

## **Внедрение экологозащитной технологии утилизации и обезвреживания отходов при освоении золоторудных месторождений Забайкальского края**

В процессе горнодобывающего производства образовалось большое количество отходов, особенно после активной добычи золота в XX в. Применяя известные существующие схемы и технологии обогащения, не удается полностью извлечь золото, сопутствующие элементы, а также утилизировать активные выщелачивающие растворы. Часть элементов всегда теряется с хвостами в виде переизмельченных шламовых частиц и сростков с порообразующими минералами, в результате чего они попадают в отвалы и хвостохранилища. Такие техногенно-трансформированные образования оказывают основное воздействие на окружающую природную среду.

В Забайкальском регионе находятся тридцать три хвостохранилища, из них восемь не эксплуатируются, т.к. деятельность предприятий ликвидирована, при этом содержание полезных минералов в них значительное. Например, на Илинском хвостохранилище среднее содержание золота в минеральной массе 1.7 г/т, что объясняется низким извлечением основного минерала и попутных компонентов. К 2015 г. в Забайкальском крае накоплено 2.9 млрд. т отходов в отвалах, хвостах флотации и гравитационного обогащения, что представляет опасность для здоровья местного населения и окружающей природной среды. К тому же в настоящее время на разработку месторождений золота в регионе выдано более 30 новых лицензий на пользование недрами. В этой связи проблема отходов обострится, если экологозащитные мероприятия продолжать игнорировать.

Стимулом к разработке и внедрению на производстве новых современных комплексных технологий утилизации и детоксикации отходов, снижающих экологическую нагрузку на экосистемы, можно считать Федеральный закон от 29 декабря 2014 г. № 458-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об отходах производства и потребления»». Так, с 01 января 2017 г. вступила в силу поправка «Захоронение отходов, в состав которых входят полезные компоненты, подлежащие утилизации, запрещается». В связи с этим используемые технологии подлежат пересмотру.

Понятно, что в XXI в, учитывая кризисную экологическую и экономическую ситуации, добыча должна вестись с применением природоохранных и ресурсосберегающих технологий, но даже имеющаяся инфраструктура, исключая некоторые стадии переработки руды, такие как добыча породы, измельчение, классификация, не способны решить проблему накопления отходов. Необходим комплексный подход к извлечению полезных компонентов из отходов, который минимизирует негативное влияние за счет доизвлечения золота и сопутствующих элементов, утилизации и детоксикации выщелачивающих растворов, а также восстановит нарушенные экосистемы и, следовательно, предотвратит дальнейшую деградацию природных объектов, поэтому предложения по

экологически безопасным методам утилизации отходов весьма своевременны.

Изучению вопроса утилизации отходов золотодобывающих предприятий предшествовало проведение исследований, в центре внимания которых лежат процессы миграции элементов. Анализ литературных и патентных источников показал, что общепринятой теории по миграции, в том числе стратегии управления отходами не существует. Недостаточно внимания уделено утилизации выщелачивающих растворов и снижению воздействия на окружающую среду от флотореагентов, вовлечению жидкой фазы отходов в оборотное водопользование, а твердой фазы, из которой извлечены полезные компоненты – на закладку камер подземного рудника. Отсутствуют подходы к проведению практических мероприятий по утилизации и обезвреживанию элементов при помощи фитомайнинга. Ограничен выбор способов извлечения благородных металлов, оставшихся в минеральных частицах, из растворов и пульп, способов утилизации сбросных пульп золотоизвлекательных фабрик, позволяющих извлекать элементы и одновременно утилизировать отходы.

В настоящее время экологическая ситуация в регионе критическая. Большое воздействие оказывают, в том числе, и золоторудные предприятия, поэтому целесообразно внедрять технологии утилизации и обезвреживания на базе селективного извлечения элементов, в том числе золота, находящегося в коллоидной форме. В этой связи наиболее обоснованным представляется применение методов с направленной электроактивацией, в том числе флотационно-электродиалитического, электросорбционного, которые включают особое прохождение ионообменного сорбента, выбранного в двух формах: в форме- $\text{CN}^-$  для довыщелачивания вскрытого дисперсного золота на начальных стадиях извлечения и в форме- $\text{OH}^-$  для извлечения циановых комплексов золота и цианидов на последующих стадиях извлечения, что позволяет извлекать элементы и сами цианиды, достигая экологического эффекта.

Как показывают исследования, за счет извлечения компонентов из техногенного сырья, возможно не только увеличение минерально-сырьевой базы золота, но и утилизация токсикантов, где повышение эффективности технологии достигается изменением конструкции электросорберов, усовершенствованием расположения электродов, особым прохождением пульпы, ионообменного сорбента, повышением активности сорбции, осаждением благородных металлов на катодах, использованием фитомайнинга или фиторемедиации. Разработанная технология является новой, экологозащитной технологией утилизации и детоксикации отходов золотодобывающих предприятий, которая позволяет селективно утилизировать уже накопленные отходы или произведенные в будущем, а также управлять ими. Поэтому проблема утилизации и обезвреживания накопленных отходов и обоснование выбора данной комплексной экологозащитной технологии утилизации и детоксикации отходов горнодобывающей отрасли путем доизвлечения золота, сопутствующих

элементов, активных выщелачивающих растворов и последующей рекультивацией нарушенных земель, является весьма актуальной задачей.

Перед проведением экспериментов автором разработана методика по определению формы, в которой вскрывается золото и происходит его миграция, а следовательно, оказывается влияние на окружающую природную среду.

Апробация проводилась при непосредственном участии автора. Для контрольного доизвлечения использовалась стандартная схема с применением цианид-ионов и щелочи, в частности  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  для поддержания постоянной реакции среды (pH). Параллельно проводилась вторая серия экспериментов, при осуществлении которых применялась инновационная предварительная фотоэлектрохимическая обработка щелочи, а на следующем этапе вводились цианиды. Применение полученного активного раствора практически путем подтвердило увеличение метастабильных соединений серы, в том числе сульфидов, гидросульфидов, роданидов (тиоцианатов), тиосульфатов. Выявлена следующая зависимость: чем больше метастабильных соединений серы, тем больше высвобождается коллоидного золота, что объясняется способностью данных соединений образовывать с золотом комплексы. Миграционная активность изучалась автором для выявления соединений, способных оказывать негативное воздействие на экосистемы.

Для проведения серий экспериментов отбиралось 154 пробы с трех месторождений: при появлении в пробах серы вскрывалось и дисперсное золото.

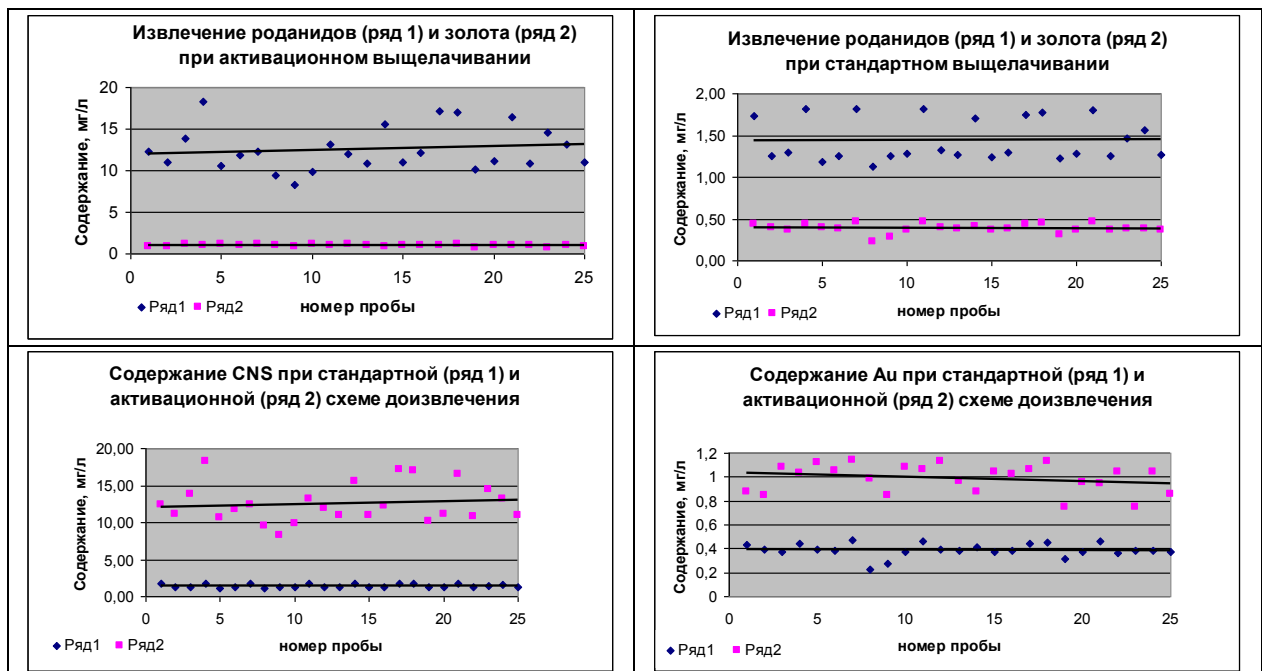
В частности из смешанной руды месторождения Кокпатас отбиралось 25 параллельных проб, каждая из которых исследовалась на наличие роданидов (тиоцианатов) и золота при стандартной и инновационной схемах с фотоэлектроактивацией. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты обработки проб с месторождения Кокпатас (смешанная руда)

| №  | содержание CNS,<br>мг/л |           | содержание Au, мг/л |           |
|----|-------------------------|-----------|---------------------|-----------|
|    | стандарт                | активация | стандарт            | активация |
| 1  | 1.73                    | 12.32     | 0.43                | 0.88      |
| 2  | 1.25                    | 11.04     | 0.39                | 0.85      |
| 3  | 1.30                    | 13.81     | 0.37                | 1.08      |
| 4  | 1.82                    | 18.31     | 0.44                | 1.03      |
| 5  | 1.18                    | 10.60     | 0.39                | 1.12      |
| 6  | 1.26                    | 11.82     | 0.38                | 1.05      |
| 7  | 1.82                    | 12.35     | 0.47                | 1.14      |
| 8  | 1.13                    | 9.45      | 0.23                | 0.98      |
| 9  | 1.25                    | 8.28      | 0.28                | 0.85      |
| 10 | 1.28                    | 9.87      | 0.37                | 1.08      |

|    |      |       |      |      |
|----|------|-------|------|------|
| 11 | 1.81 | 13.14 | 0.46 | 1.06 |
| 12 | 1.32 | 11.94 | 0.39 | 1.13 |
| 13 | 1.27 | 10.90 | 0.38 | 0.96 |
| 14 | 1.70 | 15.63 | 0.41 | 0.88 |
| 15 | 1.24 | 11.01 | 0.37 | 1.04 |
| 16 | 1.29 | 12.18 | 0.38 | 1.02 |
| 17 | 1.75 | 17.14 | 0.44 | 1.06 |
| 18 | 1.77 | 16.95 | 0.45 | 1.13 |
| 19 | 1.23 | 10.19 | 0.31 | 0.75 |
| 20 | 1.28 | 11.16 | 0.37 | 0.95 |
| 21 | 1.80 | 16.46 | 0.46 | 0.94 |
| 22 | 1.25 | 10.83 | 0.36 | 1.04 |
| 23 | 1.46 | 14.52 | 0.38 | 0.75 |
| 24 | 1.56 | 13.14 | 0.38 | 1.04 |
| 25 | 1.27 | 11.00 | 0.37 | 0.86 |

Зависимости извлечения роданидов и золота при стандартном и активационном выщелачивании приведены на рисунке 1. Отдельно вынесено содержание роданидов, золота при стандартной и активационной схемах доизвлечения, а также зависимости содержания золота от присутствующих роданидов (рис. 1).



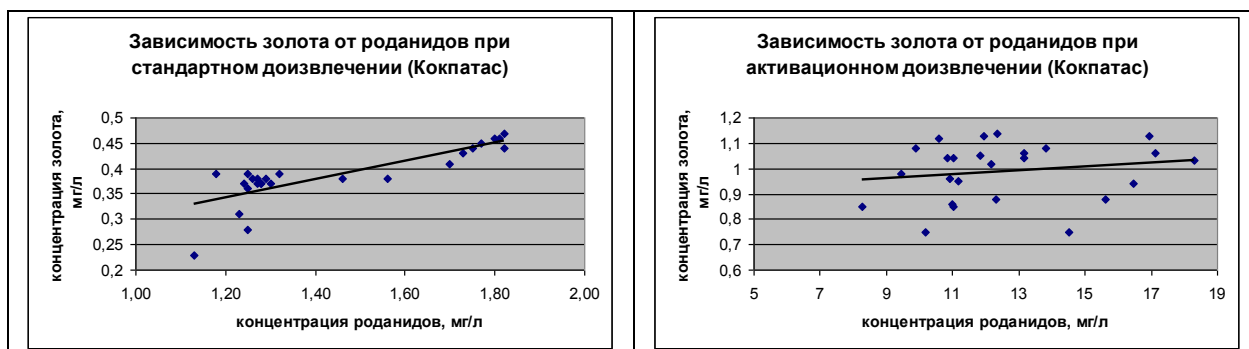


Рисунок 1. Зависимости, полученные при извлечении роданидов и золота при стандартном и активационном выщелачивании

Приведенные зависимости указывают на тесную взаимосвязь роданидов (тиоцианатов) и золота, что подтверждает теорию миграции золота, в том числе в тиоцианатной форме  $CNS^-$ . Аналогичные исследования подтвердили тесную взаимосвязь золота с серой  $S^-$  и метастабильными ее соединениями, в том числе с гидросульфидами  $HS^-$ . Для подтверждения репрезентативности аналогично обрабатывались пробы из смешанной руды месторождения Даугызтау и Мурунтау.

Проведенный анализ показал, что стандартная схема доизвлечения золота и сопутствующих соединений значительно уступает схеме доизвлечения с применением фотоэлектроактивации, разработанной автором. На примере серий экспериментов по доизвлечению роданидов и золота удалось получить зависимости, указывающие на тесную взаимосвязь между ними, на выход золота в различных комплексах.

С учетом полученных автором результатов исследований по миграционной активности появляется возможность увеличения доизвлечения полезных компонентов, в том числе из скопившихся техногенно-трансформированных отходов: хвостохранилищ и отработанных отвалов, в которых накоплено большое количество золота и химически связанных с ним элементов.

На основании изучения предмета исследований следует сделать заключение, что миграция элементов протекает в разнообразных формах. Ей можно управлять в период эксплуатации хвостохранилищ, отвалов, дамб и утилизировать накопленные элементы, в том числе в миграционно-активной коллоидной форме, что в свою очередь, предотвратит сужение ареалов некоторых видов растений, чувствительных к накоплению токсикантов и, следовательно, в целом снизит экологическую нагрузку. Управляемая трансформация минеральной массы в хвостохранилище, с получением воды технической прозрачности, целенаправленное доизвлечение компонентов до попадания в хвостохранилище, там же формирование зон накопления элементов и управляемой сорбции за дамбой является новым научным направлением комплексного доизвлечения золота и химически связанных с ним элементов, лежащим в основе утилизации и обезвреживания отходов. Такое решение не только обеспечит возможность эффективной эксплуатации, но и даст возможность минимизировать негативную нагрузку

на природные экосистемы за счет утилизации накопленного техногенного минерального сырья и снизить опасность в ходе обезвреживания.

Механизм физико-химической модели трансформации отходов, предложенный автором, за счет комбинированных методов окисления рассмотрен на примере озоновой подготовки отходов к доизвлечению, блок-схема представлена на рис. 2.

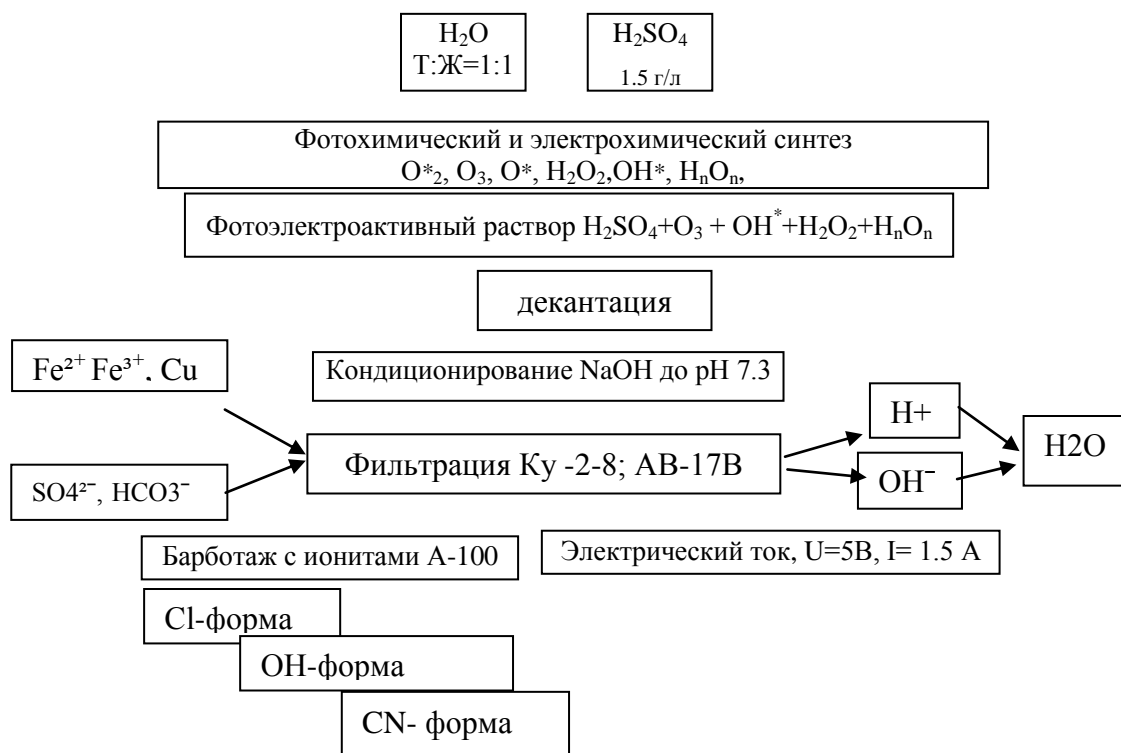


Рис. 2. Блок-схема механизма физико-химической модели трансформации отходов за счет комбинированных методов утилизации и обезвреживания (рассмотрен на примере озоновой подготовки отходов к доизвлечению)

Такая пероксидная и озоновая подготовка применяется для отходов сложного пирит-сульфидного и пирит-арсенопиритного состава. Перед обработкой фотоэлектроактивными методами автором осуществлялась предварительная подготовка раствора, которая состоит в облучении ультрафиолетовыми лучами в необходимом диапазоне волн, что обеспечивает генерацию озона, добавляя электролиз пульпы в электрохимическом реакторе, в результате чего образовывались активные формы кислорода:  $O_3$ ,  $O^*$ ,  $H_2O_2$ ,  $OH^*$ ,  $H_nO_n$ . Далее осуществлялось барботирование сернокислотного раствора воздухом.

Сущность идеи фотоэлектрохимической обработки пульпы активным раствором заключается в окислении железа и серы в водной среде с участием активного озона, что ведет к образованию наноскоплений элементной серы  $nS^0$ , трехвалентного железа в пленочной воде, окружающей минеральные частицы, анионов  $OH^-$  и ионов водорода  $H^+$ . В результате озон из газового потока переходит в раствор и участвует в окислении железа и серы  $OH^-$

активными формами кислорода. Эти продукты физико-химического окисления сульфидных минералов, в первую очередь, пирита и арсенопирита, извлекались за счет пропускания фильтрата через ионообменные колонны с соответствующими ионитами, с целью доизвлечения золота.

Управляя значениями рН в ходе кондиционирования с 2 до 7.3, за счет титрования щелочью NaOH, в растворе обнаруживалось присутствие коллоидного золота. Миграция комплексов тиосульфатов и политионатов золота в зависимости от реакции среды протекала по-разному. На окислительном геохимическом барьере окисление протекало до сульфатов с распадом комплексов, к тому же наблюдалось осаждение золота и самородной серы. На восстановительном барьере в щелочной среде особых изменений в трансформации форм серы не наблюдалось, что свидетельствовало о возможности улавливания коллоидного золота путем регуляции рН, если на пути перемещения комплексов размещался ионообменный сорбент.

К тому же независимо от формы миграции золота перед переходом его в водную фазу предшествовало вскрытие матрицы золотосодержащей частицы с образованием ионов. Полагая, после окисления матрицы, сера переходит в сульфаты через промежуточные ступени, железо – в железо (II). При повышении рН обнаруживается и извлекается железо (III). Кроме того, мышьяк окисляется до арсенатов или сульфоарсенитов. Такое окисление рудных минералов в отходах является положительным, что ведет к трансформации труднорастворимых сульфидов в хорошо растворимые сульфаты, и поэтому легко доизвлекаемые.

Кластеры золота находятся между отдельными атомами, в том числе присутствуют мицеллы коллоидного золота. В результате автором в ходе декантации и фильтрации на катионит Ку-2-8 в H<sup>+</sup>-форме задерживались ионы железа, меди, магния, кальция, натрия, которые замещали H<sup>+</sup> в ионообменной колонке. Вторая колонка заполнялась анионитом АВ-17 в OH<sup>-</sup>-форме, обладающим химической и термической устойчивостью, который задерживал SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> за счет обмена на OH<sup>-</sup>. Таким образом, проводилось извлечение ионов и очистка пульпы от них, подготовка к доизвлечению коллоидного золота.

На второй стадии агитацией воздухом снизу автором проводился барботаж фильтрата во взвешенном слое с заранее размещенными ионитами марки А-100 в концентрации 3 %. Ионообменными смолами в форме-CN<sup>-</sup> формировался легко сорбируемый комплекс [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, для дальнейшего извлечения присутствующих коллоидов. Барботаж фильтрата способствовал растворению озона в момент всплытия пузырьков. В катодной камере при следующих оптимальных параметрах: U= 5 В, I = 1.5 А, доизвлекалось золото, преимущественно в коллоидной форме. Дополнительно в результате воздействия энергии электронов, движущихся между электродами, образовывался озон за счет диссоциации молекул кислорода. Концентрация

озона зависела от величины напряжения и силы тока, а также от концентрации кислорода.

Для серии экспериментов с участием автора ионообменный сорбент готовили в трех формах:  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ . В электрическом поле проводили электросорбцию, причем катодов устанавливали значительно больше, чем анодов, так как именно в прикатодной зоне золото осаждается эффективнее и улавливается ионами.

Для параллельной серии экспериментов использовался флотоконцентрат с концентрацией золота  $\text{CAu} = 23.7$  г/т. В отличие от первой серии экспериментов в ходе барботаж фильтра, напряжение не подавалось (рис. 3), что снизило полученные результаты.

Исследования, проведенные автором, показали эффективность электроактивации для усиления доизвлечения элементов, в том числе коллоидного золота. Для наглядного сравнения объединенные результаты I (с электроактивацией) и II (без электроактивации) циклов экспериментов представлены на графиках (рис. 3). Результаты даны по следующим формам ионообменного сорбента, используемого в экспериментах:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ .

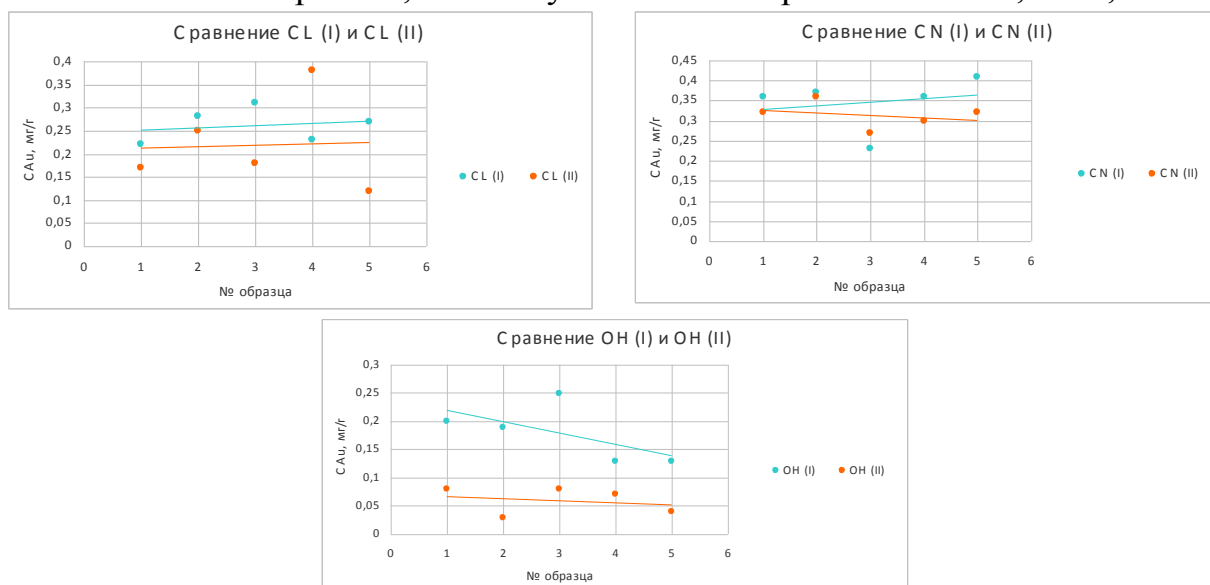


Рис. 3. Сравнение I и II циклов экспериментов

Ионообменный сорбент в форме- $\text{CN}^-$  выбран для довыщелачивания коллоидного золота, в форме- $\text{OH}^-$  для извлечения циановых комплексов золота и цианидов на последующих стадиях извлечения. В исключительных случаях возможно применение ионообменного сорбента в форме- $\text{Cl}^-$  для окисления минеральной матрицы на начальной стадии сорбции.

При сравнении результатов, полученных при электроактивации, следует, что доизвлечение элементов из техногенно-трансформированных образований значительно выше, чем без нее. Это происходит в результате того, что под влиянием фотоэлектрохимических воздействий усиливается генерация озона из кислорода воздуха, а также под влиянием химических или электродиалитических процессов поддерживается его количество по цепным реакциям на основе перекиси водорода, необходимого для



образования активных полиреагентных комплексов. Интенсификация процесса доизвлечения достигается за счет электрической активации и формирования активных центров в процессе фотоэлектрохимической обработки. Кроме того, оказали воздействие цепные разветвленные химические реакции окисления сульфидных минералов, которые протекали в режиме катализатора их числа и скорости процесса окисления, причем результаты доизвлечения элементов с электроактивацией значительно выше в независимости от выбранного ионообменного сорбента.

На основании экспериментальных исследований получены новые результаты (рис. 4), свидетельствующие о высокой эффективности доизвлечения золота ионитами в  $CN^-$ -форме, в свою очередь, такая зависимость подтверждает его нахождение в коллоидной форме. Иониты в форме  $-OH^-$  показали наименьший результат, т.к. нахождение золота в форме  $Au(OH)$  маловероятно из-за неустойчивости и легкообратимости.

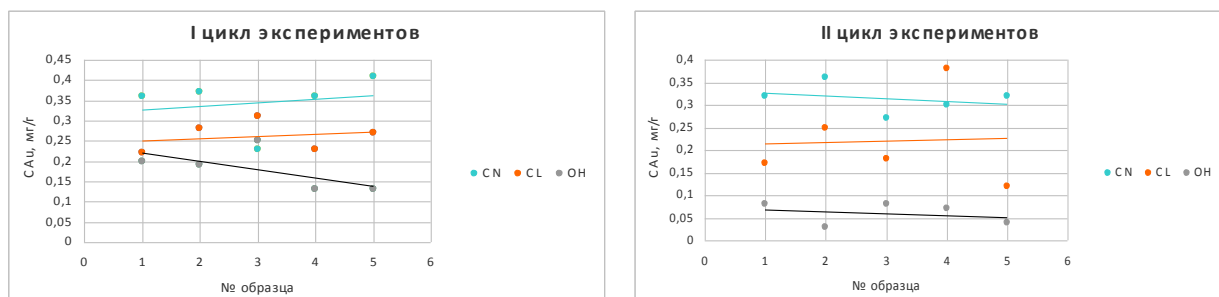


Рис. 4. Результаты экспериментов с электроактивацией (I цикл) и без электроактивации (II цикл)

Для определения погрешности серии измерений извлечения золота ионитами в разных формах использовались среднеквадратические (стандартные) отклонения, которые указывают на достоверность измерений и позволяют определить незначительные колебания в множестве относительно среднего значения. Полученный результат на уровне 0.02...0.1 в различных выборках, подтверждает высокую степень точности оценки.

Таким образом, новая комплексная технология утилизации и обезвреживания, показала свою эффективность снижения экологической нагрузки на золотодобывающие регионы, в том числе Забайкалье, и может быть внедрена на территориях Сибири в XXI веке.