УДК 622.765+621.385.6+533.1

# ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ГЕОМАТЕРИАЛЫ И ВОДНЫЕ СУСПЕНЗИИ\*



И. Ж. БУНИН, ведущий научный сотрудник, д-р техн. наук, канд. физ-мат. наук, bunin i@mail.ru



М.В. РЯЗАНЦЕВА, старший научный сотрудник, канд. техн. наук



А. Л. САМУСЕВ, старший научный сотрудник, канд. техн. наук



И. А. ХАБАРОВА, старший научный сотрудник, канд. техн. наук

Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН, Москва, Россия

## Введение

В настоящее время в России и в мире интенсивно развиваются нетрадиционные (немеханические) методы физико-химических, электрохимических и импульсных энергетических воздействий на геоматериалы сложного вещественного состава [1—11] с целью повышения эффективности процессов дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов цветных, редких и благородных металлов, извлечения полезных компонентов и усиления контрастности структурно-химических и технологических свойств труднообогатимого минерального сырья. Настоятельная необходимость разработки принципиально новых, высокоэффективных, энергосберегающих методов и технологий обусловлена существенным ухудшением качества минерального сырья [1], тонкой вкрапленностью рудных минералов, физической и химической упорностью руд, а также снижением содержания полезных компонентов в рудах в 1,5—2,5 раза.

Приведены основные результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов направленной модификации фазового состава поверхности, структурно-химических и технологических свойств минералов цветных, редких и благородных металлов в условиях физико-химических и импульсных энергетических воздействий. Выявлены основные механизмы формирования поверхностных микро- и нанофаз, обеспечивающих повышение извлечения и качества концентратов в процессах обогащения труднообогатимых руд сложного вещественного состава. Представлены технологические результаты, свидетельствующие об эффективности применения электрохимической обработки минеральных суспензий и водных систем при выщелачивании сульфидных медно-цинковых руд и упорного золотосодержащего концентрата.

**Ключевые слова:** труднообогатимые руды, сульфидные минералы, энергетические воздействия, мощные наносекундные электромагнитные импульсы, электрохимическая обработка, дезинтеграция, поверхность, структурно-химические и технологические свойства минералов.

**DOI:** 10.17580/gzh.2017.11.14

В ИПКОН РАН разработана теория и обоснована эффективность процессов селективной дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов благородных металлов при воздействии мощных (высоковольтных) наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ). Интенсификация процессов вскрытия упорного благороднометалльного минерального сырья и повышение извлечения микро- и наночастиц золота, платины и серебра при воздействии МЭМИ и последующем выщелачивании и цианировании упорных золотосульфидных руд (патенты РФ 2139142. РФ 2176558) и гравитационном обогащении вкрапленных платиносодержащих продуктов достигается за счет образования каналов электрического пробоя, микротрещин и селективного раскрытия сростков [2-4]. В результате предварительной электромагнитной импульсной обработки геоматериалов (руд и промпродуктов) в установленных рациональных режимах прирост извлечения золота составил 5-80 %, серебра - 20-47 %,  $M\Pi\Gamma - 3-67$  % при уменьшении энергозатрат.

Применительно к процессам комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья научно обоснован и экспериментально исследован механизм воздействия электрохимически

В работе принимали участие канд. техн. наук В. Г. Миненко, канд. геол.-минерал. наук Е. В. Копорулина, канд. техн. наук Е. С. Журавлева и ведущий инженер Н. Е. Анашкина (ИПКОН РАН).

<sup>\*</sup> Работа выполнена в рамках гранта «Научная школа академика В. А. Чантурия» № НШ-7608.2016.5.

обработанных водных систем на сульфидные минералы цветных и благородных металлов, заключающийся в интенсивном растворении, структурных и фазовых изменениях поверхности сульфидов в результате взаимодействия с образованными активными формами хлора [12]. Разработана и апробирована электрохимическая технология водоподготовки в процессе выщелачивания некондиционных медно-цинковых руд, обеспечивающая повышение скорости выщелачивания, сквозного извлечения цветных металлов и утилизацию техногенных вод. Созданы принципиальные основы технологии бесцианидного выщелачивания золота из упорного минерального сырья на основе оригинального высокоэффективного химико-электрохимического метода, определены основные факторы, ограничивающие скорость растворения, и предложены способы интенсификации процесса выщелачивания [13].

В данной работе представлен краткий обзор полученных за последнее десятилетие в ИПКОН РАН теоретических и экспериментальных результатов изучения механизмов структурно-химических преобразований поверхности геоматериалов, стимулированных немеханическими, нетепловыми импульсными энергетическими и инвазивными (проникающими) физико-химическими воздействиями, для увеличения контрастности физико-химических, механических и технологических (флотационных) свойств полупроводниковых рудных минералов и породообразующих минералов-диэлектриков, повышения извлечения ценных компонентов из труднообогатимого минерального сырья.

# Модификация структурно-химических и технологических свойств геоматериалов при нетепловом воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения

Основной целью применения импульсных энергетических воздействий в процессах переработки упорного благороднометалльного минерального сырья с целью селективного раскрытия сростков и направленного изменения физико-химических и технологических свойств полупроводниковых рудных минералов и породообразующих минералов-диэлектриков, как основных носителей микро- и наночастиц благородных металлов и других ценных компонентов, является создание условий для максимально возможной концентрации механических напряжений и энергии сверхкоротких импульсов, достаточной для эффективного раскрытия ценных компонентов и структурно-химического модифицирования поверхности минералов.

Эксперименты по воздействию наносекундных электромагнитных импульсов на естественные и искусственные среды относятся к так называемым нетепловым воздействиям, так как энергия одного импульса ( $\sim$ 0,1 Дж) и всей серии импульсов мала и не способна существенно повысить температуру образца в целом [3, 10]. При этом в течение времени, много меньшего характерных времен установления теплофизических свойств материалов, составляющих среду, локальная температура в процессе воздействия может быть высокой.

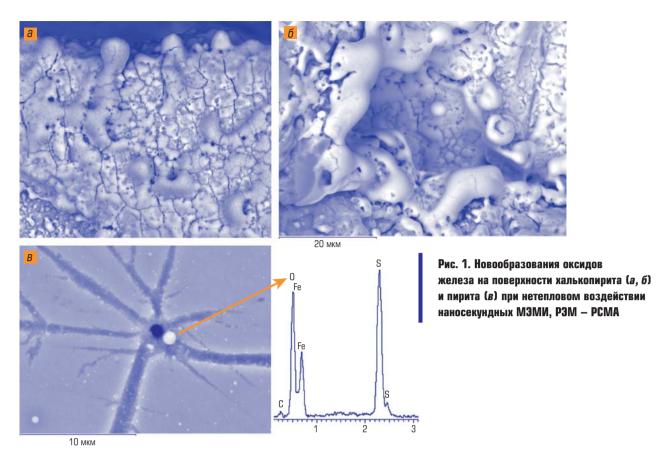
Особенностью воздействия на тонкодисперсные геоматериалы импульсными электромагнитными полями высокой напряженности (10<sup>7</sup> B/м), сравнимой или превосходящей электрическую

прочность минерального вещества в статическом поле, является то, что электродинамические процессы развиваются: в полидисперсной минеральной среде, представленной сложной композицией диэлектриков, полупроводников и благородных металлов; в мелкодисперсной (измельченной, многочастичной, тонковкрапленной) минеральной среде; в условиях, допускающих развитие сквозного разряда в системе «минеральные частицы — электроды», а также при наличии или отсутствии омического контакта частиц с источником высокого напряжения, что определяется технологическими особенностями реализации процесса электромимпульсной обработки; длительность импульса напряжения (~1–10 нс) — порядка или меньше времени развития канала электрического пробоя в минеральной матрице.

Воздействие наносекундными МЭМИ на дисперсные минеральные среды в виде частиц размером от 10 мкм до 1 мм полупроводниковых рудных минералов, плотно заполняющих межэлектродное пространство генератора импульсов, приводит к тому, что за счет переходных токов в минеральных частицах электрическое поле концентрируется на контактах или промежутках между соседними частицами. В этих условиях происходит развитие электрических разрядов между соседними частицами с образованием последовательных цепочек, перекрывающих весь разрядный промежуток.

При отсутствии сквозного тока через электроды (если хотя бы один из электродов системы изолирован от слоя минеральных частиц и пробой этого изолирующего слоя невозможен) напряжение на фронте импульса обеспечивает создание поляризационных зарядов и протекание переходных токов. Если возможен сквозной разряд (например, в случае малого воздушного промежутка между электродом и слоем порошкообразного материала), то распределение поля определяется как переносом заряда в слое частиц, так и падением напряжения в канале пробоя изолирующего слоя.

В работе [14] рассмотрен механизм действия на плотный слой частиц полупроводниковых рудных минералов (сульфидов) импульсного электрического поля с временем нарастания  $t_{\rm f} \sim 1{\text -}5$  нс, длительностью  $10{\text -}50$  нс и полем в импульсе  $E_0 = U_0/L \sim 10^7 \; {\rm B/m}$ , где  $U_0 - {\rm амплитуда} \; {\rm импульса} \; {\rm напряжения}$ , L – расстояние между электродами. Между соседними минеральными частицами существует точечный неплотный контакт вследствие того, что частицы разделены тонким слоем диэлектрика (например, поверхностными микро- и нанофазами оксидов железа на сульфидах (**рис. 1**, a, b), образующимися при электромагнитной импульсной обработке) или очень коротким (<1 мкм) воздушным промежутком. Вследствие конечной проводимости минералов заряд в частицах переносится к поверхности, ослабляя поле внутри частиц и усиливая его на границах. Разряд между частицами начинается с тока автоэлектронной эмиссии (АЭ) с поверхности частицы после достижения достаточной напряженности электрического поля около  $10^8 - 10^9$  В/м. В коротких (микронных) промежутках, которые меньше длины свободного пробега электрона, даже в плотном окружающем газе электронная эмиссия с катода играет определяющую роль в развитии пробоя.



Увеличение эмиссионного тока возможно в двух процессах. В первом электроны АЭ с отрицательно заряженной поверхности частицы (катода) могут, достигая соседней частицы (анода), выбивать ионы, которые при достижении катода выбивают вторичные электроны. В рассматриваемой системе роль ионного тока на катод, возможно, сводится к дополнительному нагреву катода. Другой процесс заключается в нагреве катода в области эмиссии током АЭ и переходе в термоавто- или взрывную эмиссию [14].

В результате численного моделирования распределения температуры в зоне микровыступов высотой 2,5-3 мкм на поверхности частиц пирита и ее изменения при воздействии единичного МЭМИ в работе [14] получены следующие количественные результаты: при равновесной концентрации носителей  $n_0 = 10^{18} \, \text{cm}^{-3}$  и проводимости минерала  $\sigma_0 = 1 \, \text{Cm/m}$  процесс плавления минерального вещества (температура плавления пирита  $\sim$ 1450 K) начинается после 2 нс и к времени 30 нс оказывается расплавленным слой поверхности толщиной 0,5 мкм, при этом масса расплавленного вещества составляет 3·10-10 г. При меньших концентрации носителей ( $n_0 = 10^{16} \, \mathrm{cm}^{-3}$ ) и проводимости ( $\sigma_0 = 0,1$  См/м) и той же напряженности электрического поля плавление начинается раньше 1 нс, а глубина расплавленного слоя составляет больше 1 мкм. На распределение температуры по глубине существенное влияние оказывает зависимость проводимости минерала от температуры, изменение концентрации носителей в полупроводнике вблизи границы, а также эффект проникновения поля в полупроводник [14]. Следует отметить, что средний нагрев минеральной частицы за один импульс составляет порядка или менее 0,1 K, что свидетельствует о высокой концентрации энергии в малых областях контакта между минеральными частицами, вызывающей сильный локальный нагрев, плавление и испарение минерального вещества в области контакта, и о нетепловом характере воздействия МЭМИ на образец в целом.

Другими возможными механизмами направленного изменения структурно-химических и технологических свойств полупроводниковых рудных минералов (сульфидов) при воздействии высоковольтных наносекундных импульсов являются процесс окисления поверхности минералов при активном участии озона [15], образующегося в межчастичных (искровых) электрических разрядах и/или растворенного в тонкой пленке воды на поверхности минеральных частиц с появлением нерастворимых и растворимых в воде поверхностных новообразований (см. рис. 1), и процессы истечения газа (паров железа и серы для пирита) из каналов наносекундного пробоя сульфидных минералов, конденсации вещества в истекающей струе и его осаждение на поверхность минерала (см. рис. 1, в).

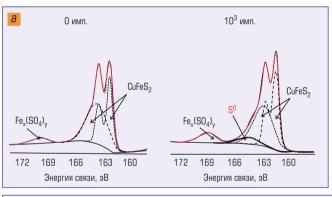
Нетепловое воздействие наносекундных МЭМИ на полупроводниковые сульфидные минералы вызывает контрастное изменение на микро- и наноструктурном уровне химического и фазового состава поверхности сульфидов с близкими физико-химическими свойствами (пирита-арсенопирита, пирротина-пентландита, халькопирита и сфалерита), электрофизических, электрохимических, сорбционных и флотационных свойств минералов. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК-Фурье-спектроскопии (ИКФС) и аналитической

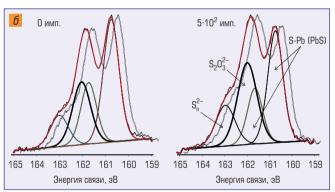
электронной (растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ, РЗМ — РСМА) и сканирующей зондовой (атомно-силовая микроскопия, АСМ) микроскопии химический и фазовый состав вновь образованных соединений на поверхности минералов зависит от дозы электромагнитного излучения и характеризуется следующими тремя стадиями протекания процесса структурно-фазовых преобразований поверхности сульфидов [4, 16, 17].

- 1. Доза излучения (число МЭМИ)  $N_{\rm imp} \leq 10^3$ , время электромагнитной импульсной обработки  $t_{\rm ofp} \sim 10~{\rm c}$  начальная стадия окисления сульфидов с образованием железо-(Ме)дефицитных сульфидов, оксидов (гидроксидов) (см. рис. 1, **рис. 2**, a, b) и сульфатов железа, меди и цинка; интенсивное формирование на поверхности пирита, пентландита и халькопирита гидрофобной элементной ( $S^0$ ) и полисульфидной ( $S^0_a$ ) серы.
- 2. Диапазон изменения  $N_{\rm imp}$  от  $10^3$  до  $5\cdot 10^3$  ( $t_{\rm ofp}-10-50$  с) стадия обновления поверхности сульфидов вследствие термического удаления с нее элементной и полисульфидной серы в виде сернистого газа (сульфидизация поверхности); дальнейшее накопление в поверхностных слоях пирротина, пентландита и халькопирита сульфатов железа и/или меди  ${\rm Me}_x({\rm SO}_4)_y$ , а на поверхности сфалерита сульфата ( ${\rm ZnSO}_4$ ) и карбоната ( ${\rm ZnCO}_3$ ) цинка.

3.  $N_{\rm imp} \geq 10^4$ ,  $t_{\rm obp} \geq 100$  с — новый этап интенсивного окисления сульфидов с образованием оксидов (гидроксидов) и сульфатов.

Установлен и экспериментально обоснован оптимальный режим предварительной обработки сульфидных минералов высоковольтными наносекундными импульсами (параметры импульсов: продолжительность фронта  $\tau_{\text{th}} \sim 1{\text{--}}5$  нс; длительность  $\tau \sim 50$  нс; амплитуда  $U\sim 25$  кВ;  $E\sim 10^7$  В/м; частота повторения импульсов 100 Гц; энергия в импульсе  $\sim$ 0,1 Дж; диапазон изменения времени обработки  $t_{\rm ofp}-5-30$  с, т. е. число МЭМИ (доза излучения)  $N_{\rm imp}\sim (0,5-3)\cdot 10^3$ ), для которого доказана принципиальная возможность повышения селективности флотационного разделения сульфидов с близкими физико-химическими свойствами [4, 16, 17] (пирит — арсенопирит, пирротин — пентландит и халькопирит — сфалерит) в результате изменений химического и фазового состава поверхности, гидрофобности и сорбционной активности минералов. Извлечение пирита, пентландита, халькопирита и сфалерита в пенный продукт флотации в результате электромагнитной импульсной обработки повышалось на 10-20 % по сравнению с образцами сравнения, а для арсенопирита и пирротина, наоборот, снижалось на 10-15 % (см. рис. 2, в). Предварительная обработка халькопирита и сфалерита наносекундными МЭМИ и введение при флотации минералов цинкового купо-





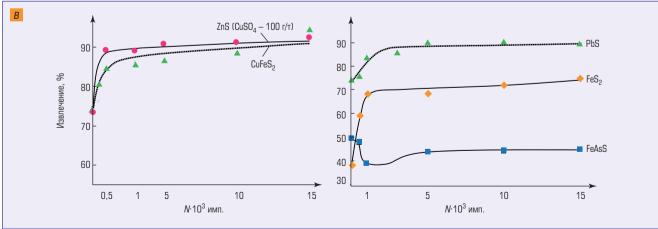


Рис. 2. РФЗС — спектры электронных уровней S 2p поверхности частиц галенита (a) и халькопирита (б) до и после обработки МЗМИ, демонстрирующие накопление метастабильного тиосульфата (a) и формирование элементной серы (б) в результате обработки МЗМИ; влияние МЗМИ на флотационные свойства пирита, арсенопирита, халькопирита, сфалерита и галенита в присутствии бутилового ксантогената калия (в)

роса приводили к повышению селективности разделения сульфидных минералов — разница значений извлечения минералов в пенный продукт  $\Delta \epsilon$  до и после обработки МЭМИ в течение 10 с составила 36 и 65 % соответственно.

По данным ИКФС и РФЭС, нетепловое воздействие МЭМИ вызывало нарушение микроструктуры поверхности породообразующих минералов кимберлитов вследствие образования микротрещин, следов поверхностного пробоя и других дефектов, что приводило к эффективному разупрочнению природных минераловдиэлектриков и снижению их микротвердости в целом на 40-66 %. Установлена возможность разупрочнения кимберлита продуктами электролиза воды, обеспечивающими комплексное снижение микротвердости связующей массы кимберлита на 20.3 % и основных породообразующих минералов от 20.5 до 24,1 % в результате целенаправленного изменения физикохимических свойств водных систем. Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности применения импульсных энергетических воздействий и электрохимически обработанных водных систем для направленного изменения поверхностных и объемных свойств породообразующих минералов кимберлитов и обеспечения сохранности кристаллов алмазов в процессах измельчения руд.

Для мономинеральной флотации кальцийсодержащих минералов (кальцита, флюорита и шеелита) установлен рациональный режим предварительной электромагнитной импульсной обработки минералов ( $t_{\rm ofp}=10{-}50~{\rm c}$ ) и реагентный режим флотации, оптимизированный по извлечению шеелита, обеспечивающие прирост извлечения кальцита на  $8~{\rm w}$ , флюорита — на  $6~{\rm w}$  и шеелита — на  $10{-}12~{\rm w}$ . Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности использования импульсных энергетических воздействий для повышения эффективности флотационного обогащения кальцийсодержащих минералов.

# Злектрохимическая обработка геоматериалов и водных суспензий

Электрохимическая обработка (ЭХО) — это способ эффективного воздействия на водные и гетерогенные системы электрическим током, позволяющий направленно регулировать физикохимические свойства поверхности минералов, химическое состояние реагентов, а также ионный состав природных и технических вод, в том числе жидкой фазы пульпы [5, 18–20]. Процесс ЭХО объединяет совокупность явлений, происходящих при прохождении постоянного электрического тока через электролит, и сопровождается как движением ионов, так и протеканием электрохимических реакций (восстановление и окисление) на границах электродов [18]. Метод электрохимической модификации поверхности минералов, ионного и газового состава воды для создания жидкой фазы с заданными физико-химическими свойствами минеральной пульпы широко применяется в процессах обогащения различного минерального сырья, а также в технологиях очистки природных и сточных вод от тонкодисперсных примесей и солей жесткости [5, 18-20].

Широкое распространение электрохимический метод получил в гидрометаллургии цветных и благородных металлов. Данный метод используется как для извлечения металлов непосредственно из продуктивных растворов (электролитическое рафинирование), так и для направленного регулирования физикохимических и физических свойств, ионного и газового составов растворителей. Так, в работе [21] показана возможность получения раствора гипохлорита натрия, являющегося сильным окислителем, в процессе электролиза водных растворов хлористого натрия с целью его использования при выщелачивании золотосодержащих продуктов.

В данной работе представлены технологические результаты, свидетельствующие об эффективности применения электрохимической обработки минеральных суспензий и водных систем при выщелачивании сульфидных медно-цинковых руд и упорного золотосодержащего концентрата.

Выщелачивание медно-цинковой руды. В настоящее время методом кучного выщелачивания перерабатываются в основном окисленные медно-цинковые руды, содержащие от 0,1 до 3 % меди и цинка. В качестве основного реагента-растворителя используются растворы серной кислоты [22]. С каждым годом в отвалах горноперерабатывающих предприятий накапливаются огромные запасы некондиционных окисленных, бедных сульфидных и труднообогатимых руд цветных металлов, переработка которых традиционным флотационным методом не позволяет достичь высокого извлечения ценных компонентов. Использование сернокислых растворов при выщелачивании данного минерального сырья, характеризующегося высоким содержанием сульфидов, также малоэффективно, так как серная кислота не способна окислять их без дополнительных окислителей.

Исследуемая проба некондиционной медно-цинковой руды Учалинского месторождения содержала (%): 0,7 Сu; 2,8 Zn; 22,6 Fe; 23,2 SiO $_2$ ; 7,3 Al $_2$ O $_3$ ; 5,3 CaO; 31,2 S $_{06щ}$ . По данным минералогического анализа, медь в руде представлена халькопиритом, а цинк — сфалеритом. В качестве растворителя использовали кислую подотвальную воду с добавлением хлорида натрия, прошедшую электрохимическую обработку в бездиафрагменном электролизере с нерастворимыми электродами. Электрохимическую обработку проводили при следующих рациональных параметрах: плотность тока  $I_s=250~\text{A/M}^2$ ; продолжительности обработки  $t_{06p}=10~\text{мин}$ ; начальная концентрация хлорида натрия  $C_{\text{NaCl}}=20~\text{г/дм}^3$  [12].

В результате происходящих в электролизере реакций (1)—(3):

на аноде: 
$$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2\uparrow$$
, (1)

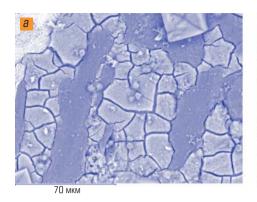
на катоде: 
$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$$
, (2)

в объеме:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCI + HCIO \rightarrow 2H^+ + CIO^- + CI^-$$
 (3)

концентрация ионов гипохлорита ( $CIO^-$ ) в подотвальной воде повышалась до 1,5 г/дм<sup>3</sup>.

Образующие гипохлорит ионы окисляли сульфиды с образованием легкорастворимых соединений меди и цинка, а также сульфатов, гидроксидов, оксидов и других фаз, а также приводи-



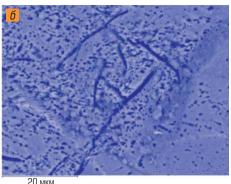


Рис. 3. РЗМ — изображения поверхности медно-цинковой руды (а) и пирита (б) после вышелачивания

ли к интенсивному дефекто- и порообразованию в приповерхностных слоях минералов (**рис. 3**).

Стендовыми испытаниями подтверждена высокая эффективность разработанных режимов электрохимической обработки подотвальных вод, позволяющих интенсифицировать процесс выщелачивания некондиционных медно-цинковых руд. Необходимые для последующей переработки продуктивных растворов методом цементации концентрации меди и цинка 1,5-3 г/дм $^3$  были достигнуты после выщелачивания (в режиме орошения) в течение 100 сут. При этом извлечение меди в продуктивный раствор составило 86,4 %, цинка -43 %, в то время как при использовании стандартного раствора серной кислоты извлечение меди и цинка составило 66,2 и 28,6 % соответственно [12].

Выщелачивание золотосодержащего концентрата. Истощение запасов рудного золота обусловливает необходимость вовлечения в переработку некондиционного и упорного минерального сырья, характеризующегося тесной ассоциацией микро- и наночастиц благородных металлов с химически устойчивыми сульфидами, что не позволяет достигнуть высокого уровня извлечения золота (более 50—70 %) при использовании традиционного растворителя — цианида. Одним из альтернативных цианированию методов является выщелачивание водными растворами хлора (гидрохлорирование), характеризующимися высокой окислительной

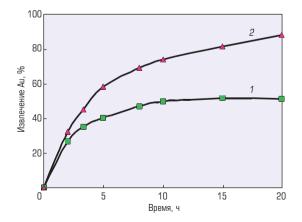


Рис. 4. Зависимость извлечения золота от времени выщелачивания при стандартной технологии (1) и при периодической очистке растворов от сульфат-ионов (2)

и растворяющей способностью по отношению к сульфидам и золоту.

В исследуемой пробе упорного золотосодержащего концентрата Васильковского месторождения (Казахстан), основным компонентом которого являлся арсенопирит (65 %), содержание золота составляло 52,5, серебра — 6,6 г/т. Выщелачивание концентрата проводили на разработанной в ИПКОН РАН лабораторной установке, включающей реактор (бездиафрагменный электролизер со встроенным в него перемешивающим устройством), источник постоянного тока и приборы контроля физико-химических параметров жидкой фазы. Обработку минеральных проб проводили при следующих рациональных электрохимических параметрах [23]: продолжительность обработки до 20 ч; поверхностная плотность тока — 150  $\text{А/м}^2$ ; объемная плотность тока — 3,75  $\text{А/дм}^3$ ; напряжение 2,5—3 В; начальная концентрация хлорида натрия  $\mathcal{C}_{\text{NaCl}}$  — 250 г/дм<sup>3</sup>.

При постоянной электрохимической обработке пульпы за 10 ч выщелачивания в продуктивный раствор перешло около 50 % золота. Согласно [24], одной из причин низкого уровня извлечения золота при выщелачивании является высокая концентрация сульфат-ионов, образующихся в результате окисления сульфидных минералов и вызывающих увеличение области термодинамической устойчивости сульфидов. Для интенсификации процесса выщелачивания в [13] впервые проведена периодическая очистка растворителя от сульфат-ионов с помощью раствора хлорида бария, что позволило повысить извлечение золота в продуктивный раствор до 87,6 % (рис. 4). Предварительная оценка свидетельствует о возможности снижения удельных энергозатрат более чем в 5 раз – с 2,75 до 0,46 кВт.ч на 1 г извлекаемого золота при выщелачивании золотосодержащих упорных концентратов за счет реализации периодичности электрохимической обработки пульпы.

## Заключение

В результате проведенных в ИПКОН РАН комплексных теоретических и экспериментальных исследований определены и научно обоснованы механизмы модификации структурных, физикохимических и технологических свойств минералов цветных, редких и благородных металлов в процессах комбинированных физико-химических и импульсных энергетических воздействий на геоматериалы и минеральные суспензии для повышения из-

влечения микро- и наночастиц ценных компонентов из нетрадиционного минерального сырья.

С использованием современных прецизионных физико-химических методов исследований состава, структуры и свойств минералов на микро- и наномасштабном уровне (РФЗС, ИКФС, РЗМ — РСМА, АСМ и др.) установлены основные стадии процесса структурно-фазовых преобразований поверхности сульфидных минералов при воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения. Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности использования импульсных энергетических воздействий для повышения эффективности (селективности) дезинтеграции и флотационного обогащения полупроводниковых сульфидных минералов и природных минераловдиолектриков (кальцийсодержащих минералов и породообразующих минералов кимберлитов).

«GORNYI ZHURNAL», 2017, № 11, pp. 77–83 DOI: 10.17580/gzh.2017.11.14

# Composite physicochemical and energy action on geomaterials and aqueous slurries: theory and practice

### Information about authors

- I. Zh. Bunin¹, Leading Researcher, Doctor of Engineering Sciences, Candidate of Physico-Mathematical Sciences, bunin\_i@mail.ru
- M. V. Ryazantseva<sup>1</sup>, Senior Researcher, Candidate of Engineering Sciences
- A. L. Samusev<sup>1</sup>, Senior Researcher, Candidate of Engineering Sciences
- I. A. Khabarova<sup>1</sup>, Senior Researcher, Candidate of Engineering Sciences

<sup>1</sup> Institute of Integrated Mineral Development – IPKON, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

#### Abstract

The main results of the theoretical and experimental studies on the directional modification of the surface phase composition as well as the structural, chemical and process properties of non-ferrous, rare and noble metals under physicochemical and pulse energy impact are presented. The main mechanisms of the surface micro- and nanophases formation for the increase in the yield and quality of concentrates during processing of rebellious ore with the complex material constitution are revealed. The rational parameters and conditions for preliminary treatment of sulfide minerals by high-power (high-voltage) nanosecond electromagnetic pulses in order to increase the flotation separation selectivity of sulphides with the similar physicochemical properties, such as pyrite—arsenopyrite, pyrrhotite—pentlandite and chalcopyrite—sphalerite, due to contrast changes in the chemical and phase surface composition, hydrophobicity, sorption activity and floatability of minerals, are determined and experimentally proved. The high efficiency of application of the pulsed energy impact and electrochemically treated water systems is demonstrated in terms of the directional change in the properties of rock-forming minerals of kimberlites and preservation of diamond crystals during milling. The described results confirm the effectiveness of the electrochemical treatment application to mineral suspensions and aqueous systems under leaching of sulphide copper—zinc ore and rebellious gold-bearing concentrate.

The study has been supported by the Academician Chanturia School, Grant NSH-7608.2016.5.

The authors appreciate participation of Candidate of Engineering Sciences V. G. Minenko, Candidate of Geologo-Mineralogical Sciences E. V. Koporulina, Candidate of Engineering Sciences E. S. Zhuravleva and Leading Engineer N. E. Anashkina, IPKON RAS.

**Keywords:** rebellious ore, sulphide minerals, energy impacts, high-power nanosecond electromagnetic pulses, electrochemical treatment, disintegration, surface, structural—chemical and process properties of minerals.

## References

- Chanturiya V. A., Bocharov V. A. Modern state and basic ways of technology development for complex processing of non-ferrous mineral raw materials. *Tsvetnye Metally*. 2016. No. 11. pp. 11–18. DOI: 10.17580/tsm.2016.11.01
- Chanturiya V. A., Gulyaev Yu. V., Lunin V. D. et al. Opening of refractory gold-bearing ores with influence of powerful electromagnetic pulses. *Doklady AN*. 1999. Vol. 366, No. 5. pp. 680–683.
- Bunin I. Zh., Bunina N. S., Vdovin V. A. et al. Experimental study of nonthermal influence of powerful electromagnetic pulses on rusty gold-bearing minerals. *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya*. 2001. Vol. 65, No. 12. pp. 1788–1792.
- Chanturiya V. A., Bunin I. Zh., Ryazantseva M. V., Filippov L. O. Theory and application of high-power nanosecond pulses to processing of mineral complexes. Mineral Processing and Extractive Metallurgy

С целью интенсификации процесса выщелачивания некондиционных сульфидных медно-цинковых руд экспериментально установлены рациональные режимы электрохимической обработки подотвальных вод, что позволило повысить извлечение меди в продуктивный раствор до 86,4 %, цинка — 43 %. При выщелачивании золотосодержащих упорных концентратов показана возможность снижения удельных энергозатрат более чем в 5 раз с 2,75 до 0,46 кВт-ч на грамм извлекаемого золота за счет реализации периодичности электрохимической обработки пульпы; извлечение золота в продуктивный раствор составило примерно 88 %.

# Библиографический список

См. англ. блок. 📧

- Review. 2011. Vol. 32. No 2. pp. 105-136.
- Rostovtsev V. I. Technological and economic effect of nonmechanical energy use in rebellious mineral processing. Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh. 2013. No. 4. pp. 145–155
- May F., Hamann S., Quade A., Brüser V. Study on Cu2S mineral surface modification by low temperature Ar/O, plasmas. Minerals Engineering. 2013. Vol. 50-51. pp. 48–56.
- Hirajima T., Mori M., Ichikawa O, et al. Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite with plasma. Minerals Engineering. 2014. Vol. 66-68. pp. 102–111.
- Parker T., Shi F., Evans C., Powell M. The effects of electrical comminution on the mineral liberation and surface chemistry of a porphyry copper ore. *Mineral Engineering*. 2015. Vol. 82, No. 10. pp. 101–106.
- Aditya S., Tapas K. N., Samir K. P., Arun K. M. Pre-treatment of rocks prior to comminution A critical review of present practices. *International Journal of Mining Science and Technology*. 2017. Vol. 27, No. 2. pp. 339–348.
- Cherepenin V. A. Relativistic multiwave oscillators and their possible applications. Uspekhi fizicheskikh nauk. 2006. Vol. 176, No. 10, pp. 1124–1130.
- Kuzmenko A. P., Leonenko N. A., Khrapov I. V. Defragmentation, thermo-capillar extraction and agglomeration of ultradisperse inclusions in mineral and technogenic raw materials during the laser treatment. Kursk: ZAO Universitetskaya kniga, 2014. 137 p.
- Chanturiya V. A., Minenko V. G., Kaplin A. I., Samusev A. L., Chanturiya E. L. Electrochemical technology of water preparation during Cu-Zn ores leaching. *Tsvetnye Metally*. 2011. No. 4. pp. 11–15.
- Samusev A. L., Minenko V. G. Effects of sulfate-ions on the quality of electrochemical leaching of gold from rebellious minerals. Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten. 2016. No. 10. pp. 276–282.
- Chanturiya V. A., Bunin I. Zh., Kovalev A. T. Energy concentration in electric discharges between particles
  of semiconducting sulfide minerals under the action of high-power nanosecond pulses. *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya*. 2008. Vol. 72, No. 8. pp. 1118–1121.
- Chanturiya V. A., Ivanova T. A., Khabarova I. A., Ryazantseva M. V. Effect of ozone on physico-chemical and flotation properties of surface of pyrrhotite under the nanosecond electromagnetic pulse treatment. Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh. 2007. No. 1. pp. 91 –99.
- 16. Ryazantseva M. V. Mechanism of effect of nanosecond electromagnetic pulses on structural-chemical and flotation properties of pyrite and arsenopyrite: Dissertation . . . of Candidate of Engineering Sciences. Moscow: IPKON RAN, 2009. 111 p.
- 17. Khabarova I. A. Increasing of contrast range of physical-chemical and flotation properties of pyrrhotite and pentlandite on the basis of use of electromagnetic pulse effect: Dissertation . . . of Candidate of Engineering Sciences. Moscow: IPKON RAN, 2011. 112 p.
- Chanturiya V. A., Nazarova G. N. Electrochemical technology in concentration and hydrometallurgical processes. Moscow: Nauka, 1977. 160 p.
- Chanturiya V. A., Vigdergauz V. E. Electrochemistry of sulfides. Theory and practice of flotation. Moscow: IPKON RAN, 2008. 272 p.
- Chanturiya E. L. Theoretical aspects of electrochemical methods of water preparation in the conditions
  of flotation of rare-metal raw materials. Complex processing of mineral raw materials. 1992.
  pp. 165–174.
- 21. Zyryanov M. N., Leonov S. B. Chloride metallurgy of gold. Moscow : SP Intermet Engineering, 1997. 288 p.
- 22. Khalezov B. D. Investigations and development of technology of heap leaching of copper and copperzinc ores: Dissertation . . . of Doctor of Engineering Sciences. Ekaterinburg, 2008. 548 p.
- Samusev A. L., Minenko V. G. Influence of chemical-electrochemical leaching parameters on gold recovery from rebellious minerals. Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten. 2016. No. 5. pp. 301–308.
- 24. Garrels R. M., Christ Ch. L. Solutions, Minerals and Equilibria. New York: Harper & Row, 1965. 368 p.