: СВЧ-обработка, электрогидродинамические и ультразвуковые воздействия и мощные наносекундные электромагнитные импульсы.

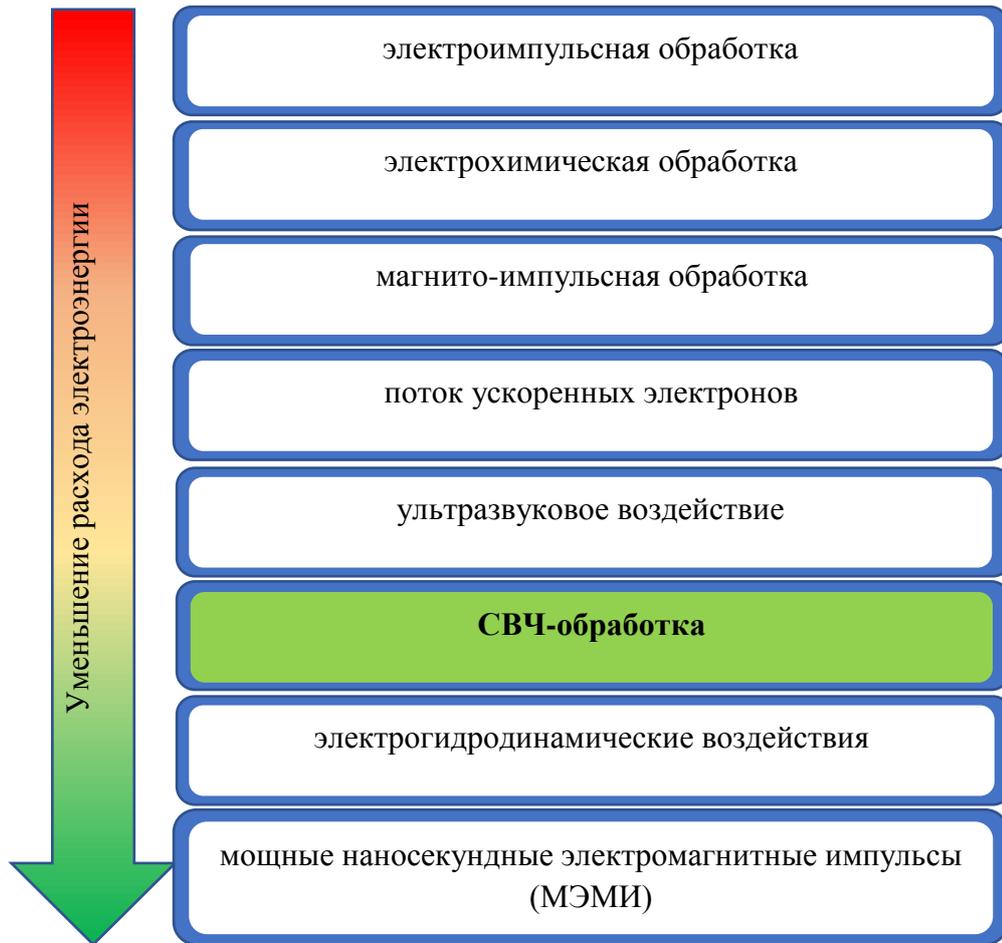


Рисунок 4.1 – Классификация физико-энергетических методов воздействия на минеральное сырье в зависимости от энергозатрат

В работе [123] проведено исследование влияния МЭМИ на извлечение частиц благородных металлов, на примере золотоносных пирита и арсенопирита. Экспериментально было установлено, что использование МЭМИ приводит к раскрытию сульфидной матрицы и повышению извлечения ультрадисперсных частиц золота в продуктивные растворы на 35-70%. Главными недостатками данного метода является большая крупность материала (около 100 мкм) и необходимость применения защитного экрана в зоне размещения генератора импульсов.

Исследования влияния электрогидродинамического воздействия на технологические показатели обогащения были проведены на золотосодержащих хвостах переработки медно-цинковых руд [121]. Было получено, что наносекундной пробой воды с взвесью тонкодисперсных частиц благородных металлов приводит к увеличению извлечения золота при цианировании до 70%. К

недостаткам данного метода можно отнести неконтролируемые изменения жидкой фазы и невозможность обработки материала с влажностью меньше 15%.

Результаты исследований влияния ультразвуковых воздействий на процесс переработки коллективного концентрата ЦДФ Белогорского ГОКа, Та-Nb концентрата Орловской обогатительной фабрики и др. представлены в работе [122]. Получено увеличение извлечения тантала, ниобия, титана, циркона, вольфрама и олова до 30% при сокращении времени цианирования в два-три раза [92]. Главными недостатками данного метода являются повышенный расход электроэнергии (до 5кВтч/т при КПД =0,2-0,8) [123] и вредное физиологическое воздействие, в том числе повышенный уровень шума.

Исследования в области применения СВЧ-обработки для разработки новых технологий обогатительного и металлургического переделов в основном направлены на интенсификацию процессов рудоподготовки, в том числе на разупрочнение минеральных комплексов и сокращение продолжительности измельчения [124]. Немалый интерес представляет применение СВЧ-обработки не только на стадии рудоподготовительных процессов; СВЧ-обработка также применяется в металлургии [125]. К главным достоинствам этого метода воздействия относятся быстрый и бесконтактный нагрев и более высокие уровни безопасности и автоматизации.

В работах [126] исследовалось влияние СВЧ-обработки на различные типы минерального сырья. Результаты показали, что с применением данного метода воздействия улучшается селективность процессов дезинтеграции с уменьшением удельного расхода энергии, по сравнению с известными механическими способами дробления.

Так же были проведены исследования по совместному использованию СВЧ-обработки с процессами автоклавного выщелачивания. В работе [127] приведены результаты по вскрытию иридия и родия (на примере платинового концентрата), как наиболее трудновскрываемых объектов анализа. Получено, что при использовании СВЧ-обработки в течение 1 часа происходит полный переход

ценных компонентов в раствор, в то время как при обычном нагреве за этот временной интервал в раствор переходит 90% Rh и 95% Ir.

На рисунке 4.2 представлена классификация электромагнитных волн в зависимости от частоты.

3 Гц – 30 Гц	Крайне низкие (КНЧ; ELF)
30 Гц – 300 Гц	Сверхнизкие (СНЧ; SLF)
300 Гц – 3 кГц	Инфранизкие (ИНЧ; ULF)
3 кГц – 30 кГц	Очень низкие (ОНЧ; VLF)
30 кГц – 300 кГц	Низкие (НЧ; LF)
300 кГц – 3 МГц	Средние (СЧ; MF)
3 МГц – 30 МГц	Высокие (ВЧ; HF)
30 МГц – 300 МГц	Очень высокие (ОВЧ; VHF)
300 МГц – 3 ГГц	Ультравысокие (УВЧ; UHF)
3 ГГц – 30 ГГц	Сверхвысокие (СВЧ; SHF)
30 ГГц – 300 ГГц	Крайне высокие (КВЧ; EHF)
300 ГГц – 3 ТГц	Гипервысокие

Рисунок 4.2 – классификация электромагнитного излучения

Все изложенные выше направления имеют принципиальный характер для повышения эффективности обогатительного передела. Для выбранного в данной работе объекта исследований, представляет интерес изучение влияния физико-энергетических методов воздействия на продукты обогащения для укрупнения ультрадисперсных частиц благородных металлов. В качестве метода воздействия была выбрана СВЧ-обработка.

СВЧ нагрев является уникальным и предлагает ряд преимуществ по сравнению с обычным нагревом, таких как:

- бесконтактный нагрев;
- передача энергии, а не передача тепла;
- быстрый нагрев;
- выборочный нагрев материала;
- объемный обогрев;
- быстрый запуск и остановка;
- нагрев начинается с внутренней части материального тела;
- более высокие уровни безопасности и автоматизации.

4.2 Основная концепция СВЧ-нагрева

Воздействие СВЧ облучением вызывает движение молекул за счет миграции ионных и/или вращения дипольных частиц. СВЧ нагрев материала в значительной степени зависит от "коэффициента диссипации", который представляет собой отношение диэлектрических потерь к диэлектрической проницаемости материала. Диэлектрическая проницаемость — это мера способности материала задерживать СВЧ энергию при ее прохождении; коэффициент потерь является мерой способности материала рассеивать энергию. Поэтому материал с высоким «коэффициентом диссипации» легко нагревается СВЧ-излучением. Фактически, ионная проводимость и дипольное вращение являются двумя важными механизмами потери СВЧ энергии, то есть диссипации энергии в материале.

В 1967 году Форд и Пей в своих исследованиях [128] использовали СВЧ обработку для нагрева сульфидов и оксидов металлов. В работе были использованы два магнетрона мощностью 800 Вт с частотой излучаемых волн 2450 МГц для нагревания образцов массой 10-200 граммов за один раз. Замер температуры проводился с использованием инфракрасного термометра. В работах [129-131] также было проведено исследование возможности нагрева минералов с применением СВЧ излучения. В таблице 4.1 приведены обобщенные результаты по исследованию влияния СВЧ нагрева на сульфидные минералы.

Таблица 4.1 - результаты по исследованию влияния СВЧ нагрева на сульфидные минералы [130]

Минерал	Мощность, Вт	Реакция на нагрев
Арсенопирит	80	Нагревается, искрит.
Халькопирит	15	Легко нагревается с выделением паров серы
Борнит	20	Легко нагревается
Галенит	15	Легко нагревается с сильным искрением
Пирит	30	Легко нагревается с выделением паров серы
Пирротин	50	Легко нагревается, искрит при высокой температуре
Сфалерит (с высоким содержанием Fe)	100	Трудно нагреть в холодном состоянии
Сфалерит (с низким содержанием Fe)	>100	Не нагревается
Тенантит	100	Трудно нагреть в холодном состоянии
Стибнит	>100	Не нагревается

Система микроволнового нагрева с периодической загрузкой аналогична домашней СВЧ печи в том, что рабочий материал помещается в печь для нагрева и удаляется после завершения нагрева. Микроволновая мощность подается от автономного микроволнового блока питания, который содержит магнетронную трубку, трансформатор, реле, дроссель и систему управления. СВЧ энергия направляется на аппликатор с помощью волновода.

Система СВЧ-нагрева непрерывного типа оснащена конвейерной лентой для перемещения материала сквозь печь для нагрева. Как правило, ленточный конвейер выполнен из диэлектрического материала. Система СВЧ-нагрева промышленного размера использует частоту 915 МГц с магнетроном мощностью до 75 кВт и средним сроком службы 6000 ч [131].

Конструкция устройства для промышленного применения очень сильно зависит от специфики процесса. Важнейшими проблемами производительности устройства являются энергоэффективность, равномерное распределение

мощности, а также стабильная производительность в ожидаемом диапазоне условий процесса [132]. Передаваемая энергия электромагнитных волн определяется уравнениями Максвелла и приводит к теореме Пойнтинга в частотном диапазоне [133].

Микроволновая система отопления состоит из четырех основных компонентов: источник питания, магнетрон, аппликатор, то есть печь для нагрева материала мишени и волновода для транспортировки микроволн от генератора к устройству.

Известен патент DE 198 47 299 на конвейерную СВЧ-печь, созданную в начале 90-ых годов фирмами LINN HIGH THERM GmbH и Riedhammer GmbH.



Рисунок 4.3 - Конвейерная СВЧ-печь серии MDBT [131]

Конвейерная печь серии MDBT (рисунок 4.3) применяется для сушки при различных производственных процессах. К основным преимуществам данной печи относятся следующие: быстрый и однородный нагрев, отсутствие потерь аккумулированного тепла, быстрый прогрев толстых слоев материала и более короткий период цикла работы. На рисунке 4.4 приведена установка серии MDBT.



Рисунок 4.4 -СВЧ-установка серии MDBT (установленная СВЧ-мощность 21 кВт, производительность 300 кг/ч) [132]

Работа конвейерных СВЧ-печей фирмы ЛНТ основана на принципе большого количества небольших магнетронов и камеры цилиндрической формы. Равномерная подача СВЧ-энергии осуществляется за счет распределению магнетронов на стенках камер. За счет цилиндрической формы камеры наблюдается равномерное отражение от стенок СВЧ-излучения.

Известны патенты (RU 2221974 C2, RU 2133933 C1, RU 2490570 C2) на камерные СВЧ-печи. Для вакуумной сушки используют СВЧ-печи серии МКСТ (рисунок 4.5).



Рисунок.4.5 -СВЧ-установка серии МКСТ-9,6 200/2500 [131]

СВЧ-печь состоит из камеры цилиндрической формы с внутренним диаметром 550 мм. В данной установке имеются 12 магнетронов, мощностью 800Вт/2,45 ГГц (суммарно 9,6 кВт).

В результате совместной работы фирмы LINN с немецкой ядерной промышленностью Nuket был запатентован процесс СВЧ-сушки в бочке,

регулируемый за счет исправления влаги (СВЧ-печи серии MIDD). На рисунке 4.6 изображена СВЧ-установка серии MIDD.

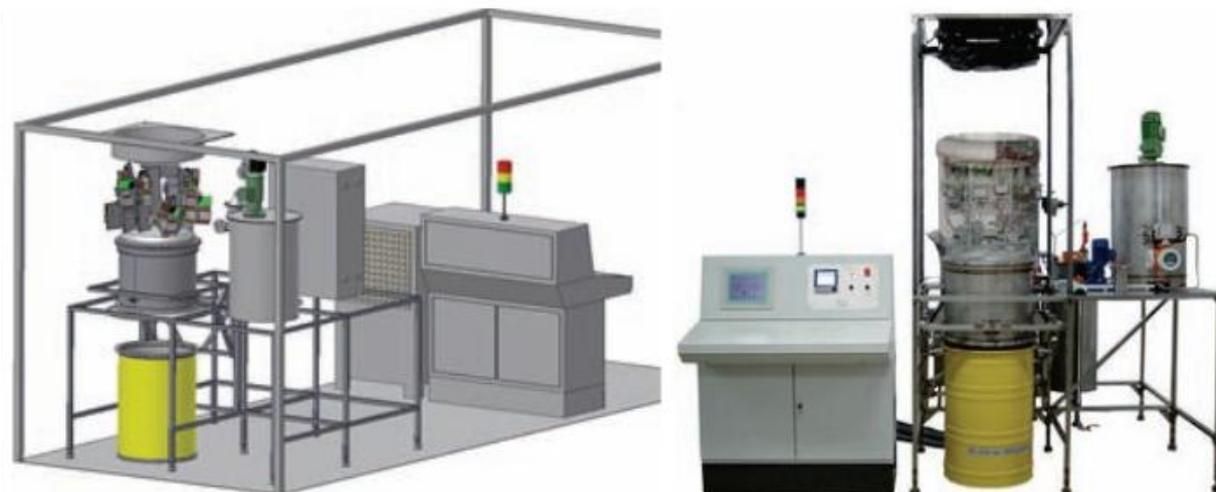


Рисунок 4.6 - СВЧ-установка серии MIDD [130]

Известна камерная СВЧ-печь серии МКТ, относящаяся к типу многодомовых периодического режима. В установках данного типа материал неподвижен, с целью обеспечения равномерного нагрева. СВЧ-печи данного типа преимущественно используются для сушки, либо нагрева изделия большого размера, большой массы или слишком чувствительного, чтобы транспортировать его на конвейере. На рисунке 4.7 приведена СВЧ-установка серии МКТ многодомного периодического режима мощностью 30 кВт и объемом камеры 20 м³. В СВЧ-печи установлены 38 магнетронов, которые установлены по обе стороны камеры. Также по обе стороны располагается система вентиляции.



Рисунок 4.7 - СВЧ-установка серии МКТ [132]

В качестве установки, используемой для нагрева порошка, используют вращающуюся трубчатую СВЧ-установку серии MDRT (патент DE 198 28 843). Материал, подающийся в трубу, равномерно нагревается за счет вращения трубы. На рисунке 4.8 приведена СВЧ-установка серии MDRT, мощностью 5,4 кВт.



Рисунок 4.8 - СВЧ-установка серии MDRT [134]

На основании проведенного обзора можно сделать вывод о том, что существует большое разнообразие промышленных моделей СВЧ-печей различного типа как отечественного, так и зарубежного производства.

4.3 Исследование влияния СВЧ-обработки на процесс термической деструкции наиболее сорбционно активной составляющей - битума

Полученные сульфидные флотационные концентраты серии ФК-1, содержащие кероген и битум после выщелачивания обеспечивают извлечение золота 46,4 %.

На основании проведенных в 3 главе исследований, определены зоны термической устойчивости битума, обоснованы направления термодеструкции наиболее сорбционно активной составляющей концентратов. В качестве вида воздействия выбрана СВЧ-обработка.

Исследования по влиянию СВЧ-нагрева на процесс термической деструкции битума были проведены в лабораторной СВЧ-печи мощностью от 0,2

до 1,5 кВт. Экспериментальные исследования были проведены на разной мощности печи и различном времени воздействия. Проведена обработка сухих проб и проб в растворе электролита (вода и морская соль в отношении 25: 1). Оценка извлечение золота из обработанного СВЧ-излучением концентрата проводилось с использованием методики, описанной в главе 2. Температура определялась бесконтактным пирометром с лазерным указателем - Пирометр 830-T4 (Testo). Результаты приведены в таблице 4.2.

На основании анализа полученных, для дальнейшей обработки выбрана мощность СВЧ-печи 600 Вт, что обеспечивает быстрый нагрев материала до температуры 300°C. Использование электролита не приводит к значительному ускорению нагрева пробы. На рисунке 4.9 приведены результаты исследования влияния продолжительности СВЧ-обработки на извлечение золота.

Таблица 4.2 – результаты исследования влияния СВЧ-обработки на нагрев пробы.

Режим обработки	Время обработки, мин	Температура, °С
Мощность СВЧ-печи 240 Вт	3	90
	5	150
	10	280
	15	300
Мощность СВЧ-печи 600 Вт	3	150
	5	250
	10	330
	15	380
Мощность СВЧ-печи 240 Вт, обработка в растворе электролита	3	95
	5	150
	10	250
	15	280

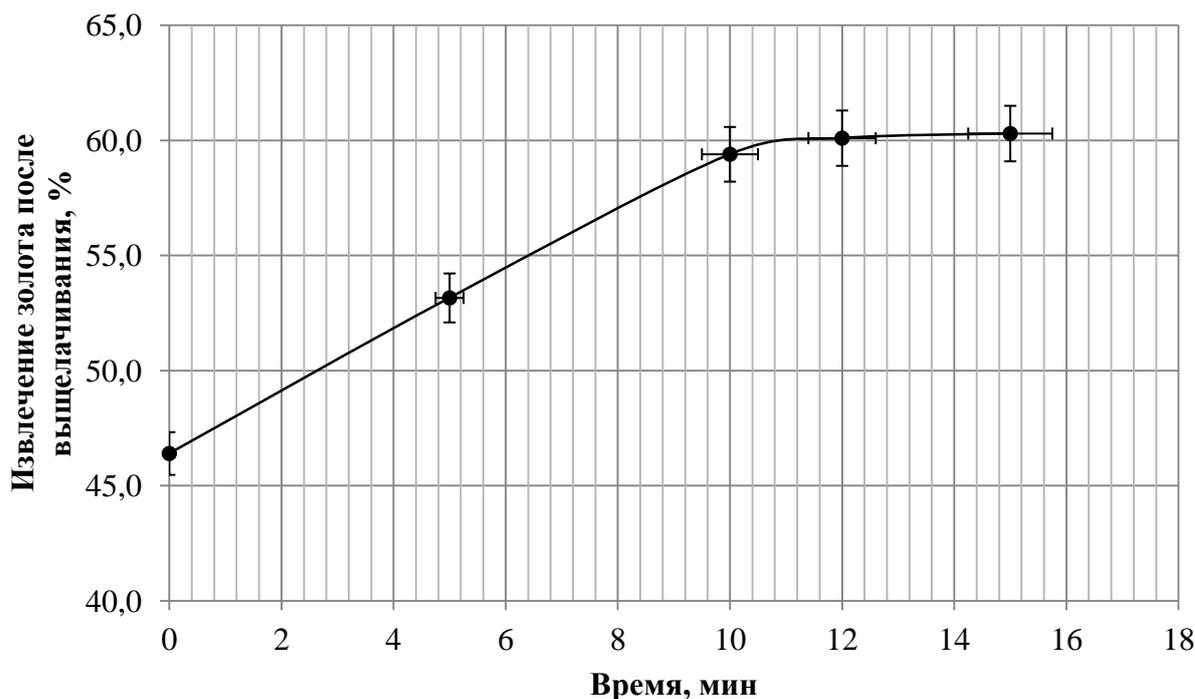


Рисунок 4.9 – Исследование влияния продолжительности СВЧ-обработки на извлечение золота для сульфидных флотационных концентратов серии ФК-1

На основании анализа данных, приведенных на рисунке 4.8 можно сделать вывод, что оптимальное время для термической деструкции битума с применением СВЧ-обработки составляет 10-12 минут, при мощности СВЧ-печи 600 Вт. Температура нагрева пробы при этом составляет порядка 300-350 °С.

Максимально возможное извлечение золота из сульфидных флотационных концентратов после выщелачивания составляет 60,3 %. Дальнейшее исследование следует провести изменяя топологию технологической схемы, с добавлением обезуглероживания перед сульфидной флотацией для снижения количества органического углерода в концентрате.

4.4 Исследование изменения топологии схемы переработки упорных золотосодержащих руд

На основании проведенного литературного обзора в первой главе сделан выбор в пользу предварительной углеродистой флотации, как метода обезуглероживания.

4.4.1 Исследование предварительной флотации углеродистого вещества

Для проведения исследования углеродистой флотации с целью максимизации извлечения в концентрат органического углерода была составлена матрица планирования эксперимента. Схема эксперимента представлена на рисунке 2.1.

В качестве выходных параметров рассматривались содержание и извлечение органического углерода в углеродистый концентрат (пенный продукт). Ввиду природной гидрофобности углерода и его малого содержания в руде в качестве факторов варьирования были выбраны: расход воздуха и вспенивателя. Диапазоны варьирования факторов представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Факторы и диапазоны их варьирования

Выбранный фактор	Обозначение	Уровни факторов		
		-1	0	1
Расход воздуха, м ³ /ч	X ₃	0,5	1	1,5
Расход вспенивателя VS, г/т	X ₄	50	100	150

Каждый опыт проводился 3 раза с учетом принципа рандомизации, для проверки воспроизводимости результатов эксперимента и устранения искажения коэффициентов. Матрица планирования и результаты проведенных экспериментов приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Матрица планирование и усредненные результаты выходных параметров

№	Уровни факторов		Усредненные выходные параметры оптимизации	
	X ₃	X ₄	β _{Сорг} , %	ε _{Сорг} , %
1	1	1	14,80	31,71
2	-1	1	11,91	17,87
3	1	-1	15,35	25,22
4	-1	-1	13,13	16,88
5	1	0	18,85	37,70
6	-1	0	16,30	26,20
7	0	1	18,96	35,21
8	0	-1	19,85	27,94
9	0	0	23,11	39,62

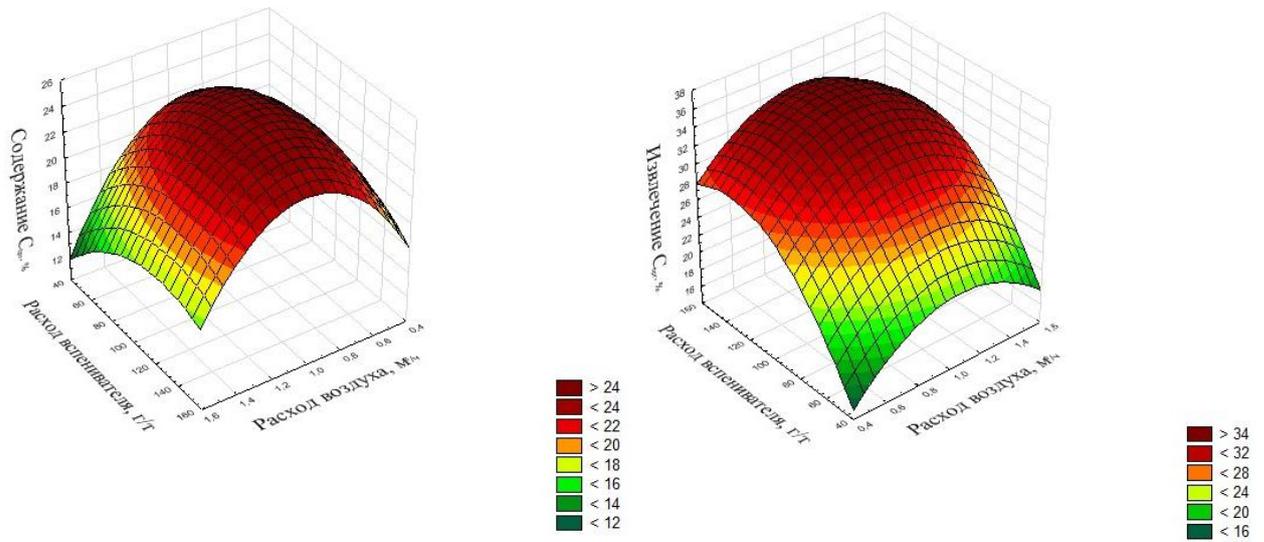


Рисунок 4.10 – Поверхность отклика для содержания (слева) и извлечения (справа) органического углерода в углеродистый концентрат в зависимости от влияния расхода воздуха и вспенивателя

На рисунке 4.10 представлены поверхности отклика для содержания и извлечения органического углерода в концентрат, в зависимости от влияния расхода воздуха и вспенивателя.

После компьютерной обработки экспериментальных данных в электронных таблицах *Microsoft Excel* были получены математические модели, адекватно описывающие зависимость содержания и извлечения органического углерода в концентрат от расхода воздуха и вспенивателя VS - 1:

$$\beta_{\text{Cорг}} = 23,14 + 1,28 \cdot X_3 - 0,44 \cdot X_4 + 0,17 \cdot X_3 \cdot X_4 - 5,58 \cdot X_3^2 - 3,75 \cdot X_4^2 \quad (4.1)$$

$$\varepsilon_{\text{Cорг}} = 39,83 + 5,61 \cdot X_3 + 2,63 \cdot X_4 + 1,38 \cdot X_3 \cdot X_4 - 7,99 \cdot X_3^2 - 8,87 \cdot X_4^2 \quad (4.2)$$

где $\beta_{\text{Cорг}}$ – содержание органического углерода в концентрате углеродистой флотации, %;

$\varepsilon_{\text{Cорг}}$ – извлечение органического углерода в концентрат углеродистой флотации, %;

X_3 – уровень фактора – расход воздуха;

X_4 – уровень фактора – расход вспенивателя.

Проведена проверка адекватности полученных математических моделей, проверка однородности дисперсий. Критерий Кохрена=0,1995, что меньше табличного критерия Кохрена, равного 0,4775, что подтверждает адекватность

модели 4.1. Для модели 4.2 критерий Кохрена составляет 0,1989, что также меньше табличного критерия Кохрена, что подтверждает адекватность модели. Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных приведены в таблицах 4.5–4.6.

Таблица 4.5 – Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных для содержания органического углерода в углеродистом концентрате

Экспериментальное значение ($\beta_{\text{Сорг}}$, %)	Расчетное значение ($\beta_{\text{Сорг}}$, %) (по уравнению 4.1)	Абсолютное отклонение Δ	Погрешность, %
14,80	14,82	0,02	0,14
11,91	11,92	0,01	0,08
15,35	15,36	0,01	0,07
13,13	13,14	0,01	0,08
18,85	18,84	0,01	0,05
16,30	16,28	0,02	0,12
18,96	18,95	0,01	0,05
19,85	19,83	0,02	0,10
23,11	23,14	0,03	0,13

Таблица 4.6 – Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных для извлечения органического углерода в углеродистый концентрат

Экспериментальное значение ($\epsilon_{\text{Сорг}}$, %)	Расчетное значение ($\epsilon_{\text{Сорг}}$, %) (по уравнению 4.2)	Абсолютное отклонение Δ	Погрешность, %
31,71	32,59	0,88	2,69
17,87	18,61	0,74	3,98
25,22	24,59	0,63	2,57
16,88	16,11	0,77	4,78
37,70	37,45	0,25	0,66
26,20	26,22	0,03	0,11
35,21	33,59	1,62	4,82
27,94	28,34	0,40	1,42
39,62	39,83	0,22	0,55

Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных показали, что погрешность не превышает 5%, это позволяет использовать данные математические модели для прогноза технологических показателей процесса флотации в исследуемом диапазоне при выбранных параметрах.

С использованием опции "Поиск решений" в программе *Microsoft Excel* были определены экстремумы функции. Максимальное расчетное содержание органического углерода в концентрате составляет 24,05 % при извлечении

34,16 %. Оптимальный расход воздуха принят равным $1,10 \text{ м}^3/\text{ч}$, расход вспенивателя равным 100 г/т . При выбранных условиях экспериментально получено: $\beta_{\text{Сорг}}=24,96 \%$ $\varepsilon_{\text{Сорг}}= 34,13 \%$.

4.4.2 Исследование кинетики углеродистой флотации

Кинетика флотационного процесса характеризуется зависимостью извлечения флотирующегося минерала от времени. Скорость флотации является важной технологической характеристикой процесса, она определяет производительность флотационных аппаратов, позволяет судить об изменениях условий флотации и анализировать их влияние на процесс коллективной или селективной флотации [143].

Анализ закономерностей изменения скорости флотации во времени является весьма перспективным направлением исследований по оптимизации процесс флотации. По результатам анализа можно, например, обосновать оптимальное распределение съема пены по фронту флотации, сопоставить и оценить флотируемость разных минералов в разных условиях, выявить действие тех или иных факторов флотации.

Основной задачей проведения опытов по исследованию кинетики флотации было получение уравнения кинетики флотации органического углерода с целью определения зависимости основных технологических показателей во времени. Исследование включало в себя следующие этапы: проведение лабораторных испытаний на выбранных параметрах эксперимента: расход вспенивателя $VS = 100 \text{ г/т}$, расход воздуха – $1,10 \text{ м}^3/\text{ч}$ с отбором пенного продукта через равные временные интервалы; анализ полученных продуктов обогащения, расчет технологических показателей и обработка полученных результатов.

Исследование кинетики флотации состоит из двух стадий. На первой стадии по экспериментальным данным определяется характер изменения извлечения ценного компонента во времени и строится график в координатах извлечения (ε) и времени флотации (t) или в координатах приращения извлечения. Вторая стадия состоит в обработке полученной опытной зависимости: предлагается вид

кинетического уравнения и проверяется соответствие его решения экспериментальной кривой.

Полученные результаты исследования кинетики флотации представлены графически на рисунке 4.11. Зависимости извлечения и содержания $C_{орг}$ в пенном продукте (концентрате) являются первичными кинетическими кривыми.

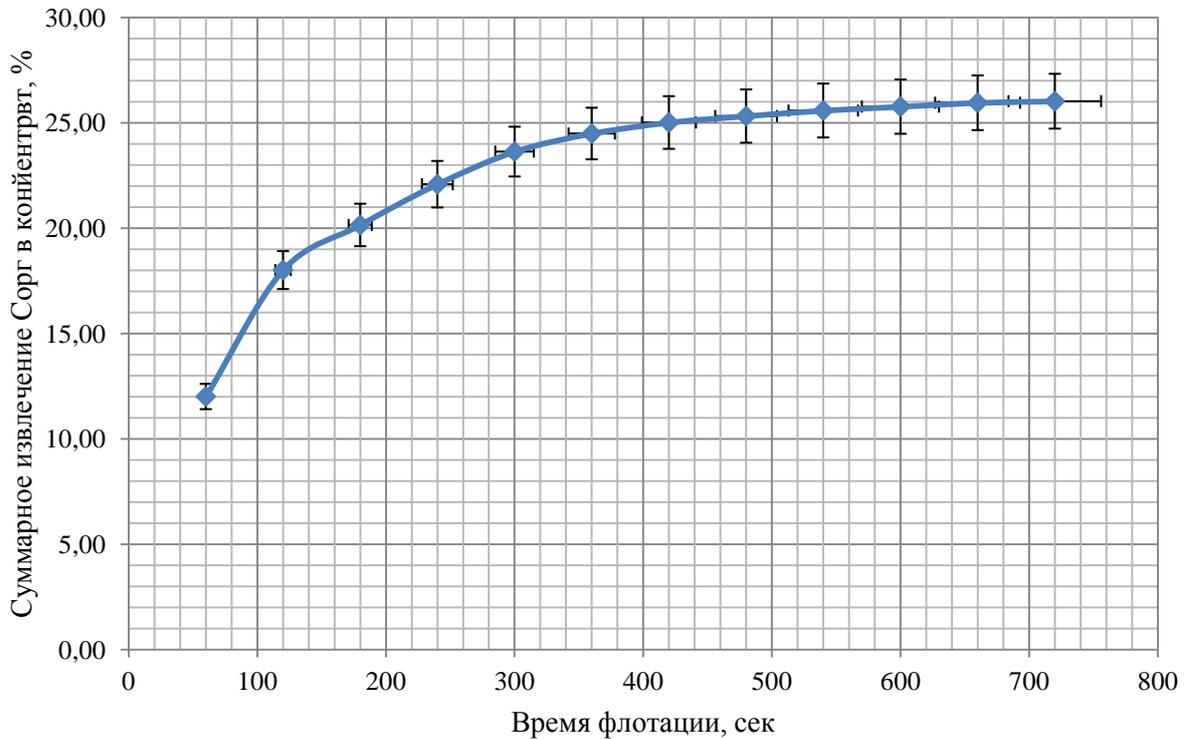


Рисунок 4.11 – Зависимость суммарного извлечения органического углерода в концентрат от времени флотации

Для обработки полученных данных выбран интегральный метод обработки полученных данных, определяющий вид кинетических уравнений. Из-за неравномерности скорости флотации линеаризировать данные полученные опытным путем затруднительно, поэтому для получения адекватной математической модели, диапазон времени делится на два временных участка: начальный «скоростной» (I) и последующий «равномерный» (II), это позволит представить уравнение кинетики системой уравнений. Для описания кинетики флотационного процесса выбрано уравнение второго порядка, ввиду наибольшей сходимости экспериментальных и расчетных данных для уравнений данного порядка [136,144].

Уравнение кинетики с порядком, равным 2 имеет вид:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_0} + k \cdot t, \quad (4.3)$$

где ε – извлечение органического углерода в концентрат, %;

k – константа, показывающая скорость флотации в начальный момент времени;

t – время флотации, сек.

Данные для построения зависимости представлены в таблице 4.7, графическая интерпретация представлена на рисунках 4.12 – 4.13.

Таблица 4.7 – Данные для построения графической зависимости $1/\varepsilon$ от $1/t$

t	$1/t$	ε	$1/\varepsilon$
60	0,0167	14,00	0,0714
120	0,0083	23,16	0,0432
180	0,0056	29,31	0,0341
240	0,0042	32,24	0,0310
300	0,0033	33,79	0,0296
360	0,0028	34,64	0,0289
420	0,0024	35,17	0,0284
480	0,0021	35,47	0,0282
540	0,0019	35,74	0,0280
600	0,0017	35,92	0,0278
660	0,0015	36,11	0,0277
720	0,0014	36,18	0,0276

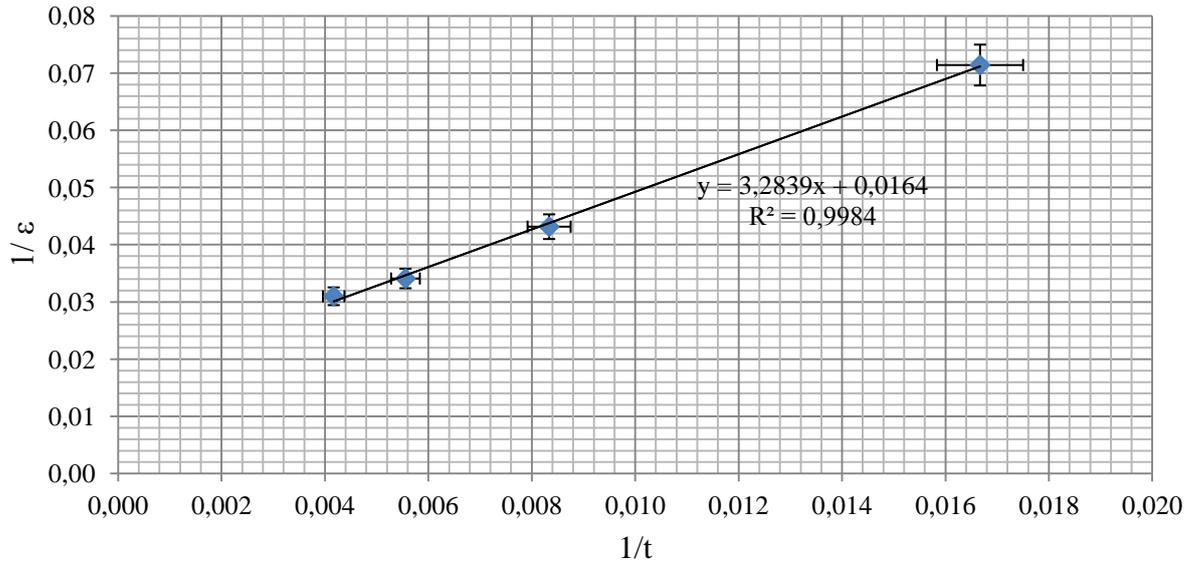


Рисунок 4.12 – Графическая интерпретация зависимости $1/\varepsilon$ от $1/t$ для скоростного участка (I), $t \leq 240$ сек.

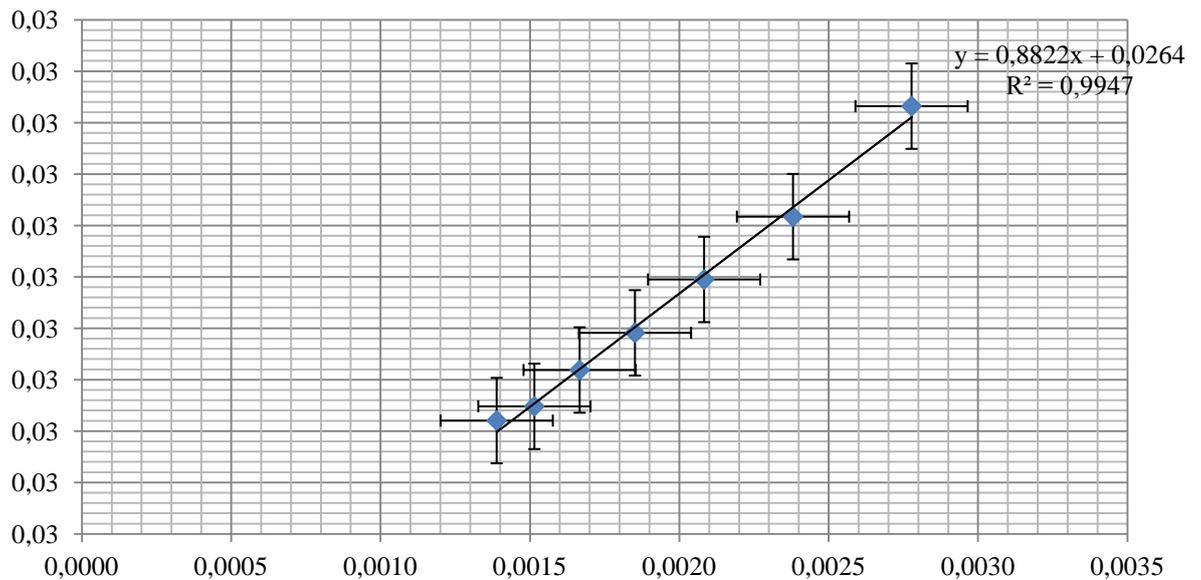


Рисунок 4.13 – Графическая интерпретация зависимости $1/\varepsilon$ от $1/t$ для скоростного участка (II), $240 < t \leq 720$ сек.

Для удобства уравнение 4.3 приведено к виду:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot t \cdot (t + k \cdot \varepsilon_0)^{-1} \quad (4.4)$$

Параметры системы уравнений с порядком 2, для описания кинетики флотации приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Параметры системы уравнений с порядком 2, описывающей кинетику флотации

№ п/п	№ участка	Временные пределы, сек	Система уравнений	ε_0	k	$\varepsilon_0 \cdot k$
1	I	$t \leq 240$	$\varepsilon_1(t) = 62,50 \cdot t \cdot (t+205,19)^{-1}$	62,50	3,2830	205,19
2	II	$240 < t \leq 720$	$\varepsilon_2(t) = 38,46 \cdot t \cdot (t+33,92)^{-1}$	38,46	0,8820	33,92

Получена система уравнений второго порядка для выбранных условий флотации, при разделении временного диапазона на два участка: начальный «скоростной» (I участок) и последующий «равномерный» (II участок):

$$\begin{cases} \varepsilon_1(t) = 62,50 \cdot t \cdot (t+205,19)^{-1} \text{ при } t \leq 240 \text{ с,} \\ \varepsilon_2(t) = 38,46 \cdot t \cdot (t+33,92)^{-1} \text{ при } 240 \leq t \leq 720 \text{ с.} \end{cases} \quad (4.5)$$

Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных по кинетике углеродистой флотации

Экспериментальное значение ($\varepsilon_{\text{орг}}$, %)	Расчетное значение ($\varepsilon_{\text{орг}}$, %) (по системе уравнений 4.5)	Абсолютное отклонение Δ	Погрешность, %
14,14	14,00	0,14	1,00
23,06	23,16	0,10	0,42
29,21	29,31	0,10	0,35
33,69	32,24	1,45	4,31
34,55	33,79	0,77	2,22
35,15	34,64	0,50	1,44
35,59	35,17	0,42	1,18
35,92	35,47	0,45	1,25
36,19	35,74	0,45	1,25
36,40	35,92	0,48	1,32
36,58	36,11	0,48	1,30
36,73	36,18	0,55	1,51

Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных показали, что погрешность не превышает 5%, что позволяет использовать данную систему кинетических уравнений (4.5) для прогноза показателей флотации в исследуемом диапазоне. Графическая зависимость фактического и расчетного извлечения $C_{\text{орг}}$ в концентрат от времени флотации представлена на рисунке 4.13.

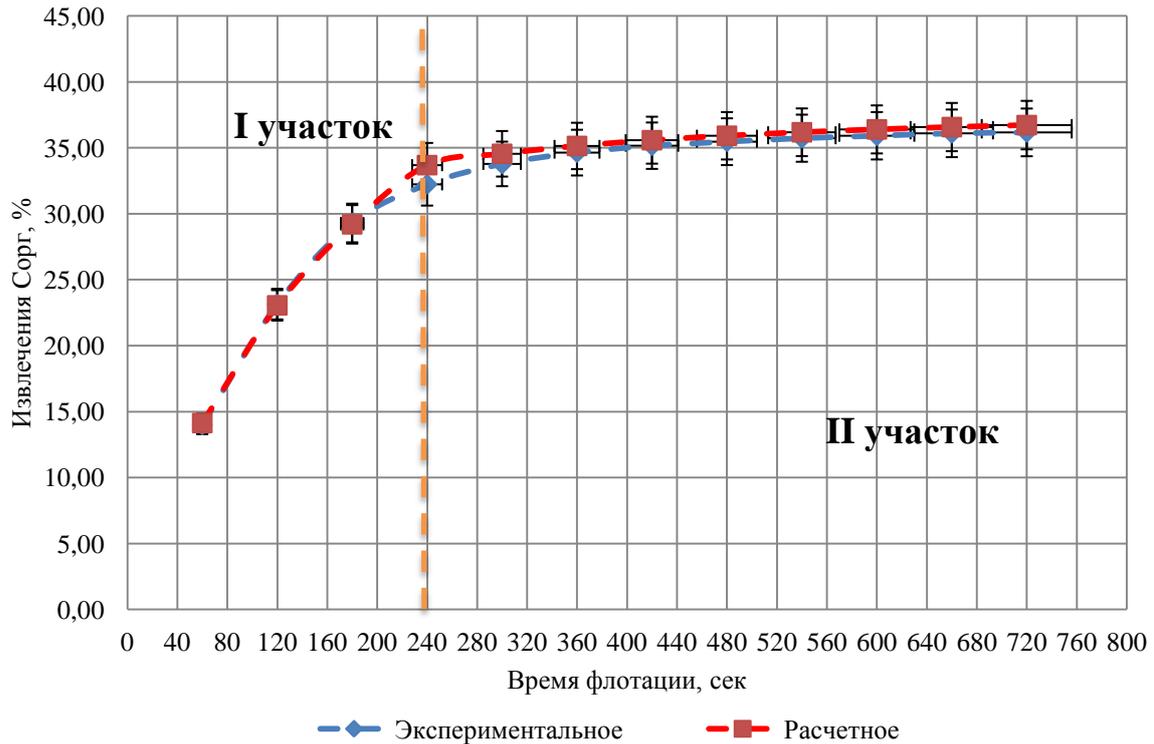


Рисунок 4.14 – Зависимость экспериментального и расчетного извлечения Сорг в концентрат от времени флотации

По результатам анализа графического материала, представленного на рисунке 4.14, определено оптимальное время флотации для органического углерода - 480 секунд.

4.4.3 Исследования влияния СВЧ-обработки на флотационные сульфидные концентраты серии ФК-3

На разработанном реагентном режиме с предварительной флотацией углеродистого вещества, наработаны флотационные концентраты серии ФК-3 с содержанием золота 85,4 г/т (извлечение золота в концентрат после выщелачивания составляет 56,2 %), содержащие кероген и битум (тип $\Gamma_{\text{угл(к+б)}}$). Содержание органического углерода в концентрате составляет 2,55 %. Результаты представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Результаты обогащения, полученные с использованием разработанной схемы

Продукт	γ , %	$\beta_{\text{Сорг}}$, %	β_{Au} , Г/Т	$\epsilon_{\text{Сорг}}$, %	ϵ_{Au} , %
Углеродистый концентрат	1,91	24,96	2,95	34,13	1,25
Сульфидный концентрат	4,56	2,55	85,40	8,31	86,54
Хвосты	93,53	0,86	0,59	57,56	12,21
Питание	100,00	1,40	4,50	100,00	100,00

На сульфидных концентратах серии ФК-3 также проведены исследования по термической деструкции битума. Получено увеличение извлечение золота после выщелачивания с 56,2 % до 85,4 %. Результаты сравнения влияния СВЧ-обработки на сульфидный концентрат с предварительной углеродистой флотации и без представлены на рисунке 4.15.

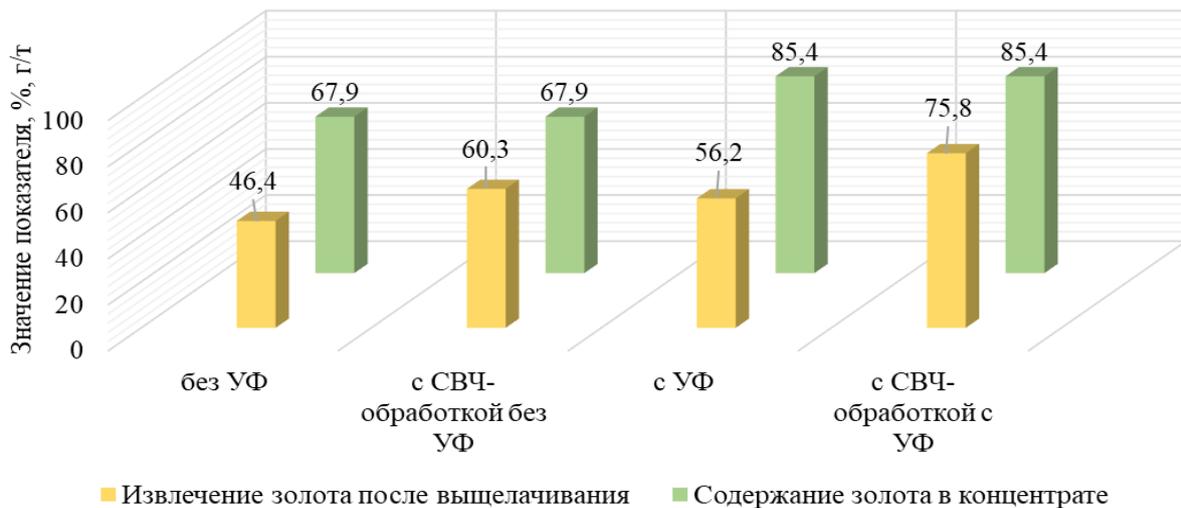


Рисунок 4.15 – Результаты исследования влияния СВЧ-обработки на извлечение золота из сульфидных флотационных концентратов

4.5 Исследование возможности укрупнения ультрадисперсных частиц благородных металлов с использованием электромагнитных воздействий

На основании проведенного литературного обзора и ввиду присутствия в рудах исследуемого месторождения ультрадисперсных частиц золота, для их укрупнения был выбран метод СВЧ-обработки. В качестве объекта исследования выбраны углеродистые флотационные концентраты, т.к. на производстве

углеродистые концентраты не перерабатываются, а поступают на хвостохранилище. При этом потери золота с углеродом могут достигать 8-9 г/т при выходе концентрата 2-3 %.

В таблице 4.11 приведен состав углеродистого флотационного концентрата по золоту, органическому углероду, сере и мышьяку.

Таблица 4.11 – Состав углеродистого флотационного концентрата по золоту, органическому углероду, сере и мышьяку

Наименование продукта	Au, г/т	S _{сульф.} , %	As, %	C _{орг.} , %
Углеродистый концентрат	2,95	0,84	0,24	24,96

Для укрупнения золота, в соответствии с проведенным литературным обзором, необходим нагрев до 700-800 °С. Мощность СВЧ-печи составляла 1 кВт, время обработки 10-15 минут.

Полученные углеродистые флотационные концентраты подвергались СВЧ-обработке. Температура регистрировалась бесконтактным пирометром с лазерным указателем.

До и после СВЧ-обработки был проведен гранулометрический анализ концентрата с использованием анализатора размера частиц фирмы Malvern Instruments MASTERSIZER 2000. Результаты представлены на рисунках 4.16 и 4.17.

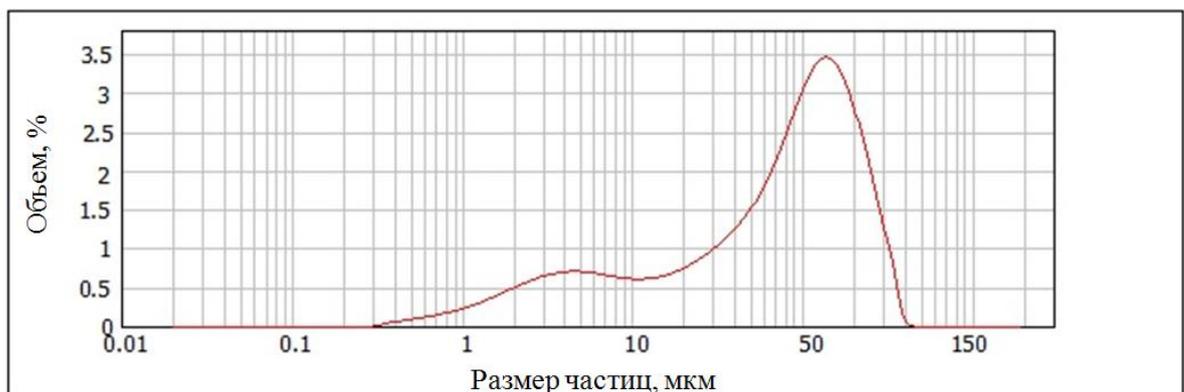


Рисунок 4.16 – Результаты исследования гранулометрического состава образцов углеродистых концентратов до СВЧ-обработки

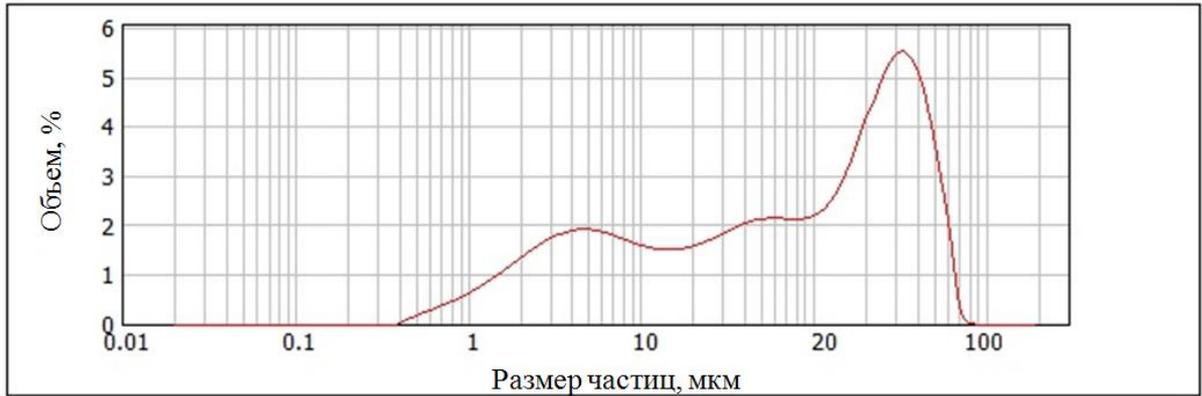


Рисунок 4.17 – Результаты исследования гранулометрического состава образцов углеродистых концентратов после СВЧ-обработки

Получено, что в результате проведения СВЧ-обработки углеродистых концентратов наблюдается прирост частиц крупностью от 1 до 20 мкм за счет укрупнения ультрадисперсных индивидов благородных металлов, в то время как за счет появления дополнительных трещин и дефектов в процессе нагрева уменьшается количество частиц крупнее 80 мкм.

Результаты эксперимента приведены на рисунках 4.18- 4.23.

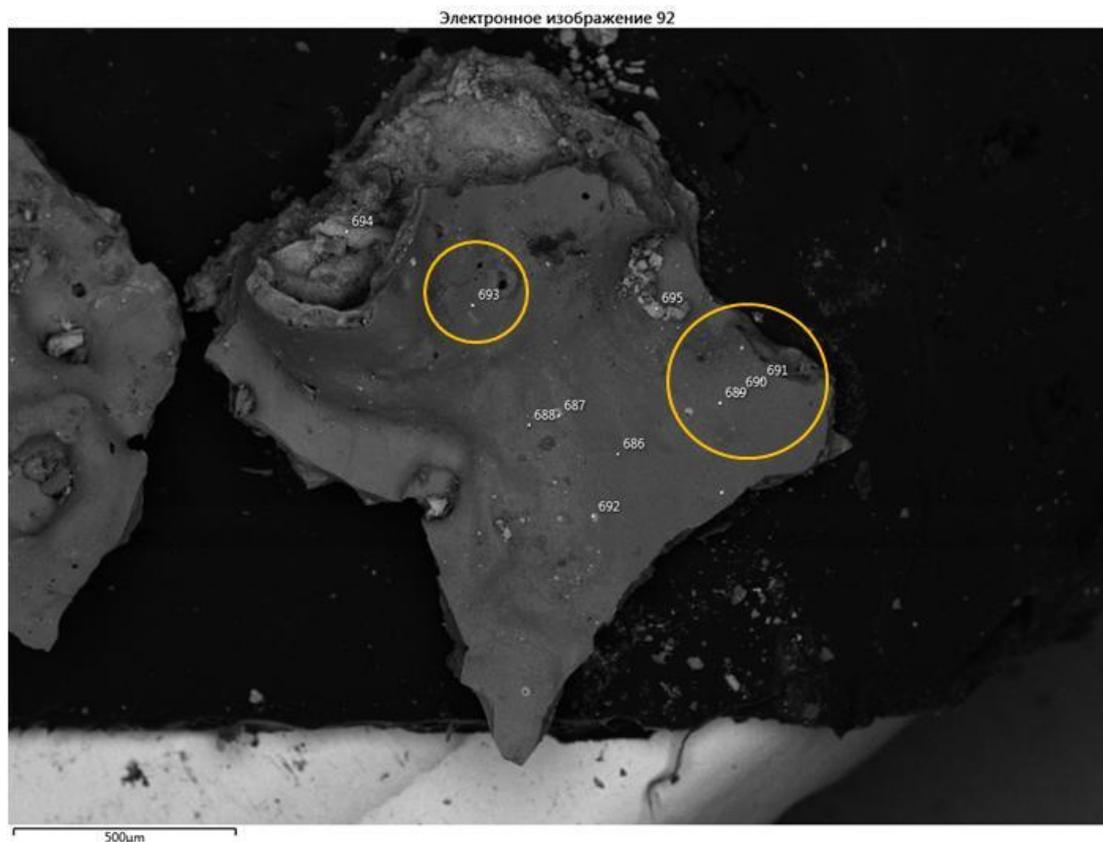


Рисунок 4.18 – Результаты исследования влияния СВЧ-обработки на извлечение золота из углеродистых флотационных концентратов (образец 1)

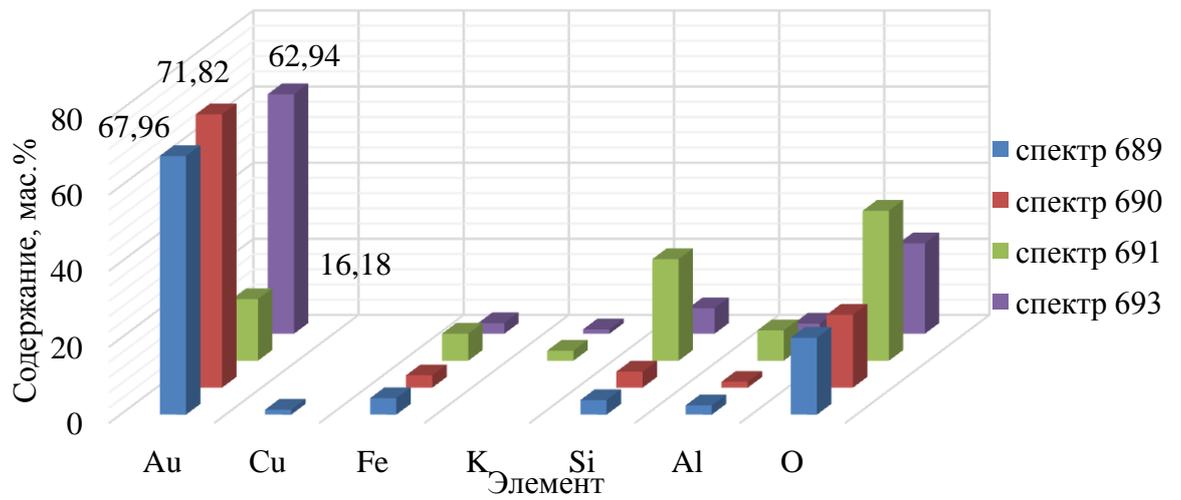


Рисунок 4.19 – Элементный состав образца №1 после СВЧ-обработки

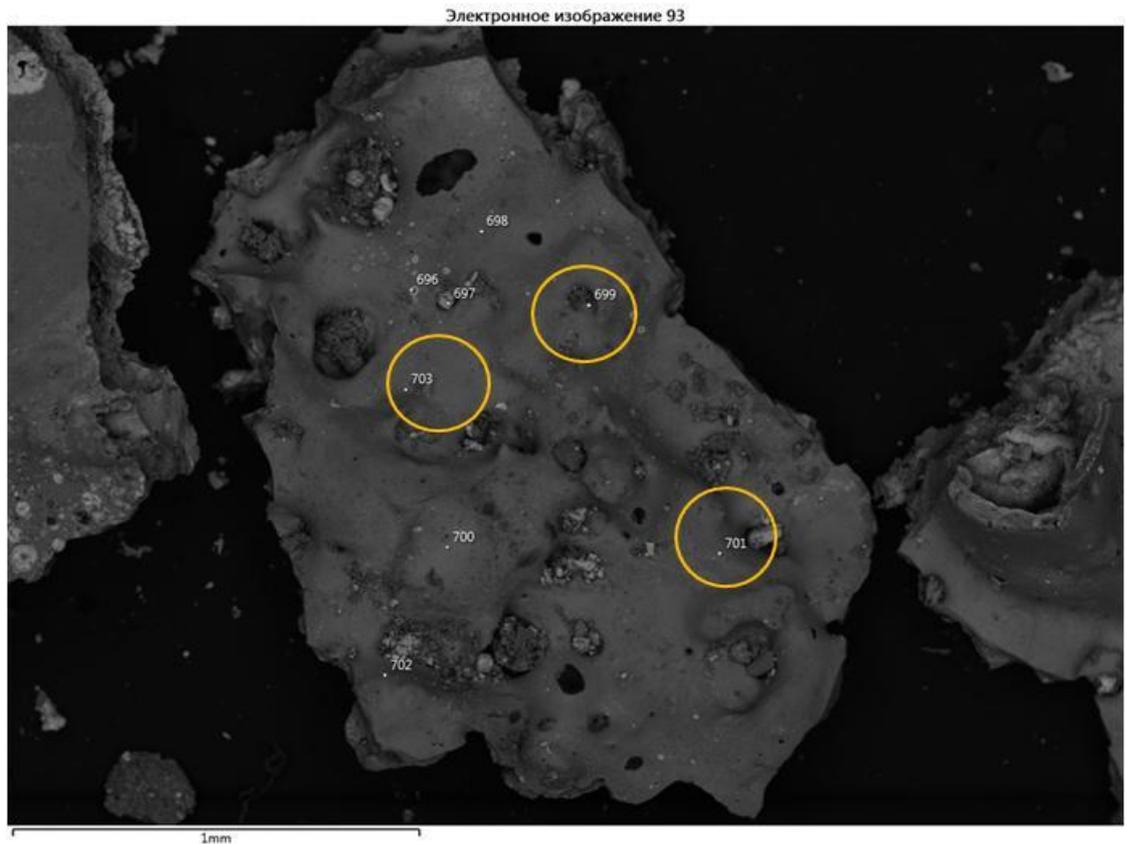


Рисунок 4.20 – Результаты исследования влияния СВЧ-обработки на извлечение золота из углеродистых флотационных концентратов (образец 2)

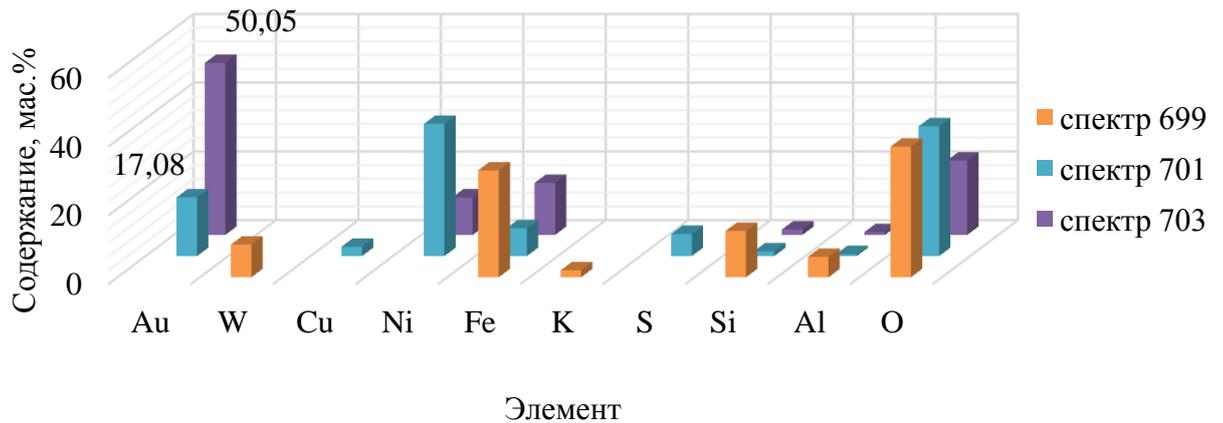


Рисунок 4.21 – Элементный состав образца №2 после СВЧ-обработки

С применением СВЧ-обработки происходит нагрев образцов до температуры в несколько сотен градусов. При нагревании расширение руды и пустой породы проходит неодинаково, и на границе этих материалов возникает сильное механическое напряжение. В результате СВЧ-воздействия появляются трещины, и горная порода расслаивается. Повышается внутренняя энергия системы. Ввиду того, что любая термодинамическая система стремится к равновесию, то происходит отгон частиц благородных металлов в периферические части зерен и межзерновое пространство, где формируются укрупненные индивиды [138, 140].

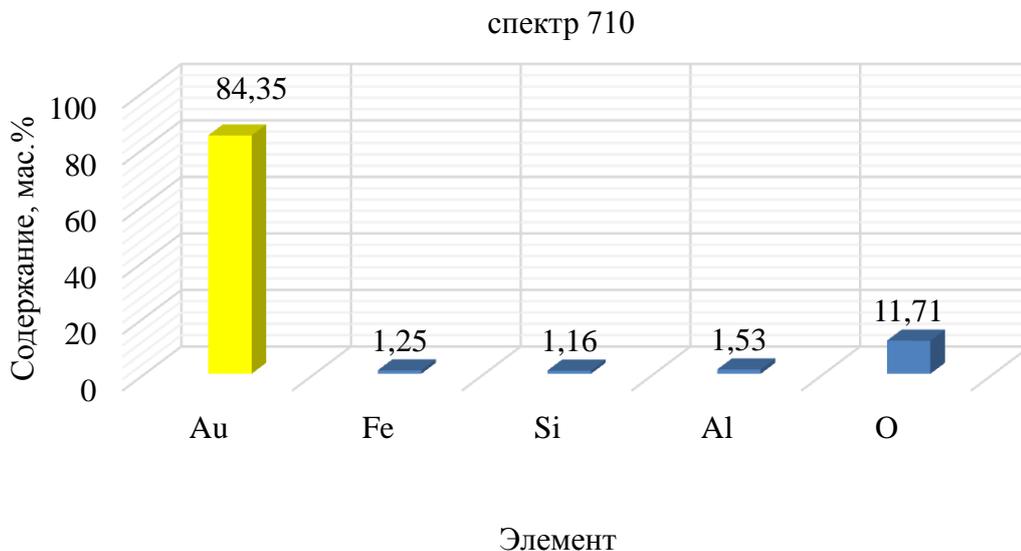


Рисунок 4.22 – Элементный состав образца №2 после СВЧ-обработки

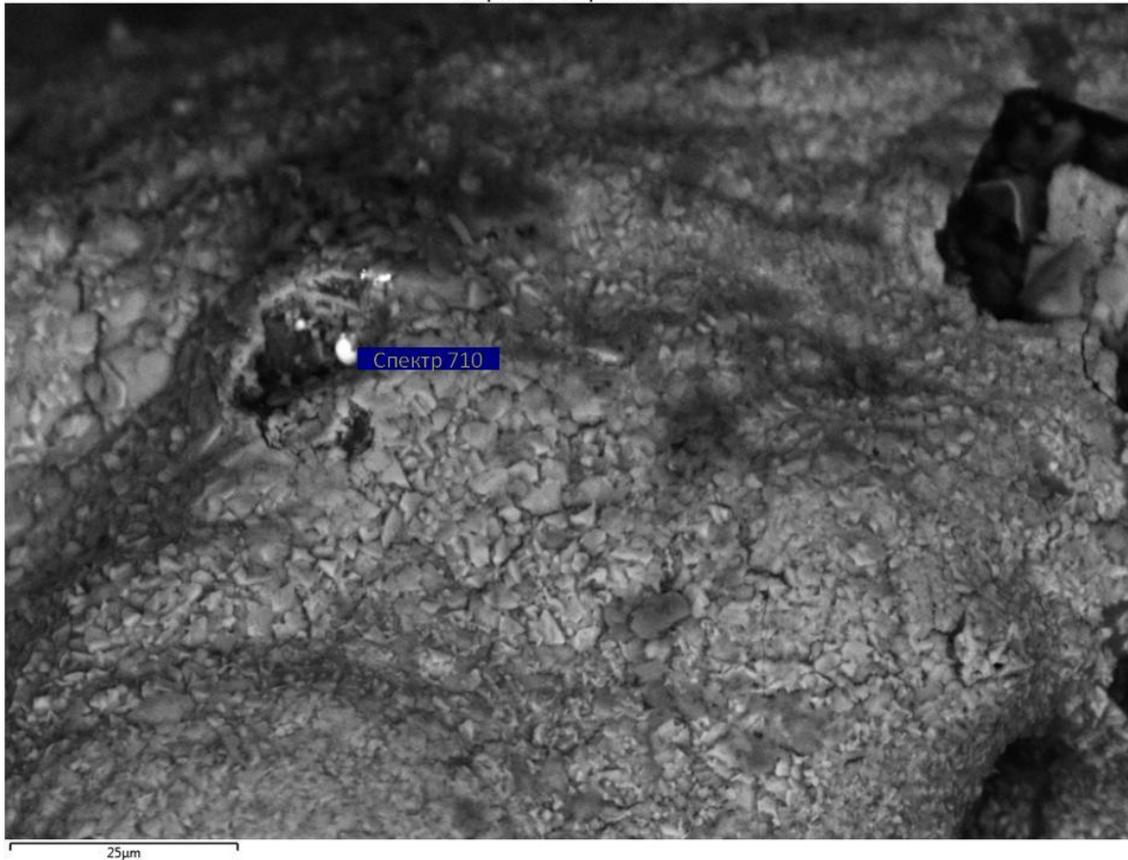


Рисунок 4.23 – Укрупнение ультрадисперсных частиц золота до нескольких мкм с применением СВЧ-обработки из углеродистых флотационных концентратов

Получено, что при СВЧ-обработке углеродистых концентратов происходит укрупнение частиц золота до размеров в несколько микрон, что делает возможным дальнейшее извлечение укрупненных частиц благородных металлов с применением флотационных, либо гравитационных методов обогащения [145,146]. На данный метод укрупнения частиц золота получен патент РФ № 2648400 от 22.03.2017г., «Способ извлечения ультрадисперсных частиц золота из упорных углеродистых руд», авторы: Александрова Т.Н., Афанасова А.В [147].

Выводы по главе 4

1. Получены прогностические математические модели, адекватно описывающие зависимость содержания и извлечения органического углерода в углеродистый концентрат от расхода воздуха и вспенивателя:

$$\beta_{\text{Сорг}} = 23,14 + 1,28 \cdot X_3 - 0,44 \cdot X_4 + 0,17 \cdot X_3 \cdot X_4 - 5,58 \cdot X_3^2 - 3,75 \cdot X_4^2$$

$$\varepsilon_{\text{Сорг}} = 39,83 + 5,61 \cdot X_3 + 2,63 \cdot X_4 + 1,38 \cdot X_3 \cdot X_4 - 7,99 \cdot X_3^2 - 8,87 \cdot X_4^2,$$

где $\beta_{\text{Сорг}}$ и $\varepsilon_{\text{Сорг}}$ – содержание и извлечение органического углерода в концентрат, соответственно; X_3 – уровень фактора – расход воздуха; X_4 – уровень фактора – расход вспенивателя.

2. Получена система уравнений второго порядка кинетики флотации органического углерода с целью прогнозирования зависимости основных технологических показателей во времени для выбранных условий флотации, при разделении временного диапазона на два участка: начальный «скоростной» (I участок) и последующий «равномерный» (II участок):

$$\begin{cases} \varepsilon_1(t) = 62,50 \cdot t (t+205,19)^{-1} \text{ при } t \leq 240 \text{ с,} \\ \varepsilon_2(t) = 38,46 \cdot t (t+33,92)^{-1} \text{ при } 240 \leq t \leq 720 \text{ с.} \end{cases}$$

По результатам анализа графического материала, определено оптимальное время флотации для органического углерода - 480 секунд.

3. Экспериментальные исследования доказывают, что использование СВЧ-обработки для термической деструкции наиболее сорбционно активной составляющей флотационных концентратов – битума, позволяет увеличить извлечение золота на стадии металлургического передела до 20 %. Параметры СВЧ-обработки: мощность СВЧ-печи 600 Вт, время обработки 10-12 минут. Температура при этом составляет порядка 300-350 °С.

4. Получено, что при СВЧ-обработке углеродистых концентратов происходит укрупнение частиц золота до размеров нескольких микрон, что делает возможным дальнейшее извлечение укрупненных частиц благородных металлов с применением флотационных, либо гравитационных методов обогащения. Параметры СВЧ-обработки: мощность СВЧ-печи 1 кВт, время обработки 10-15 минут. Температура при этом составляет порядка 700-800 °С.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ УПОРНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД И ОЦЕНКА ЕЕ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ

5.1 Разработка принципиальной технологической схемы переработки упорных золотосодержащих руд

На основании проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема переработки упорных сульфидных золотосодержащих руд, включающая в себя:

- измельчение руды до крупности 60 % класса -71 мкм;
- углеродистая флотация: вспениватель VS-1, представляющий собой смесь циклических спиртов, гиксоэфиров линейного строения, спиртов и эфиров линейного строения, расход 100 г/т и расход воздуха 1,10 м³/ч;
- концентрат углеродистой флотации (пенный продукт) поступает на СВЧ-обработку с целью укрупнения ультрадисперсного золота для его дальнейшего извлечения. Параметры СВЧ-обработки: мощность СВЧ-печи 1 кВт, время обработки 10-15 минут. Температура при этом составляет порядка 700-800 °С.
- хвосты углеродистой флотации поступают на доизмельчение, до крупности 90 % класса -71 мкм;
- измельченный материал крупностью $P_{90}=71$ мкм поступает на сульфидную флотацию, включающую в себя основную, контрольную и две перечистные операции. В качестве депрессора органического углерода (на основании проведенных исследований) выбран кукурузный крахмал, реагентный режим представлен в таблице 5.1;
- сульфидный концентрат подвергается комплексу термических методов анализа по разработанной методике для определения дополнительных критериев упорности. Концентраты с критерием упорности $\Gamma_{\text{угл}(к)}$ поступают на выщелачивание, концентраты с критерием упорности $\Gamma_{\text{угл}(к+б)}$ подвергаются СВЧ-

обработке с целью термической деструкции битума и затем также поступают на металлургическую обработку. Параметры СВЧ-обработки: мощность СВЧ-печи 600 Вт, время обработки 10-12 минут. Температура при этом составляет порядка 300-350 °С.

Таблица 5.1 – Реагентный режим флотационного обогащения упорных золотосодержащих руд

Реагент	Операция	Расход реагента, г/т
вспениватель VS-1	углеродистая флотация	100
	основная флотация	50
Медный купорос	основная флотация	500
Дитиофосфат натриево-бутиловый	основная флотация	150
	контрольная флотация	80
Бутиловый ксантогенат калия	основная флотация	50
	контрольная флотация	30
Кукурузный декстрин	основная флотация	380
	I перечистка	150

Принципиальная схема переработки представлена на рисунке 5.1.

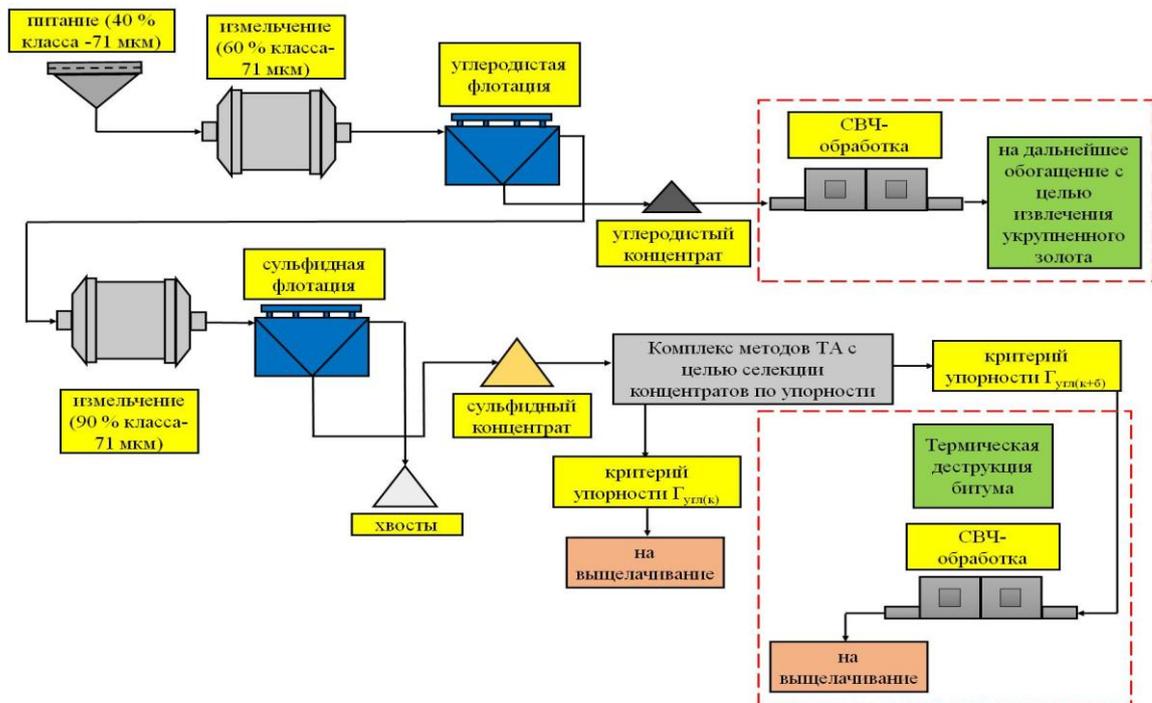


Рисунок 5.1 – Разработанная схема переработки упорных сульфидных золотосодержащих руд

5.2 Технико-экономическая оценка существующей схемы переработки упорных золотосодержащих руд

Для оценки экономического эффекта разработанной принципиальной технологической схемы переработки с использованием СВЧ-обработки, проведена технико-экономическая оценка и сравнение с классической схемой обогащения упорных золотосодержащих руд, приведенной на рисунке 2.1.

Исходными данными для расчета себестоимости переработки упорных золотосодержащих руд с использованием схемы обогащения руд, приведенной на рисунке 2.3, являлись значения, принятые из мировой практики обогащения золотосодержащего сырья, без привязки к конкретному месторождению. Исходные данные для расчета представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. – Исходные данные для технико-экономических расчетов

Показатель	Ед. измерения	Значение
Производительность фабрики	т/год	1 500 000
Количество рабочих дней	сут	330
Содержание золота в исходной руде	г/т	6,9
Количество концентрата	т/год	60 000
Содержание золота в концентрате	г/т	45
Стоимость золота	руб/г	2800
Стоимость 1 кВт электроэнергии	руб	6

В оценку капитальных и эксплуатационных затрат включены:

1. Стоимость основного технологического оборудования взята по данным заводов-изготовителей РФ, КНР и др. с учетом курса доллара по ЦБ РФ 65 руб. Стоимость строительно-монтажных работ и транспортные расходы приняты в размере 30% от стоимости оборудования. Резервная сумма на прочие и непредвиденные расходы принята в размере 20%.

2. Затраты на подготовку площадки, постройку сооружений в т.ч. СМР приняты в размере 6000 руб. за 1 м³. Расходы, связанные с постройкой помещений комбината приняты в размере 10%, СМР – 30% от общей стоимости зданий.

3. Стоимость 1 кВт электроэнергии принята 7 руб. Сумма на непредвиденные расходы, связанные с электроэнергией приняты в размере 20%.

4. Стоимость материалов и реагентов принята по данным заводо-поставщиков. Расходы реагентов определены экспериментально, в лабораторных условиях. Сумма на непредвиденные расходы принята в размере 5 % от общих затрат на материалы и реагенты.

5. Численность персонала определена по нормам обслуживания оборудования, а также по аналогичным предприятиям. Отчисления от фонда оплаты труда приняты в размере 29%.

В оценку затрат не включены: вспомогательные постройки и услуги; налоги и сборы; цех дробления.

Расчет капитальных затрат приведен в таблицах 5.3-5.4.

Таблица 5.3 - Расчет капитальных затрат на строительство сооружений

Цех	Параметры здания DxLxH, м	Объем здания, м ³	Стоимость здания, тыс. руб
Флотационный	28x200x14	196000	1176000
Сгущения	28x30x14	11760	70560
Автоклавное окисление	28x52x14	20384	122304
Выщелачивание золота	28x230x14	90160	540960
Электролиз-плавка	28x24x14	9408	56448
Кислородная станция	28x24x14	9408	56448
ИТОГО балансовая стоимость цехов			2022720
30 % СМР и 10 % транспортные затраты			809088
ВСЕГО			2831808

Таблица 5.4 - Расчет капитальных затрат на оборудование

№ п/п	Наименование	Количество	Общая стоимость, тыс. руб.
1	Мельница ПСИ 6700x5650	1	16000
2	Мельница МШЦ 5000x8000	1	15000
3	Зумпф	10	1200
4	Насос	16	520
5	Грохот	2	20800
6	Агитационный чан	3	6900
7	Флотомашина Tank-cell-160	2	2900
8	Флотомашина Tank-cell-70	1	1300
9	Флотомашина Tank-cell-50	1	1200
10	Флотомашина Tank-cell-30	1	1000
11	Центробежный сепаратор Knelson	1	650
12	Сгуститель 13 м	1	650
13	Пресс-фильтр	2	30000
14	Автоклав 5 секционный, объем 125 м ³	1	874250
15	Кислородная станция	1	1170000
16	Испарительная колонна, объем 20 м ³	2	65000
17	Скруббер, объем 20 м ³	1	27300
18	Резервуар для конденсата, объем 80 м ³	1	5200
19	Чан окисленной пульпы, объем 50 м ³	1	2600
20	Комплект запорной арматуры и трубопроводов.	1	130000
21	Чан известковой обработки, 60 м ³	1	2600
22	Пачук сорбционного цианирования, V(раб) 200м ³	8	38000
23	Установка десорбции-электролиза-плавки	1	35000
ВСЕГО основного оборудования			2448070
Вспомогательное оборудование, 20% от основного			489614
ВСЕГО оборудования			2937684
СМР и транспортные расходы, 30% от стоимости оборудования			881305
ИТОГО			3818989

Расчет эксплуатационных затрат по классической схеме переработки упорных золотосодержащих руд представлен в таблицах 5.5-5.7.

Таблица 5.5 - Расчет потребляемой электроэнергии

Наименование электропотребления	Ном.мощн., кВт	Кол-во	Сумм. ном. Мощн. кВт	Сумм. Потр. мощн., кВт	Число часов работы в год	Расход э/энергии, кВт*ч
Мельница ПСИ	4400	1	4400	3520	7920	27878400
Мельница МШЦ	3600	1	3600	2880	7920	22809600
Зумпф	3	10	30	24	7920	190080
Грохот	92,5	2	185	148	7920	1172160
Флотомашинa Tank-cell-160	132	2	264	211	7920	1672704
Флотомашинa Tank-cell-70	75	1	75	60	7920	475200
Флотомашинa Tank-cell-50	55	1	55	44	7920	348480
Флотомашинa Tank-cell-30	45	1	45	36	7920	285120
Центробежный сепаратор Knelson	30	1	30	24	7920	190080
Сгуститель 13 м	4	1	4	3	7920	25344
Пресс-фильтр	8	2	16	13	7920	101376
Насосы	30	16	60	48	7920	380160
Автоклав, 125 м3	124	1	124	99	7920	785664
Пресс-фильтр	8	2	16	13	7920	101376
Пачуки сорб. циан. 200 м3	45	8	360	288	7920	2280960
Установка десорбции-электролиза	460	1	460	368	7920	2914560
Кислородная станция	2250	1	2250	1800	7920	14256000
Вентиляция	100		100	80	7920	633600
Освещение	60		60	48	7920	380160
ВСЕГО				9707,2	7920	76881024
Прочие эл/потребители (20%)						15376205
ИТОГО						92257229
Удельный расход э/энергии на 1 т руды						61,5

Общая стоимость зданий с учетом расходов на СМР и транспортировку составит 2831808 тысяч рублей. Капитальные затраты составят 3818989 тысяч рублей. При стоимости электроэнергии 8 руб. за кВт·ч, затраты на электроэнергию при переработке 1 тонны руды составят 492 руб.

Таблица 5.6 – Расчет расходов на рабочую силу

Группа	Общий списочный состав	Месячная зар. Плата, тыс. руб.	Общие затраты в месяц, тыс.руб.
ИТР	40	100	4000
Рабочие	100	50	5000
Отчисления в социальные фонды, 29%			2610
ВСЕГО затраты на рабочую силу			11610

Таблица 5.7 – Расчет расхода материалов и реагентов

Наименование материала	Расход, кг/т	Цена, тыс. руб. за тонну	Стоимость, тыс.руб./сутки
Na ₂ CO ₃	0,7	60	172603
CuSO ₄	0,5	150	308219
Жидкое стекло	0,5	25	51370
БКК	0,15	65	40068
Аэрофлот	0,05	140	28767
Сосновое масло	0,1	100	41096
CaCO ₃	900	2	7397260
CaO	60	15	3698630
Цианид натрия	2,5	198	2034247
Активированный уголь	0,1	150	61644
ИТОГО			13833904
Прочее (10%)			1383390
Транспортно-заготовительские расходы (20%)			2766781
ВСЕГО			17984075
Удельная стоимость реагентов на переработку 1 тонны руды			11,989

Расчет себестоимости переработки одной тонны руды по приведенным капитальным и эксплуатационным затратам представлен в таблице 5.8.

Таблица 5.8 - Расчет себестоимости переработки одной тонны руды

Статья расходов	Сумма, руб/тонну
Электроэнергия	492,04
Материалы и реагенты	11,99
Заработная плата с отчислениями	7,74
Амортизация (15% от кап.затрат)	2,55
Текущий ремонта (35% от амортизации)	0,89
ВСЕГО	515,21
Цеховые (10% от учтенных)	51,52
ИТОГО	566,73

Получено, что себестоимость переработки 1 тонны руды по стандартной технологии составляет 566,73 рубля.

5.3 Технико-экономическая оценка разработанной схемы переработки упорных золотосодержащих руд

Расчет капитальных затрат по данной технологии представлен в таблице 5.9.

Таблица 5.9 - Расчет капитальных затрат по разработанной технологической схеме

№ п/п	Наименование	Количество	Общая стоимость, тыс. руб.
1	Мельница ПСИ 6700x5650	1	16000
2	Мельница МШЦ 5000x8000	1	15000
3	Зумпф	10	1200
4	Насос	16	520
5	Грохот	2	20800
6	Агитационный чан	3	6900
7	Флотомашинa Tank-cell-160	2	2900
8	Флотомашинa Tank-cell-70	1	1300
9	Флотомашинa Tank-cell-50	1	1200
10	Флотомашинa Tank-cell-30	1	1000

продолжение таблицы 5.9

№ п/п	Наименование	Количество	Общая стоимость, тыс. руб.
11	Конвейерная СВЧ-установка	20	13000
12	Сгуститель 13 м	1	650
13	Пресс-фильтр	2	30000
14	Сушилка инфракрасная	1	
15	Автоклав 5 секционный, объем 125 м ³	1	874250
16	Кислородная станция	1	1170000
17	Испарительная колонна, объем 20 м ³	2	65000
18	Скруббер, объем 20 м ³	1	27300
19	Резервуар для конденсата, объем 80 м ³	1	5200
20	Чан окисленной пульпы, объем 50 м ³	1	2600
21	Комплект запорной арматуры и трубопроводов. Коррозионностойкая сталь	1	130000
22	Чан известковой обработки, 60 м ³	1	2600
23	Пачук сорбционного цианирования, V(раб) 200 м ³	8	38000
24	Установка десорбции-электролиза-плавки	1	35000
ВСЕГО основного оборудования			2460420
Вспомогательное оборудование, 20% от основного			492084
ВСЕГО оборудования			2952504
СМР и транспортные расходы, 30% от стоимости оборудования			885751
ИТОГО			3838255

Таблица 5.10 - Расчет капитальных затрат на строительство сооружений

Цех	Параметры здания DxLxH, м	Объем здания, м ³	Стоимость здания, тыс. руб
Флотационный	28x500x14	196000	1176000
Сгущения	28x30x14	11760	70560
СВЧ-обработка	28x60x14	23520	141120
Выщелачивание золота	28x230x14	90160	540960
Электролиз-плавка	28x24x14	9408	56448
Кислородная станция	28x24x14	9408	56448
ИТОГО балансовая стоимость цехов			2041536
30 % СМР и 10 % транспортные затраты			816615
ВСЕГО			2858151

Общая стоимость зданий с учетом расходов на СМР и транспортировку составит 2858151 тысяч рублей. Капитальные затраты составят 3838255 тысяч рублей.

Расчет эксплуатационных затрат по классической схеме переработки упорных золотосодержащих руд представлен в таблицах 5.11-5.13.

Таблица 5.11 - Расчет потребляемой электроэнергии

Наименование электропотребления	Ном. мощн., кВт	Кол- во	Сумм. ном. Мощн. кВт	Сумм. Потр. мощн., кВт	Число часов работы в год	Расход э/энергии, кВт*ч
Мельница ПСИ	4400	1	4400	3520	7920	27878400
Мельница МШЦ	3600	1	3600	2880	7920	22809600
Зумпф	3	10	30	24	7920	190080
Грохот	92,5	2	185	148	7920	1172160
Флотомашинa Tank-cell-160	132	2	264	211	7920	1672704
Флотомашинa Tank-cell-70	75	1	75	60	7920	475200
Флотомашинa Tank-cell-50	55	1	55	44	7920	348480

продолжение таблицы 5.11

Наименование электропотребления	Ном. мощн., кВт	Кол-во	Сумм. ном. Мощн. кВт	Сумм. Потр. мощн., кВт	Число часов работы в год	Расход э/энергии, кВт*ч
Флотомашина Tank-cell-30	45	1	45	36	7920	285120
Сгуститель 13 м	4	1	4	3	7920	25344
Пресс-фильтр	8	2	16	13	7920	101376
Насосы	30	16	60	48	7920	380160
Конвейерная СВЧ-установка	21	20	420	336	7920	2661120
Пачуки сорб. циан. 200 м3	45	8	360	288	7920	2280960
Установка десорбции-электролиза	460	1	460	368	7920	2914560
Кислородная станция	2250	1	2250	1800	7920	14256000
Вентиляция	100		100	80	7920	633600
Освещение	60		60	48	7920	380160
ВСЕГО				78465024	78465024	78465024
Прочие эл/потребители (20%)						15693005
ИТОГО						94158029
Удельный расход э/энергии на 1 т руды						62,8

При стоимости электроэнергии 8 руб. за кВт·ч, затраты на электроэнергию при переработке 1 тонны руды составят 503 руб.

Таблица 5.12 – Расчет расходов на рабочую силу

Группа	Общий списочный состав	Месячная зар. Плата, тыс. руб.	Общие затраты в месяц, тыс.руб.
ИТР	40	100	4000
Рабочие	100	50	5000
Отчисления в социальные фонды, 29%			2610
ВСЕГО затраты на рабочую силу			11610

Таблица 5.13 – Расчет расхода материалов и реагентов

Наименование материала	Расход, кг/т	Цена, тыс. руб. за тонну	Стоимость, тыс.руб./сутки
CuSO ₄	0,5	150	308219
Кукурузный декстрин	0,380	80	164384
БКК	0,15	65	40068
Аэрофлот	0,05	140	28767
VS-1	0,1	120	49315
CaCO ₃	900	2	7397260
CaO	60	15	3698630
Цианид натрия	2,5	198	2034247
Активированный уголь	0,1	150	61644
ИТОГО			13782534
Прочее (10%)			1378253
Транспортно-заготовительские расходы (20%)			2756507
ВСЕГО			17917295
Удельная стоимость реагентов на переработку 1 тонны руды			11,945

Расчет себестоимости переработки одной тонны руды по приведенным капитальным и эксплуатационным затратам представлен в таблице 5.14.

Таблица 5.14 - Расчет себестоимости переработки одной тонны руды

Статья расходов	Сумма, руб/тонну
Электроэнергия	502,18
Материалы и реагенты	11,94
Заработная плата с отчислениями	7,74
Амортизация (15% от кап.затрат)	2,56
Текущий ремонта (35% от амортизации)	0,90
ВСЕГО	525,35
Цеховые (10% от учтенных)	52,53
ИТОГО	577,85

Получено, что себестоимость переработки 1 тонны руды по стандартной технологии составляет 577,85 рубля.

Таблица 5.15 - Сравнение экономических показателей, вариант 2 – разработанная схема переработки упорных руд, вариант 1 – классическая схема

Показатель		Вариант 1	Вариант 2
Капитальные затраты, тыс.руб		3818989	2115469
Затраты при переработке 1 т руды, руб	На электроэнергию	492,04	502,18
	На реагенты	11,94	11,99
Извлечение в готовую продукцию, %		75	95
Стоимость переработки 1 тонны руды, руб		566,73	577,85
Стоимость металлов, извлекаемых из 1 тонны руды, руб		9450	11970
Ожидаемая прибыль от переработки 1 тонны руды, руб		8883,27	11392,15

Увеличение себестоимости переработки возрастает за счет увеличения затрат на электроэнергию, однако, при этом повышается ожидаемая прибыль за счет вовлечения в переработку углеродистого и высокоуглеродистого сульфидного концентратов.

Выводы по главе 5

На основании проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема переработки упорных сульфидных золотосодержащих руд, включающая углеродистую флотацию с последующей СВЧ-обработкой углеродистого концентрата для укрупнения ультрадисперсного золота; сульфидную флотацию с последующей селекцией концентратов по упорности за счет определения с применением разработанной методики дополнительных критериев упорности; СВЧ-обработку сульфидных концентратов типа $\Gamma_{\text{угл(к+б)}}$ с

целью термической деструкции наиболее сорбционно активной составляющей – битума.

Оценка экономической эффективности разработанной принципиальной схемы переработки упорных золотосодержащих руд показала, что увеличение себестоимости переработки возрастает за счет увеличения затрат на электроэнергию, однако, при этом повышается ожидаемая прибыль за счет вовлечения в переработку углеродистого и высокоуглеродистого сульфидного концентратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научно-технические результаты заключаются в следующем:

1. На основании проведения минералого-технологических исследований упорных золотосодержащих руд установлено содержание и распределение органического углерода по классам крупности. Получено, что 60 ± 2 % от общего содержания органического углерода в исходной руде, сосредоточено в классе $0,071+0$ мм. С использованием микротомографического исследования образцов руды, показана прожилково-вкрапленная минерализация сульфидов и тонкая вкрапленность золота в сульфидные минералы.

2. Экспериментально подтверждено, что углеродистое вещество руд месторождения обладает повышенной сорбционной активностью по отношению к растворенному золоту, и для серии ФК-1 составляет $0,83 \pm 0,03$ г/кг, для серии ФК-2 составляет $0,40 \pm 0,02$ г/кг.

3. На основании систематизации результатов, полученных после интерпретации данных термического анализа флотационных концентратов с разной степенью извлекаемости золота после выщелачивания, установлено, что с применением разработанной методики возможна селекция флотационных концентратов на продукты с высокой и низкой сорбционной активностью углеродистого вещества. Обоснованы направления термодеструкции наиболее сорбционно активной составляющей концентратов.

4. Уточнена классификация упорных золотосодержащих руд типа «Г» с определением дополнительных критериев упорности для подтипа $\Gamma_{\text{угл}}$ (углеродистые):

- $\Gamma_{\text{угл(к+б)}}$ – руды, содержащие кероген и битум (наиболее сорбционно активную составляющую)
- $\Gamma_{\text{угл(к)}}$ – руды, содержащие кероген.

5. Экспериментальные исследования доказывают, что использование СВЧ-обработки для термической деструкции наиболее сорбционно активной составляющей флотационных концентратов – битума, позволяет увеличить извлечение золота на стадии металлургического передела до 20 %. Показано, что

с применением СВЧ–обработки также возможно укрупнение ультрадисперсных частиц благородных металлов.

6. Разработана принципиальная технологическая схема переработки упорных сульфидных золотосодержащих руд, включающая в себя экспериментально обоснованные режимы флотации и СВЧ-обработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dunn J. G., Graham J., Linge H. G. The treatment of refractory gold ore // *Chemistry in Australia*. – 1989. – V.56. – P. 401-404.
2. Vaughan J. Mineralogy of refractory gold ores // *Colloquium on Refractory Gold Ore Treatment*. – 1989. – P. 46-48.
3. Лодейщиков В. В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд // *Иркутск: Иргиредмет*. – 1999. – Т. 1. – С. 120.
4. Karthikeyan O. P., Rajasekar A., Balasubramanian R. Bio-oxidation and biocyanidation of refractory mineral ores for gold extraction: a review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2015. – Т. 45. – №. 15. – С. 1611-1643.
5. Зеленов В. И. Методика исследования золотосодержащих руд. 2-е изд., перераб. и доп // *Недра*. – 1978. 253 с.
6. Седельникова Г. В. Опыт применения кучного выщелачивания золота // *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*. – 2001. – №. 1. – С. 6166-6169.
7. Hausen D. M., Bucknam C. H. Study of preg robbing in the cyanidation of carbonaceous gold ores from Carlin, Nevada // *Applied Mineralogy*. – 1984. – С. 833-856.
8. Haque K. E. Gold leaching from refractory ores—literature survey // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. – 1987. – Т. 2. – №. 3. – С. 235-253.
9. Simon G., Kesler S. E., Chryssoulis S. Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada; implications for deposition of gold in Carlin-type deposits // *Economic Geology*. – 1999. – Т. 94. – №. 3. – С. 405-421.
10. Taniguchi N. On the basic concept of 'Nanotechnology,' 1974 // *Proc. Intl. Conf. Prod. London, Part II, British Society of Precision Engineering*. – 1974. – Т. 2. – С. 18-23.
11. Дрекслер Э. Машины созидания. Грядущая эра нанотехнологии // *М.: Букс*. – 1986. 189 с.
12. Булах А.Г. *Общая минералогия*. - С-Петербург, 1999.- 356с.
13. Bürg G. H. Die Sichtbarmachung des feinverteilten Goldes in goldhoffigen Erzen und ihre wirtschaftliche Bedeutung // *Metall. u. Erz*. – 1930. – Т. 27. – №. 333. – С. 8.
14. Boyle R. W., Jonasson I. R. The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting // *Journal of Geochemical Exploration*. – 1973. – Т. 2. – №. 3. – С. 251-296.
15. Cabri L. J. et al. The nature of "invisible" gold in arsenopyrite // *The Canadian Mineralogist*. – 1989. – Т. 27. – №. 3. – С. 353-362.

16. Ashley P. M., Creagh C. J., Ryan C. G. Invisible gold in ore and mineral concentrates from the Hillgrove gold-antimony deposits, NSW, Australia // *Mineralium Deposita*. – 2000. – Т. 35. – №. 4. – С. 285-301.
17. Петровская Н. В. Самородное золото: общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса. – Наука, 1973. 347 с.
18. Maddox L. M. et al. Invisible gold: Comparison of Au deposition on pyrite and arsenopyrite // *American Mineralogist*. – 1998. – Т. 83. – №. 12. – С. 1240-1245.
19. Сазонов А.М., Звягина Е.А., Леонтьев С.И. и др. Ассоциации микро- и наноразмерных обособлений благороднометалльного комплекса в рудах// *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, 2008, №1.- С. 17-32.
20. Ковалев К. Р. и др. Золотоносность арсенопирита золото-сульфидных месторождений Восточного Казахстана // *Геология и геофизика*. – 2011. – Т. 52. – №. 2. – С. 225-242.
21. Конеев Р.И. Наноминералогия золота эпитермальных месторождений Чаткало-Кураминского региона (Узбекистан). - СПб.: Делта, 2006.- 218 с.
22. Головенько Ж.В. Анализ особенностей формирования структуры нанокластеров золота при процессах кристаллизации. Автор. Диссер.на соис. уч. степ. канд. физ.-мат. наук.- Барнаул, 2012.- с. 20-29.
23. Борисенко А. С. и др. Суздальское золото сульфидное месторождение в черносланцевых толщах восточного Казахстана // *Геология рудных месторождений*. – 2012. – Т. 54. – №. 4. – С. 305-328.
24. Чантурия В.А. Современное состояние и основные направления переработки упорных золотосодержащих руд// *Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов (Плаксинские чтения): матер. межд. совещ.- Красноярск, ГОУ ВПО «ГУЦМиЗ», ИХХТ СО РАН, 2006.- С. 9-11.*
25. Сазонов А.М., Звягина Е.А., Леонтьев С.И. и др. Ассоциации микро- и наноразмерных обособлений благороднометалльного комплекса в рудах// *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, 2008, №1.- С. 17-32.
26. Olson J. S. et al. The natural carbon cycle // *Atmospheric carbon dioxide and the global carbon cycle*. – 1985. – Т. 239. – С. 175-214.
27. Hedges J. I. Global biogeochemical cycles: progress and problems // *Marine chemistry*. – 1992. – Т. 39. – №. 1-3. – С. 67-93.
28. Durand B. (ed.). *Kerogen: Insoluble organic matter from sedimentary rocks*. – Editions technip, 1980. 483 p.
29. Носкова Л. П. Экстракционная переработка низкокалорийного угля // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. – 2012. – №. 9 (68). С. 95-99.

30. Robinson W. E. Isolation procedures for kerogens and associated soluble organic materials //Organic Geochemistry. – Springer Berlin Heidelberg, 1969. – С. 181-195.
31. Saxby J. D. Isolation of kerogen in sediments by chemical methods //Chemical Geology. – 1970. – Т. 6. – С. 173-184.
32. Тиссо Б., Вельт Д. Образование и распространение нефти. Мир. – 1981. 438 с.
33. Санакулов К. С. и др. О целесообразности применения комбинированных технологий для переработки особо упорных золотосульфидных руд //Цветные металлы. – 2016. – №. 2. – С. 9-14.
34. Меретуков М. А. Золото и природное углистое вещество //М.: Изд. дом «Руда и Металлы. – 2007. 180 с.
35. Захаров Б. А., Меретуков М. А. Золото: упорные руды //М.: Руда и металлы. – 2013. – С. 332-333.
36. Зубков В.С.// Геохимические процессы и полезные ископаемые. - Вестн. ГеоИГУ. 2000. Вып. 2. С. 74-93.
37. Mossman D. J. Carbonaceous substances in mineral deposits: implications for geochemical exploration //Journal of Geochemical Exploration. – 1999. – Т. 66. – №. 1-2. – С. 241-247.
38. Таусон В. Л. и др. Парагенетические отношения пирита, углерода и золота на месторождении Сухой Лог и типоморфизм поверхности пирита //ДАН. – 2009. – Т. 426. – №. 4. – С. 528.
39. Развозжаева Э. А. и др. Углеродистое вещество золоторудного месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь) //Геология и геофизика. – 2008. – Т. 49. – №. 6. – С. 495-502.
40. Евсеев В. В. и др. Состав битуминозных компонентов пород и руд месторождения Сухой Лог //Материалы конференции «Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего Востока». Иркутск, ИГХ СО РАН. – 2005. – Т. 2. – С. 159-161.
41. Развозжаева Э. А., Будяк А. Е., Прокопчук С. И. Сорбционная активность нерастворимого углеродистого вещества черносланцевых образований в процессе регионального метаморфизма (Байкало-Патомское нагорье) //Геохимия. – 2013. – №. 1. – С. 92-92.
42. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: В 2 т. Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999. Т.1. 342 с.
43. Масленицкий И. Н., Чуаев Л. В. Metallургия благородных металлов. – Metallургия, 1972. 134 с.
44. Зеленов В.И. Практика флотации золотых руд. М., Цветметинформация, 1966. 108 с.

45. Томова И.С. – «Цветная металлургия», ЦИИН ЦМ, 1963, №23, с 28-29.
46. Ковалев К. Р. и др. Золотоносность арсенопирита золото-сульфидных месторождений Восточного Казахстана //Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – №. 2. – С. 225-242.
47. Yannopoulos J. C. Treatment of refractory gold ores //The Extractive Metallurgy of Gold. – Springer, Boston, MA, 1991. – С. 79-114.
48. Gasparrini C. The mineralogy of gold and its significance in metal extraction //Canadian mining and metallurgical bulletin. – 1983. – Т. 76. – №. 851. – С. 144-153.
49. Ковалев В.Н., Асанова И.И., Голиков В.В., Рылов Н.В. Испытание пневматической колонной флотомашин в операции углеродной флотации золотосодержащих руд Бакырчикского месторождения //Обогащение руд. – 2016. – Т. 3. – С. 29-34.
50. Ковалев В. Н., Голиков В. В., Рылов Н. В. Особенности разработки технологических схем обогащения углеродсодержащих золотосульфидных руд. – 2017. – С. 45-52.
51. Александрова Т. Н. и др. Удаление сорбционно-активных углеродистых веществ из упорных золотосульфидных руд и концентратов месторождения Майское //Обогащение руд. – 2015. – №. 4. – С. 3-7.
52. Александрова Т. Н., Гурман М. А., Кондратьев С. А. Проблемы извлечения золота из упорных руд юга Дальневосточного региона России и некоторые пути их решения //Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2011. – №. 5. – С. 124-135.
53. Мамаев Ю. А. и др. Физико-химические способы интенсификации извлечения золота из упорных руд //Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2009. – №. 11. С. 75-82.
54. Александрова Т.Н., Николаева Н.В., Яновский В.В. Моделирование оптимальной схемы рудоподготовки при обогащении упорных золотосодержащих руд. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 2018. - №S56. – с.14-25.
55. Гурман М. А., Щербак Л. И., Александрова Т.Н. Флотационное обогащение бедной золото-и углеродсодержащей руды //Горный журнал. – 2017. – №. 2. – С. 70-74.
56. Александрова Т.Н. и др. Комбинированные технологии обогащения труднообогатимых золотосодержащих руд якутского кластера //Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2017. – №. S24. – С. 40-49.
57. Orr W. L. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils //Organic geochemistry. – 1986. – Т. 10. – №. 1-3. – С. 499-516.

58. Tegelaar E. W. et al. A reappraisal of kerogen formation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1989. – Т. 53. – №. 11. – С. 3103-3106. Dow W. G. Kerogen studies and geological interpretations // *Journal of geochemical exploration*. – 1977. – Т. 7. – С. 79-99.

59. Сорокин А. П. и др. Инновационно-технологические разработки эффективного использования низкокалорийных бурых углей Западного Приамурья // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. – 2012. – №. 4. – С. 165-171.

60. Maher K. A. et al. In situ recovery from a kerogen and liquid hydrocarbon containing formation : пат. 7011154 США. – 2006.

61. Cornelissen G. et al. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation // *Environmental science & technology*. – 2005. – Т. 39. – №. 18. – С. 6881-6895.

62. Song J., Peng P., Huang W. Black carbon and kerogen in soils and sediments. 1. Quantification and characterization // *Environmental science & technology*. – 2002. – Т. 36. – №. 18. – С. 3960-3967.

63. Юргенсон Г. А. и др. Современное минералообразование в геотехногенном ландшафте Шерловогорского рудного района. – 2018. – №. 4. – С. 32-43.

64. Наумова Н. Б. К вопросу об определении содержания органического углерода в почве // *Почвы и окружающая среда*. – 2018. – Т. 1. – №. 2.

65. Иванов М. А. и др. Перспективы использования российского высокремнистого алюмосодержащего сырья в глиноземном производстве // *Izvestiya Tomskogo Politekhnicheskogo Universiteta Inziniring Georesursov*. – 2019. – Т. 330. – №. 3. – С. 93-102.

66. Heide. K., K. Gerth. and E. Hartmann. "The detection of an inorganic hydrocarbon formation in silicate melts by means of a direct-coupled-evolved-gas-analysis-system (DEGAS)." *Thermochimica acta* 354.1 (2000): 165-172.

67. Schmidt, C., & Heide, K. (2001). Thermal analysis of hydrocarbons in Paleozoic black shales. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 64(3), 1297-1302.

68. Techniques and Applications / ed. by S. Vyazovkin // *Handbook of thermal analysis and calorimetry / series ed. by P.K. Gallagher*. – Netherlands, Amsterdam: Elsevier Science, 2008. P. 503 – 538

69. Ozawa T. Non-isothermal kinetics of consecutive reactions // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2000. V. 60. P. 887 – 894

70. Шестак Я. и др. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. – Мир, 1987. 138 с.

71. Friedman H.L. New methods for evaluating kinetic parameters from thermal analysis data// Journal of Polymer Science: Polymer Letters. 1969. V. 7. № 1. P. 41 – 46.
72. Koga N. Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2013. V. 113. P. 1527 – 1541.
73. Boswell P. G. On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1980. – Т. 18. – №. 2. – С. 353-358.
74. Flynn J.H. Wall L.A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data // Polymer Letters. 1966. V. 4. № 5. P. 323 – 328.
75. Козлов А. Н. Экспериментальное определение теплофизических характеристик и кинетико-термодинамический анализ гетерогенных систем на примере твердых топлив: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 01.04. 14 : дис. – б. и., 2016. 145 с.
76. Sparrow G. J., Woodcock J. T. Cyanide and other lixiviant leaching systems for gold with some practical applications //Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 1995. – Т. 14. – №. 3-4. – С. 193-247.
77. Радомская В. И., Радомский С. М., Павлова Л. М. Условия применения технологий тиокарбамидного выщелачивания золота и серебра //Георесурсы. – 2013. – №. 5 (55). – С. 103-110.
78. Лодейщиков В. В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд //Иркутск: Иргиредмет. – 1999. – Т. 2. – С. 230.
79. URL: <https://www.e-disclosure.ru/portal/event.aspx?EventId=hdFt-C-AN3kUqH4VWFAUAECw-B-B>
80. URL: <https://www.polymetalinternational.com/ru/assets/where-we-operate/kyzyl/>
81. Александрова Т. Н. и др. Удаление сорбционно-активных углеродистых веществ из упорных золотосульфидных руд и концентратов месторождения Майское //Обогащение руд. – 2015. – №. 4. – С. 3-7.
82. Канаева З. К., Канаев А. Т., Семенченко Г. В. Геологическое строение золото-мышьяковистого месторождения Бакырчик Восточного Казахстана //Фундаментальные исследования. – 2014. – Т. 11. – №. 11. 45 с.
83. Марченко Л. Г. О формах и характере ассоциативности благородных металлов с редкими и рассеянными элементами на месторождениях «черносланцевого» типа в Казахстане //Известия НАН РК, серия геологическая. – 2008. – №. 6. – С. 49-69.

84. Комашко Л. В., Марченко Л. Г. Электронно-микроскопические исследования образцов сульфидно-вкрапленных шунгитсодержащих руд месторождений благородных металлов «черносланцевого» типа Казахстана // хабарлары известия. – 2011. – С. 61.

85. Рафаилович М.С. Золоторудный гигант Бакырчик: геологическое строение, перспективы освоения. // Горный журнал Казахстана. 2009. № 4. – С. 2-6.

86. Марченко Л. Г. Модель формирования месторождений благородных металлов с тонкодисперсными рудами в черных сланцах // Геология и охрана недр. Алматы. – 2007. – №. 1. – С. 245-255.

87. Нарсеев В. А. Промышленная геология золота // М.: Научный мир. – 1996. 195 с.

88. Нарсеев В.А., Старова М.М. О природе тонкодисперсного золота в пиритах и арсенопиритах золоторудных месторождений /Сб. Минералогия и геохимия золота. Ч.1. - Владивосток ДВГИ, 1974. - С. 96-98.

89. Сазонов А.М., Звягина Е.А., Леонтьев С.И. и др. Ассоциации микро- и наноразмерных обособлений благороднометалльного комплекса в рудах// Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies, 2008, №1.- С. 17-32.

90. Марченко Л.Г. Генезис и минеральные ассоциации золота и платиноидов в месторождениях «черносланцевого» типа Казахстана// Автореф. дисс док. геол.-минер. наук.- Санкт-Петербург, 2011.- 50 с.

91. Колпакова Н. А., Иванов Ю. А., Коробейников А. Ф. Определение платиновых металлов в рудах и концентратах методом инверсионной вольтамперометрии // Платина России. Проблемы развития МБС платиновых металлов: Третье заседание науч.-метод. совета по программе «Платина России».- М.: АОЗТ «Геоинформмарк. – 1995. – С. 181-184.

92. Голубев Е. А. и др. Надмолекулярное строение антраксолита месторождения Бакырчик, Восточный Казахстан // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. – 2006. – №. 4. – С. 314-323.

93. Глебашев С. Г. Шунгитоносность Кызыловской зоны разломов: дисс... канд. геол. мин. наук. – 1992. 153 с.

94. Kazankarova M. et al. Изучение шунгитовых пород Казахстана и России высокоразрешающими физико-химическими методами // Chemical Bulletin of Kazakh National University. – 2013. – №. 4. – С. 43-48.

95. Бакырчик (геология, геохимия, оруденение)/В.А. Нарсеев, Ю.В. Гостев, А.В. Захаров и др.М., 2001. - 174 с.

96. Гаврилов А. М. О сингенетичном с сульфидами характере тонкодисперсного золота на золоторудном месторождении Бакырчик (Восточный Казахстан) //Минеральный состав руд и изменения вмещающих пород в месторождениях золота, свинца и цинка. М., ЦНИГРИ. – 1971. – С. 159-166.
97. Беспаяев Х. А., Глоба В. А. Прогнозно-поисковые модели месторождений золота черносланцевой формации (на примере месторождения Бакырчик) //Известия НАН РК. Серия геол.—Алматы. – 2004. – №. 5. – С. 42-54.
98. Старова М. М. Золото в рудах месторождения Бакырчик //Вопросы геологии и металлогении Восточного Казахстана. Алма-Ата, Полиграфкомбинат Совета министров КазССР. – 1971. – С. 143-151.
99. Пискунов Ю. Г. и др. Минералогия руд Майского золото-серебряного месторождения (Приморье) //Тихоокеанская геология. – 2006. – Т. 25. – №. 1. – С. 74-80.
100. Дьячков Б. А., Зимановская Н. А. О геологической позиции и возрасте золоторудных месторождений Восточного Казахстана //Геология және техникалық ғылымдар сериясы. – 2013. – С. 21.
101. Артемьев Д. С. Петрография и минералогия рудоносных гидротермально-метасоматических образований Майского золоторудного месторождения (Центральная Чукотка) //Региональная геология и металлогения.—СПб. – 2016. – №. 67. – С. 118-123.
102. URL: <https://zolotodb.ru/article/11194>
103. Товаров В. В. Графический метод анализа процесса размола //Цемент. – 1950. – №. 4. – С. 92.
104. Сосипаторов А. И. и др. К вопросу о депрессии углерода при флотации углеродистых золотосодержащих руд //Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2017. – Т. 21. – №. 2 (121).
105. Карчанова А. П., Асанова И. И., Мязин В. П. Направление повышения качества флотоконцентрата золотосодержащих руд на майском месторождении //Вестник Забайкальского государственного университета. – 2015. – №. 10 (125). – С.168-178
106. Абрамов А. А. Флотационные методы обогащения. Учебник для вузов. 3-изд., перераб. и доп //М.: Издательство Московского государственного горного университета, издательство «Горная книга»,«Мир горной книги, 710 с. – 2008. – Т. 6.
107. Иберла К., Дубров А. М. Факторный анализ. – Статистика, 1980. – С. 398.
108. Лодейщиков В. В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд //Иркутск: Иргиредмет. – 1999. – Т. 1. – С. 120.

109. Radtke A.S. Studies of hydrothermal golddeposition. Part I: Carlin gold deposit, Nevada, the role of carbonaceous materials in gold deposition / A.S.Radtke, B.J.Scheiner // *Economic Geology*. 1970. Vol. 65. № 2. P. 87-102.
110. Földvári Mária. Handbook of the thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice (Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary. Vol. 213). Budapest, 2011. 180 p.
111. Schmidt C.M. Thermal analysis of hydrocarbons in Paleozoic black shales / C.M.Schmidt, K.Heide // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2001. Vol. 64. № 3. P. 1297-1302.
112. Mossman D.J. Carbonaceous substances in mineral deposits: implications for geochemical exploration // *Journal of Geochemical Exploration*. 1999. Vol. 66. № 1-2. P. 241-247.
113. Ozawa T. Non-isothermal kinetics of consecutive reactions // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2000. V. 60. P. 887 – 894
114. Techniques and Applications / ed. by S. Vyazovkin // *Handbook of thermal analysis and calorimetry* / series ed. by P.K. Gallagher. – Netherlands, Amsterdam: Elsevier Science, 2008. P. 503 – 538
115. Хван А. Б. и др. Исследование возможности применения СВЧ-поля для процессов рудоподготовки при получении золота // *Горный вестник Узбекистана*. – 2000. – №. 2. – С. 56.
116. Лунин В. Д. и др. Модель процесса микроволнового воздействия на упорный золотосодержащий концентрат // *Физикотехнич. проблемы разработки полезных ископаемых (Новосибирск)*. – 1997. – №. 4. – С. 89.
117. Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Лунин В. Д. Применение высоковольтной импульсной техники и наносекундной электроники в процессах переработки благороднометалльного минерального сырья // *Маркшейдерия и недропользование*. – 2005. – №. 5. – С. 32-43.
118. Чантурия В. А. и др. Вскрытие упорных золотосодержащих руд при воздействии мощных электромагнитных импульсов // *Доклады Академии наук*. – Федеральное государственное унитарное предприятие Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр Наука, 1999. – Т. 366. – №. 5. – С. 680-683.
119. Чантурия В. А. и др. Изменение структурного состояния поверхности пирита и арсенопирита при электрохимическом вскрытии упорных золотосодержащих руд // *Горный журнал*. – 2000. – №. 2. – С. 24-27.
120. Бочкарев Г. Р. и др. Перспективы использования энергии ускоренных электронов в процессах первичной переработки руд // *Новые процессы в комбинированных схемах обогащения полезных ископаемых* // *Новые процессы в комбинированных схемах обогащения полезных ископаемых*. – 1989. – С. 175.

121. Чантурия В. А., Бунин И. Ж. Нетрадиционные высокоэнергетические методы дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов //Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2007. – №. 3. – С. 107-128.
122. Чантурия В. А. и др. Влияние мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ) на состояние поверхности пирита и арсенопирита //Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2009. – Т. 15. – №. 12. –С.136-142
123. Мелентьев Г. Б. Концепция восстановления и развития производств редких металлов в России //Оборонный комплекс-научно-техническому прогрессу России. – 2011. – №. 4. – С. 104-113.
124. Мусихин В. О. Методы интенсификации процессов бактериально-химического выщелачивания воздействием ультразвукового излучения //Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2015. – №. 63. – С. 55-59
125. Кошель Е. А. и др. Повышение эффективности измельчения золотосодержащего сырья на основе методов энергетического воздействия //Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2004. – №. 11. – С. 62-66.
126. Молодцова М. А., Севастьянова Ю. В. Возможности и перспективы использования микроволнового излучения в промышленности (обзор) //Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2017. – №. 2 (356). – С.111-114.
127. Ford J. D., Pei D. C. T. High temperature chemical processing via microwave absorption //Journal of Microwave Power. – 1967. – Т. 2. – №. 2. – С. 61-64.
128. Walkiewicz J. W., Kazonich G., Mc Gills. L. Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds //Minerals and Metallurgical Processing. – 1988. – Т. 5. – №. 1. – С. 39-42.
129. Walkiewicz J. W., Clark A. E., McGill S. L. Microwave-assisted grinding //IEEE Transactions on industry applications. – 1991. – Т. 27. – №. 2. – С. 239-243.
130. Chen T. T. et al. The relative transparency of minerals to microwave radiation //Canadian Metallurgical Quarterly. – 1984. – Т. 23. – №. 3. – С. 349-351.
131. Smith R. D. Microwave power inindustry. Final report. – Thermo Energy Corp., Palo Alto, CA (USA), 1984. – №. EPRI-EM-3645., Smith R. D. Large industrial microwave power supplies //Proceedings: Microwave-Induced Reaction Workshop, A-11-1—11-2, Pasific Grove, CA. – 1993. 97 p.
132. Smith R. D. Large industrial microwave power supplies //Proceedings: Microwave-Induced Reaction Workshop, A-11-1—11-2, Pasific Grove, CA. – 1993. 66p.

133. Афанасова А.В. Анализ термогравиметрических данных углеродсодержащих материалов для обоснования технологий переработки. / А.В. Александров, А.В. Афанасова, Д.И. Крижановская // Современные тенденции в обогащении природного и техногенного сырья различного минерального состава. Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) . – 2018. – №12 (специальный выпуск 56) . – 56с. – М.: Издательство «Горная книга». С. 42 - 47.

134. Афанасова А.В. Исследование прочностных свойств руды при проектировании циклов рудоподготовки / Н.В. Николаева, В.А. Таранов, А.В. Афанасова // Горный журнал, научно-технический журнал. – 2015. – № 12. – С. 254-262.

135. Афанасова А.В. Исследование процесса флотации алюмосиликатов при переработке техногенного сырья / А.В. Афанасова, А.А. Бобракова // Комбинированные процессы переработки минерального сырья: теория и практика. Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2015. – Специальный выпуск № 19. – 288с. – М.: Издательство «Горная книга». С. 44 - 49.

136. Афанасова А.В. Оценка упорности золотосодержащих руд на основе интерпретации данных термического анализа / Т.Н. Александрова, Г. Хайдэ, А.В. Афанасова // Записки Горного института. – 2019. – Т. 235. С. 30-37.

137. Afanasova A.V. Processing of carbonaceous ores containing ultra-dispersed metals with using high-frequency current / A.V. Afanasova, T.N. Aleksandrova, N.V. Nikolaeva // International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM: Surveying Geology & mining Ecology Management, 2018, Albena, Bulgaria. – Vol. 18. – P. 119 -124.

138. Afanasova A.V. Investigation of the carbonaceous component of gold-bearing ores by means of thermal analysis / T.N. Aleksandrova, A.V. Afanasova, G. Heide, A. Knoblich // Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects: Proceedings of the 11th Russian-German Raw Materials Conference, November 7–8, 2018, Potsdam, Germany. – P. 459 - 466.

139. Afanasova A.V. Fine-dispersed particles of noble metals in sulphide carbonaceous ores and its beneficiation prospects / T.N. Aleksandrova, A.V. Afanasova // IMPC 2018 - 29th International Mineral Processing Congress, September 15–21, 2018, Moscow, Russia. – P. 2368 - 2376.

140. Афанасова А.В. Применение методов термогравиметрических исследований и лазерной дифракции для анализа результатов механоактивации технического гидролиза лигнина / А.В. Александров, Т.Н. Александрова, А.П. Руденко, А.В. Афанасова // Хвойные бореальной зоны. – 2018. – Т. XXXVI, № 4. С. 375-381.

141. Афанасова А.В. Обзор воздействий для управления реологическими свойствами суспензий в процессах переработки минерального и углеводородного сырья / А.В. Афанасова, С.А. Корчевенков, А.А. Управителева, Т.Д. Калмыкова // Научный аспект №4 2018. – Самара: Изд-во ООО "Аспект", 2018. – Т7. –132с. С.56-59.

142. Афанасова А.В. Кинетические и термодинамические аспекты флотационной сепарации (на примере сульфидно-углеродистых пород) / А.В. Афанасова, Д.А. Конкина, Н.В. Николаева, Т.Н. Александрова // Сборник трудов международной научно-практической конференции «50 лет Российской научной школе комплексного освоения недр Земли Москва», 13-16 ноября 2017г. Москва, Россия. С. 180-182.

143. Афанасова А.В. Кинетические модели флотации: анализ и адаптация / А.В. Афанасова, И.П. Ипатова // Успехи современной науки. – 2017. – Т. 1. – №. 6. – С. 227-235.

144. Афанасова А.В. Исследование процесса коалесценции ультрадисперсных частиц золота в сульфидных углеродистых рудах / А.В. Афанасова, Т.Н. Александрова // Сборник трудов конференции: 13 международная научная школа молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых», ноябрь 2016г. Москва, Россия, С.145-147.

145. Афанасова А.В. Технологические аспекты извлечения металлов платиновой группы из углеродсодержащих пород / А.В. Афанасова, Т.Н. Александрова // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы геологии и эксплуатации месторождений платиновых металлов (I научные чтения памяти проф. В.Г. Лазаренкова)», 25 мая 2016 г., Санкт-Петербург, Россия. – С. 154-159.

146. Afanasova A.V. Ultrafine gold in sulphide carbon-containing ores and its beneficiation prospects // TU Bergakademie Freiberg Scientific. Reports on Resource Issues: Efficiency and Sustainability in the Mineral Industry, 2016. Freiberg, Germany. P.50-54.

147. Пат. 2648400 Российская Федерация, МПК В03D 1/02 (2006/01). Способ извлечения ультрадисперсных частиц золота из упорных углеродистых руд. [Текст] / Александрова Т.Н., Афанасова А.В.; патентообладатель федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» - №2017109642; заявл. 22.03.2017; опубл. 26.03.2018, Бюл. № 9. – 9 с. : ил.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БКК – бутиловый ксантогенат калия;

ВУК – высокоуглеродистый концентрат;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ДТА – дифференциальный термический анализ;

МС – масс-спектрометрия;

НУК – низкоуглеродистый концентрат;

СВЧ - обработка – сверхвысокочастотная обработка;

ТА – термический анализ;

ТГА – термогравиметрический анализ;

УВ – углеродистое вещество;

УФ – углеродистая флотация;

ФК – флотационный концентрат.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ КРИТЕРИЕВ УПОРНОСТИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД НА ОСНОВЕ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ДАННЫХ КОМПЛЕКСА ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ФЛОТАЦИОННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Методика определения дополнительных критериев упорности золотосодержащих руд включает в себя флотационное обогащение исходной упорной золотосодержащей руды и комплекс термических методов анализа:

1. Измельчение исходной руды до крупности 75 % класса -71 мкм.
2. Получение флотационных концентратов на обоснованном реагентом режиме.

Схема флотационного обогащения включает в себя сульфидную флотацию, схема приведена на рисунке А1. Реагентный режим приведен в таблице А1.

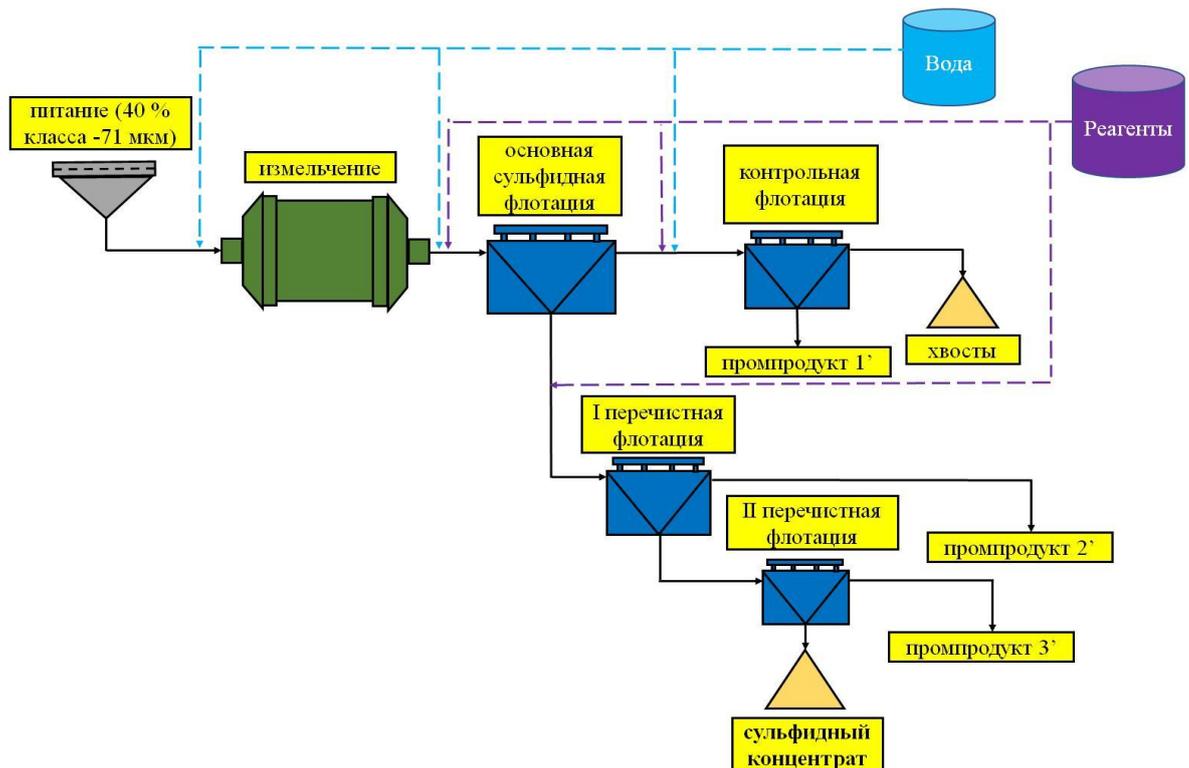


Рисунок А1 – Схема сульфидной флотации.

Таблица А1 – реагентный режим для сульфидной флотации

Реагент	Операция	Расход реагента, г/т
вспениватель VS-1	основная флотация	50
	Контрольная флотация	20
Медный купорос	основная флотация	500
Дитиофосфат натриево-бутиловый	основная флотация	150
	контрольная флотация	80
Бутиловый ксантогенат калия	основная флотация	50
	контрольная флотация	30
Кукурузный декстрин	основная флотация	380
	I перечистка	150

3. Полученные сульфидные концентраты подвергаются комплексному термическому анализу, который включает:
 - 3.1 Масс-спектроскопический анализ исходящих газов, масса пробы 10-20 мг, атмосфера – воздух, скорость нагрева 5 °С/мин.
 - 3.2 Термогравиметрический анализ совмещенный с дифференциальной сканирующей калориметрией, масса пробы 10-20 мг, атмосфера – воздух, скорость нагрева 5 °С/мин, 10 °С/мин и 20 °С/мин.
4. Анализ полученных данных, полученных после комплекса термических методов анализа:
 - 4.1. По данным масс-спектроскопического анализа исходящих газов определяют состав углеродистого вещества по наличию пиков в зоне пиролиза керогена и битума.
 - 4.2. По данным термогравиметрического анализа совмещенного с дифференциальной сканирующей калориметрией при трех скоростях нагрева рассчитывают энергию активации для подтверждения присутствия битума и керогена в образцах.

5. На основании полученных данных проводят селекцию флотационных концентратов и руд по дополнительным критериям упорности на концентраты типа:

- $\Gamma_{\text{угл}(к+б)}$ – руды, содержащие кероген и битум (наиболее сорбционно активную составляющую)
- $\Gamma_{\text{угл}(к)}$ – руды, содержащие кероген.