

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

УДК 669.21.23: 66.081 (043)

На правах рукописи

АЛТЫНБЕК ШЫНАР ЧАЙБЕКҚЫЗЫ

**Разработка комбинированной технологии десорбции золота из
насыщенных смол в присутствии металлов-примесей**

6D070900 – Metallurgia

Диссертация на соискание ученой степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:

докт. техн. наук, профессор
Байконурова А.О.
КазННТУ имени К.И. Сатпаева
Республика Казахстан

доктор PhD, профессор
Мишра Б.
Вустерский политехнический
институт, США

Республика Казахстан
Алматы, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1 ОБОСНОВАНИЕ ВЫБРАННОГО НАПРАВЛЕНИЯ	15
 ИССЛЕДОВАНИЙ	
1.1 Химия цианидных соединений золота, серебра и меди	15
1.2 Закономерности сорбции цианистых комплексов золота, серебра и сопутствующих металлов анионитами	18
1.2.1 Кинетика сорбции золота из цианистых растворов анионообменными смолами и их емкостные характеристики	20
1.2.2 Механизм ионообменной сорбции золота	23
1.2.3 Способы десорбции золота и регенерации ионитов	25
1.2.4 Элюирование цианидных комплексов металлов-примесей, сопутствующих золоту	30
Выводы по 1 главе	33
2 ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	
 И ИССЛЕДОВАНИЙ	36
2.1 Методики физико-химических анализов и использованные приборы	36
2.2 Характеристика исходной пробы АСЖ-5 золоторудного месторождения Жалтырбулак	37
2.3 Методики проведения процессов сорбции и десорбции ионов металлов	41
Выводы по 2 главе	42
3 ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ	
 ЗОЛОТА ИЗ ЦИАНИДНЫХ РАСТВОРОВ	43
3.1 Сравнение сорбционных свойств ионитов, широко используемых в технологии золота	43
3.2 Термодинамический анализ устойчивости цианидных комплексов золота, цинка, меди и кобальта с качественным описанием химических связей в образующихся координационных соединениях	56
3.3 Изучение кинетики сорбции золота анионитом АМ-2Б	70
Выводы по 3 главе	79
4 РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ	
 ДЕСОРБЦИИ ЗОЛОТА И МЕТАЛЛОВ-ПРИМЕСЕЙ ИЗ	
 ФАЗЫ АНИОНИТА АМ-2Б	81
4.1 Изучение двухстадиальной десорбции золота и сопутствующих примесей из насыщенного анионита марки АМ-2Б	81
4.2 Математическое планирование эксперимента по элюированию золота растворами тиомочевина	91
4.2.1 Построение модели процесса десорбции золота	91

4.2.2	Оптимизация процесса элюирования золота растворами тиомочевины	95
	Выводы по 4 главе	100
5	ОПРОБОВАНИЕ РАЗРАБОТАННОЙ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЕСОРБЦИИ ЗОЛОТА И МЕТАЛЛОВ-ПРИМЕСЕЙ ИЗ НАСЫЩЕННОЙ СМОЛЫ АМ-2Б	102
5.1	Сравнение гидродинамических характеристик аппаратов, используемых для осуществления десорбции ионов металлов из насыщенного сорбента	102
5.2	Изучение элюирования ионов металлов из фазы смолы АМ-2Б в аппарате конусного типа	108
5.3	Сравнение стандартной технологии десорбции золота и предлагаемой технологии, проводимой в интенсивном режиме в аппарате конусного типа	120
5.4	Описание принципиальной технологической схемы комбинированной технологии десорбции золота из насыщенной смолы АМ-2Б в присутствии металлов примесей	123
	Выводы по 5 главе	126
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	128
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	133
	ПРИЛОЖЕНИЕ А – Результаты сорбции золота и сопутствующих примесей	141
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Справка о патентно-информационном поиске	143
	ПРИЛОЖЕНИЕ В – Патент и удостоверение автора	146
	ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Акт о внедрения (использовании) результатов НИР в учебный процесс	148
	ПРИЛОЖЕНИЕ Д – Акт о проведении укрупненно-лабораторных испытаний по разработке комбинированной технологии десорбции золота из насыщенных смол в присутствии металлов-примесей	149
	ПРИЛОЖЕНИЕ Е – Ориентировочный технико-экономический расчет предлагаемой технологии	151
	ПРИЛОЖЕНИЕ Ж – Список публикаций по теме исследований	155

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 7.12-93 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 15.011-2005 – Патентные исследования. Содержание и порядок проведения.

ГОСТ 15.01-82 – Система разработки и постановки продукции на производство. Порядок проведения патентных исследований.

ГОСТ 8.417-81 – Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

Р 50-54-52-88 – Рентгеновская дифрактометрия.

ГОСТ 8.326-89 ГСИ – Метрологическая аттестация средств измерений.

ГОСТ 8.315-97 – Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов.

ГОСТ 8.134-98 – Шкала рН водных растворов.

ГОСТ 8464-79 – Натрий цианистый технический. Технические условия.

ГОСТ 13367-77 – Натрий роданистый. Технические условия.

ГОСТ 6344-73 – Реактивы. Тиомочевина. Технические условия.

ГОСТ 4204-77 – Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 2263-79 – Натр едкий технический. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 – Вода дистиллированная. Технические условия.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- T – абсолютная температура, К;
V – объем раствора, дм³;
τ – продолжительность процесса, (с, мин, час, сутки);
pH – водородный показатель, ед;
R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль;
ΔG° - стандартная свободная энергия Гиббса, кДж/моль;
°C – температура в градусах по шкале Цельсия;
K – температура в градусах по шкале Кельвина;
lgK_p – логарифм константы равновесия;
ρ – плотность, кг/м³;
г/дм³ (мг/дм³) – грамм (миллиграмм) вещества в одном кубическом дециметре раствора (суспензии);
E_{ме} – степень извлечения ионов металлов, %;
E_a – величина кажущейся энергии активации, кДж/моль;
n – порядок реакции при сорбции или десорбции;
Eh – окислительно-восстановительный потенциал, В;
Ж:Т – соотношение количества жидкой фазы к твердой;
KB – кучное выщелачивание;
ПР – продуктивный раствор;
ПДОЕ – полная динамическая обменная емкость;
СОЕ – статическая обменная емкость;
уд. об – удельный объем ионитов, см³/г;
г/т (кг/т) – грамм (килограмм) вещества на одну тонну продукта;
L – произведение растворимости;
ИК-спектры – инфракрасные спектры;
ИКФП-спектроскопия – инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием;
ТМ – тиомочевина;
ДВБ – дивинилбензол;
ЗИФ – золотоизвлекательная фабрика;
CIP – процесс «уголь в пульпе»;
CIL – процесс «уголь в растворе»;
RIP – процесс «смола в пульпе»;
RIL – процесс «смола в растворе».

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы. В настоящее время положение золоторудной промышленности Казахстана осложняется ухудшением качественного состава золотосодержащего сырья, что переводит более половины запасов золота в категорию неактивных. Ограниченность ресурсной базы золота сокращает возможности сохранения показателей добычи золота на должном уровне. Доля золотовалютного резерва Казахстана составляет 26,3 % [1]. Разработка золоторудных месторождений характеризуется, преимущественно, двухстадийной выемкой запасов: богатые в первую стадию, бедные – во вторую. Нарращивание конкурентоспособного и рентабельного производства золота основывается на комбинировании традиционной горной технологии с новыми технологиями: кучным и электросорбционным выщелачиванием, электрохимическим извлечением, гидрометаллургическим переделом растворов.

Анализ опыта работы золотодобывающих предприятий во всем мире свидетельствует о том, что более 70 % золота получают из коренных золотосодержащих руд. В настоящее время основным процессом извлечения золота из легкообогатимых коренных руд является цианидное выщелачивание с последующей его сорбцией активированным углем либо ионообменной смолой из пульпы. «За 110 лет своего существования этот процесс усовершенствован, с его использованием извлечено 75 %, а за последние 30 лет – 92 % золота из руд», – так отмечается в американском журнале *Mining Engineering*. Таким образом, если раньше добыча золота была уделом «старателей», то теперь она стала делом не столько обогатителей, сколько химиков и металлургов [1, с.106].

Республика Казахстан по запасам и добыче золота относится к одной из важнейших золотоносных провинций Центрально-Азиатского региона. Ее золоторудный актив включает более 2 тыс. месторождений и проявлений. Из 218 разведанных месторождений к коренным относятся – 141 (64,2 % от учтенных запасов), комплексным – 48 (35,5 %) и россыпным – 29 (0,3 %) [2].

Постепенное истощение запасов богатых легкообогатимых руд с одной стороны и увеличение потребности в золоте с другой вынуждает золотодобывающие компании во всем мире вовлекать в переработку бедные, сложные по минеральному составу, содержащие вредные примеси руды. Экономически целесообразно перерабатывать руды с низким содержанием золота на крупных горных предприятиях, использующих современные технологии и высокопроизводительное оборудование [3].

Для переработки бедного сырья, содержащего 1-2 г/т золота – забалансовых руд, вскрышных пород, старых отвалов золотоизвлекательных предприятий применяют метод кучного выщелачивания, отличающийся простотой технологии, весьма низкими капитальными и эксплуатационными затратами [4, 5].

Большинство установок кучного выщелачивания в мире работает на цианидных растворах [6, 7].

Первое промышленное использование кучного выщелачивания относится к концу шестидесятых годов, когда компания «Карлин Голд Майнинг» на выявленном ею золоторудном поясе Карлин Тренд (штат Невада) организовала крупные полевые эксперименты [8].

В последние годы в ряде стран методы кучного выщелачивания медных, молибденовых, золотых и серебряных руд получили широкое распространение. Особенно большой опыт КВ золотосеребряных руд накоплен в США, Австралии и Канаде. Интерес к КВ объясняется тем, что эта технология обладает рядом достоинств, из которых следует отметить отсутствие энергоемких и материалоемких операции – измельчение руд и их обогащение [9, 10].

Применение кучного выщелачивания также экономически эффективно для отработки относительно богатых, но небольших по запасам месторождений, для которых нецелесообразно строительство золотоизвлекательных фабрик. Это позволяет существенно расширить сырьевую базу золота и вовлечь в переработку десятки небольших месторождений золота [11-13].

Среди стран СНГ, где технологии кучного выщелачивания успешно применяются, необходимо отметить Узбекистан и Казахстан. В Узбекистане создано и работает с 1995 года предприятие СП «Зарафшан-Ньюмонт», использующее метод кучного выщелачивания для переработки забалансовой золотосодержащей руды месторождения Мурунтау [14, 15].

Первые установки кучного выщелачивания были запущены в Казахстане на Васильковском ГОКе в 1991 г., на Урале – на отвалах ЗИФ ОАО «Южуралзолото» (ООО «Колорадо») в 1993 г. и в Хакасии – на Майском месторождении в 1994 г. В 2000 г. в России действовало 10 установок суммарной производительностью по руде 2 млн.т/год и объемом добычи золота 4000 кг [16].

Установлено, что одним из эффективных методов извлечения золота из золотосодержащих руд является кучное выщелачивание с дальнейшей сорбцией. Однако, кроме золота в получаемые продуктивные растворы переходят и металлы примеси.

В мировой практике золото из бедных и забалансовых руд с содержанием 1,2-0,6 г/т и отходов горного и обогатительного производства с содержанием 0,6-0,3 г/т извлекается эффективными методами сорбционного выщелачивания. При этом капитальные затраты на производство золота могут быть снижены в 3-4 раза, а себестоимость – в 1,5-2,0 раза, что особенно важно в современных экономических условиях. При сорбционном извлечении используются активированные угли и синтетические иониты.

Использование активированных углей для таких поликомпонентных растворов приводит к накоплению в оборотных растворах примесей, что связано с большей селективностью углей к ионам золота. Для таких растворов

целесообразно использовать ионообменные смолы, которые могут коллективно сорбировать ионы металлов и на стадии десорбции можно их разделить.

Одним из сдерживающих факторов широкого использования активированных углей вместо ионообменных смол является их сложная технология регенерации. В связи с этим оценка современного состояния решаемой научной проблемы является своевременной и актуальной.

Основание и исходные данные для разработки темы.

Основанием для разработки темы диссертационной работы является поиск способов последовательного разделения золота и примесей на стадии элюирования ионов металлов из фазы насыщенного сорбента АМ-2Б, широко используемого в золотосодержащей промышленности. В качестве исходных данных выбраны: условия сорбционного извлечения золота из продуктивных растворов цианидного выщелачивания руд месторождения Жалтырбулак, макропористый анионит АМ-2Б, насыщенный металлами в производственных условиях.

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы.

Необходимость выполнения настоящей научно-исследовательской работы связано с постоянным снижением содержания золота в перерабатываемых рудах и вовлечение в производство бедного и забалансового золотосодержащего сырья. Использовании таких руд послужили причиной использования эффективного и экономически целесообразного метода кучного цианидного выщелачивания. Однако известно, что при таком методе переработки в получаемые продуктивные золотосодержащие растворы, кроме основного металла, переходят и металлы-примеси, которые в целом отрицательно влияют на все дальнейшие переделы. Существующие технологии десорбции золота и регенерации ионита не позволяют добиться получения растворов требуемой чистоты для дальнейшего получения высококачественного продукта. В связи с этим, обоснованием необходимости проведения данной научно-исследовательской работы послужило требования обеспечить практически полную десорбцию из насыщенного ионита, как благородных металлов, так и примесей, что позволяет длительно использовать сорбенты в цикле сорбция-десорбция, так как остающиеся в смоле по существующим схемам металлы уменьшают емкость смолы при повторном ее использовании.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них.

При постановке исследований планировалась разработка новой комбинированной технологии десорбции золота из насыщенных смол в присутствии металлов-примесей путем их последовательного элюирования реагентами, отличающимися различными комплексообразующими свойствами. Научно-технический уровень разработки соответствует современным требованиям: использованы классические инструментальные методы физико-

химических исследований и анализов. Получение высококачественного продукта определяет уровень предлагаемой технологии.

Проведен анализ литературных данных и патентных исследований в области способов десорбции золота из синтетических ионитов и их, регенерации для повторного использования.

Патентно-лицензионное и метрологическое сопровождение научных исследований по тематике диссертационной работы были обеспечены при поддержке специалистов соответствующих служб Казахского национального исследовательского технического университета имени К.И. Сатпаева и Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан.

Анализ патентной документации показал, что в направлении исследований имеется ряд запатентованных работ в Казахстане и за рубежом (Приложение Б). Однако способ, предлагаемый в диссертации, отличается от ранее приведенных подобных работ. По результатам диссертации получен патент РК на полезную модель № 3229 на тему «Способ регенерации ионообменных смол в присутствии металлов-примесей».

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением комплекса физико-химических методов исследований и анализов: пробирно-гравиметрического, атомно-абсорбционного, рентгенофазового, ИК-спектроскопического, флуоресцентной и атомно-эмиссионной спектрометрии; использованием метода математического моделирования; результатами технологических исследований, воспроизводимостью проведенных исследований в разных масштабах.

Исследования проводили с использованием приборов и средств измерений, прошедших государственную метрологическую поверку.

Химико-аналитическая лаборатория филиала РГП на ПХВ «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» Государственное научно-производственное объединение промышленной экологии «Казмеханобр» аккредитована в системе аккредитации Республики Казахстан на соответствие требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий». Аттестат аккредитации № KZ.T.02.0108 от 29 декабря 2017 года (действителен до 29 декабря 2022 года).

Лаборатория инженерного профиля Некоммерческого акционерного общества «Казахский национальный исследовательской технической университет имени К.И. Сатпаева» аккредитована в системе аккредитации Республики Казахстан на соответствие требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий». Аттестат аккредитации № KZ.T.02.1177 от 23 ноября 2017 года (действителен до 23 ноября 2022 года).

Актуальность темы. Казахстан обладает крупными запасами золота, которые ориентировочно оцениваются в 6 тыс. т. В стране имеется более 130

первичных реальных месторождений, на которые приходится ~ 60 % всех казахстанских природных запасов этого металла, 38 % запасов золота сосредоточено в месторождениях полиметаллических руд [2].

В настоящее время все шире в производство вовлекается низкосортное золотосодержащее сырье, перерабатываемое прогрессивным методом кучного выщелачивания цианистыми растворами с последующим сорбционным извлечением и концентрированием золота. При разработке эффективного сорбционного метода переработки продуктивных золотосодержащих растворов является важным не только выбрать селективный анионит, обладающий высокими технологическими свойствами, но и изучить влияние состава растворов на показатели сорбции благородных металлов.

В свете изложенного, исследования и разработка технологии сорбционного извлечения золота из продуктивных растворов процесса кучного цианидного выщелачивания рудного сырья эффективным макропористым анионитом промышленной марки АМ-2Б, изучение поведения сопутствующих примесей с их концентрированием в промежуточных продуктах и условий селективного элюирования ценного металла с последующей регенерацией сорбента являются актуальными и своевременными.

Новизна темы заключается в разработке комбинированной технологии десорбции золота из насыщенных смол в присутствии металлов-примесей. Выполненный анализ литературных источников в области элюирования золота и регенерации насыщенных ионитов позволяет сделать вывод о том, что существующие технологии не достигают условий получения растворов требуемой чистоты, что снижает качество готового продукта. В связи с этим, впервые будет предложена комбинированная технология последовательного элюирования золота и сопутствующих примесей из насыщенной смолы.

Научная новизна полученных результатов. Установлено и экспериментально доказано возможность разделения золота и примесных металлов, сорбированных анионитом АМ-2Б, на стадии десорбции: на первом этапе процесса предложено извлекать из фазы смолы основную часть металлов-примесей растворами роданистых солей концентрацией не более 1 % из-за сохранения высокой устойчивости цианидного комплекса золота в фазе смолы, а на втором этапе – десорбировать золото и оставшуюся часть металлов-примесей растворами тиомочевины благодаря образованию положительно заряженных их тиомочевинных комплексов, не удерживаемых в фазе ионита.

В ходе исследований получены следующие новые результаты:

– на основании литературных сведений, теоретических представлений о природе комплексообразования и термодинамического анализа устойчивости цианидных комплексов золота и металлов-примесей, присутствующих в продуктивных цианидных растворах, показано, что цианидный комплекс золота $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ отличается более высокой устойчивостью ($\beta_{\text{Au}} = 2,0 \cdot 10^{38}$), что в свою очередь оказывает положительное воздействие на селективное элюирование ионов металлов-примесей в результате их перевода в роданидные комплексы на

первой стадии десорбции растворами роданида натрия; в то время как цианидный комплекс золота сохраняет свою устойчивость в фазе смолы;

– установлены кинетические закономерности сорбционного извлечения золота макропористым анионитом марки АМ-2Б; показано, что сорбция золота из цианидных щелочных растворов протекает в диффузионном режиме;

– на основании результатов исследований предложена новая технология комбинированной десорбции ионита, обеспечивающая отделение золота от металлов-примесей.

Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами. Работа выполнялась в соответствии с международными исследовательскими проектами, обозначенными в Стратегии «Казахстан-2050», концепцией инновационного развития Республики Казахстан до 2020 года.

Цель исследований – разработка комбинированной технологии десорбции золота и металлов-примесей из насыщенного ионита марки АМ-2Б при переработке продуктивных растворов кучного выщелачивания золотосодержащих руд.

Объект исследований – золотосодержащие руды месторождения Жалтырбулак и насыщенная в производственных условиях смола марки АМ-2Б. Для проведения исследований была использована представительная проба АСЖ-5 окисленных золотосодержащих руд трех участков (Актау, Жильный и Северо-Восточный) и средняя представительная проба насыщенной смолы.

Предмет исследований – термодинамические условия устойчивости цианидных комплексов золота и металлов-примесей с привлечением теоретических представлений о природе комплексообразования, изучение кинетики сорбции золота, механизм десорбции ионов золота и примесных металлов растворами роданида натрия и тиомочевины, а также условия осуществления комбинированной технологии последовательной десорбции золота и металлов-примесей из фазы насыщенной смолы АМ-2Б.

Задачи исследований, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом:

– провести выбор эффективного сорбента из числа анионообменных смол промышленных марок;

– изучить условия сорбции золота выбранным сорбентом и распределение сопутствующих примесей по равновесным фазам;

– исследовать кинетику сорбции золота выбранным ионитом;

– обосновать выбор реагентов для селективного последовательного элюирования металлов-примесей и золота;

– провести термодинамический анализ устойчивости комплексных соединений золота и металлов-примесей в цианидных, роданидных и тиомочевинных системах;

– построить математическую модель и оптимизировать процесс десорбции золота;

- обосновать выбор аппаратного оформления процесса десорбции золота и сопутствующих примесей;
- обосновать и разработать комбинированную технологическую схему последовательного элюирования из фазы смолы золота и сопутствующих примесей с возвратом в цикл сорбции регенерированного ионита;
- выполнить экономическую оценку разработанной комбинированной технологии десорбции золота и сопутствующих примесей из насыщенной смолы марки АМ-2Б.

Задачи, представленные выше и решаемые в настоящей диссертационной работе, логически связаны между собой и направлены на достижение поставленной цели исследований.

Методологическая база исследований

К основным методам исследований и анализов, применяемым при выполнении диссертационной работы, относятся:

- обоснование выбранного направления исследований;
- расчет термодинамических характеристик реакций, выполненный с использованием программы термодинамических расчетов Outokumpu HSC Chemistry версии 5.1;
- пробирно-гравиметрический анализ исходной руды;
- химический анализ объектов исследований, проводимый масс-спектрометрическим методом на атомно-абсорбционном спектрометре SavantAA с пламенным атомизатором;
- рентгенодифрактометрический анализ средних проб, выполненный на дифрактометре ДРОН-4 с Cu-излучением и графитовым монохроматором;
- рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе проводился по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей при определении количественных соотношений кристаллических фаз;
- ИК-спектроскопический метод исследований материалов, проводимый с использованием ИК-Фурье спектрометра «Avatar 370» с приставкой Avatar Diffuse Reflectance;
- метод атомно-эмиссионной спектрометрии с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima 5100 DV (США, Perkin Elmer);
- метод рентгеноспектрального микроанализа с использованием электронно-зондового микроанализатора марки Superprobe 733;
- анализ элементного состава образцов выполняли с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA ENERGY (Инка Энерджи) фирмы OXFORD INSTRUMENTS (Оксфорд Инструментс);
- рентгенофлуоресцентный анализ насыщенного сорбента, проводимый на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре X-Calibur SDD LE “Xenometrix”;
- измерение величины pH среды проводили с помощью универсального иономера «pH-150 М» со стеклянным и хлорсеребряным электродами;

– взвешивание материалов и реагентов осуществляли на весах марки ВЛА-200.

Все результаты измерений и исследований получены при использовании приборов и средств измерений, прошедших государственную метрологическую поверку.

Положения, выносимые на защиту:

– результаты термодинамического анализа устойчивости цианидных комплексов золота и металлов-примесей с привлечением теоретических представлений о природе комплексообразования;

– результаты кинетических исследований сорбции золота на смоле марки АМ-2Б;

– результаты исследований по выбору элюирующих растворов для отдельной десорбции золота и примесных металлов;

– результаты исследований по установлению механизма десорбции ионов золота и примесных металлов растворами роданида натрия и тиомочевины;

– результаты разработки комбинированной технологии десорбции золота и металлов-примесей из фазы ионита АМ-2Б с последующей регенерацией смолы;

– результаты сравнения гидродинамических характеристик аппаратов для осуществления процесса регенерации смолы;

– результаты укрупненных испытаний разработанной комбинированной технологии последовательного элюирования золота и металлов-примесей из фазы анионита АМ-2Б в интенсивном режиме в аппарате конусного типа.

Практическая значимость диссертации:

– разработаны условия сорбционного извлечения золота ионитом промышленной марки АМ-2Б из продуктивных растворов процесса кучного выщелачивания золотосодержащих руд месторождения Жалтырбулак;

– разработана и испытана в укрупненном лабораторном масштабе комбинированная технология десорбции золота и металлов-примесей из фазы макропористого анионита марки АМ-2Б с дальнейшей регенерацией сорбента;

– разработана и сконструирована установка конусного типа для последовательной десорбции золота и металлов-примесей, позволяющая значительно повысить кинетические показатели процесса, снизить металлоемкость используемых установок и расход реагентов;

– результаты исследований используются на лекционных занятиях курсов «Теория и практика рафинирования и разделения металлов», «Комплексообразование в металлургических системах и процессах» для бакалавров специальности 5В070900 – «Металлургия» и докторантов специальности 6D070900 – «Металлургия» в КазНУ имени К.И. Сатпаева.

Публикации и апробация работы. По результатам диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, в том числе:

– две статьи в журналах, входящих в базу данных Scopus (Известия НАН РК, серия геологии и технических наук с импакт-фактором 0,06);

– пять статей в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК;

Основные положения и результаты работы докладывались на международных конференциях:

– The international scientific-practical conference «Prospects for the development of modern science» Jerusalem – Israel, 2016 г.;

– Научно-практическая конференция «Инновации в комплексной переработке минерального сырья» (Абишевские чтения) Алматы, 2016 г.;

– «The 49th International October Conference on Mining and Metallurgy» Bor – Serbia, 2017 г.;

– Международная научно-практическая конференция «Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации» (Сагиновские чтения № 9), Караганда, 2017 г.;

– Международная научная конференция «Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья» (Плаксинские чтения), Красноярск, 2017 г.;

– Международная научно-практическая конференция «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование» Санкт-Петербург, 2018 г.

Получен патент на полезную модель РК №3229 на тему «Способ регенерации ионообменных смол в присутствии металлов-примесей».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и 7 приложений. Работа изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 28 таблиц и 59 рисунков. Список использованных источников включает 119 наименований.

1 ОБОСНОВАНИЕ ВЫБРАННОГО НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 Химия цианидных соединений золота, серебра и меди

При растворении в условиях цианидного процесса медь, серебро и золото образуют простые и комплексные соединения, проявляющие сходные химические свойства, что затрудняет их разделение. Поэтому знание химии цианидных соединений золота, а также металлов сопутствующих ему при цианидном выщелачивании золотосодержащих руд методом кучного выщелачивания, является важным с точки зрения дальнейшего тонкого разделения и получения чистых целевых продуктов.

AuCN имеет молекулярную массу 222,98 г/моль; его плотность составляет 7,14 г/см³. Простой цианид золота практически нерастворим в воде ($L = 6,3 \times 10^{-32}$) и разбавленных минеральных кислотах, при нагревании в присутствии KOH образует $\text{KAu}(\text{CN})_2$ и Au, а при взаимодействии со смесью $\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_4\text{OH}$ – сульфид Au_2S [17]. С помощью дифракции нейтронов определена структура AuCN, содержащая гексагонально упакованные бесконечные линейные цепочки $(-\text{Au}(\text{CN})-\text{Au}(\text{CN})-\text{Au}(\text{CN})-)$ с атомами золота, расположенными в одной плоскости [17, с. 44].

Вместе с тем определено, что AuCN в твердом состоянии может иметь бесконечную плоскостную треугольную кристаллическую структуру (рисунок 1), энергия образования которой почти равна энергии образования структуры на основе гексагонально упакованных линейных цепочек [18].

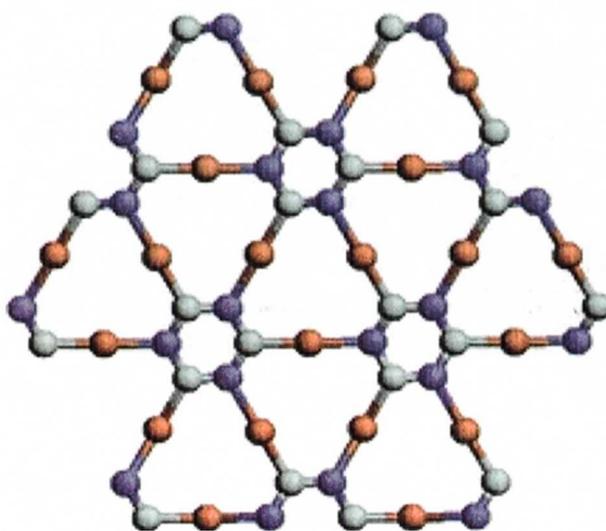


Рисунок 1 – Альтернативная структура AuCN [18]

При обработке $\text{KAu}(\text{CN})_2$ соляной кислотой образуется неустойчивая кислота $\text{HAu}(\text{CN})_2$. Эту кислоту можно также получить, пропуская раствор $\text{KAu}(\text{CN})_2$ через слой катионита, заряженного в H-форму. При нагревании кислота разлагается с образованием AuCN и HCN, а в водных растворах,

содержащих органические спирты, образуются сольваты типа $\text{HAu}(\text{CN})_2 \times n\text{S}$ [17, 19].

Медь (I) проявляет устойчивость либо в составе соединений с очень низкой растворимостью в воде, либо за счет комплексообразующей способности лигандов, имеющих свойства π -акцепторов [20].

Простой цианид CuCN имеет молекулярную массу 89,56, плотность 2,92 г/см³ и температуру плавления 474 °С. В воде это соединение практически нерастворимо ($L = 3,2 \times 10^{-20}$), однако растворимо в водных растворах NaOH и KCN . Установлено, что структура твердого CuCN , соответствующего координационному полимеру (в виде цепочек $-\text{Cu}-\text{CN}-\text{Cu}-\text{CN}-$), имеет две полиморфные разновидности: высоко- и низко- температурную. В первом случае (рисунок 2) линейные цепочки упакованы в гексагональной решетке, тогда как во втором – линейность нарушена и структура представлена волнообразными слоями (рисунок 3) [21, 22].

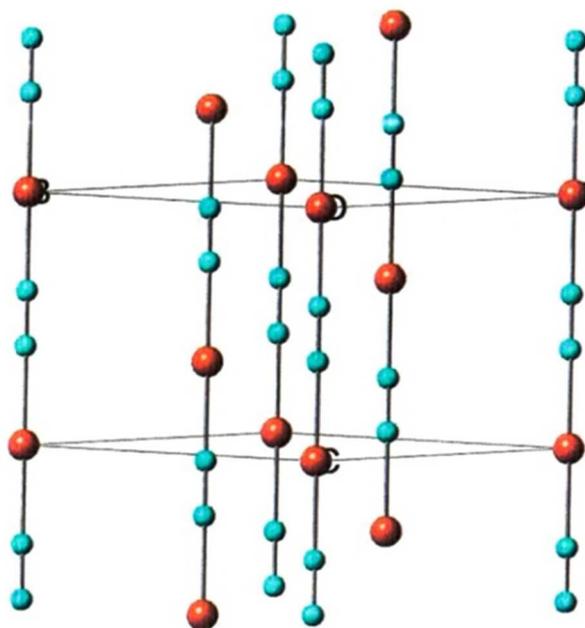


Рисунок 2 – Структура высокотемпературной полиморфной разновидности CuCN , содержащей цепочки вдоль c -оси: атомы меди выделены оранжевым цветом; циан-группы – зеленым [22, с. 91]

Дицианокомплексы, содержащие медь, серебро и золото в состоянии окисления (I), являются наиболее прочными среди комплексов, характеризующихся координационным числом 2; они устойчивы к гидролизу, а в случае $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ и к диспропорционированию. С помощью рамановской и ИК-спектроскопии установлено, что структура этих комплексов имеет линейный характер [23-25].

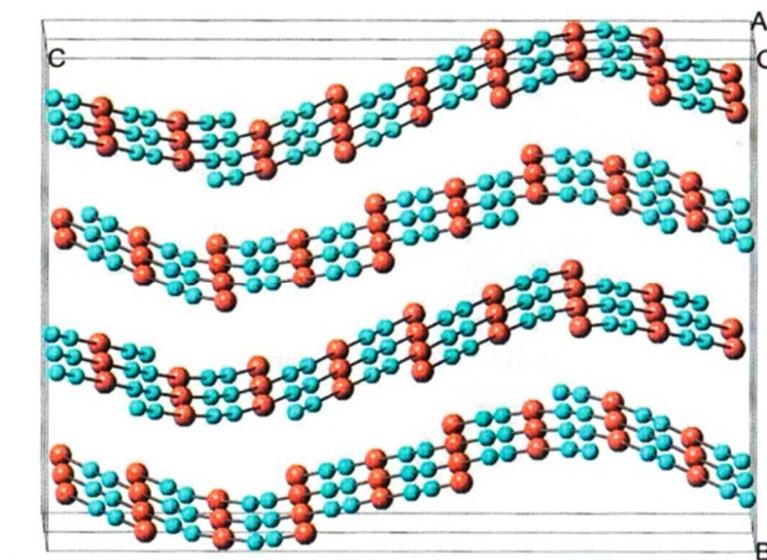


Рисунок 3 – Структура низкотемпературной разновидности CuCN в виде полос цепочек. Атомы меди выделены оранжевым цветом; циан-группы – зеленым [22, с. 92]

В водном цианидном растворе простой цианид меди образует комплексные анионы $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ и $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$. Однозарядный анион $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ в составе $\text{KCu}(\text{CN})_2$ является координационным полимером, содержащим «звенья» $\text{Cu}(\text{CN})_3$, которые, соединяясь друг с другом, образуют геликоидальные анионные цепи [22, с. 92].

Простой цианид серебра имеет молекулярную массу 133,89, плотность 3,94 г/см³, температуру плавления 335 °С и гексагональную кристаллическую структуру [26]. Цианид AgCN нерастворим в воде ($L = 1,4 \times 10^{-16}$) и разбавленных кислотах, но растворим в аммиаке и кипящей азотной кислоте. Структура простого цианида серебра, содержащая $[-\text{Ag} - \text{CN} -]$ цепочки, аналогична структуре высокотемпературной полиморфной разновидности CuCN. Длины связей Ag-C и Ag-N в AgCN одинаковы (0,209 нм) [27].

В цианидных растворах серебро образует три комплексных аниона: $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ и $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$, структура твердого $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ содержит соли линейных анионов $(\text{NC}-\text{Ag}-\text{CN})^-$ и ионы Na^+ , расположенные в восьмигранных промежутках между слоями азота [28]. Стереоструктура $\text{KAg}(\text{CN})_2$ показана на рисунке 4 [22, с. 94].

Элементарная ячейка $\text{KAg}(\text{CN})_2$ имеет ромбоэдрическое строение, слои K^+ в этой молекуле чередуются со слоями линейных ионов $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, а длины связей равны 0,213 нм для Ag-C и 0,115 нм для $\text{C} \equiv \text{N}$ [22, с. 95].

Вычисленные значения констант диссоциации составляют для $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ $(1,6 \pm 0,4) \times 10^{-22}$ и для $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$ $(2,3 \pm 1,2) \times 10^{-21}$ [29, 30].

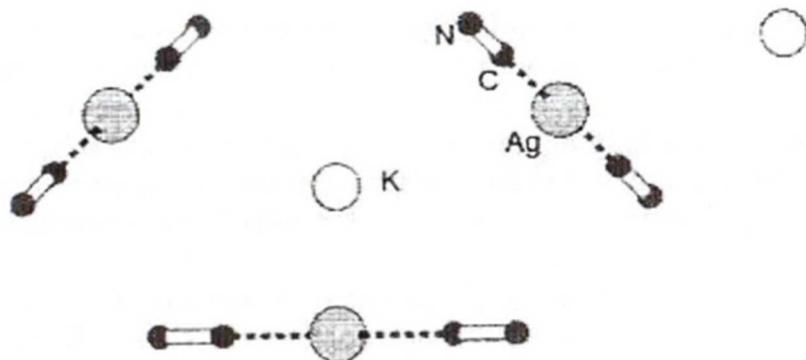
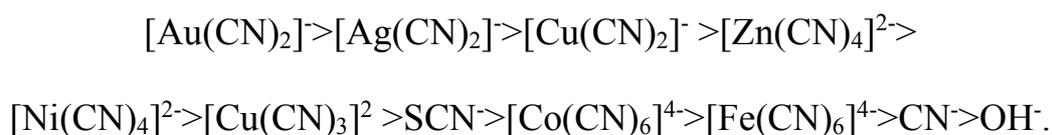


Рисунок 4 – Стереоструктура $\text{KAg}(\text{CN})_2$ в твердом состоянии [22, с. 95]

1.2 Закономерности сорбции цианистых комплексов золота, серебра и сопутствующих металлов анионитами

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что в цианидных растворах образуются растворимые цианидные комплексы не только золота и серебра, но и сопутствующих примесных металлов.

Сорбируемость металлосодержащих анионов сильно- и слабоосновными анионитами из цианистых сред может быть представлена рядом [31]:



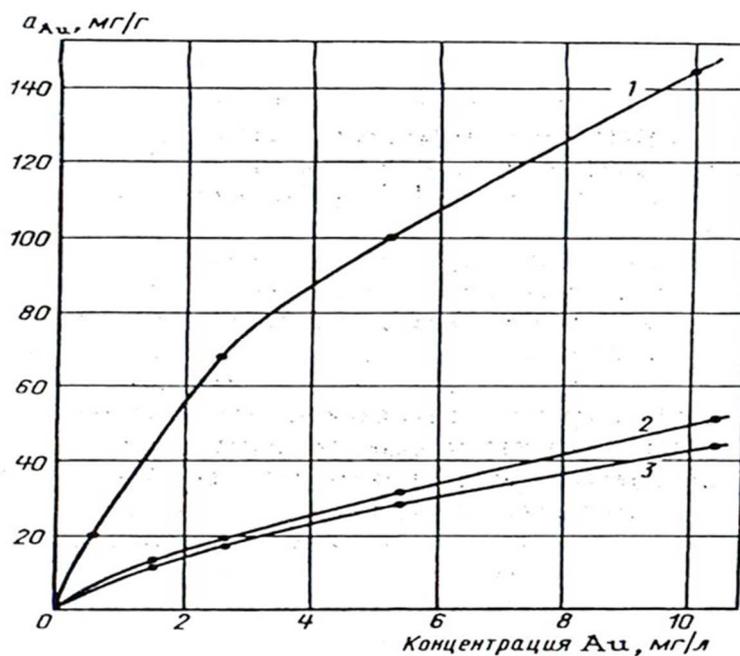
Этот ряд, однако, не однозначен и в зависимости от условий процесса претерпевает существенные изменения.

Для объяснения сродства анионов к анионитам высказано несколько гипотез. По данным работы [31], трудности, возникающие при десорбции цианистых солей, необратимость обмена и относительно высокая избирательность анионитов, особенно низкоосновных, к анионам благородных металлов показывают, что ионообменная сорбция комплексных цианистых анионов сопровождается комплексообразованием с катионными группами смолы. При ионном обмене ванн-дер-ваальсовы силы не принимают участия или не имеют существенного значения, определяющими же являются электростатические и поляризационные силы, действующие одновременно. Так как почти все анионы обладают высокой поляризуемостью, то силам поляризации принадлежит ведущая роль в определении поведения анионов при ионообменной сорбции.

Плаксин И.Н. и Бейлин Ю.А. [32-34] в развитие представлений о роли поляризуемости анионов выдвинули положение о том, что для сопоставления и оценки сродства анионитов к анионам значения ионных рефракций следует относить к одной валентной связи, образуемой комплексным анионом с катионными группами смолы. В этом случае возникает возможность сравнения сорбируемости разновалентных анионов по эквивалентной (эффективной)

рефракции, аналогично координатным рефракциям, предложенным для комплексных соединений. Так как величина рефракции тем больше, чем выше молекулярная масса, то в этом случае возможно пользоваться массой, отнесенной к одной валентной связи аниона с обменными группами смолы, т.е. грамм-эквивалентом.

Для практических целей удобно пользоваться графическим изображением ионообменного равновесия – изотермой ионного обмена. Изотерма выражает взаимосвязь между концентрациями противоионов в ионите и в растворе при установлении равновесия обмена (в эквивалентных долях и других единицах) при постоянной температуре. Примеры изотерм сорбции $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ представлены на рисунке 5 [35]. В случае однокомпонентного золотосодержащего раствора кривая изотермы имеет более крутой подъем и отвечает более высоким содержаниям золота в смоле, чем в случае более сложных технологических растворов от цианирования руд. В последних случаях равновесная емкость анионита по золоту резко уменьшается вследствие конкурирующего влияния других анионов.

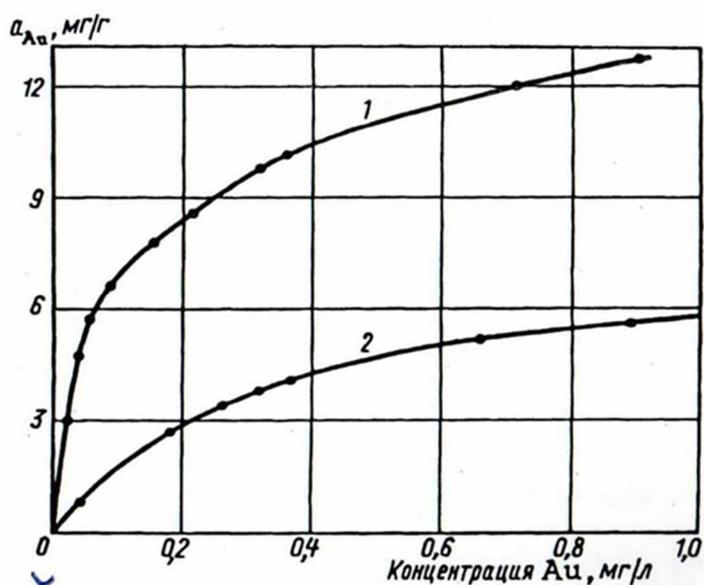


1 – из чистого раствора; 2,3 – из технологических растворов

Рисунок 5 – Изотермы сорбции золота [35]

На рисунке 6 [36] представлены изотермы сорбции $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ из технологического раствора на макропористом анионите АМ-2Б и анионите АМ гелевой структуры. Емкость бифункционального анионита АМ-2Б при равновесной концентрации золота 0,8-0,9 мг/л в 2 раза выше емкости сильноосновного анионита АМ. Очень важным является более крутой подъем изотермы для макропористого анионита АМ-2Б в области низких

концентраций раствора по золоту ($< 0,1$ мг/л), что свидетельствует о высокой селективности его по отношению к золоту.



1 – АМ-2Б макропористой структуры; 2 – АМ гелевой структуры

Рисунок 6 – Изотермы сорбции золота из технологического раствора на разных анионитах [36]

1.2.1 Кинетика сорбции золота из цианистых растворов анионообменными смолами и их емкостные характеристики

Кинетика ионного обмена определяется или скоростью диффузии ионов в зерне ионита (гелевая, внутридиффузионная кинетика), или скоростью диффузии ионов через пленку жидкости, примыкающую к поверхности зерна ионита (пленочная, внешнедиффузионная кинетика). В некоторых случаях обе стадии могут контролировать процесс обмена [32].

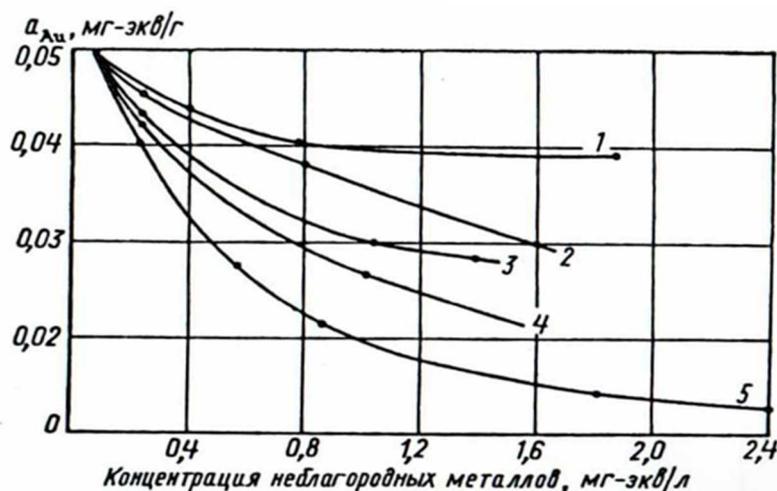
Скорость сорбции комплексных цианистых анионов в большинстве случаев определяется скоростью диффузии их внутри зерна анионита, т.е. гелевой кинетикой. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные по возрастанию скорости сорбции аниона $[Au(CN)_2]^-$ при уменьшении крупности зерен анионита, а также примерное постоянство значений коэффициентов диффузии аниона $[Au(CN)_2]^-$ в анионите при различной крупности зерен и разной продолжительности контакта с раствором (таблица 1), определенных по методу Бойда, Адамсона и Майерса [37, 38].

При сорбции золота из технологических цианистых растворов емкость анионита по золоту в большей степени зависит от содержания в растворе примесей – комплексных цианистых анионов неблагородных металлов вследствие их конкурирующего влияния. Депрессирующее влияние концентрации различных металлов-примесей в растворе на емкость анионита АМ по золоту при исходном содержании золота в растворе 2,5 мг/л представлено на рисунке 7 [39].

Таблица 1 – Значения коэффициента диффузии D иона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в зависимости от крупности зерен анионита АП-2

Продолжительность контакта с раствором, ч	D , см ² /с при крупности зерен, мм		
	-0,5 + 0,42	-0,8 + 0,6	-2,0 + 1,5
0,5	$1,14 \cdot 10^{-8}$	$1,25 \cdot 10^{-8}$	$1,29 \cdot 10^{-8}$
1,0	$2,39 \cdot 10^{-8}$	$1,15 \cdot 10^{-8}$	$1,51 \cdot 10^{-8}$
2,0	$1,42 \cdot 10^{-8}$	$1,21 \cdot 10^{-8}$	$1,37 \cdot 10^{-8}$
4,0	-	$1,29 \cdot 10^{-8}$	$1,46 \cdot 10^{-8}$
6,0	-	-	$1,79 \cdot 10^{-8}$

Наибольшее депрессирующее действие при прочих равных условиях оказывают анионы цинка, затем в убывающем порядке следуют анионы никеля, кобальта, меди и железа, что, за исключением аниона кобальта, находится в соответствии с рядом изменения эффективной ионной рефракции. Наименьшее отрицательное влияние оказывает ион ферроцианида. Важное значение для величины емкости анионита по золоту имеет соотношение концентраций различных анионов. Она будет больше при повышении концентрации в растворе иона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и меньше – при увеличении относительной концентрации активных анионов - примесей. Значительное влияние на емкость анионитов по золоту оказывает также концентрация свободного цианида в растворе.

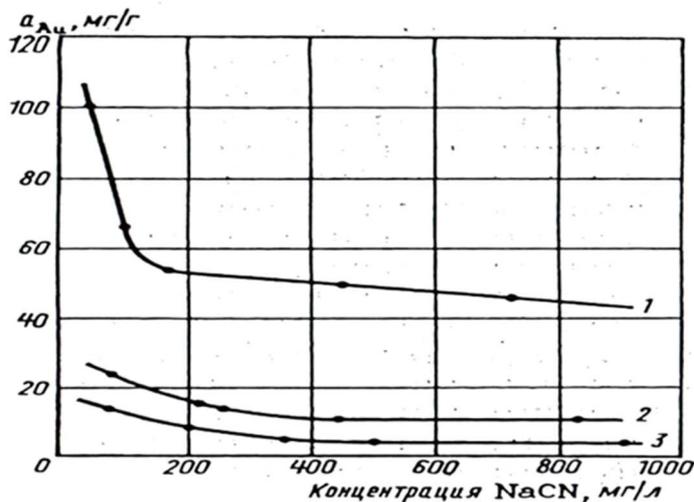


1 – Fe; 2 – Cu; 3 – Co; 4 – Ni; 5 – Zn

Рисунок 7 – Влияние концентрации металлов – примесей в технологическом растворе ($C_{\text{Au}} = 2,5$ мг/л) на емкость анионита АМ по золоту [39]

Из рисунка 8 [40, 41] следует, что емкость смолы АМ в отношении золота значительно понижается при увеличении концентрации аниона CN^- , причем

особенно резко в диапазоне концентраций до 300 мг/л по NaCN. В связи с этим сорбцию золота из цианистых растворов и пульп следует проводить при возможно более низких концентрациях свободного цианида: 100-200 мг/л по NaCN.



1 – синтетический раствор; 2, 3 – технологические растворы от цианирования руды

Рисунок 8 – Влияние концентрации NaCN в растворе на емкость анионита АМ по золоту [41, с. 96]

В рабочих цианистых растворах содержится свободная защитная щелочь, обычно при концентрации 100-200 мг/л по CaO (рН раствора 10,0-11,0). При повышении рН емкость анионита по золоту, также как в случае с ионами CN^- , уменьшается. Наоборот, при понижении рН до 7,0-8,0 емкость по золоту значительно возрастает, но при этом уменьшается селективность анионита, и возникает возможность опасного нарушения технологического режима процесса – подкисления растворов. Поэтому процесс сорбции золота следует вести при минимально допустимой концентрации свободной щелочи: 50-100 мг/л по CaO или рН раствора 8,0-10,0 [41, с. 95].

Цианистый анион серебра $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ имеет меньшее сродство к анионитам по сравнению с $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Еще меньшее сродство к анионитам имеют высшие анионы серебра $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$. Поэтому в процессе сорбции анионы серебра вытесняются со смолы дицианоурат ионом. При сорбции из рудных пульп вначале извлекается только золото, сорбция же серебра начинается после установления соотношений концентраций $\text{Au} : \text{Ag} = 1 : 1,5$, что достигается после сорбции около 50 % золота. Вытеснение серебра со смолы золотом подтверждается производственной практикой.

Для сорбционного цианирования золотосодержащих руд с высоким содержанием серебра приводится ряд сродства для смолы АМ-2Б: сорбция уменьшается в ряду $\text{Au} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Fe}$. Как видно, в представленном ряду серебро находится между Ni и Cu. В данном случае, по-видимому, имеет место сорбция высших цианистых анионов серебра $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$,

которые присутствуют в растворах при повышенной концентрации свободного NaCN, применяемых при цианировании серебрясодержащих руд. Сорбция три- и тетрацианоаргентат-ионов подавляется также наиболее активными примесями неблагородных металлов цинка и никеля при достаточной концентрации их в растворе. Кроме того, следует учитывать возможность перехода в фазу анионита дицианоаргентат-ионов в имеющие меньшее сродство и легче вытесняемые анионы $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$ вследствие повышения концентрации цианид-ионов, сорбируемых в значительном количестве смолой. Следовательно, сорбция серебра в большой степени зависит от вида ионов серебра и концентрации в растворе цианистых комплексов золота и неблагородных металлов и ионов свободного цианида. Отрицательное влияние примесей на сорбцию серебра наблюдается в большей степени, чем на сорбцию золота. В этом отношении наиболее активны анионы цинка и никеля, в меньшей степени – кобальта и железа [41, с. 95].

1.2.2 Механизм ионообменной сорбции золота

В результате изучения сорбции с помощью ИК- и рамановских спектров установлено, что переход золота (I) из раствора в фазу смолы является результатом «чистого» ионного обмена подвижного аниона функциональных групп на комплексный анион $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ [42, 43]. Характеристические линии адсорбированных комплексных цианидов металлов находятся в области частот $2000-2200 \text{ см}^{-1}$; показано, что адсорбированное взаимодействие проявляется в спектрах в виде симметричных валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$. В рамановском спектре при $200-400 \text{ см}^{-1}$ для комплекса $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ проявляются два пика, характеризующие валентные колебания связи Au-C. Такая же идентификация сделана с помощью ИКФП-спектроскопии. Данные свидетельствуют о том, что золото (I) сорбируется на смоле только в виде $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ [44].

Хискей и Этт показали [45], что слабоосновная смола PAZ-4, синтезированная специально для селективного извлечения цианидных комплексов золота и серебра, проявляет аналогичные свойства. Предложенная сорбционная модель основана на обмене всех хлоридных противоионов в составе смолы на цианидные ионы. Это допущение основано на том, что цианидный анион имеет несколько больший радиус и большую поляризуемость, чем хлорид-ион.

Авторами работы [46] предположено, что ион дицианаурат проникает в матрицу за счет образования мостиковой связи (R-NC-Au-CN) и эффекта «биллиардного шара», когда атомы золота «проталкиваются» между фиксированными цианид-группами (рисунок 9). Влияние протонирования на эффективность процесса сорбции золота из цианидных растворов изучено с использованием двух слабоосновных смол, содержащих третичные аммониевые группы: IRA-94S и MP-64 [46]. Если первая смола в области значений pH 8-14 количественно извлекает золото, то смола MP-64 при pH 14 извлекает 50-75 % золота (при прочих равных условиях). Такое поведение

определяется различными механизмами сорбции, зависящими от степени протонирования. При значениях pH выше, чем pK_a аминные группы приобретают вид: $R-N(CH_3)_2$, вследствие чего реализуется реакция замещения цианид-иона на комплекс золота с образованием электронной пары с азотом в составе аминной группы.

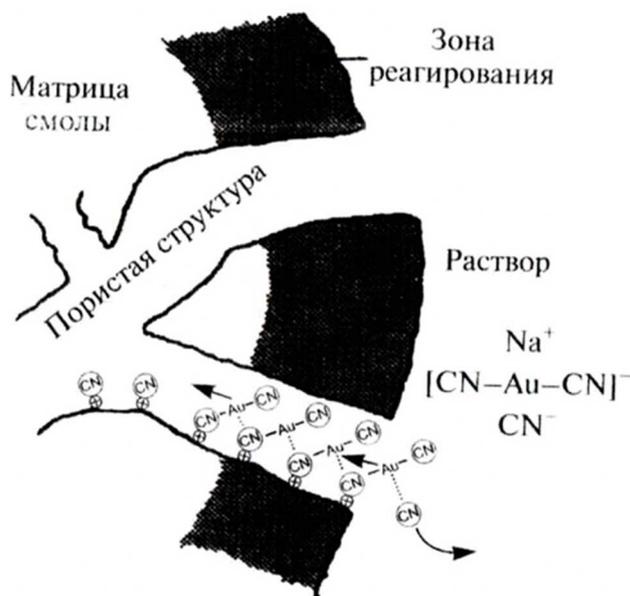


Рисунок 9 – Схема, характеризующая механизм насыщения анионообменной смолы ионами дицианоаурата [46]

Вместе с тем с использованием ИКФП-спектроскопии показано, что ионообменная сорбция цианидного комплекса золота не всегда сопровождается образованием ионной пары.

Фэвелл и др. предположили два механизма адсорбции цианидного комплекса золота на слабоосновных полидиаллилаиновых смолах, зависящие от степени их протонирования. При значениях $pH < 13$ анион золота сначала реагирует с протоном функциональной группы смолы, по реакции (1), затем происходит образование простого цианида золота, связанного с аминной группой (реакция (2)) [47]:



Аналогичные результаты были получены для смол смешанной основности на полиамидной основе, содержащих 16 % четвертичных аммониевых групп [48]. Эти смолы ведут себя подобно сильноосновным, т.е. насыщаются в широком диапазоне pH и не проявляют способность десорбировать золото за счет простого повышения щелочности. Таким образом, наличие четвертичных аммониевых групп в составе слабоосновных

ионообменных смол позволяет приравнивать их к сильноосновным с низкой ионной плотностью. Для повышения емкости по золоту таких бифункциональных смол необходимо увеличивать их pK_a .

Изучена сорбция цианидных комплексов золота, серебра, цветных металлов и железа на двух анионообменных смолах, синтезированных в Новой Зеландии (Нортен и ТЕА-ВЕ) [49]. Обе смолы имеют полистирол-ДВБ основу с привитыми этильными группами для смолы Нотрен и эфирными – для ТЕА-ВЕ. Однозарядные катионные центры этих смол селективно адсорбируют линейные цианидные комплексы золота и серебра, однако отталкивают тетраэдрические и октаэдрические комплексы меди (I), цинка (II), железа (II) и (III), кобальта (III) и частично адсорбируют плоские квадратные комплексы никеля (II). Меньшая селективность проявляется по отношению к линейному $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ и треугольному $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ комплексам меди.

В большинстве случаев слабоосновные смолы при сорбции золота ведут себя аналогично сильноосновным, имеющим такую же матрицу. Аналогия относится к влиянию таких параметров, как температура, интенсивность перемешивания и ионная сила цианидного раствора. Отличие состоит в том, что наиболее важным параметром, определяющим равновесные ионообменные характеристики слабоосновных смол, является значение pH раствора [50].

1.2.3 Способы десорбции золота и регенерации ионитов

Успешные эксперименты по сорбции золота из цианидных растворов ионообменными сорбентами не завершились промышленным использованием во многом из-за отсутствия надежных способов десорбции и восстановления первоначальных свойств ионита.

В процессе сорбции благородных металлов из цианистых растворов и пульп получают насыщенные аниониты, содержащие сорбированные комплексные цианистые анионы золота, серебра, неблагородных металлов и неметаллические анионы – SCN^- , CN^- , OH^- и др. Насыщенные аниониты подвергаются процессу регенерации с целью десорбции сорбированных анионов и восстановления их сорбционной активности для оборотного использования в процессе сорбции. Десорбция со смолы сорбированных соединений производится элюированием (вымыванием) растворами соответствующих реагентов, причем целесообразно селективное извлечение золота и серебра в концентрированный раствор с последующим получением их в виде товарного продукта. Следует возможно полнее использовать также другие десорбированные компоненты.

Бэсталл и Уэллс в 1955 г. предложили для десорбции золота из насыщенных смол использовать органические растворители (ацетон, спирты, этилацетат) в смеси с минеральными кислотами и водой [51]. Теоретической предпосылкой для разработки способа было предположение, что в кислой среде анион $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ образует ковалентную связь с органическим растворителем и десорбируется. Испытания способа в полупромышленном масштабе были проведены в Родезии. Было определено, что десорбция золота проходит на 60-

100 %, однако значительно хуже десорбировались серебро, медь и железо. Кроме того, для десорбции требовалось большое количество огнеопасных веществ.

Ивановский и Урусова для десорбции золота в 1996 г. применили высшие органические спирты, в частности 20 %-ный раствор глицерина в щелочной среде (что исключало выделение при десорбции синильной кислоты) [52]. Этот реагент не огнеопасен, однако дорог.

Дэвисон и Рида в конце 1950-х гг. предложили использовать для десорбции золота роданиды калия, натрия или аммония (в щелочной среде) [53]. Технология была проверена в полупромышленном масштабе оптимальными являлись концентрации 220-380 г/дм³ NH₄SCN и 10-20 г/дм³ NaOH. Процесс десорбции золота протекал по реакции анионного обмена:



Было показано, что десорбция из смолы золота, серебра и основных примесей проходит удовлетворительно при комнатной температуре, однако у способа выявлены существенные недостатки. В процессе десорбции смола заряжалась в SCN⁻-форму, в результате достаточно дорогой роданид терялся на этапе сорбции с раствором (пульпой); кроме того, извлечение золота смолой в роданид-форме незначительно. Поэтому для перезарядки смолы перед возвращением на сорбцию ее обрабатывали растворами серной кислоты, однако требуемые ее объемы (до 500 объемов на 1 объем роданида) делали процесс экономически неприемлемым.

Кроме золота, роданистые щелочи десорбируют комплексные цианиды серебра, меди, никеля, кобальта и железа, ионы свободного цианида и гидроксил-иона. Роданиды не десорбируют цианистые соединения цинка, но последние извлекаются щелочью, обычно присутствующей в роданистом растворе.

Наиболее эффективным десорбентом дицианауриат-иона являются слабокислые растворы тиомочевины (тиокарбамида). Элюирующая способность тиомочевины объясняется ее высокой поляризуемостью и комплексообразованием. При взаимодействии с [Au(CN)₂]⁻ в кислой среде она вытесняет цианид-ион и связывает золото посредством пары свободных электронов серы в катионный комплекс (по данным Рейнольдса) Au[SC(NH₂)₂]₂⁺, который не способен удерживаться анионитом.

Аналогичная реакция имеет место и в случае сернокислой среды, использование которой в практике предпочтительно [41, с. 103, 54].

Смола при этом переходит в хлор или сульфат форму, а освобожденные ионы CN⁻ в HCN. Процесс элюирования золота протекает по реакции:



Полнота элюирования золота возрастает при повышении концентрации в растворе тиомочевины (ТМ) вплоть до насыщенной 9,1 %. При изменении концентрации HCl на кривой элюирования наблюдается максимум, соответствующий концентрациям 1,9-2,3 % HCl. При дальнейшем повышении концентрации HCl до 10 % тиомочевина разлагается с выделением элементарной серы.

В практике для десорбции золота применяются растворы с концентрацией ТМ 90 г/л + 20-25 г/л серной или соляной кислот. Процесс элюирования растягивается до 10 объемов раствора на 1 объем смолы, но большая часть золота концентрируется в первых 4-6 объемах более богатого, по сравнению с NH_4SCN , раствора. Первые 1-2 объема раствора имеют низкое содержание золота, что связано с поглощением ТМ смолой, которое может достигать 10 % от массы анионита. Это обстоятельство использовано в практике для извлечения ТМ из оборотных растворов. Кроме дицианаурат-иона слабокислые растворы ТМ десорбируют серебро, медь, никель, значительно хуже – цинк и железо, кобальт почти не извлекается [41, с.103].

Кислые растворы ТМ значительно полнее и быстрее десорбируют золото с повышением температуры до 50-60 °С. Применение более высокой температуры нецелесообразно вследствие термической нестойкости анионитов.

Получила применение в промышленной практике на золотоизвлекательных фабриках схема селективной регенерации анионитов (АМ, АМ-2Б), разработанная Б.Н. Ласкориним с сотрудниками [55], включающая в себя отмывку насыщенной смолы от песковой фракции пульпы и илов, десорбцию цианистых соединений меди и железа раствором NaCN. Условия процесса: концентрация раствора 40-50 г/л NaCN, температура раствора 50-60 °С, количество раствора 5 объемов на 1 объем смолы, скорость подачи раствора 1-2 м/ч, продолжительность процесса 20-25 ч, количество колонн 2; остаточная концентрация на смоле меди до 0,5 г/кг, железа до 0,5-1,0 г/кг. Смола переходит в цианистую форму, а цианистый элюат, содержащий много свободного цианида, направляется в цикл цианирования пульпы после отмывки смолы водой от раствора NaCN. Проводят десорбцию цианистых соединений цинка и никеля и свободного цианида раствором серной кислоты с концентрацией 20-25 г/л. Десорбция золота и серебра по предлагаемой схеме проводится слабокислым раствором ТМ с концентрацией 80-90 г/л + 20 г/л H_2SO_4 . Процесс десорбции благородных металлов проводится небольшим объемом сернокислого раствора ТМ и более длительное время в связи с необходимостью получения более концентрированных по золоту элюатов и меньшей скоростью элюирования золота. Условия процесса: количество раствора 4-5 объемов на 1 объем смолы, температура 50-60 °С, скорость подачи раствора 1-2 м/ч, продолжительность процесса 60-75 ч, количество колонн 4-5, остаточное содержание золота в анионите – не более 0,3 г/кг; растворы ТМ после осаждения из них золота и серебра используется в обороте. Далее проводят отмывку смолы от золотосодержащего ТМ раствора водой, щелочную обработку анионита – раствором NaOH с концентрацией

40-50 г/л с целью десорбции остатков цинка, ТМ, сернистых и силикатных солей, при этом щелочь растворяет некоторые осадки в смоле, повышая ее пористость и улучшая кинетические свойства.

Отрегенерированная смола, содержащая золото в количестве 0,1-0,3 г/кг и суммы примесей – не более 3 г/кг, возвращается на стадию сорбции.

Золото и серебро из элюирующего ТМ раствора извлекается электролизом или химическим осаждением.

Газы, отсасываемые из регенерационных аппаратов с кислыми растворами, пропускаются через абсорбер с щелочным раствором для поглощения HCN и получения раствора NaCN или Ca(OH)₂, используемого в цианистом процессе.

Расход реагентов при регенерации смолы по кислотнo-тиомочевинной схеме на 1 т обработанной руды составляет, г/т: цианистого натрия 500-600, серной кислоты 250-300, едкого натра 250-300, тиомочевины 200-300.

К недостаткам технологии относят: сложность и многооперационность схемы; большая продолжительность процессов регенерации (250-300 ч), значительное количество расхода реагентов; использование крепких, горячих цианистых растворов и десорбция ими, кроме меди и железа, до 10 % золота и до 50 % серебра; изменение рН среды с щелочной на кислую и затем кислой на щелочную, что снижает прочность анионита и увеличивает его потери.

Предложенная нитратно-щелочная схема регенерации, включает в себя десорбцию цинка, никеля и цианида 5 %-ным раствором H₂SO₄ (10 объемов на 1 объем смолы), электроэлюирование золота, серебра и меди слабокислым раствором ТМ (50 г/л ТМ + 20 г/л H₂SO₄, 2,5-3,0 объема на 1 объем смолы) и десорбцию железа, кобальта и сернистых соединений щелочным раствором нитрата аммония (160-240 г/л NH₄NO₃ + 40 г/л NaOH, 6-10 объемов на 1 объем смолы). Испытания основных узлов схемы в полупромышленном масштабе дали положительные результаты. Недостатком схемы является элюирование меди вместе с золотом и серебром, что ухудшает условия электроосаждения металлов и требует включения операции дополнительной очистки от меди оборотных ТМ растворов [41, с. 110].

Общими недостатками схем регенерации смол, в которых применяются в качестве реагентов кислоты, являются выделение токсичных соединений – HCN и необходимость использования кислотоупорной аппаратуры.

В качестве щелочного элюента испытывались соединения группы цианатов, наиболее перспективным из которых оказался тиоцианат аммония при оптимальной его концентрации 38 % [56].

Схема регенерации с применением только щелочных растворов изучена на смолах АВ- 17, АМ, АН-18, АП-2 и АМ-2Б [57]. Схема состоит из следующих основных операций: десорбция цианистых соединений железа, меди, цинка, кобальта и свободного цианид-иона смешанным раствором 120-150 г/л NaCl и 20-40 г/л NaOH при температуре 50-60 °С. Степень десорбции составила, %: Fe 87,1-100; Cu 81,0-89,9; Zn 95,9-99,2; Ni 14,0-53,2;

Co 406-70,0; Au 1,8-5,8; Ag 35,3-62,2. Металлы-примеси наиболее полно десорбировались с анионитов АМ-2Б и АП-2. Элюирование золота и других металлов проводили раствором 150-250 г/л NH_4SCN в смеси с 10-20 г/л NaOH при температуре 50-60 °С, в условиях, аналогичных предшествующим операциям. Получена степень элюирования компонентов: золота 92,1-96,0 %, серебра 37,53-64,14 % и большей части неблагородных металлов. Остаточное содержание металлов в анионитах составило: золота 0,06-0,34 мг/г, серебра 0,02-0,07 мг/г, суммы неблагородных металлов 0,58-1,86 мг/г. Десорбцию роданид-ионов осуществляли раствором 30-120 г/л NaCl или 40-160 г/л NH_4NO_3 в процессе динамического элюирования при расходе растворов 20-30 объемов на 1 объем смолы и температуре 20 °С, при этом анионит переходит в хлоридную или нитратную форму и возвращается на сорбцию.

Основной недостаток схемы состоит в необходимости десорбции с анионита роданид-иона. Трудности этого процесса заключаются в недостаточной изученности регенерации роданистых щелочей, а также в значительной величине извлечения серебра хлоридным раствором.

Представляет интерес роданидно-щелочная схема селективной регенерации насыщенного анионита АМ-2Б [58]. Особенностью схемы является использование для данного процесса роданидно-щелочного раствора разных концентраций. Схема включает в себя следующие основные операции: коллективную десорбцию примесей – железа, меди и цинка – роданидно-щелочным раствором с концентрацией 10 г/л NH_4SCN и 10-25 г/л NaOH при температуре 40-50 °С в течение 3-4 ч. При этом в роданидно-щелочной элюат переходят: примесей 90-95 %, серебра 26-50 % и золота 2,6-3,8 %. При некотором избытке элюата и увеличении продолжительности промывки извлечение серебра может быть повышено до практически полного. Последующее селективное элюирование золота проходит раствором 170-250 г/л NH_4SCN при температуре 40-50 °С в течение 6-7 ч в замкнутом цикле с электрохимическим осаждением. Элюирование роданид-иона со смолы раствором 10-25 г/л NaOH осуществляют с использованием части роданидно-щелочного элюата для десорбции примесей, обезвреживанием отработанных роданидно-щелочных элюатов озонированным воздухом.

Золото и серебро, извлекаемые роданидно-щелочным раствором вместе с примесями, осаждаются активированным углем, а при высоком содержании серебра – электролизом.

Роданидно-щелочная схема регенерации, испытанная на опытно-промышленной установке с анионитом АМ-2Б, дала хорошие результаты. После регенерации получена смола с суммарной остаточной емкостью по всем контролируемым элементам менее 1,5 мг/г, по серусодержащим продуктам – 16-19 мг/г.

Достоинством этой схемы является сравнительная простота, использование только щелочных элюирующих растворов, значительное ускорение процесса и получение достаточно хорошей степени регенерации смолы.

К основным недостатком схемы следует отнести необходимость десорбции роданид-ионов со смолы и трудность этого процесса, отсутствие регенерации роданистой щелочи из избыточных растворов и разложение роданид- и цианид-ионов при обезвреживании растворов, что повышает расход этих дорогих реагентов.

1.2.4 Элюирование цианидных комплексов металлов-примесей сопутствующих золоту

Для успешного использования ионитов в обороте, в цикле сорбция-десорбция, необходимо достаточно полное удаление из фазы смолы сорбированных компонентов.

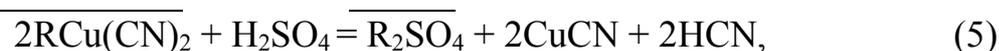
Для десорбции благородных металлов испытывались всевозможные элюирующие растворы. Установлено, что комплекс $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ при помощи обычных регенерирующих растворов (хлористого натрия, хлористого аммония, соляной и серной кислот, гидроксида натрия или аммония, карбонатов щелочных металлов и других реагентов) вымывается лишь частично и неселективно.

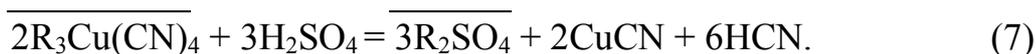
В процессе регенерации анионитов необходимо добиваться наиболее полной десорбции наряду с благородными металлами и примесей. Попутное извлечение сопутствующих металлов позволяет создать дополнительный их источник. Остающиеся на смоле примеси при повторном ее использовании в процессе сорбции ухудшают кинетику процесса, уменьшают емкость смолы по благородным металлам и увеличивают потери растворенного золота в жидкой фазе хвостов. Влияние неполной регенерации тем значительнее, чем больше примесей остается в анионите. Как показывает практика, содержание остаточных компонентов в анионите после регенерации может составлять: золота – не более 0,1-0,3 мг, примесей – не более 3-5 мг на 1 г воздушно-сухого сорбента. При величине остаточных примесей более 10-12 мг/г наблюдается значительное увеличение концентрации золота в растворе после сорбции, т.е. увеличиваются потери растворенного золота с хвостами [41, с. 108].

Ниже приведены данные по десорбции металлов примесей из анионообменных смол, равновесных с цианидными растворами.

Десорбция $[\text{Cu}(\text{CN})_n]^{n-1}$. Цианистые анионы меди эффективно десорбируются слабокислыми растворами ТМ той же концентрации, что и для золота, а также щелочным раствором роданистого аммония с концентрацией 50-75 г/л NH_4SCN + 10-20 г/л NaOH . Хорошо десорбируются анионы меди раствором цианистого натрия с концентрацией 40-80 г/л NaCN + 0,1 г/л NaOH при температуре 50-60 °С. Извлечение меди в раствор при расходе его до 10 объемов на 1 объем смолы составляет 70-90 %.

При обработке смолы, содержащей комплексные цианиды меди, растворами минеральных кислот (2 %-ной серной или соляной кислотой) происходит разложение комплексов по реакциям:





В результате разложения комплексных соединений в фазе смолы образуется осадок простого цианида меди CuCN, который остается в ионите, и, следовательно, медь не десорбируется. Вместе с тем происходит частичное образование цианида, выделяющегося в виде синильной кислоты (HCN) в присутствии ионов, %: $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- - 50$; $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-} - 66,6$; $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} - 75$ [57].

Для элюирования меди необходимо окислить осадок цианида меди с переводом одновалентной меди в форму Cu^{2+} , не удерживаемой анионитом и уходящей с раствором. При использовании в качестве окислителя $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (1,3 %) в растворе H_2SO_4 элюирование проходит по реакции:



При этом цианид регенерируется полностью. В случае применения HCl в качестве окислителя следует использовать FeCl_3 .

Таким образом, применение раствора серной и соляной кислот с окислителем позволяет элюировать медь с одновременной полной регенерацией цианида, что соответствует данным И.Н. Плаксина и М.А. Кожуховой, полученным при регенерации цианистых растворов [56].

Осадок CuCN можно извлечь из смолы также крепким (40-50 г/л) раствором NaCN.

Кроме упомянутых реагентов, десорбция цианистых анионов меди может производиться растворами NaCl с концентрацией 150-175 г/л по реакции обмена:

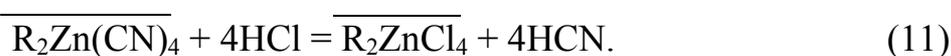


Десорбция $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. Цинк хорошо элюируется со смолы разбавленными растворами H_2SO_4 с концентрацией 20-22 г/л согласно реакции:



При этом цианистый комплекс цинка разлагается, цинк переходит в форму катиона Zn^{2+} , не удерживаемого анионитом, цианид полностью регенерируется.

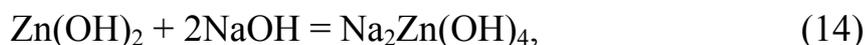
В случае применения HCl необходимо использовать разбавленные растворы с концентрацией 0,1 н. (3-5 г/л) HCl, так как при концентрации 0,5 н. HCl и цианистый комплекс в фазе смолы переходит в хлористый комплекс ZnCl_4^{2-} :



В этом случае цинк выводится из смолы при последующей промывке ее водой вследствие разложения аниона $ZnCl_4^{2-}$ с образованием растворимой соли $ZnCl_2$.

В случае присутствия в смоле ионов ферроцианида $[Fe(CN)_6]^{4-}$ катионы цинка в кислой среде образуют с ними осадки $Zn_2[Fe(CN)_6]$ и $H_2 [ZnFe(CN)_6]$, которые остаются в смоле. По этой причине степень кислотной десорбции цинка уменьшается.

Цианистые соединения цинка эффективно элюируются растворами $NaOH$ с концентрацией 40-50 г/л [41, с. 107]. При этом протекают следующие реакции:



Образующийся гидратированный цинкат-ион $[Zn(OH)_4]^{2-}$ переходит в водную фазу. Ион ферроцианида $[Fe(CN)_6]^{4-}$ частично может сорбироваться анионитом.

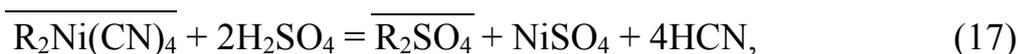
Комплексный цианид цинка слабо элюируется растворами роданистого аммония и хлористого натрия, но добавление к этим растворам $NaOH$ в количестве 20 г/л резко повышает извлечение цинка из смолы.

Тетрацианоцинкат-ион успешно десорбируется также раствором 250 - 400 г/л NH_4NO_3 + 10 г/л NH_4OH .

Десорбция $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Комплексные ионы никеля, как и анионы меди, активно десорбируются слабокислым раствором ТМ, а также щелочным раствором NH_4SCN . В последнем случае десорбция протекает по реакции обмена.



Эффективно элюируется никель разбавленными растворами серной кислоты (20-25 г/л) по реакции:



или растворами соляной (10-20 г/л) кислоты. Процесс протекает с полной регенерацией цианида.

Раствор NH_4NO_3 с концентрацией 250 г/л десорбирует никель частично (около 40 %). Растворы $NaCN$, $NaOH$, $NaCl$ практически не десорбируют цианистый никель.

Десорбция $[Co(CN)_4]^{2-}$. Цианистый анион кобальта содержится в насыщенном анионите обычно в малом количестве (не более 1 мг/г), но десорбция его затруднена. Наиболее эффективно $[Co(CN)_6]^{4-}$ элюируется раствором 150-375 г/л NH_4SCN , частично (до 30-60 %) – растворами 225-250 г/л NH_4NO_3 , 180 г/л $NaCl$ + 20 г/л $NaOH$, 50-100 г/л $NaCN$. Десорбция кобальта возрастает с повышением температуры до 50-60 °С.

Десорбция цианид-иона CN^- . Цианид-ион регенерируется растворами серной или соляной кислот с концентрацией 10-20 г/л по реакции:



Цианистоводородная кислота HCN поглощается раствором $NaOH$ или $Ca(OH)_2$ и в виде цианистой щелочи $NaCN$ или $Ca(CN)_2$ возвращается в процесс цианирования.

Цианид-ион CN^- десорбируется также растворами NH_4SCN , NH_4NO_3 , $NaCl$, $NaCl$, $NaOH$ и др., анионы которых замещают его в смоле.

Десорбция примесных анионов $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , и др. успешно осуществляется растворами $NaOH$ с концентрацией 40-50 г/л [41, с. 109].

Выводы по 1 главе

Анализ литературных данных позволяет сделать следующие выводы:

– постоянное снижение содержания золота в перерабатываемых рудах и вовлечение в производство бедного и забалансового золотосодержащего сырья послужили причиной разработки эффективного и экономически целесообразного метода его кучного цианидного выщелачивания;

– для выделения золота из цианистых растворов могут быть использованы следующие методы: осаждение цинком или алюминием, сорбция ионообменными смолами или активированными углями. С начала развития цианистого процесса и до последнего времени основным и практически единственным методом осаждения благородных металлов из цианистых растворов является цементация цинком. Однако в последние годы все больший интерес представляют сорбционные методы;

– при переработке комплексных золотосодержащих руд сорбцией активированным углем, являющимся селективным сорбентом золота, происходит накопление примесей металлов в поступающем на выщелачивание оборотном растворе, что постепенно снижает скорость выщелачивания и уменьшает концентрацию золота в растворе, поступающем на сорбцию. Использование в качестве сорбента золота анионообменных смол позволит решить данную проблему, поскольку цианидные комплексы таких металлов, как медь, цинк, кобальт сорбируются ионообменной смолой вместе с золотом и выводятся из оборотного раствора;

– для длительного использования сорбентов в цикле сорбция-десорбция необходимо обеспечить практически полную десорбцию как благородных металлов, так и примесей, так как остающиеся в смоле металлы уменьшают

емкость смолы при повторном ее использовании. В этой связи, важной технологической задачей является регенерация сорбента и его подготовка для дальнейшего использования;

– наиболее эффективные десорбирующие свойства по отношению к золоту проявили кислые растворы тиомочевины, содержащие 8-9 % $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ и 2,0-2,5 % серной или соляной кислот. Никель, присутствующий в насыщенных смолах, как правило, в сравнительно небольших количествах ($\sim 2,5$ мг/л), и медь извлекаются довольно полно кислыми растворами тиомочевины. Причем содержание меди в исходной смоле не должно превышать 3-5 мг/т, в противном случае происходит неполная десорбция золота. Цинк и железо элюируется растворами тиомочевины значительно хуже, кобальт практически не десорбируется.

Существующие технологии десорбции золота и регенерации смол не дают полного извлечения из фазы ионита всех металлов примесей. Схемы регенерации насыщенных анионитов характеризуются сложностью осуществления, многооперационностью, большой продолжительностью операций и значительными расходами реагентов.

Разработка эффективной технологии последовательного элюирования золота и сопутствующих примесей из насыщенного сорбента, предусматривающей регенерацию ионита с его возвратом в сорбционный процесс, является важной научной и практической задачей.

Обоснование выбранного направления исследований, а также проведенный анализ научной литературы, представленный в 1 разделе настоящей диссертационной работы позволили постановить цель, объект и предмет исследований и задачи исследований.

Цель исследований – разработка комбинированной технологии десорбции золота и металлов-примесей из насыщенного ионита в присутствии металлов-примесей, которая должна обеспечить селективное получение золота от примесей.

Объект исследований – являются золотосодержащие руды месторождения Жалтырбулак и насыщенная в производственных условиях смола марки АМ-2Б. Для проведения исследований была использована представительная проба АСЖ-5 окисленных золотосодержащих руд трех участков и средняя представительная проба насыщенной смолы.

Предмет исследований – термодинамические условия устойчивости цианидных комплексов золота и металлов-примесей с привлечением теоретических представлений о природе комплексообразования, изучение кинетики сорбции золота, механизм десорбции ионов золота и примесных металлов растворами роданида натрия и тиомочевины, а также условия осуществления комбинированной технологии последовательной десорбции золота и металлов-примесей из фазы насыщенной смолы АМ-2Б.

Постановка задач исследований:

– провести выбор эффективного сорбента из числа анионообменных смол промышленных марок;

- изучить условия сорбции золота выбранным сорбентом и распределение сопутствующих примесей по равновесным фазам;
- исследовать кинетику сорбции золота выбранным ионитом;
- обосновать выбор реагентов для селективного последовательного элюирования металлов-примесей и золота;
- провести термодинамический анализ устойчивости комплексных соединений золота и металлов-примесей в цианидных, роданидных и тиомочевинных системах;
- построить математическую модель и оптимизировать процесс десорбции золота;
- обосновать выбор аппаратного оформления процесса десорбции золота и сопутствующих примесей;
- обосновать и разработать комбинированную технологическую схему последовательного элюирования из фазы смолы золота и сопутствующих примесей с возвратом в цикл сорбции регенерированного ионита;
- выполнить экономическую оценку разработанной комбинированной технологии десорбции золота и сопутствующих примесей из насыщенной смолы марки АМ-2Б.

2 ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Методики физико-химических анализов и использованные приборы

Пробирно-гравиметрический анализ исходной руды осуществляли в лаборатории благородных металлов филиала «Казмеханобр» Национального Центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан.

Химический анализ проб и растворов определяли масс-спектрометрическим методом на атомно-абсорбционном спектрометре SavantAA с пламенным атомизатором.

Рентгенодифрактометрический анализ средних проб выполнен на дифрактометре ДРОН-4 с Cu-излучением и графитовым монохроматором. Условия съемки дифрактограмм: $U=35$ kV; $I=20$ mA; шкала: 2000 имп.; постоянная времени 2с; съемка 2θ - 2θ ; детектор 2 град/мин.

Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе проводился по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз.

Интерпретации дифрактограмм осуществляли с использованием картотеки ASTM Powder diffraction file и дифрактограмм чистых от примесей минералов. Для основных фаз проводили расчет их содержаний. Возможные примеси, идентификация которых не может быть однозначной из-за малых содержаний и присутствия только 1-2 дифракционных рефлексов или плохой окристаллизованности, также приведены в таблицах.

ИК-спектроскопический метод исследования материалов проводили с использованием ИК-Фурье спектрометра «Avatar 370» в спектральном диапазоне $4000-400$ см⁻¹. Препараты готовили смешением 200 мг KBr с 2 мг исследуемой пробы. Для эксперимента применяли приставку Avatar Diffuse Reflectance.

Метод атомно-эмиссионной спектрометрии. Анализ проб осуществляли с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima 5100 DV (США, Perkin Elmer). Условия проведения анализа: температура комнаты 22 °С, относительная влажность воздуха 58 %.

Метод рентгеноспектрального микроанализа. Использовали электронно-зондовый микроанализатор марки Superprobe 733 (Суперпроб 733) фирмы JEOL (Джеол), Япония.

Анализы элементного состава образцов и фотосъемку в различных видах излучений выполняли с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA ENERGY (Инка Энерджи) фирмы OXFORD INSTRUMENTS (Оксфорд Инструментс), Англия, установленного на электронно-зондовый микроанализатор марки Superprobe 733, при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе зонда 25 нА. Фото выполнены во вторичных электронах.

Рентгенофлуоресцентный анализ насыщенного сорбента проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре X-Calibur SDD LE “Xenometrix”, Израиль. Диапазон определяемых элементов от углерода до фермия.

Измерение величины рН среды проводили с помощью универсального иономера «рН-150 М» со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Настройку приборов производили по буферным раствором. Точность определения рН составляет $\pm 0,005$ единиц.

Взвешивание материалов и реагентов осуществляли на весах марки ВЛА-200 с точностью $\pm 0,0001$ г.

Все результаты измерений и исследований получены при использовании приборов и средств измерений, прошедших государственную метрологическую поверку.

2.2 Характеристика исходной пробы АСЖ-5 золоторудного месторождения Жалтырбулак

Объектом исследований была золотосодержащая руда участка месторождения Жалтырбулак. Для проведения лабораторных испытаний была отобрана представительная проба АСЖ-5 окисленных золотосодержащих руд трех участков (Актау, Жильный и Северо-Восточный).

Был проведен физико-химический анализ исходного золотосодержащего материала. По результатам пробирно-гравиметрического анализа среднее содержание золота в пробе составило, г/т: 0,99 (от 0,98 до 1,02 г/т).

Результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты полуколичественного атомно-эмиссионного спектрального анализа пробы АСЖ-5

Элементы	Содержание элементов, %	Элементы	Содержание элементов, %
Золото	<0,0005	Серебро	0,0001
Кремний	>>1,0	Магний	>1,0
Алюминий	>>1,0	Кальций	>>1,0
Медь	0,03	Свинец	0,003
Никель	0,005	Хром	0,01
Сурьма	<0,005	Кобальт	0,003
Мышьяк	<0,02	Молибден	0,005
Бериллий	<0,0002	Церий	<0,01
Марганец	0,01	Железо	>1,0
Титан	0,5	Кадмий	0,01
Цинк	<0,01	Висмут	0,001
Калий	<1,0	Стронций	<0,05
Натрий	>>1,0	Циркон	0,01

Продолжение таблицы 2

Элементы	Содержание элементов, %	Элементы	Содержание элементов, %
Олово	0,0005	Иттербий	<0,0002
Барий	<0,05	Иттрий	<0,002
Скандий	<0,001	Теллур	<0,003
Ванадий	0,003	Ниобий	<0,001
Вольфрам	<0,005	Галлий	0,003
Германий	<0,0005	Теллур	<0,003
Лантан	<0,005	Таллий	<0,0005

Результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа показали, что содержание золота в руде превышает более чем в 5 раз концентрации серебра, олова, германия, таллия. Основными составляющими сырья являются кремний, алюминий, натрий, кальций, железо, магний.

Идентификация минеральных фаз по данным рентгендифрактометрического анализа приведена на рисунке 10.

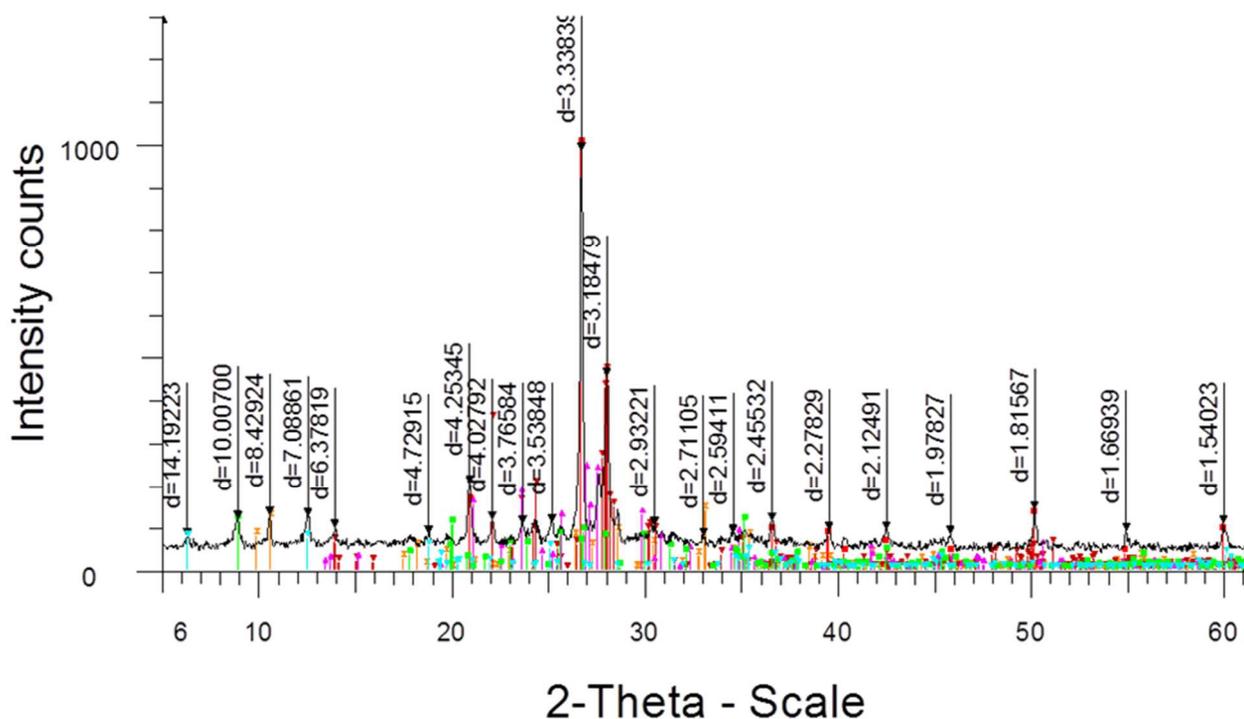


Рисунок 10 – Дифрактограмма пробы АСЖ-5

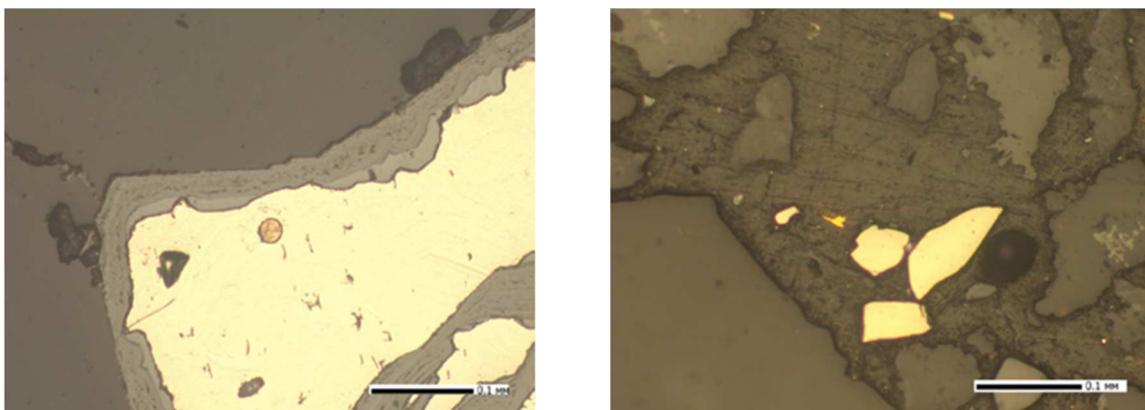
Результаты расчета количественного соотношения рудных и породных минералов показывают, что рудные минералы составляют: пирит, гидроксиды железа, халькопирит, халькозин, ковеллин и борнит. Породообразующие минералы: кварц, амфибол, альбит, ортоклаз, слюды, хлорит и эпидот.

Содержание основных компонентов в руде полученное химическим анализом, приведено в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты химического анализа проб АСЖ-5 месторождения Жалтырбулак

Компонент	Содержание, %
Медь	0,06
Никель	0,005
Кобальт	0,009
Цинк	0,016
Свинец	0,0036
Железо	4,60
Железо двухвалентное	1,56
Оксид кальция	4,20
Оксид магния	4,10
Натрий	3,40
Калий	3,38
Оксид кремния	58,03
Оксид алюминия	20,87
Мышьяк	<0,05
Сурьма	<0,05
Sобщая	0,11
Sсульфатная	0,04
Sсульфидная	0,07
Степень окисления	36,40
Тип руды:	
- по количеству S сульфид.	убого-сульфидная
- по степени окисления S	переходная

Ниже приведена характеристика рудных минералов, установленная кристаллооптическим методом анализа (рисунок 11).



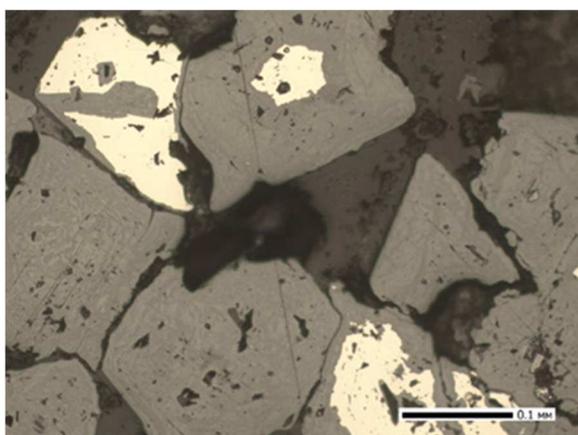
а

б

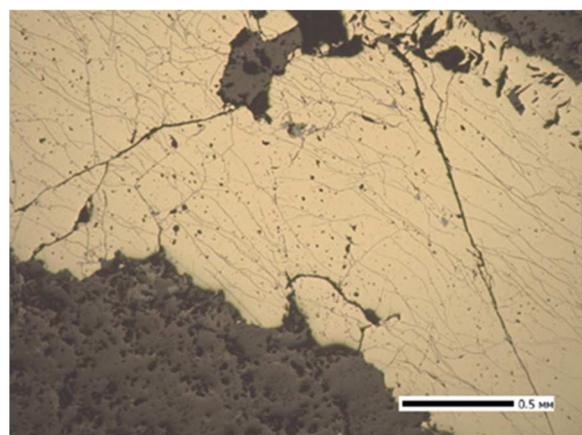
Рисунок 11 – Золото в пирите (*а*), (аншлиф полированный ув. 200) и золото в нерудной массе тяжелой фракции гравеоконцентрата (*б*), (полированный брикет ув. 200)

Золото является основным промышленно-ценным минералом. Золото обнаружено в полированном аншлифе в виде включения овальной формы в пирите размером 0,018 мм (рисунок 11, *а*) и полированном брикете из тяжелой фракции гравеоконцентрата в виде зерна изометричной формы размером 0,015 мм (рисунок 11, *б*). Цвет золота ярко желтый с отражательной способностью $R \approx 85\%$. Химический состав золота следующий: Au – 97,5 %, Ag – 2,5 %.

Гидроксиды железа представлены гетитом и охристым лимонитом, ассоциирующими с пиритом и золотом. Они образуют частичные или полные псевдоморфозы по пириту. Большей частью наблюдаются агрегативные срастания псевдоморфоз, образующих прожилки мощностью 1-7 мм. Структура их колломорфно-зональная (рисунок 12, *а*). В частичных псевдоморфозах по пириту наблюдаются тонкие микропрожилки (мощность 0,007-0,01 мм), секущие массу пирита, или гидроксиды образуют каемки по периферии зерен пирита (рисунок 12, *б*).



а



б

Рисунок 12 – Псевдоморфозы гидроксидов железа (*а*) (серое) по пириту (аншлиф полированный, ув. 200) и прожилков пирита с микропрожилками гидроксидов железа (*б*) (аншлиф полированный, ув. 40)

Пирит широкого распространения в средней пробе не имеет, но в отдельных типах пород наблюдается концентрация его зерен, образующих прожилковую или рассеянную вкрапленность. Прерывистые прожилки образованы агрегатами зерен пирита, интенсивно замещаемыми гидроксидом железа. Периферические каемки вокруг пирита составляет 0,03-0,1 мм.

Медные минералы – *халькопирит*, *халькозин*, *ковеллин*, *борнит* не имеют промышленного значения. Образуют они небольшие скопления ксеноморфных зерен размером 0,02-0,07 мм. Халькопирит двухстадиально замещается вначале халькозином, затем борнит-ковеллином.

В исследованиях использовали смолу марки АМ-2Б, производимой ГП «Смолы» (Украина) [59]. Анионит АМ-2Б – макропористая ионообменная смола на основе сополимера стирола с дивинилбензолом. Структура анионита представлена на рисунке 13.

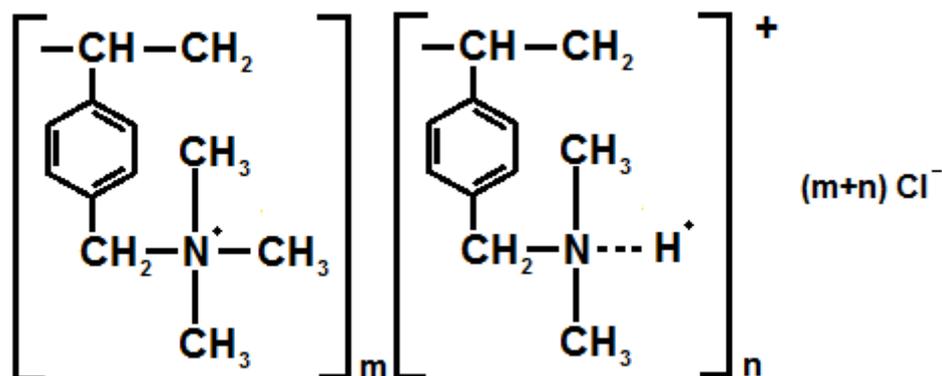


Рисунок 13 – Структурная формула анионита АМ-2Б [59]

Перед сорбцией золота проводили предварительное насыщение сорбента OH^- - ионами. Для этого осуществляли контактирование ионита с 5 %-ным раствором NaOH до полного его насыщения гидроксил-ионом, что контролировали по значениям pH жидкой фазы.

2.3 Методики проведения процессов сорбции и десорбции ионов металлов

Изучение поведения ионов металлов в процессе сорбции/десорбции проводили как в статических, так и динамических условиях.

Сорбция/десорбция в динамических условиях. Для изучения процессов в динамике предварительно замоченный и переведенный в нужную форму ионит помещали в сорбционные колонки из оргстекла высотой 160 мм и диаметром 40 мм. Процесс проводили путем пропускания раствора через слой смолы в колонне снизу-вверх. Скорость пропускания раствора составляла 100-120 мл/ч, что соответствует удельной нагрузке (УН) 2-2,4 ч⁻¹. Десорбцию проводили при температуре 60 °С.

Сорбция/десорбция в статических условиях. Статические исследования проводили в емкости 0,2 дм³ с использованием перемешивающего устройства при соотношении Ж:Т=1:5. Продолжительность каждого цикла составляла 1 час. Скорость перемешивания регулировалась так, чтобы не допустить «залегание» частичек смолы на дне емкости в виде неподвижного слоя. Пробы на анализ отбирали после каждого цикла. Значения статической обменной емкости ионита рассчитывали по формуле [60]:

$$\text{COE} = \frac{C_0 - C_p}{C_0} * \frac{V}{m}, \quad (19)$$

где C_0 и C_p – начальная и равновесная концентрации сорбируемого компонента, мг/дм³ или ммоль/дм³;

V – объем раствора, дм³;

m – масса навески смолы, г.

Выводы по 2 главе

– установлено, что исследуемая технологическая проба АСЖ-5 характеризует малосульфидный окисленный тип золотосодержащей руды с содержанием золота 0,99 г/т. Золото высокопробное с содержанием в нем золота 97,5 % и серебра – 2,5 %. Сопутствующие рудные минералы – пирит и гидроксиды железа, породообразующие минералы – кварц, амфибол, альбит, ортоклаз, слюды, хлорит, эпидот;

– выбраны и освоены методы анализа золота и примесных металлов в жидкой и твердой фазах и физико-химических исследований, используемых для изучения вещественного состава руды;

– выбраны методы эксперимента и физико-химических анализов равновесных систем.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ЦИАНИДНЫХ РАСТВОРОВ

Сорбционное извлечение является прогрессивным направлением в золотоизвлекательной промышленности [61]. Известно, что сорбционное цианирование осуществляется с применением синтетических ионообменных и активированных углей [62-64].

В СНГ сорбционная технология извлечения благородных металлов из цианистых пульп, в основном, базируется на применении анионитов [65], гранулированных активированных углей [66], в некоторых случаях для извлечения золота из растворов (сливы сгустителей) применяют порошкообразные активированные угли, которые после насыщения отправляют на пирометаллургическую переработку.

3.1 Сравнение сорбционных свойств ионитов, широко используемых в технологии золота

Задача селективного поглощения ионитом золота и серебра из растворов и пульп значительно осложняется присутствием многочисленных сопутствующих примесей, содержание которых в растворе зачастую превышает концентрации ионов благородных металлов. При этом необходимо отметить, что сопутствующие ионы примесных металлов при цианидном выщелачивании рудного сырья имеют близкую природу, что и анионы благородных металлов и представляют собой цианистые анионные комплексы.

В процессе сорбционного выщелачивания ионы благородных металлов и примесей сорбируются анионитом согласно реакциям [67]:



Помимо комплексных цианистых анионов смолы сорбируют и простые циан-ионы:



В качестве объекта исследований для сравнения сорбционных свойств сорбентов нами были выбраны иониты промышленных марок, широко используемых в технологии золота. Их характеристики приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Некоторые свойства анионитов, используемых в сорбционной технологии золота [59]

Марка ионита	Характеристика ионита
AB-17-8	Гелевая анионообменная смола на основе сополимера стирола и дивинилбензола с бензилтриметиламмониевыми функциональными группами. Внешний вид – гранулы сферической формы светло-желтого цвета. Ионная форма – хлоридная. Массовая доля влаги 43-47 %; размер гранул в набухшем состоянии 0,315-1,2 мм; объемная доля рабочей фракции 98 %; полная обменная емкость менее 1,15 мг-экв/см ³ ; удельный объем в ОН-форме – 2,8-3,0 см ³ /г; диапазон рН от 0 до 14. Устойчивость: диапазон температур от 1 до 80 °С.
AM-2Б	Макропористая ионообменная смола на основе сополимера стирола с дивинилбензолом, содержащая в своей структуре сильно- и слабоосновные функциональные группы. Внешний вид – непрозрачные сферические гранулы бело-желтого цвета. Ионная форма – хлоридная. Массовая доля влаги 48-55 %; размер гранул в набухшем состоянии 0,8-2,5 мм; объемная доля рабочей фракции 98 %; полная обменная емкость по хлор-иону не менее 3,3 мг-экв/г; емкость по низкоосновным группам не менее 2,4 мг-экв/г; удельный объем – 3,0-3,2 см ³ /г; Механическая прочность 98 %. Устойчивость: диапазон температур от 1 до 70 °С.
Purolite A-500	Сильноосновный макропористый анионит, полистирол, сшитый дивинилбензолом. Беловатые непрозрачные сферические частицы. Ионная форма – хлоридная. Функциональные группы R-(СН) ₃ N. Максимальная общая обменная емкость 0,8 г-экв/л. Диапазон рН от 4 до 14. Устойчивость: диапазон температур от 1 до 80 °С.
Purolite A 100/2412	Слабоосновный макропористый анионит, полистирол. Внешний вид – непрозрачные сферические гранулы бело-желтого цвета. Ионная форма – хлоридная. Массовая доля влаги 53-60 %.
Purolite A 93	Слабоосновный макропористый анионит. Внешний вид – сферические гранулы бело-желтого цвета. Ионная форма – хлоридная. Массовая доля влаги 53-62 %.

Сорбционное извлечение золота проводили из продуктивных растворов, полученных на колонных установках, имитирующих процесс кучного выщелачивания.

Состав исходной золотосодержащей руды был следующим, % (мас.): медь – 0,020; никель – 0,003; кобальт – 0,002; цинк – 0,730; свинец – 0,110;

железо – 3,910; мышьяк – 0,012. Среднее содержание золота в руде составляло ~ 1,30 г/т.

Выщелачивание золота проводили щелочным цианидным раствором, приготовленным путем растворения цианида натрия в алматинской водопроводной воде (вода А) и оборотной воде действующего рудника (вода Б), полученной в процессе кучного выщелачивания золотосодержащих руд. По предварительным результатам исследований концентрацию цианида натрия поддерживали ~0,05 %, NaOH – 5 %, температуру выщелачивания – 20-50 °С. Орошение проводили в перколяционных условиях [68].

Составы исходных вод, используемых для приготовления цианистых растворов, и полученных продуктивных растворов приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Химический состав вод, используемых для приготовления цианидных растворов, и полученных продуктивных растворов операции выщелачивания золотосодержащих руд [68, с. 20]

Компоненты	Содержание, мг/л			
	Вода А	Вода Б	Продуктивные растворы процесса выщелачивания руды растворами NaCN в водах	
			А	Б
Золото	отсут.	отсут.	1,47	1,85
Серебро	отсут.	отсут.	16,4	16,10
Медь	отсут.	0,06	37,0	47,8
Цинк	отсут.	0,07	2,97	0,10
Никель	отсут.	0,08	0,50	0,62
Кобальт	отсут.	0,06	0,41	0,43
Железо	0,80	0,80	2,70	2,60
Кальций	84,17	561,12	160,30	701,40
Магний	8,50	85,12	48,60	97,30
Сульфаты	21,40	1171,92	644,20	2343,10
Хлориды	20,20	1720,00	188,90	1534,50
Карбонаты	отсут.	отсут.	24,00	36,00
Гидрокарбонаты	224,10	61,00	152,60	177,00
Роданиды	отсут.	отсут.	3,70	6,50
Цианиды	отсут.	отсут.	130,14	94,80
Мышьяк	отсут.	0,25	0,25	0,001
Сурьма	отсут.	0,62	0,13	0,73
Сухой остаток	268,00	5778,00	1780,00	7108,00

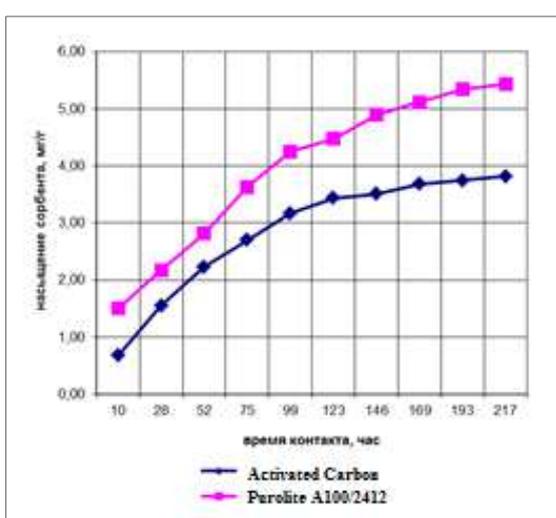
Проведены сравнительные эксперименты по насыщению активированного угля и ионообменной смолы золотом из продуктивных цианидных растворов составов, приведенных в таблице 5.

В качестве сорбентов использовали активированный уголь марки Activated carbon производства компании Beijing Broad Carbon Co (Китай), которая имеет высокую механическую прочность и анионообменную смолу A100/2412 компании Purolite (Англия). Концентрацию NaCN в выщелачивающем растворе поддерживали 0,05 % (таблицы 6 и 7).

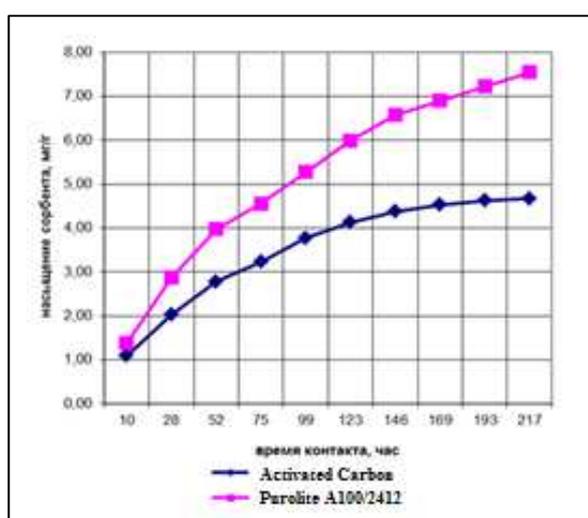
Таблица 6 – Результаты сорбции золота из продуктивных растворов, полученных при использовании в качестве выщелачивающего агента раствора цианида натрия в воде А

Время контакта, мин	Содержание Au, мг/л			Расчетное насыщение сорбента золотом, мг/г
	в маточном растворе	от операции	суммарное	
Активированный уголь. Загрузка угля 0,2502 г на 250 мл каждой порции раствора				
10	0,79	0,68	0,68	0,68
28	0,60	0,87	1,55	1,55
52	0,79	0,68	2,23	2,23
75	1,00	0,47	2,70	2,70
99	1,00	0,47	3,17	3,17
123	1,20	0,27	3,44	3,44
146	1,40	0,07	3,51	3,51
169	1,30	0,17	3,68	3,68
193	1,40	0,07	3,75	3,75
217	1,45	0,09	3,85	3,85
Смола Purolite A100/2412. Загрузка смолы 0,1900 г на 250 мл каждой порции раствора				
10	0,33	1,14	1,14	1,50
28	0,96	0,51	1,65	2,17
52	0,98	0,49	2,14	2,82
75	0,85	0,62	2,76	3,63
99	1,00	0,47	3,23	4,25
123	1,30	0,17	3,40	4,47
146	1,15	0,32	3,72	4,89
169	1,30	0,17	3,89	5,12
193	1,30	0,17	4,06	5,34
217	1,32	0,18	4,12	5,50
<i>Примечание: $C_{Au \text{ исх.}}$ в продуктивном растворе = 1,47 мг/л</i>				

На рисунке 14 представлены кинетические кривые насыщения угля и смолы золотом из продуктивных растворов, полученных в процессе выщелачивания золотосодержащих руд цианистыми растворами на основе вод А и Б.



a



б

Рисунок 14 – Кинетические кривые сорбции золота из продуктивных растворов выщелачивания руды раствором цианида натрия в водах А (*a*) и Б (*б*)

Из полученных результатов, видно явное преимущество смолы по сравнению с углем. Особенно это заметно при использовании оборотной воды с высоким солесодержанием.

Таблица 7 – Результаты сорбции золота из продуктивных растворов, полученных при использовании в качестве выщелачивающего агента раствора цианида натрия в воде Б [68, с. 21]

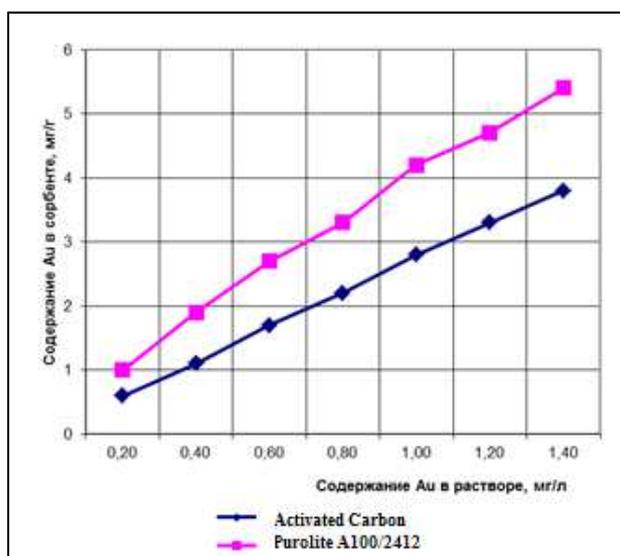
Время контакта, мин	Содержание Au, мг/л			Расчетное насыщение сорбента золотом, мг/г
	в маточном растворе	от операции	суммарное	
Активированный уголь. Загрузка угля 0,2503 г на 250 мл каждой порции раствора				
10	0,76	1,09	1,09	1,09
28	0,91	0,94	2,03	2,03
52	1,10	0,75	2,78	2,78
75	1,40	0,45	3,23	3,23
99	1,30	0,55	3,78	3,78
123	1,50	0,35	4,13	4,13
146	1,60	0,25	4,38	4,37
169	1,70	0,15	4,53	4,52
193	1,75	0,10	4,63	4,62
217	1,80	0,05	4,68	4,67
Смола Purolite A100/2412. Загрузка смолы 0,1920 г на 250 мл каждой порции раствора				
10	0,79	1,06	1,06	1,38
28	0,71	1,14	2,20	2,86

Продолжение таблицы 7

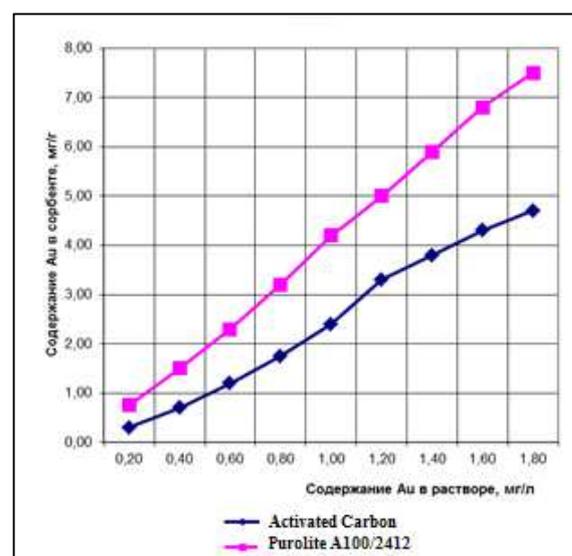
Время контакта, мин	Содержание Au, мг/л			Расчетное насыщение сорбента золотом, мг/г
	в маточном растворе	от операции	суммарное	
52	1,00	0,85	3,05	3,97
75	1,40	0,45	3,50	4,56
99	1,30	0,55	4,05	5,27
123	1,30	0,55	4,60	5,99
146	1,40	0,45	5,05	6,58
169	1,60	0,25	5,30	6,90
193	1,60	0,25	5,55	7,23
217	1,60	0,25	5,80	7,55

Примечание: $C_{Au \text{ исх.}}$ в продуктивном растворе = 1,85 мг/л

На рисунке 15 представлены изотермы сорбции золота из обоих растворов.



a



б

Рисунок 15 – Изотермы сорбции золота из продуктивных растворов выщелачивания руды раствором цианида натрия в водах А (*a*) и Б (*б*)

Как видно, емкость насыщенной смолы по золоту в 1,6-1,7 раз выше емкости насыщенного угля [68, с. 22]. Для растворов с низким содержанием золота эта разница возрастает в ~ 2 раза. Причем ионообменная смола не подвержена влиянию солей жесткости в отличие от активированного угля.

Нами были проведены также сравнительные опыты по определению сорбционных характеристик активированного угля марки Naucarb YA00-60 и смолы AM-2Б. Сорбцию проводили методом насыщения [69].

Для проведения исследований был использован продуктивный щелочной цианидный раствор, следующего состава, мг/л: золото – 0,80; серебро – 0,26; медь – 10,88; цинк – 11,90; никель – 1,22; кобальт – 0,315; цианид натрия – 820; рН 10,29. Насыщение сорбента осуществляли согласно следующей методике: навески сорбентов массой 0,5 г перемешивали в агитаторе в течение 24 часов с 0,5 л продуктивного раствора. Затем сорбенты декантацией отделяли от фильтрата и заливали следующей порцией исходного раствора и перемешивали массу в течение 24 часов. Насыщение сорбентов проводили в течение 6 циклов.

Растворы после каждой операции сорбции анализировали на содержание золота и сопутствующих примесей атомно-абсорбционным методом. Сорбенты после последней операции насыщения анализировали на содержание золота пробирным методом [69, с. 558].

На рисунках 16-18 приведены результаты изменения содержания золота и примесей по циклам насыщения [69, с. 559, 560].

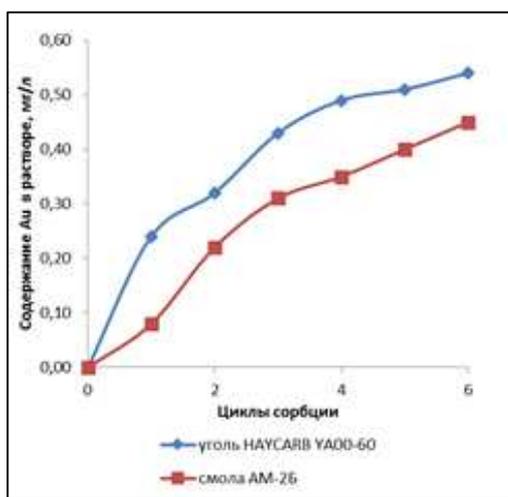


Рисунок 16 – Изменение содержания золота в маточном растворе после каждого цикла сорбции

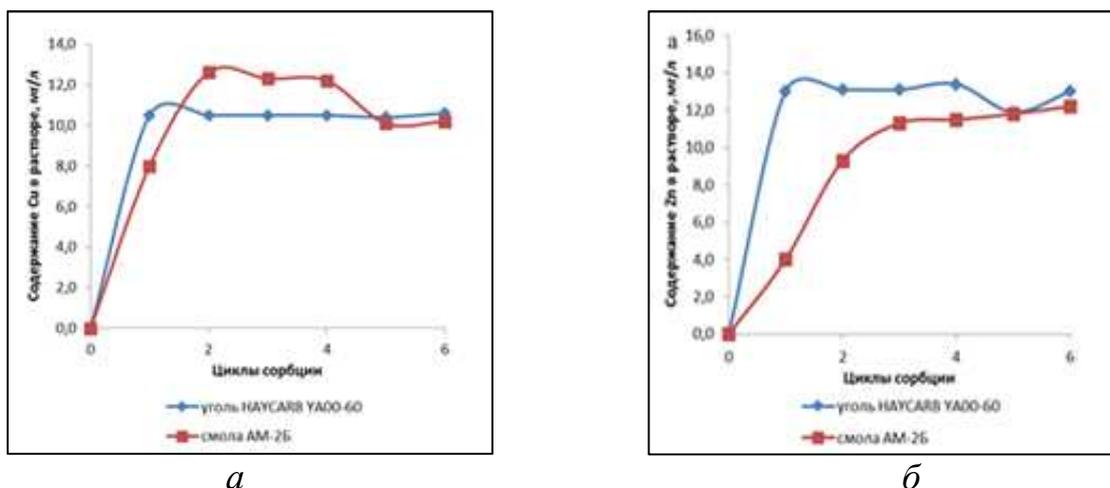
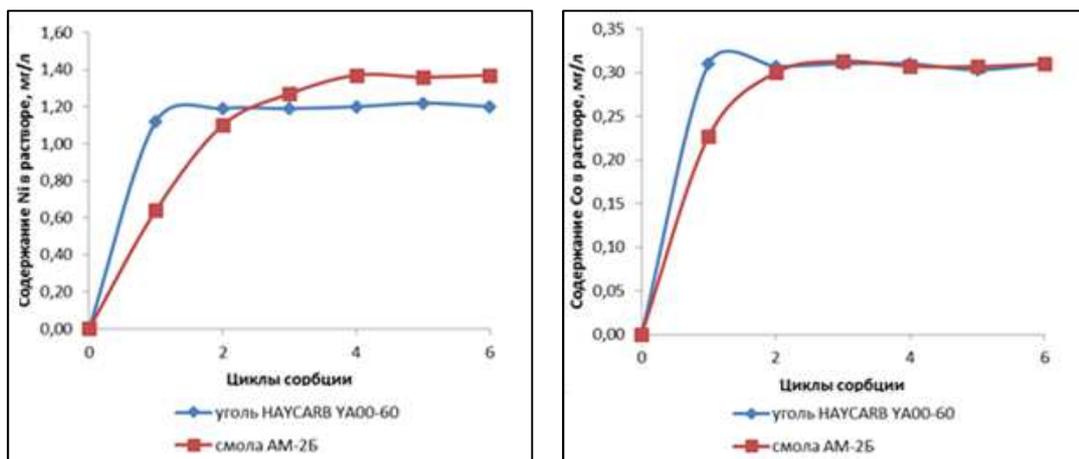


Рисунок 17 – Изменение содержания меди (а) и цинка (б) в маточных растворах после каждого цикла сорбции



a

б

Рисунок 18 – Изменение содержания никеля (*a*) и кобальта (*б*) в маточных растворах после каждого цикла сорбции

Как видно из рисунков 16-18, содержание золота в маточном растворе после сорбции смолой ниже, чем при сорбции углем, что указывает на более высокие сорбционные характеристики смолы. Извлечение металлов-примесей из золотосодержащих растворов активированным углем практически не наблюдается.

Смола достаточно эффективно сорбирует металлы-примеси в первом цикле процесса, в последующих циклах сорбции происходит конкурирующая сорбция золота и вытеснение из ионита ионов примесных металлов.

Насыщение сорбентов золотом по циклам приведено на рисунке 19.

Нами было изучено поведение основных сопутствующих примесей (Co и Cu) в процессе извлечения золота ионообменными смолами различной основности: AM-2Б (смешанной основности), АВ-17-8 и Purolite A-500 (сильноосновные смолы) [70].

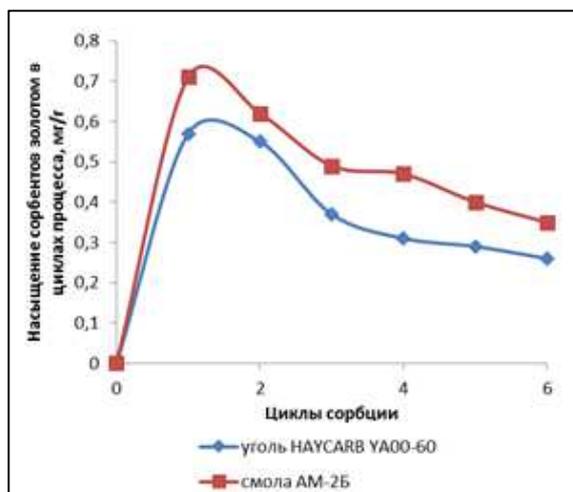
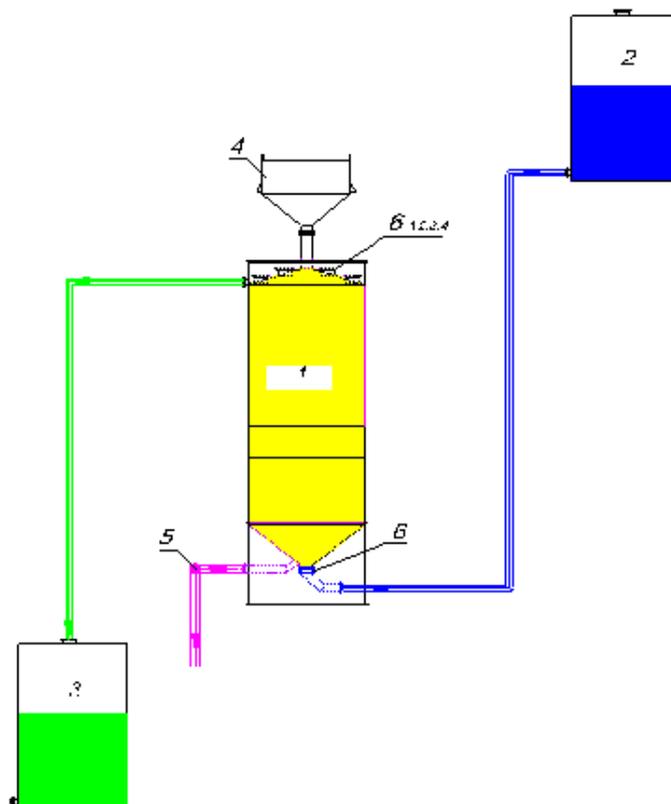


Рисунок 19 – Изменение насыщения сорбентов золотом по циклам процесса сорбции

Сорбцию осуществляли в динамическом режиме путем пропускания растворов через слой смолы в колонне снизу вверх (рисунок 20). Соотношение высоты слоя смолы в колоннах к диаметру колонны составляло (4-6) : 1. Скорость пропускания растворов через слой смолы поддерживали 4-5 удельных объемов в 1 час.



1 – сорбционная колонна; 2 – расходная емкость продуктивного раствора;
3 – емкость для маточного раствора; 4 – загрузка свежего ионита; 5 – разгрузка насыщенного ионита; 6 – дренажная сетка

Рисунок 20 – Схема сорбционной установки [70, с. 117]

Из представленных данных видно, что при одинаковых концентрациях золота в растворе, смола имеет более высокую емкость чем уголь. Кроме того, для обеспечения сбросных содержаний золота потребуется меньшая загрузка смолы, чем угля.

Исследования были проведены с использованием промышленных цианидных растворов, полученных при кучном выщелачивании золота из рудного сырья, состава, мг/л: золото – 1,13-1,20; медь – 60,8-63,2; кобальт – 1,73-1,78 [70, с. 117].

Отбор проб проводили 2 раза в сутки: через 8 и 24 часов от начала проведения сорбции. Растворы анализировали на содержание золота, меди и кобальта. Суммарное количество пропущенных растворов составил ~ 1000 уд.об.

Результаты исследований приведены в таблице А.1 (Приложение А) и на рисунках 21 и 22.

Из полученных данных видно, что самая высокая емкость по меди наблюдается при использовании смолы АВ-17-8 – 89,3 мг/г. Сорбция ионов меди смолой АМ-2Б происходит менее эффективно: емкость ионита по металлу не превышает величины 24,8 мг/г. Емкость сорбента Purolite А-500 по меди занимает промежуточное значение (3,45 мг/г) между емкостными характеристиками смол АМ-2Б и АВ-17-8.

После проскока (концентрация меди в растворе после сорбции достигает ~ 3-4 мг/л) все смолы теряют сорбционную способность по отношению к меди. Концентрация меди в маточных растворах заметно растет и в конце сорбции приближается к исходной величине. Вытеснение (десорбция) меди для разных ионитов наблюдается при различных удельных объемах пропущенных через смолу продуктивных растворов. Так, десорбция меди со смолы АМ-2Б наблюдается после пропускания 288 удельных объемов раствора, со смолы Purolite А-500 – 528 удельных объемов, а со смолы АВ-17-8 – 658 удельных объемов (рисунок 21) [70, с. 119]. Таким образом, по сорбционным характеристикам по отношению к меди наиболее эффективна смола АВ-17-8.

По отношению к кобальту смолы АВ-17-8 и Purolite А-500 имеют примерно одинаковые сорбционные показатели (рисунок 22) [70, с. 119]. Они значительно превышают сорбционные характеристики смолы АМ-2Б. После сорбции смолами АВ-17-8 и Purolite А-500 максимальное содержание кобальта в маточных растворах составляет 0,26 мг/л, а при использовании смолы АМ-2Б в фильтрате достигается концентрация кобальта 1,08 мг/л. Емкость по кобальту достигает величины 3,03 мг/г.

Величины емкости исследованных смол по золоту достаточно близки и составляют 2,86-3,14 мг/г. Наиболее эффективно золото сорбируется ионообменной смолой АВ-17-8. Содержание золота в растворах после сорбции не превышает 0,05 мг/л до 500 удельных объемов поликомпонентных продуктивных растворов, пропущенных через смолу.

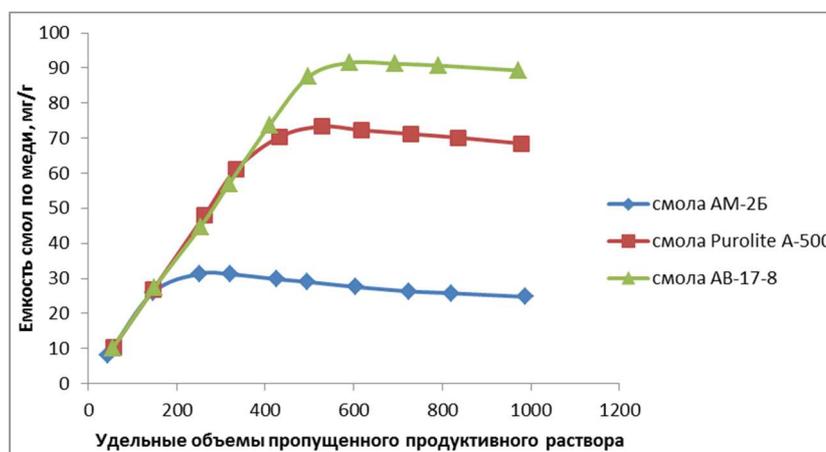


Рисунок 21 – Емкость анионитов по меди в зависимости от количества пропущенных продуктивных растворов [70, с. 119]

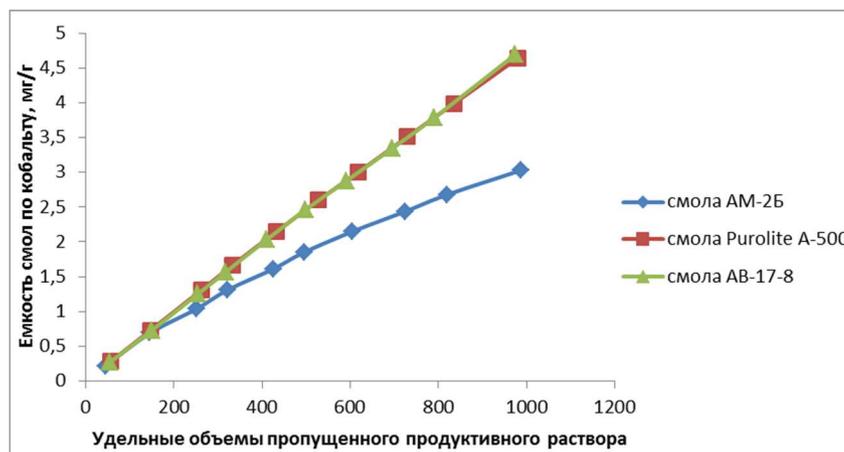


Рисунок 22 – Емкость анионитов по кобальту в зависимости от количества пропущенных продуктивных растворов [70, с. 119]

Низкое содержание золота (менее 0,05 мг/л) наблюдается до пропускания через колонну 150 удельных объемов раствора, а при 987 удельных объемах – увеличивается до 0,28 мг/л. Смола Purolite A-500 достаточно эффективно сорбирует золото (при пропускании ~ 400 уд. объемов раствора), причем содержание золота в растворах после сорбции не превышает 0,03 мг/л. При больших объемах продуктивных растворов, пропущенных через смолу, происходит быстрое увеличение концентрации золота в маточных растворах и при 979 удельных объемах пропущенного золотосодержащего раствора составляет 0,57 мг/л.

Полученные нами данные по сорбции золота, меди и кобальта из поликомпонентных цианидных растворов подтверждают повышенную селективность по отношению к золоту смолы смешанной основности AM-2Б. Сильноосновные смолы АВ-17-8 и Purolite A-500 являются коллективными сорбентами, которые в достаточной мере хорошо сорбируют все анионные комплексы металлов.

Были рассчитаны степени извлечения золота, меди и кобальта из продуктивных растворов ионообменными смолами AM-2Б, Purolite A-500 и АВ-17-8 в зависимости от пропущенных удельных объемов продуктивного раствора.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что наиболее высокие сорбционные показатели по отношению к золоту, меди и кобальту имеет смола АВ-17-8.

Сорбент марки Purolite A-500 имеет более низкие показатели по извлечению золота, удовлетворительные результаты по извлечению меди и достаточно высокую емкость по кобальту, по сравнению с показателями сорбции аналогичных ионов металлов на смоле АВ-17-8.

Смола AM-2Б достаточно эффективна по отношению к ионам золота, и имеет низкие сорбционные характеристики при извлечении меди и кобальта, проявляя селективность по отношению к золоту.

Из результатов следует, что используя изученные ионообменные смолы селективно выделить из поликомпонентного продуктивного раствора золото и металлы-примеси (медь и кобальт) не представляется возможным.

Для реализации сорбционного метода кондиционирования растворов по золоту и металлам-примесям возможен, как один из вариантов, метод двухстадиальной сорбции: предварительная сорбция золота ионообменной смолой АМ-2Б, обладающей пониженной емкостью по меди и кобальту, с последующей сорбцией металлов-примесей анионообменной смолой АВ-17-8, имеющей высокую сорбционную способность по отношению к ионам меди и кобальта. Наряду со смолой АМ-2Б при двухстадиальной сорбции золота из продуктивного раствора могут быть использованы активированные угли, имеющие самую высокую селективность по отношению к золоту при сорбции из растворов с повышенным содержанием металлов-примесей [70, с. 121].

Нами были проведены опыты [71, с. 127] по изучению влияния цианидных комплексов металлов на распределение золота в процессе его сорбции. Произведено сравнение сорбционных характеристик ионообменных смол. В качестве сорбентов были использованы макропористые аниониты смешанной основности марки АМ-2Б и Purolite А-93. Изучено влияние серебра и меди на сорбцию золота.

Серебро при всех изученных концентрациях относительно равномерно снижает емкость анионита Purolite А-93 по золоту (рисунок 23, а) [71, с. 128]. Так, при равновесной концентрации золота 3 мг/л емкость Purolite А-93 по золоту составила 112 мг/г при исходной концентрации серебра 5 мг/л; при 25 мг/л серебра – 32 мг/г, при 50 мг/л и при 50 мг/л – 30 мг/г (0,15 мг-экв/г). Таким образом, десятикратный избыток серебра по отношению к золоту снижает емкость анионита Purolite А-93 по золоту в 6 раз [71, с. 127].

Для анионита АМ-2Б также происходит снижение его емкости по золоту в присутствии серебра (рисунок 23, б) [71, с. 128]. Однако зависимость емкости АМ-2Б от содержания серебра несколько иная.

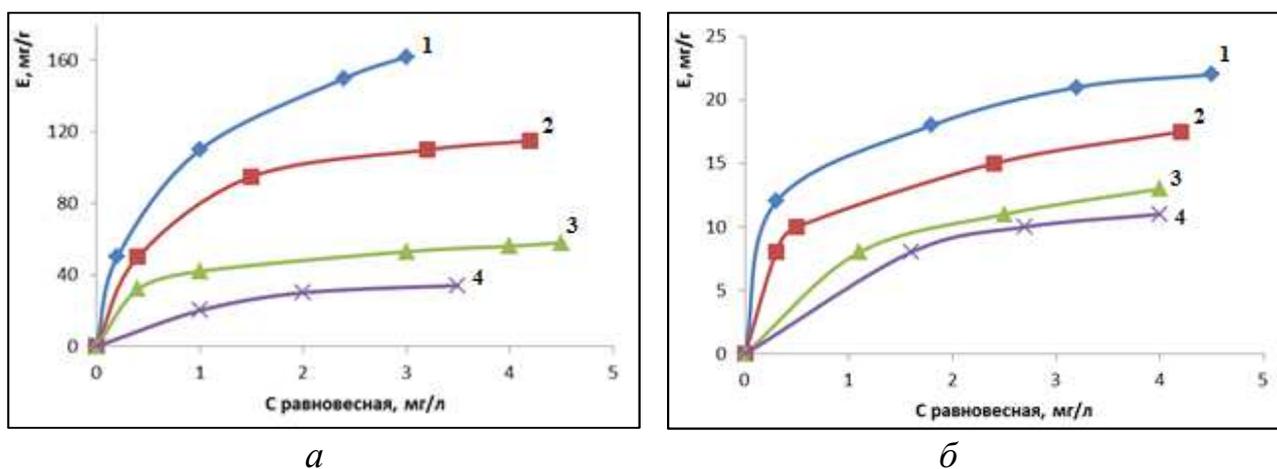
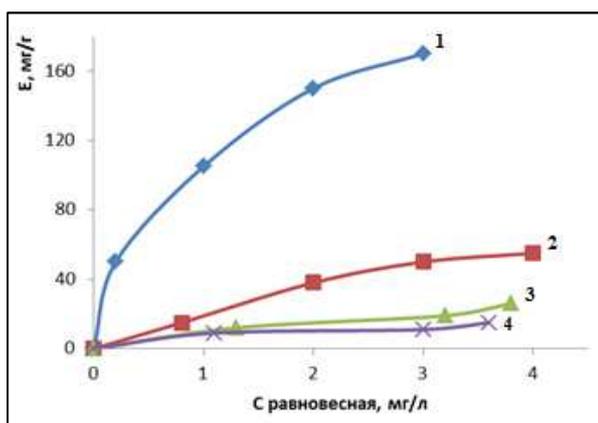


Рисунок 23 – Изотермы сорбции золота анионитами Purolite А-93 (а) и АМ-2Б (б) в присутствии серебра (мг/л): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 25; 4 – 50

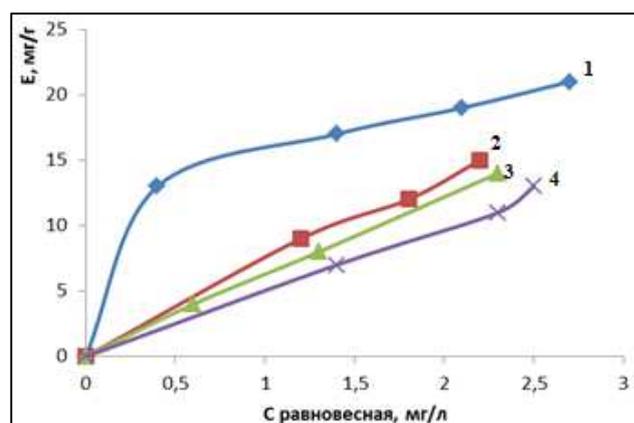
Увеличение концентрации серебра с 25 до 50 мг/л приводит к незначительному изменению емкости анионита по золоту. При равновесной концентрации золота 3 мг/л емкость анионита АМ-2Б по золоту составила при 5 мг/л серебра – 16 мг/г; при 25 и 50 мг/л -11-12 мг/г (~ 0,06 мг-экв/г), т.е. десятикратный избыток серебра снижает емкость анионита АМ-2Б по золоту примерно в 1,7 раза.

Изотермы сорбции золота в присутствии меди представлены на рисунке 24. Незначительное количество меди ~ 5 мг/л – рисунок 24, а, кривая 2, резко снижает емкость анионита Purolite A-93 по золоту с 170 мг/г до 46 мг/г при равновесной концентрации 3 мг/л. Повышении концентрации меди до 25 мг/л снижает емкость по золоту до 15 мг/г (0,075 мг-экв/г). Дальнейшее повышение концентрации меди до 50 мг/л незначительно изменяет емкость анионита Purolite A-93 по золоту.

Присутствие меди также снижает емкость по золоту при использовании анионита АМ-2Б (рисунок 24, б). Наиболее резкое снижение показатели сорбции наблюдается при введении 5 мг/л меди: емкость анионита падает до 133 мг/г. Десятикратный избыток меди понижает емкость по золоту до 9 мг/г (0,045 мг-экв/г) при равновесной концентрации золота 3 мг/л.



а



б

Рисунок 24 – Изотермы сорбции золота анионитами Purolite A-93 (а) и АМ-2Б (б) в присутствии меди (мг/л): 1 - 0; 2 - 5; 3 - 25; 4 – 50 [71, с. 129]

Таким образом, нетрудно заметить, что в присутствии цианидных комплексов металлов емкость по золоту анионита Purolite A-93 снижается в большей степени по сравнению с АМ-2Б и при больших концентрациях ионов-примесей емкости ионитов по золоту становятся практически равными. Анионит смешанной основности АМ-2Б проявляет гораздо большую селективность по золоту по сравнению с сильноосновным анионитом Purolite A-93. Можно заметить, что величина депрессирующего влияния цианидных комплексов на сорбцию золота возрастает с увеличением заряда и размера комплекса.

По результатам проведенных исследований по выбору сорбента для дальнейших исследований была принята смола марки АМ-2Б, так как она обладает повышенной селективностью к ионам золота, при этом сорбирует и ионы меди и кобальта. По сравнению со смолами АВ-17-8 и Purolite А-500 смола АМ-2Б является смешанной основности, которая имеет в своей структуре наличие бифункциональных третичных групп, содержащих атомы азота, способных образовывать с металлами активные группы. Также смола марки АМ-2Б обладает хорошей скоростью обмена, благодаря макропористой матрице.

Выбор данной смолы также обуславливается с экономической точки зрения, так как смола Украинского производства АМ-2Б значительно дешевле смол Английской компании Purolite. Кроме того, смола АМ-2Б широко используется в предприятиях СНГ из-за ее механической прочности, значительной селективностью по отношению к золоту. Данная смола выбрана и рекомендуется к использованию предприятием АО «Жалтырбулак». Поэтому в дальнейших исследованиях использована смола марки АМ-2Б.

3.2 Термодинамический анализ устойчивости цианидных комплексов золота, цинка, меди и кобальта с качественным описанием химических связей в образующихся координационных соединениях

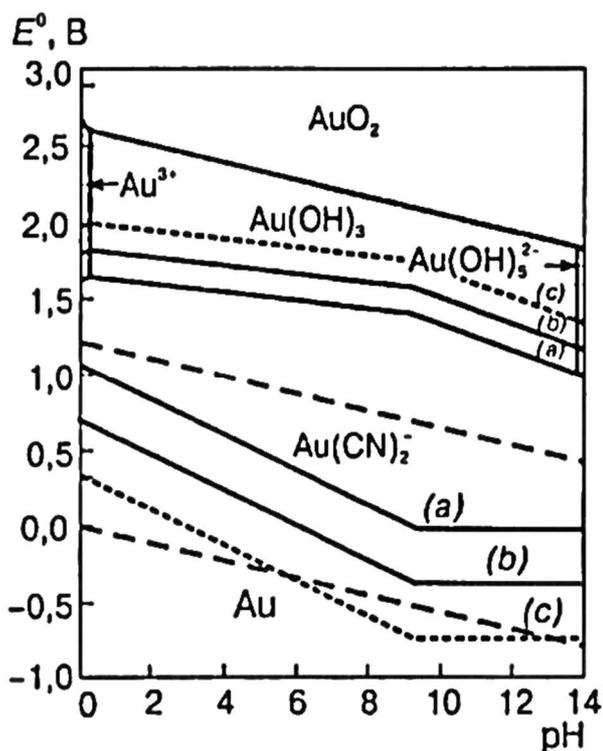
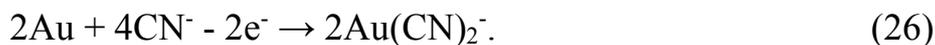
Цианидное выщелачивание золотосодержащих руд несмотря на высокую токсичность цианидных соединений до настоящего времени является наиболее широко используемым способом перевода золота в водный раствор. Предлагались альтернативные выщелачивающие золото менее токсичные реагенты такие как йод, бром [72], однако их использование не получило промышленного значения.

Цианидные комплексы известны почти для всех переходных металлов d-группы, а также для соседних металлов Zn, Cd и Hg. Устойчивость цианидных комплексов в известной мере связана с прочностью π -связи металл – CN. Однако способность группы CN к π -акцептированию, по-видимому, не столь велика, как у CO, NO⁺ или RNC, что объясняется наличием у этой группы отрицательного заряда [73].

Меньшую устойчивость цианидных комплексов нульвалентных металлов по сравнению с аналогичными карбонилами (устойчивость в практическом смысле, а не в смысле количественных термодинамических или химических свойств) часто рассматривают как доказательство слабой π -кислотности иона CN. При этом, однако, не следует забывать о том, что такие цианидные комплексы всегда несут большой отрицательный заряд, например [Ni(CN)₄]⁴⁻, и уже в силу этого одного должны обладать повышенной реакционной способностью [74].

Анализ Eh-pH диаграммы системы Au-C-N-H₂O (см. рисунок 25), построенной с учетом концентрации металла и цианид-ионов в растворе [22, с. 100], показывает что при увеличении концентрации CN⁻-ионов происходят существенные изменения, проявляющиеся в перестройке границ

полей устойчивости как золота, так и его оксидов и гидроксидов. Из рассмотренной диаграммы видно, что цианидные комплексы золота занимают значительные поля устойчивости внутри зоны, ограниченной линиями устойчивости воды. В результате реакции окисления воды становится возможным смещение реакции растворения металла вправо:



$[\text{CN}^-]$, моль/дм³: $a - 10^{-6}$; $b - 10^{-3}$; $c - 1,0$
 $C_{\text{Au}} = 10^{-3}$ моль/дм³

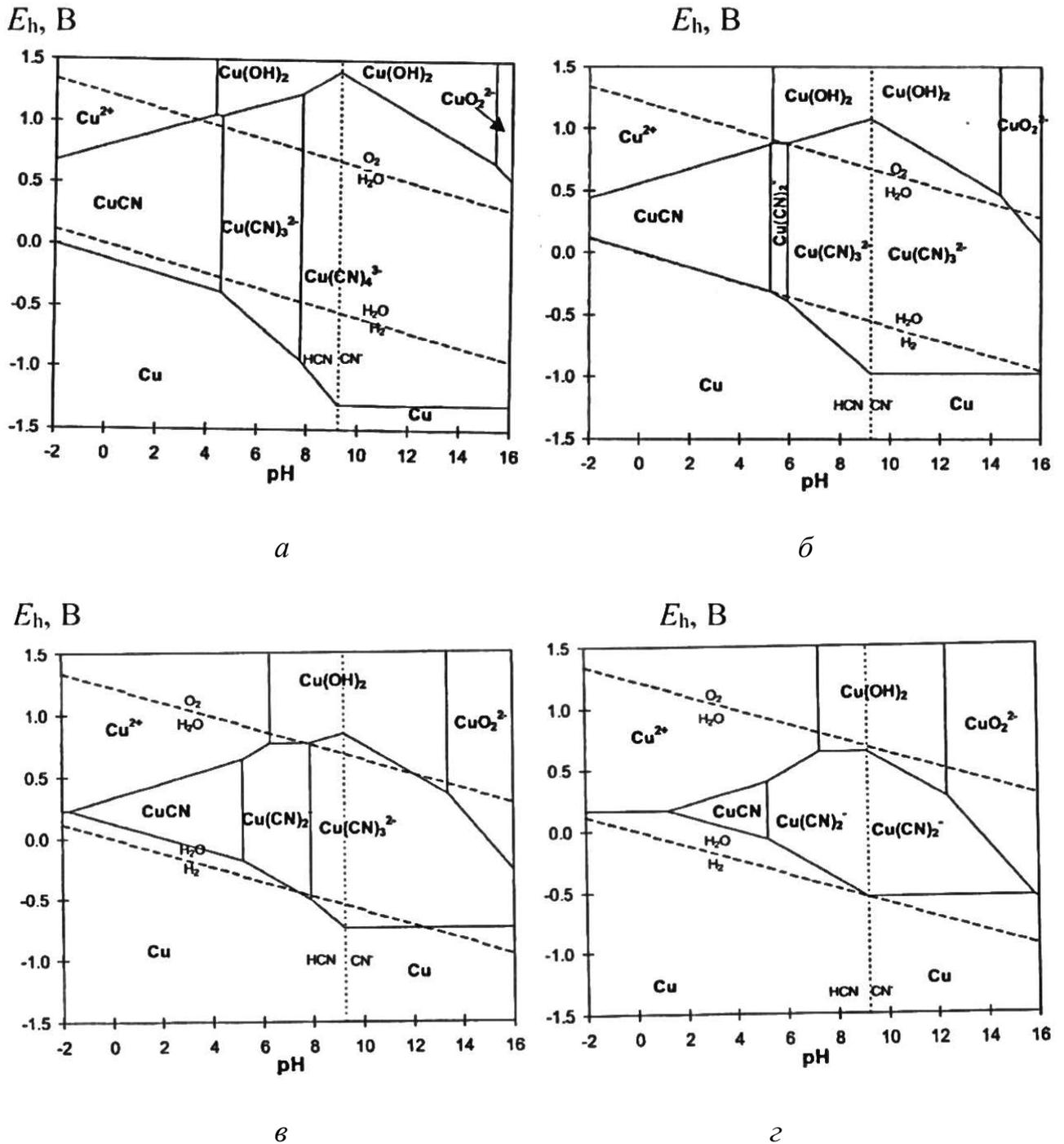
Рисунок 25 – Eh-pH диаграмма системы Au-C-N-H₂O при 25 °C [22, с.100]

При этом поле устойчивости комплекса $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ расширяется при увеличении концентрации цианида и сжимается при росте концентрации растворенного золота, причем воздействие цианид-ионов преобладает.

Металлом, обычно создающим наибольшие проблемы при цианировании золотосодержащих руд и концентратов, является медь. Ее отрицательное влияние проявляется в значительном потреблении цианида на стадии растворения и в совместной адсорбции вместе с золотом в процессах CIP, CIL, RIP и RIL [22, с. 103].

Из рассмотрения Eh-pH диаграмм систем медь-цианид-вода (рисунок 26 [75]) видно, что в условиях, характерных для «стандартного»

цианидного процесса (0,01-0,1 % $[\text{CN}^-]$), существует значительная зона устойчивого состояния иона $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ [22, с. 104], с уменьшением активности компонентов раствора область устойчивости иона $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ расширяется.



Активности компонентов раствора: *a* – 1,0, *б* – 10^{-2} , *в* – 10^{-4} , *г* – 10^{-6}

Рисунок 26 – Eh-pH диаграммы системы Cu-C-N-H₂O при 25 °C [75]

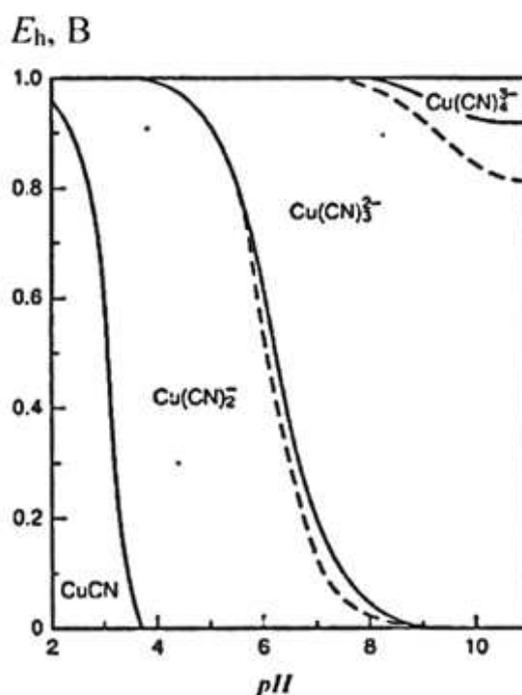
Из данных рисунка 27 [22, с. 104], где показаны относительные содержания цианидных комплексов меди в зависимости от величины pH и концентрации свободного цианида, видно, что анион $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ преобладает при

низких значениях pH и очень малых концентрациях свободного цианида, в то время как $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ образуется при высоких значениях pH и $[\text{CN}^-]$.

Однозарядный комплекс $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ устойчив только при низкой концентрации цианида. Устойчивость цианидных комплексов меди подтверждается значениями равновесных констант приведенных в таблице 8.

Таблица 8 – Равновесные константы для системы Cu-CN-H₂O

Температура, °С	- lg K _a	- lg K _{sp}	lg β ₂	lg K ₃	lg K ₄
25	9,21	20,00	24,00	5,30	1,50
40	8,84	19,10	22,98	4,91	1,11
50	8,60	18,33	22,35	4,67	0,86
60	8,41	17,60	21,75	4,45	0,64



$$[\text{CN}^-]_{\text{об}} = 220 \text{ мг/дм}^3, [\text{Cu}]_{\text{об}} = 22 \text{ мг/дм}^3$$

Рисунок 27 – Области существования устойчивых комплексных цианидов меди от величины pH [22, с. 104]

Простые катионы Cu^+ в цианидных растворах практически отсутствуют.

Высокая растворимость ряда минералов меди связывает значительную долю цианида, необходимого как для растворения золота, так и для его наличия в свободном состоянии.

В зависимости от состава некоторые сульфиды меди способны «отдавать» в цианидный раствор от 3 до 60 % содержащегося в них металла; наименее растворим халькопирит.

В процессе цианидного выщелачивания золота из рудного сырья наряду с золотом и рассмотренной выше примесью меди в водный раствор переходят

ионы ряда других примесных металлов. В продуктивном растворе металлы находятся в виде комплексных цианистых анионов: $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ [76-78].

Термодинамический анализ системы Au-C-N, проведенный с помощью компьютерной программы термодинамических расчетов Outokumpu HSC Chemistry версии 5.1 показал высокую вероятность протекания реакции:



в присутствии кислорода воздуха. При комнатной температуре энергия Гиббса имеет значение $\Delta G = -395,62$ кДж/моль.

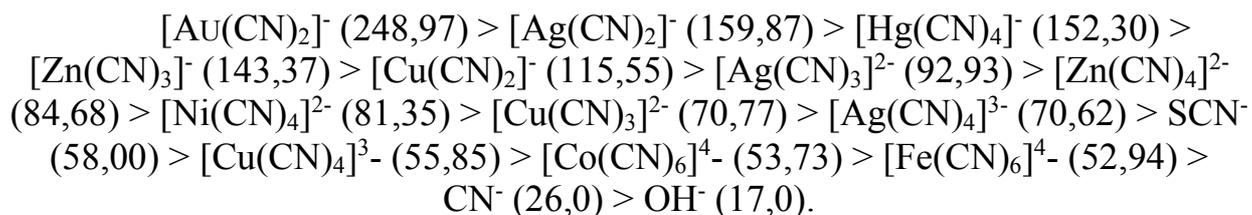
В таблице 9 представлены термодинамические показатели реакции растворения Au, Cu, Zn, Ni цианидными растворами в присутствии кислорода воздуха при температурах от 273 К до 313 К.

Таблица 9 – Термодинамические показатели реакции растворения Au, Cu, Zn, Ni цианидными растворами в присутствии кислорода воздуха в зависимости от температуры системы

$4\text{Au} + 8\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Au}(\text{CN})_2^- + 4\text{OH}^- \quad (28)$					
T, K	ΔH , kJ	ΔS , J/K	ΔG , kJ	K	Log K
273	-586,174	-648,446	-407,644	9,13E+77	77,961
283	-592,292	-671,221	-401,729	1,31E+74	74,116
293	-586,782	-652,096	-395,564	3,08E+70	70,489
303	-581,369	-633,939	-389,135	1,14E+67	67,056
313	-575,863	-616,070	-382,434	6,26E+63	63,797
$4\text{Cu} + 8\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Cu}(\text{CN})_2^- + 4\text{OH}^- \quad (29)$					
273	-432,968	-366,144	-332,956	4,75E+63	63,677
283	-449,425	-426,092	-328,777	4,54E+60	60,657
293	-454,632	-444,159	-324,427	6,49E+57	57,812
303	-460,313	-463,211	-319,890	1,33E+55	55,124
313	-466,277	-482,565	-315,162	3,75E+52	52,575
$2\text{Zn} + 4\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Zn}(\text{CN})_2 + 4\text{OH}^- \quad (30)$					
273	-721,865	-475,424	-592,074	1,97E+113	113,294
283	-739,943	-541,233	-586,774	2,05E+108	108,313
293	-745,230	-559,601	-581,267	4,31E+103	103,634
303	-750,052	-575,786	-575,589	1,72E+99	99,235
313	-754,618	-590,615	-569,756	1,23E+95	95,091
$2\text{Ni} + 4\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ni}(\text{CN})_2 + 4\text{OH}^- \quad (31)$					
273	-698,249	-542,982	-550,015	1,76E+105	105,246
283	-716,332	-608,806	-544,040	2,66E+100	100,424
293	-721,627	-627,202	-537,857	7,85E+95	95,895
303	-726,460	-643,425	-531,503	4,31E+91	91,634
313	-731,042	-658,302	-524,993	4,17E+87	87,620

В литературе имеются сведения, что перечисленные ранее цианидные комплексы металлов, сопутствующих золоту при цианидном выщелачивании золотосодержащих руд совместно сорбируются анионообменными сорбентами [79]. В отличие от перечисленных комплексов цианидный комплекс железа не проникает внутрь смолы АМ-2Б и адсорбируются на ее поверхности.

Если расположить анионы, присутствующие в цианистом растворе, в порядке уменьшения их грамм-эквивалента (значения в скобках после аниона), то получится ряд уменьшения сорбируемости их анионитами, близкий к экспериментальным данным [41, с. 86]:



Этот критерий объясняет также наблюдаемое на практике вытеснение со смолы золотом анионов серебра, меди, железа, ионов свободного цианида и др.

Преимуществом оценки сродства анионов по поляризуемости или грамм-эквивалентам является возможность использования определенных количественных характеристик для анализа процессов как сорбции, так и десорбции комплексных цианистых соединений.

Следует отметить, что ион дицианаурат имеет линейную структуру $[\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}]^-$, где между атомами азота и донорными атомами углерода имеется тройная связь (включая одну σ -связь и две π -связи). Высокая устойчивость этого комплекса определяется сильным связыванием между d -электронами атома золота и π -электронами цианидных групп. Проявлением устойчивости является отсутствие диссоциации иона $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ в водных растворах даже при нулевой концентрации свободного цианида.

На основании данных таблицы 10, в которой приведены значения констант образования комплексных цианидных ионов металлов, можно констатировать, что комплексный анион золота $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ отличается наиболее высокой прочностью – $\beta_n = 2,0 \cdot 10^{38}$ [80].

Таблица 10 – Общие константы образования β_n некоторых комплексов (водный раствор, 25 °C) [81]

М	n	β_n	М	n	β_n
<i>Лиганд CN⁻</i>					
Ag ^I	2	$7,1 \cdot 10^{19}$	Co ^{III}	6	$1,0 \cdot 10^{64}$
Au ^I	2	$2,0 \cdot 10^{38}$	Cu ^I	2	$1,0 \cdot 10^{24}$
Au ^{III}	4	$1,0 \cdot 10^{56}$	Ni ^{II}	4	$1,0 \cdot 10^{31}$
Co ^{II}	6	$1,2 \cdot 10^{19}$	Zn ^{II}	4	$4,2 \cdot 10^{19}$

Высокая прочность комплексного иона золота может быть подтверждена использованием правила 18 электронов (правилом благородного газа) [82]. В этом правиле говорится, что координационное соединение, в котором общее число валентных электронов приближается к числу 18 (число электронов в валентных оболочках благородных газов) является наиболее стабильным. На основании правила благородного газа можно утверждать, что цианидный комплексный анион золота $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ является стабильным и высокоустойчивым: электронная конфигурация валентной оболочки одновалентного катиона золота выглядит следующим образом $5s^25p^65d^{10}$. Следует отметить, что цианид-ион в качестве бидентатного лиганда координирует нейтральный атом золота через атомы углерода и азота, действуя как мостиковый лиганд (-CN-) с образованием бесконечного линейного (цепного) полимера [83], прочно встраивающегося в развитую пространственную структуру сорбента, в отличие от умеренно стабильных тетраэдрических комплексов переходных металлов.

Значительный успех в понимании устойчивости комплексных соединений может быть достигнут путем применения теории кристаллического поля [84, 85]. В теории кристаллического поля химическая связь комплексообразователь-лиганд считается электростатической. В соответствии с этой теорией лиганды располагаются вокруг комплексообразователя в вершинах правильных многогранников (полиэдров) в виде точечных зарядов. Лиганды, как точечные заряды, создают вокруг комплексообразователя электростатическое поле («кристаллическое поле», если рассматривать кристалл комплексного соединения или поле лигандов), в котором энергетические уровни комплексообразователя и прежде всего d -подуровни расщепляются, и их энергия изменяется. Характер расщепления, энергия новых энергетических уровней зависит от симметрии расположения лигандов (октаэдрическое, тетраэдрическое или иное кристаллическое поле).

Если рассмотреть случай октаэдрического расположения лигандов, то в центре октаэдра находится атом-комплексообразователь $M(+v)$ с электронами на d -атомных орбиталях, а в его вершинах – лиганды в виде точечных отрицательных зарядов. В условном ионе $M(+v)$, не связанном с лигандами, энергии всех пяти d -АО одинаковы (т.е. атомные орбитали вырожденные). Однако в октаэдрическом поле лигандов d -АО комплексообразователя попадают в неравноценное положение. Данные атомные орбитали подвергаются максимальному воздействию поля лигандов. Пятикратно вырожденные d -АО комплексообразователя, попадая в октаэдрическое поле лигандов, подвергаются расщеплению на две группы новых орбиталей – трехкратно вырожденные орбитали с более низкой энергией и двукратно вырожденные орбитали с более высокой энергией. Эти новые группы d -орбиталей с более низкой и более высокой энергией обозначают d_ϵ и d_γ (рисунок 28):

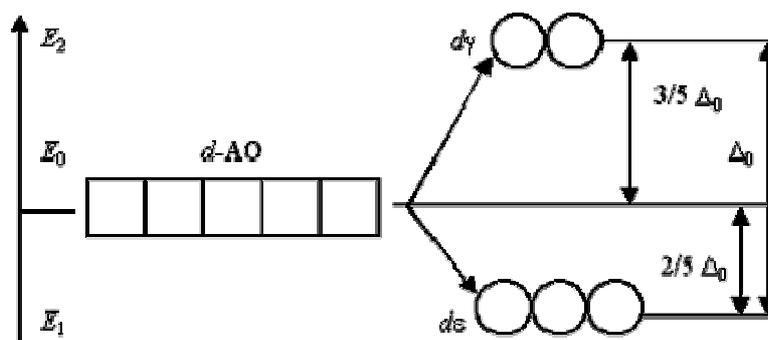


Рисунок 28 – Расщепление d -АО комплексообразователя в октаэдрическом поле лигандов

Разность энергий двух новых подуровней $d\epsilon$ и $d\gamma$ получила название параметра расщепления Δ_0 :

$$E_2 - E_1 = \Delta_0. \quad (32)$$

По способности увеличивать параметр расщепления металлов-комплексообразователей, находящихся в своих обычных степенях окисления, наиболее распространенные лиганды можно расположить в следующий спектрохимический ряд, вдоль которого значение Δ_0 монотонно растет:



Наиболее сильное электростатическое поле вокруг комплексообразователя и самое сильное расщепление d -АО вызывают лиганды NO_2^- , CN^- и CO .

Заселение $d\epsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталей происходит в полном соответствии с правилом Гунда и принципом Паули (рисунок 29). При этом независимо от значения параметра расщепления первые три электрона занимают квантовые ячейки $d\epsilon$ -подуровня:

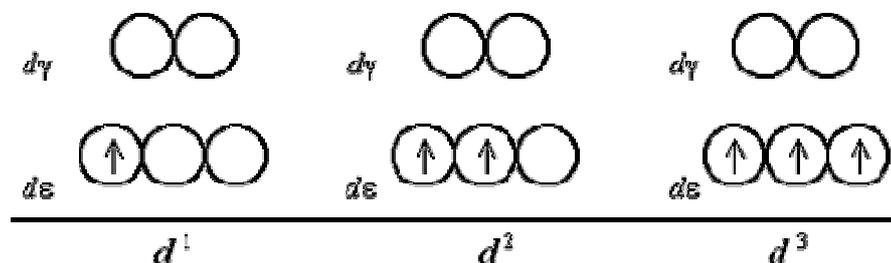
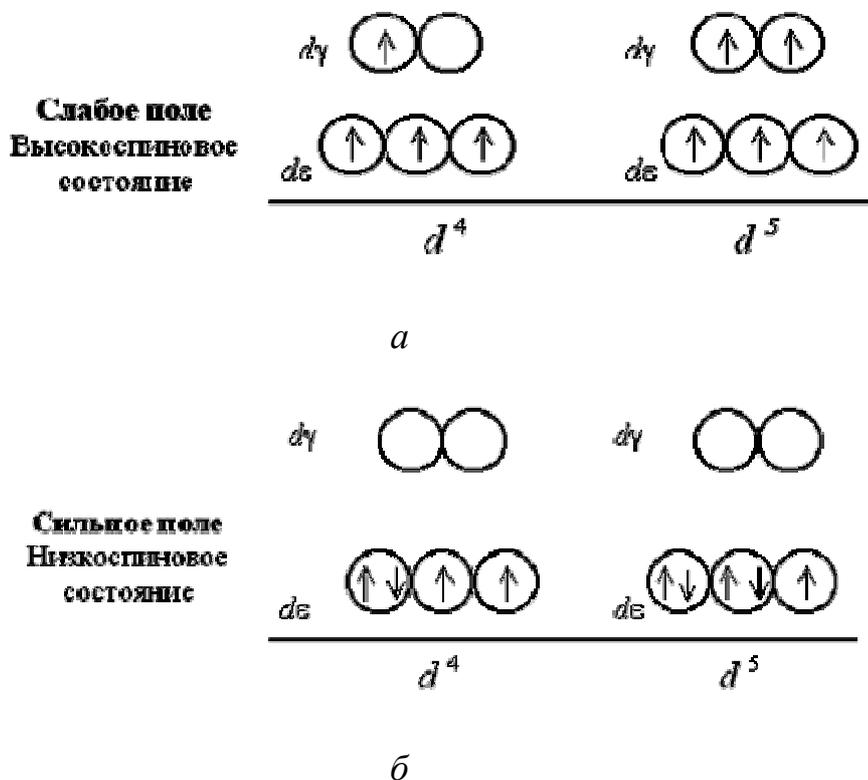


Рисунок 29 – Порядок заселения первых трех электронов на $d\epsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталях [81]

Если число электронов на d -подуровне комплексообразователя больше трех, при низком значении параметра расщепления (слабое поле лигандов)

электроны преодолевают энергетический барьер, разделяющий $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбитали; четвертый, а затем и пятый электроны заселяют квантовые ячейки $d\gamma$ -подуровня. Заселяющие квантовые ячейки 4 или 5 электронов имеют параллельные спины, поэтому получаемый комплекс оказывается сильно парамагнитен (рисунок 30).



a – в слабом поле лигандов; *б* – в сильном поле лигандов

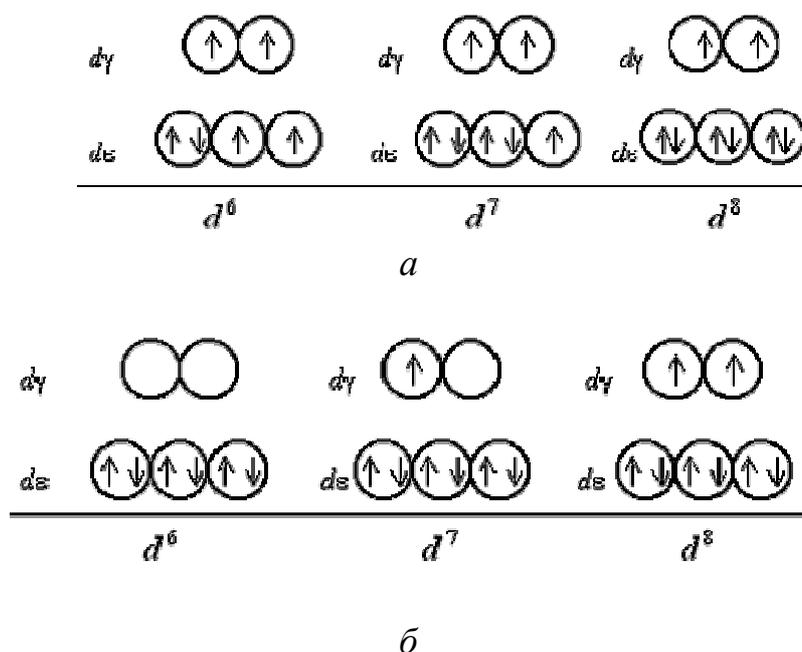
Рисунок 30 – Порядок заселения четвертого, пятого электронов на $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталях [81]

При сильном поле лигандов и высоком значении Δ_0 заселение четвертым и пятым электроном $d\varepsilon$ -подуровня исключено; происходит заполнение $d\gamma$ -орбиталей.

В сильном поле лигандов образуются одна, а затем две электронные пары на $d\varepsilon$ -подуровне, так что парамагнетизм комплекса оказывается гораздо слабее.

Шестой, седьмой и восьмой электроны в случае слабого поля оказываются снова на $d\varepsilon$ -подуровне, дополняя конфигурации до электронных пар (одной в случае d^6 , двух – d^7 и трех – d^8) (рисунок 31):

В случае сильного поля лигандов шестой электрон заселяет $d\varepsilon$ -АО, приводя к диамагнетизму комплекса, после чего седьмой и восьмой электроны поступают на $d\gamma$ -подуровень.



a – в слабом поле лигандов; *б* – в сильном поле лигандов

Рисунок 31 – Порядок заселения шестого, седьмого, восьмого электронов на $d\epsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталях [81]

Очевидно, при восьмиэлектронной конфигурации различия в строении между комплексами с лигандами слабого и сильного поля исчезают. Заселение орбиталей девятым и десятым электроном также не различается для комплексов обоих типов (рисунок 32):

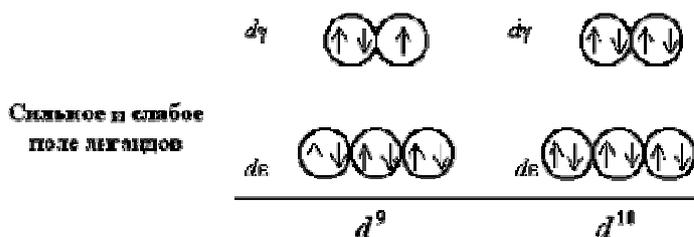


Рисунок 32 – Порядок заселения девятого и десятого электронов на $d\epsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталях [81]

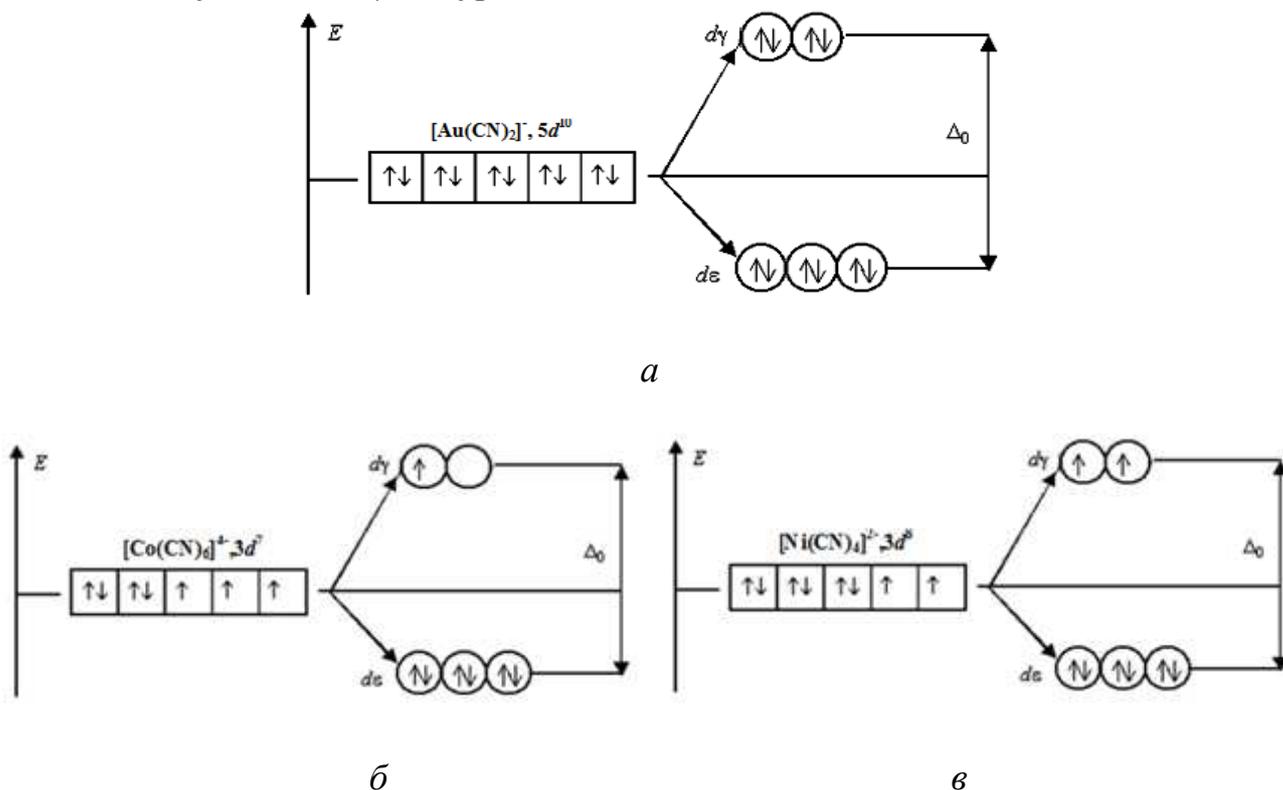
Эффектом кристаллического поля может быть вызвана и дополнительная устойчивость комплексных соединений в водных растворах [86]. Центральные ионы с большим значением энергии стабилизации кристаллического поля приобретают в результате комплексообразования повышенную устойчивость. При этом максимальная дополнительная устойчивость должна наблюдаться для лигандов, создающих сильное поле.

Комплексный цианидный анион золота является низкоспиновым, не содержит неспаренных электронов, поэтому он диамагнитен.

Поскольку комплексообразователь имеет электронную конфигурацию d^{10} , то переходы электронов с $d\varepsilon$ - на $d\gamma$ -подуровень или наоборот невозможны из-за отсутствия вакантных орбиталей. Такой комплексный анион отличается высокой стабильностью и устойчивостью.

С позиции теории кристаллического поля хорошо объясняется высокая устойчивость цианидного комплекса золота. Рассмотрим электронное строение комплексного иона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. В соответствии с расположением в спектрохимическом ряду, CN^- -ион относится к числу лигандов сильного поля.

Комплексообразователи в комплексах $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ имеют конфигурацию $3d^{10}$ и заселение электронами атомных орбиталей в комплексах будет происходить по схеме, подобной той, что представлена для комплексного аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (рисунок 33). Данные комплексные анионы также имеют высокие значения констант образования (см. таблицу 11). Что касается комплексных анионов $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, то их электронные конфигурации принимают значения $3d^7$ и $3d^8$ соответственно. Поскольку лиганды CN^- создают сильное кристаллическое поле, в перечисленных ионах кобальта и никеля все $3d^6$ -электроны размещаются на более энергетически выгодной $d\varepsilon$ -орбитали. Седьмой электрон атома кобальта и восьмой атом никеля поступают на $d\gamma$ -подуровень:



$a - [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$; $b - [\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$; $v - [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

Рисунок 33 – Электронные строение цианидных комплексных ионов [81]

Данные комплексные анионы являются высокоспиновыми, они содержат неспаренные электроны и парамагнитны. Цианидные комплексные анионы

кобальта и никеля являются достаточно стабильными: их константы образования имеют значения $\beta_{Co} = 1,2 \cdot 10^{19}$ и $\beta_{Ni} = 1,0 \cdot 10^{31}$. Однако комплексный анион золота отличается более высокой устойчивостью ($\beta_{Au} = 2,0 \cdot 10^{38}$), что должно в свою очередь оказать положительное воздействие на селективное элюирование ионов металлов-примесей из фазы сорбента в результате их перевода в роданидные комплексы в процессе первой стадии десорбции металлов растворами роданида натрия (таблица 11). Прочный цианидный комплекс золота $[Au(CN)_2]^-$ сохраняется в фазе ионита.

Таблица 11 – Общие константы образования β_n некоторых комплексов (водный раствор, 25 °С)

М	n	β_n	М	n	β_n
<i>Лиганд NCS⁻</i>					
Au ^I	2	$1,0 \cdot 10^{23}$	Cu ^I	2	$1,3 \cdot 10^{12}$
Au ^{III}	4	$1,0 \cdot 10^{42}$	Cu ^{II}	4	$3,3 \cdot 10^6$
Co ^{II}	4	$2,0 \cdot 10^2$	Zn ^{II}	4	$5,0 \cdot 10^3$

По мнению других ученых, основной причиной селективности анионитов является изменение структуры воды во внешнем растворе и в растворе фазы ионита под действием обменивающихся ионов [40, с. 90, 87]. В фазе ионита на каждый ион приходится меньше несвязанных или свободных молекул воды и степень гидратации ионов меньше, чем во внешнем растворе.

Вода в фазе ионита имеет менее развитую, нарушенную структуру вследствие высокой концентрации фиксированных групп и противоионов, а также наличия углеводородной матрицы, что сильно влияет на взаимодействие ионов с молекулами воды и последних между собою. В связи с этим основным фактором, определяющим селективность анионитов, предлагается считать различие в склонности обменивающихся ионов к гидратации. Селективность ионита к аниону уменьшается с увеличением склонности его к гидратации.

Энергия гидратации ионов определяется их размером, величиной заряда и для многоатомных анионов структурными факторами, особенно наличием гидрофильных групп. Анионы вследствие относительно больших размеров гидратированы слабо, но все же более гидратированы в разбавленном растворе, чем в фазе ионита. Поэтому менее гидратированные анионы будут преимущественно переходить в фазу ионита.

В случае комплексных цианистых анионов в пределах одной группы периодической системы элементов размер анионов возрастает, а степень гидратации уменьшается с ростом атомного номера металла, и в результате усиливается селективность смолы к таким анионам. Например, для цианистых анионов меди, серебра и золота размер анионов возрастает, а степень гидратации ослабевает при переходе от меди к золоту, и соответственно этому селективность данных анионов должна быть представлена рядом $[Au(CN)_2]^- > [Ag(CN)_2]^- > [Cu(CN)_2]^-$ [41, с. 90], который подтвержден экспериментально.

Аналогичное положение наблюдается в случае цианистых анионов никеля, палладия и платины, для которых экспериментально установлен ряд селективности $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, обратный ряду, соответствующему степени их гидратации. Однозарядные анионы золота и серебра менее гидратированы, чем двухзарядные анионы комплексных цианидов меди, цинка и никеля, а последние – менее чем четырехзарядные ионы ферроцианида. Расположение анионов, присутствующих в цианистом растворе, в порядке возрастания склонности их к гидратации, удовлетворительно соответствует ряду сродства, установленному экспериментально.

Представления о роли гидратации и структуры воды в сложном комплексе явлений, наблюдаемых в процессе сорбции на ионитах, удовлетворительно объясняют селективность перехода анионов в фазу ионита, но не могут обосновать ряд положений, установленных при сорбции анионов золота и серебра из цианистых растворов, например необратимость обмена и высокую прочность связи анионов золота и серебра с анионитами, более высокую емкость и селективность в отношении золота и серебра слабоосновных и бифункциональных анионитов, трудность десорбции благородных металлов.

Не уменьшая роли гидратации ионов в сорбционном процессе, следует отметить преобладающее влияние на сродство и селективность сорбции комплексных цианистых анионов электростатических и поляризационных взаимодействий их с катионными группами смолы с учетом структуры и физико-химических свойств обменивающихся анионов.

Стабильный анион цианида золота, конкурирующий с цианидами примесных металлов, более чем на 96 % остается в фазе смолы. Элюаты, содержащие примеси тяжелых цветных металлов по мере их накопления могут быть направлены на извлечение ценных компонентов.

Наиболее эффективным десорбентом дицианаурат-иона являются слабокислые растворы тиомочевины (тиокарбамида). Элюирующая способность тиомочевины объясняется ее высокой поляризуемостью и склонностью к комплексообразованию.

При взаимодействии с $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в кислой среде тиокарбамид вытесняет цианид-ион и связывает золото посредством пары свободных электронов серы в катионный комплекс (по данным Рейнольдса) $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+$, который не способен удерживаться анионитом. Смола при этом переходит в Cl^- или SO_4^{2-} -форму, а освободившиеся ионы CN^- в HCN . Процесс элюирования золота протекает по реакции [88]:

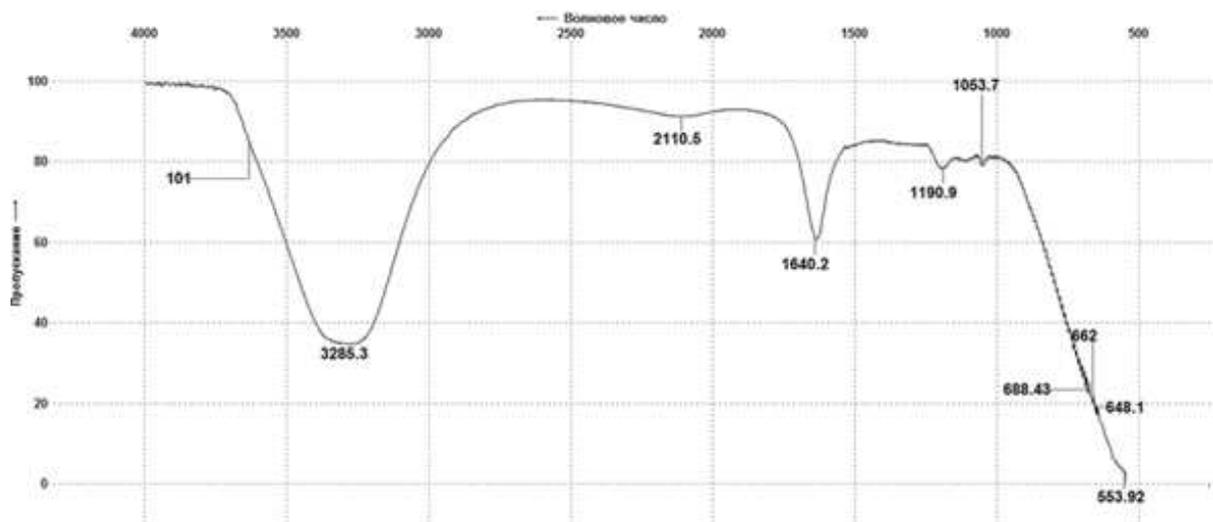


В работе [17, с. 218] на примере изучения золото- и теллурсодержащих систем, отмечается что в кислых водных растворах в области значений pH среды от 0 до 4 ионы металла могут сосуществовать с ТМ-комплексом золота- $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+$.

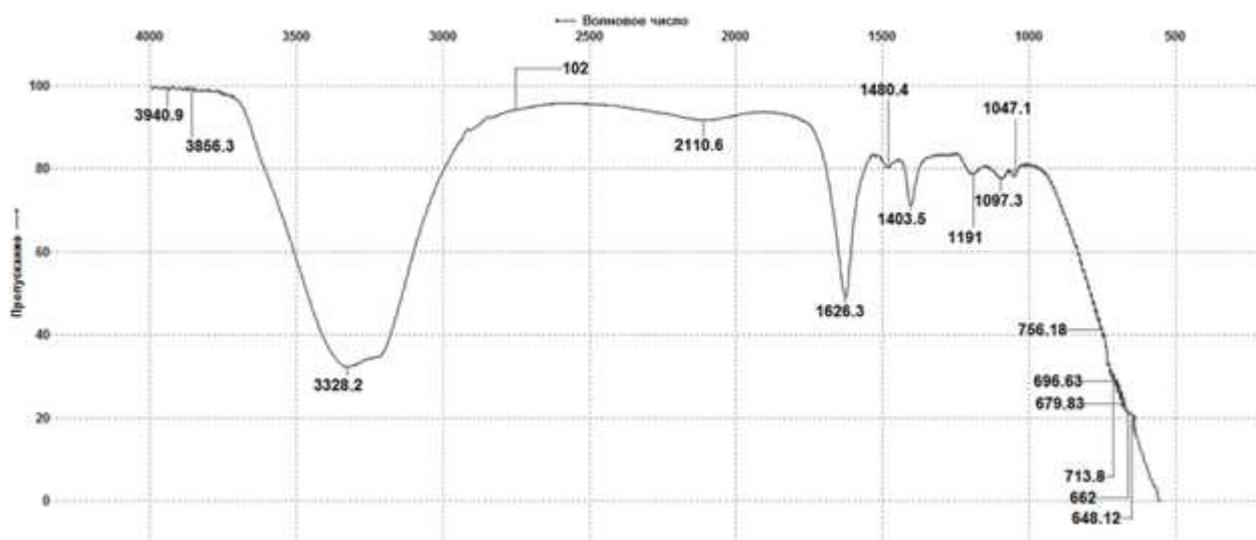
Результаты проведенных исследований по устойчивости цианидных, роданидных и тиомочевинных комплексов золота были подтверждены ИК-спектроскопическим анализом элюатов, полученных после роданидного и тиомочевинного элюирования ионов примесных металлов и золота (рисунок 34).

ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ФТ801 в спектральном диапазоне $350-7800\text{ см}^{-1}$ с неохлаждаемым пироэлектрическим фотоприемником при соотношении сигнал : шум более $25\ 000 : 1$.

В спектре (рисунок 34, *а*) роданидного элюата присутствует малоинтенсивный пик при $553,92\text{ см}^{-1}$, отнесенная к Au-CN.



а



б

а – роданидный элюат; *б* – тиомочевинный элюат

Рисунок 34 – ИК-спектры элюатов

Обнаружение наличия Au-CN-групп в спектре подтверждает незначительный переход в водную фазу золота в процессе элюирования раствором роданида натрия. По экспериментальным данным потери золота на первой стадии элюирования не превышает 4 %. Колебания в области $1403,5 \text{ см}^{-1}$ характеризует наличие C=S. Наличие полосы поглощения в области $2110,5 \text{ см}^{-1}$, соответствует колебаниям $[\text{NCS}]^-$ групп роданид иона [89, 90]. Полосы поглощения роданидных комплексов металлов-примесей не были обнаружены из-за их проявления при близких значениях волновых чисел с $[\text{NCS}]^-$, кроме того, концентрации комплексов металлов незначительны по сравнению с концентрацией элюирующего раствора.

В ИК-спектре образцов тиомочевинного элюата наблюдается характерная полоса в области $2110,5 \text{ см}^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям NH_2 -групп тиомочевины (рисунок 34, б). Колебания C=S проявляются при $1403,5 \text{ см}^{-1}$. Поглощение при $648,12 \text{ см}^{-1}$ [89, 90] указывает на наличие структурного фрагмента $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^+$. Таким образом, присутствию золота в ионите после цианидного выщелачивания в виде $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и его сохранение после роданидного элюирования подтверждается результатами ИК-спектроскопического анализа. В процессе элюирования 1 стадии растворами роданида натрия незначительный переход золота в элюат также происходит в форме цианидного комплекса. ИК-спектроскопическим методом подтверждается, что в процессе тиомочевинного элюирования золото десорбируется в виде комплекса $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^+$ не удерживаемого ионита, в следствии его положительного заряда.

3.3 Изучение кинетики сорбции золота анионитом АМ-2Б

Для проведения кинетических исследований процесса сорбции золота анионитом АМ-2Б исходную анионообменную смолу подвергали контакту с 3 % NaOH, для перевода ее из хлор-формы в гидроксильную- форму, что должно привести к уменьшению расхода щелочи при сорбции благородного металла из щелочной среды. На рисунке 35 приведен результат ИК-спектроскопического анализа исходной смолы, находящейся в гидроксильной форме.

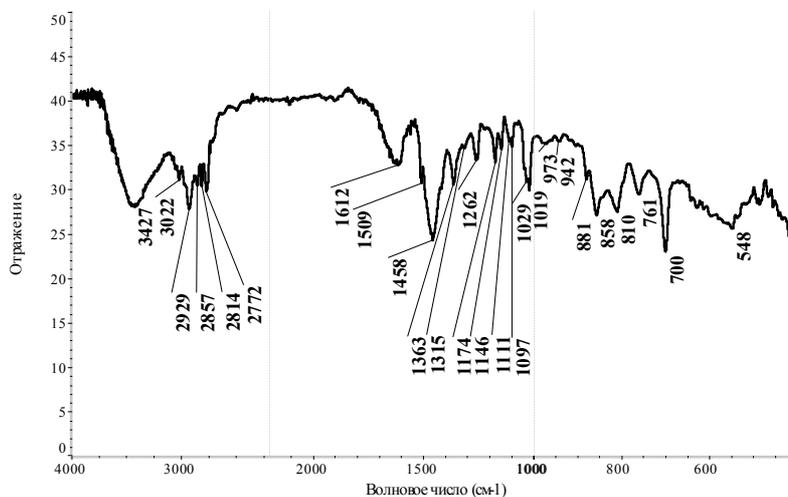


Рисунок 35 – Инфракрасный спектр свежего ионита АМ-2Б

Отнесение полос поглощения группам элементов приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Отнесение основных полос поглощения в спектрах образца исходного анионита АМ-2Б [91]

Волновое число, см ⁻¹	Отнесение основных полос поглощения
3427	валентные (ν_{OH}) колебания ОН-групп
3022	валентные колебания $=C_{(ароматические\ соед.)}H$ и $=C_{(алициклические\ соед.)}H$
2929	валентные асимметрические (ν_{as}) и симметричные (ν_s) колебания метильной и метиленовой групп
2857	валентные (ν_{C-H}) колебания связи С-Н метиленовой (CH ₂) группы
1612	валентные скелетные колебания -C=C- ароматического фрагмента
1458	деформационные ножничные колебания δ CH ₂ -группы и асимметричные колебания CH ₃
1363	деформационные колебания ОН в -СН-ОН
1262	деформационные колебания вторичной ОН-группы
1174	внеплоскостные деформационные колебания СН-группы метазамещенного ароматического фрагмента
1146	валентные (ν_{C-O}) колебания простой эфирной связи С-О
1029	плоскостные деформационные колебания связи С-Н
942	внеплоскостные деформационные (вверные) колебания метиленовой (CH ₂) группы
858	внеплоскостные деформационные (вверные) колебания метиленовой (CH ₂) группы
761	внеплоскостные деформационные (δ_{C-H}) колебания С-Н группы
690	внеплоскостные деформационные колебания
548	деформационные колебания С-С связи

Насыщение ионита проводили из модельных растворов, аналогичных по составу промышленным растворам, с содержанием металлов, мг/л: Au – 4,39; Cu – 106,0; Ni – 18,5; Zn – 30,7; Co – 17,0; рН раствора поддерживали 11-12, концентрацию NaCN в растворе – 0,038 %. Исследования проводили в лабораторной сорбционной колонне в динамических условиях, путем пропускания через слой ионита продуктивный раствор. Результаты эксперимента приведены в таблице А.2 (Приложение А).

Проведенные исследования показали, что степень извлечения золота ионитом АМ-2Б составляет при первых пропущенных объемах 99,54 %.

Установление кинетических характеристик важно, как для выяснения механизма сорбционного процесса, так и для наиболее эффективной его промышленной реализации. Кинетические кривые позволяют установить скорость достижения равновесия, максимальную рабочую емкость смолы.

Как известно, процесс ионного обмена рассматривают как последовательность стадий: диффузия иона из раствора к поверхности зерна

ионита и обратно, диффузия внутри зерна ионита от поверхности к ионогенной группе и химическая реакция обмена ионов.

Гелевая кинетика (лимитирующая стадия – диффузия в зерне ионита) характеризуется неизменностью хода кинетической кривой при увеличении скорости перемешивания внешнего раствора, отсутствием влияния концентрации раствора и независимостью коэффициента диффузии от радиуса частиц ионита, т.е. продолжительность времени для достижения определенной степени обмена прямо пропорционально квадрату характеристического размера частиц.

Пленочная кинетика (лимитирующая стадия – диффузия в объеме раствора) характеризуется увеличением скорости процесса сорбции с ростом концентрации раствора и интенсивности перемешивания.

Смешанная диффузионная кинетика включает в себя признаки описанных выше типов [92-94].

Для расчета коэффициентов диффузии при сорбции золота пользовались рассуждениями правомерными для нестационарных процессов, в которых скорость концентрации диффундирующего вещества в данной точке среды меняется во времени, следовательно, является функцией времени и координат точки в пространстве.

Перемещение вещества в случае диффузионной кинетики подчиняется законом Фика:

$$Q = - DF\partial C/\partial x, \quad (34)$$

$$\partial q/\partial \tau = DF\partial^2 C/\partial x^2, \quad (35)$$

где q – поток вещества;

D – коэффициент диффузии;

F – площадь поперечного сечения, через которую проходит поток перемещающегося вещества;

C – концентрация;

x – координата в направлении потока диффузии.

Решение этого дифференциального уравнения возможно лишь при наличии известных граничных условий.

Исходя из второго закона Фика, Бойд, Адамсон и Майерс разработали практический метод определения коэффициента диффузии [95].

$$\partial q/\partial \tau = D\partial^2 q/\partial x^2, \quad (36)$$

решенного Бауэрром в следующем виде:

$$F = 1 - 6/\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} 1/n^2 \exp(-D \pi^2 n^2 \tau/r^2), \quad (37)$$

где $F = q_\tau/q_\infty$ - отношение продиффундировавшего количества вещества за время $\tau(q_\tau)$ к равновесному количеству сорбированного вещества (q_∞);

n – количество слоев шарообразной частицы;

r – радиус зерна, см.

Величина F определяется экспериментально – построением кинетических кривых в координатах $F = f(\tau)$,

$$F = E_{\tau}/E_{\max}, \quad (38)$$

где E_{τ} – емкость ионита в момент времени τ ,

E_{\max} – максимальная емкость ионита в заданных условиях.

Подставим экспериментальные значения в уравнение, получим:

$$F_1 = 0,41/0,93=0,44;$$

$$F_2 = 0,62/0,93=0,67;$$

$$F_3 = 0,85/0,93=0,91;$$

$$F_4 = 0,89/0,93=0,96;$$

$$F_5 = 0,91/0,93=0,98.$$

Для практического определения D необходимо выразить $B\tau$ от F , где

$$B\tau = D\pi^2/r^2 \quad (39)$$

или

$$D = B\tau^2/\pi^2. \quad (40)$$

На основании $F = f(B\tau)$ для различных интервалов значения F могут быть выведены в уравнения.

Уравнение F принимает вид [96]:

$$F = 1 - 6/\pi^2 e^{-B\tau} \quad (41)$$

или

$$B\tau = -\log_e \pi^2/6(1-F). \quad (42)$$

Подставим рассчитанные значения F в уравнение, получим:

$$B\tau_1 = -2,30258\lg(1-0,44) - 0,49770 = 0,08;$$

$$B\tau_2 = -2,30258\lg(1-0,67) - 0,49770 = 0,61;$$

$$B\tau_3 = -2,30258\lg(1-0,91) - 0,49770 = 1,91;$$

$$B\tau_4 = -2,30258\lg(1-0,96) - 0,49770 = 2,72;$$

$$B\tau_5 = -2,30258\lg(1-0,98) - 0,49770 = 3,41.$$

Полученные значения $B\tau$ используются для определения B [97] так как

$$B = B\tau/\tau. \quad (43)$$

Одним из возможных вариантов определения коэффициента диффузии, является нахождение последнего по тангенсу угла наклона [98].

Построим график зависимости F от корня квадратного τ и по тангенсу угла найдем значение коэффициента диффузии (рисунок 36).

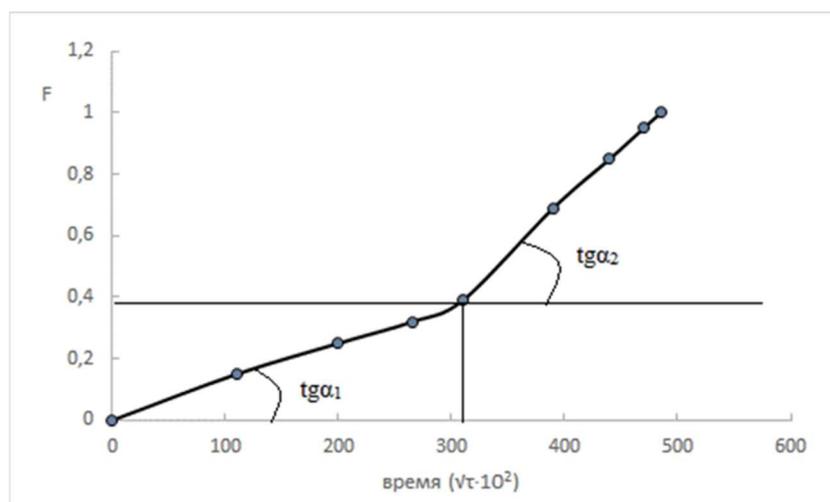


Рисунок 36 – График зависимости F от корня времени ($\sqrt{\tau} \cdot 10^2$ сек)

Из данных рисунка 36 видно, что происходит изменения угла, $\alpha_2 > \alpha_1$, что свидетельствует об изменении режима протекания реакции. В начале процесса преобладает пленочная кинетика, затем – гелевая кинетика.

$$D = \text{tg}\alpha_1 = F/\sqrt{\tau} = 0,44/320 = 0,001375 = 1,375 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с} \quad (44)$$

Полученное значение коэффициента диффузии считается очень приближенным. Поэтому на основании уравнения (9) [97, 98] получим:

$$D = Br^2/\pi^2. \quad (45)$$

Используя уравнение рассчитаем эффективные коэффициенты диффузии:

$$D_1 = 0,000024 \times 0,00099/9,86 = 0,0000000024 = 0,24 \times 10^{-8}, \text{ см}^2/\text{с};$$

$$D_2 = 0,000032 \times 0,00099/9,86 = 0,0000000032 = 0,32 \times 10^{-8}, \text{ см}^2/\text{с};$$

$$D_3 = 0,000036 \times 0,00099/9,86 = 0,0000000036 = 0,36 \times 10^{-8}, \text{ см}^2/\text{с};$$

$$D_4 = 0,000045 \times 0,00099/9,86 = 0,0000000045 = 0,45 \times 10^{-8}, \text{ см}^2/\text{с};$$

$$D_5 = 0,000047 \times 0,00099/9,86 = 0,0000000047 = 0,47 \times 10^{-8}, \text{ см}^2/\text{с}.$$

На основании вышеуказанных величин была рассчитана энергия активации сорбции золота по уравнению, подобному уравнению Аррениуса [99]:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_{\text{акт}}}{RT}}, \quad (46)$$

где E_a – кажущаяся энергия активации, кДж/моль;

D_0 – константа, $\text{м}^2/\text{с}$;

D – эффективный коэффициент диффузии металла в ионите, $\text{м}^2/\text{с}$;

R – универсальная газовая постоянная $8,3144 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$;

T – температура, К .

Значения кажущейся энергии активации рассчитывали по угловому коэффициенту:

$$E_a = R \cdot |\text{tg}\alpha|. \quad (47)$$

Таким образом из расчетов следует, что кинетика сорбции золота на смоле марки АМ-2Б, вероятно определяется внешней (пленочной) диффузией, когда $E_a = 0,11 \text{ кДж}/\text{моль}$.

Поскольку иониты промышленных марок могут содержать зерна смолы различных размеров нами была исследована кинетика сорбции золота макропористым ионитом АМ-2Б, в сравнении с Purolite А-93 в хлор-форме [100] в зависимости от величин зерен смол.

Концентрацию золота в исходном растворе поддерживали $\sim 5 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

На рисунке 37 [100, с. 201] приведены кинетические кривые зависимости степени достижения равновесия ($F=f(t)$) анионитами Purolite А-93 (а) и АМ-2Б (б) различного зернения, где F – степень достижения равновесия, определяемая отношением количества сорбированного компонента в единицу времени к количеству сорбированного компонента в момент равновесия системы.

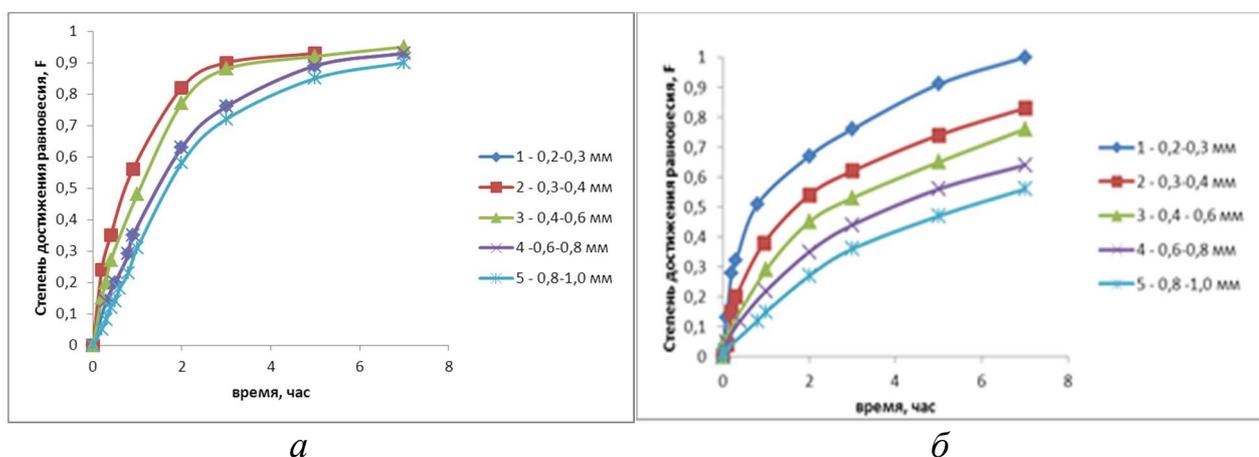


Рисунок 37 – Зависимость скорости сорбции дицианоаурата от величин зерен ионитов Purolite А-93 (а) и АМ-2Б (б) [100, с. 201]

Из полученных данных следует, что для обоих сорбентов время достижения равновесия для мелких классов зерен ионитов значительно меньше, чем для крупных классов. Следовательно, лимитирующей стадией обмена для обоих анионитов является взаимодиффузия ионов внутри зерна ионита, так называемая «гелевая кинетика».

Из рисунка также следует, что скорость обмена дицианоаурата для анионита Purolite A-93, имеющего большее количество сильноосновных групп, выше, чем для анионита АМ-2Б.

Были также проведены опыты с прерыванием контакта фаз и различной скоростью перемешивания системы (150 и 300 об/мин).

В случае лимитирующей гелевой кинетики скорость обмена после возобновления контакта ионита с раствором становится большей, чем до прерывания процесса. В случае лимитирующей пленочной кинетики прерывание процесса не влияет на скорость обмена, так как градиент внутри зерна отсутствует.

Нами было установлено, что прерывание контакта фаз в начальный период сорбции (время контакта – 5 минут) практически не оказывает влияния на скорость обмена золота для обоих анионитов. В этом случае лимитирующим является пленочный механизм сорбции. После часового контакта раствора с ионитом и прерывания контакт фаз скорость обмена увеличивается для обоих анионитов. Следовательно, здесь уже преобладающую роль играет гелевый механизм сорбции. Доля влияния внутридиффузионного механизма для анионита АМ-2Б несколько больше, чем для Purolite A-93.

Таким образом, результаты метода прерывания указывают, что на скорость процесса влияют обе диффузионные стадии.

Одним из критериев определения механизма диффузии является зависимость скорости обмена от скорости перемешивания или пропуска раствора. При пленочной диффузии («пленочной кинетики») скорость обмена зависит от скорости перемешивания системы [100, с. 202].

Результаты опытов при различной скорости перемешивания ионита и раствора дицианоаурата (рисунок 38) [100, с. 202] также указывают на диффузионный режим сорбции ионов золота для обоих ионитов. В начале процесса обмена преобладает пленочная диффузия («пленочная кинетика»), затем – гелевая диффузия («гелевая кинетика»).

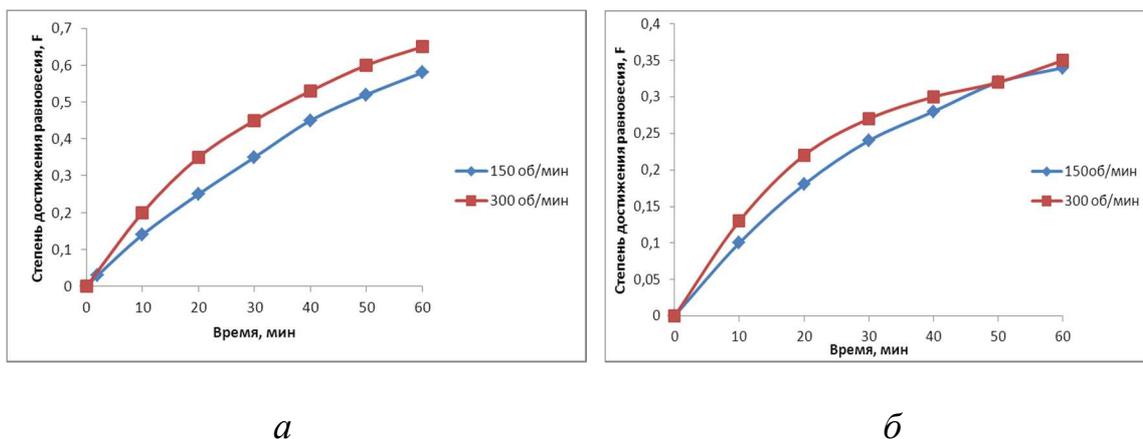


Рисунок 38 – Влияние скорости перемешивания на кинетику сорбции золота анионитами Purolite A-93 (а) и АМ-2Б (б) [100, с. 202]

Построение графических зависимостей на основании экспериментально полученных значений F и τ позволяет отличить «пленочную кинетику» от «гелевой». При «гелевой кинетике» зависимость Vt , найденная для соответствующих F по таблице Райхенберга, от τ имеет прямолинейный ход.

Полученная нами графическая зависимость Vt от τ для зерен различной крупности анионита Purolite A-93 (рисунок 39, а) указывает на преобладание пленочной кинетики в начале процесса обмена. Для крупных классов анионита АМ-2Б (рисунок 39, б) значительное влияние оказывает гелевая кинетика, так как зависимость от t в изученном интервале времени близка к прямолинейной.

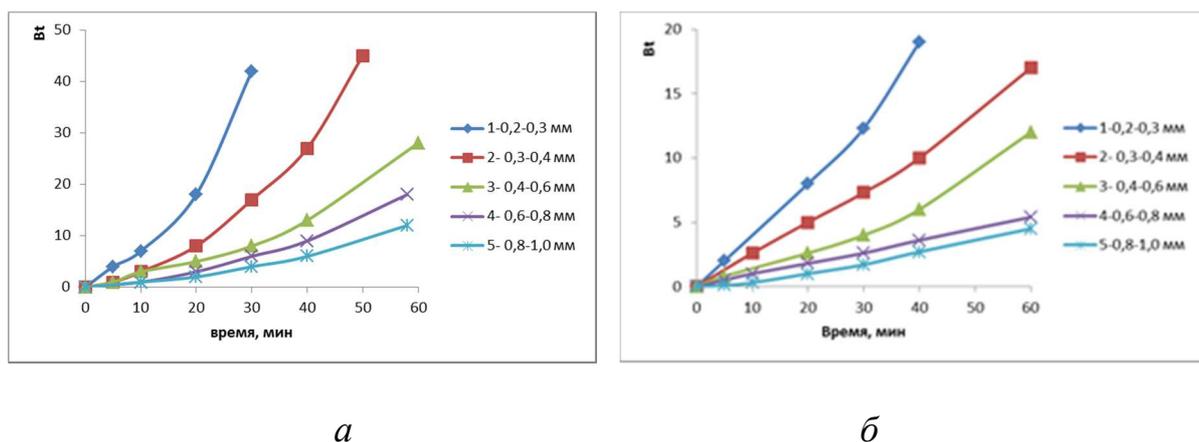


Рисунок 39 – Зависимость Vt от t времени для анионитов Purolite A-93 (а) и АМ-2Б (б) различной крупности [100, с. 203]

Кинетические кривые обмена, построенные в полулогарифмических координатах - $\ln(1-F)$ от τ , для анионита Purolite A-93 также более близки к прямой, чем для АМ-2Б.

Таким образом, графическое изображение процесса обмена от продолжительности процесса еще раз подтверждает диффузионный характер сорбции дицианоаурата для анионитов с большой долей влияния пленочной кинетики для Purolite A-93 и гелевой кинетики для АМ-2Б.

Следовательно, несмотря на низкие концентрации золота в реальных промышленных растворах (1-10 мг/дм³), которые должны обуславливать протекание процесса по пленочному механизму, сорбция дицианоаурата анионитами Purolite A-93 и АМ-2Б протекает по диффузионному механизму, причем для АМ-2Б большую роль играет гелевая кинетика. Данный вывод подтверждается также сравнением времени полуобмена, определенного графически из $F=f(\tau)$ для зерен различной крупности, и рассчитанного по формуле для гелевой кинетики:

$$t_{1/2} = 0,030 \times \frac{r_0^2}{D}. \quad (48)$$

При $F = 0,5$ для обоих ионитов преобладающую роль играет уже гелевой характер диффузии, а вследствие этого, наблюдается совпадение расчетного времени полуобмена с найденным графически.

Время полуобмена для пленочной кинетики выражается формулой:

$$(1 + x)^n = 1 + \frac{nx}{1!} + \frac{n(n-1)x^2}{2!} + \dots \quad (49)$$

$$t_{1/2} = 0,23 \frac{r_0 \delta c}{D \times C}, \quad (50)$$

то есть относительная скорость обмена при пленочной кинетике обратно пропорциональна радиусу зерна. При гелевой кинетике относительная скорость обмена обратно пропорциональна квадрату радиусу зерна.

Для вычисления коэффициента внутренней диффузии дицианоурата можно использовать уравнения, предложенные Бойдом, Адамсоном и Майерсом:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2}{r_0^2} \cdot t\right), \quad (51)$$

$$Bt = \frac{D\pi^2 t}{r_0^2}, \quad (52)$$

$$B = \frac{D\pi^2}{r_0^2}. \quad (53)$$

Откуда коэффициент диффузии:

$$D = \frac{Br_0^2}{\pi^2}. \quad (54)$$

В этом уравнении B является константой скорости обмена или точнее константой внутренней диффузии. В таблице 13 приведены рассчитанные значения коэффициентов диффузии и констант скорости обмена дицианоурата для ионитов Purolite A-93 и АМ-2Б, заряженных в Cl⁻-форму.

Таблица 13 – Константы скорости обмена и коэффициенты внутренней диффузии дицианоурата [100, с. 204]

Время контакта, мин	Purolite A-93		АМ-2Б	
	$B \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$D \cdot 10^9 \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$	$B \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$D \cdot 10^9 \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$
5	1,5	1,0	0,8	0,6
10	1,3	0,9	0,6	0,4
20	1,7	1,2	0,9	0,6
30	1,7	1,2	1,2	0,8

Продолжение таблицы 13

Время контакта, мин	Purolite A-93		AM-2Б	
	$B \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$D \cdot 10^9 \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$	$B \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$D \cdot 10^9 \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$
40	2,1	1,5	0,9	0,6
60	2,3	1,6	1,0	0,7
120	3,5	2,3	1,0	0,7
180	3,9	2,6	1,1	0,7
300	5,4	3,6	1,1	0,7
420	5,9	4,0	1,2	0,8

Из таблицы 13 видно, что для анионита AM-2Б характерно большее постоянство значений B и D во времени по сравнению с анионитом Purolite A-93. Данный факт также указывает на большее проявление гелевой кинетики для анионита AM-2Б по сравнению с Purolite A-93.

Таким образом, установлено, что при сорбции дицианоаурата испытанными анионитами процесс протекает в диффузионном режиме: в начале ионного обмена преобладает пленочная кинетика, затем – гелевая кинетика.

Выводы по 3 главе

– сопоставление сорбционных характеристик анионитов АВ-17-8, AM-2Б, Purolite A 500, Purolite A 100-2412 и активированных углей, используемых в золотодобывающей промышленности, показало, что по сравнению с углями ионообменные смолы обладают большей емкостью по примесным металлам, а активированные угли проявляют большую селективность по ионам золота. Однако ионы примесных металлов концентрируясь в равновесных с углями растворах загрязняют оборотные растворы, ухудшая показатели цианидного выщелачивания золотосодержащих руд. Учитывая емкостные свойства смолы марки AM-2Б по отношению к золоту и металлам-примесям благодаря наличию бифункциональных третичных групп, содержащих атомы азота, способных образовывать с металлами активные группы, в качестве объекта исследований была выбрана данная ионообменная смола. Кроме того, смола марки AM-2Б благодаря макропористой матрице обладает высокой скоростью обмена, что позволяет значительно сократить продолжительность процесса;

– термодинамический анализ устойчивости цианидных комплексов золота и металлов-примесей, присутствующих в продуктивных цианидных растворах, с использованием имеющихся теоретических представлений о природе комплексообразования позволило подтвердить, что цианидный комплекс золота $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ отличается высокой устойчивостью ($\beta_{\text{Au}} = 2,0 \cdot 10^{38}$), что в свою очередь оказывает положительное воздействие на селективное элюирование ионов металлов-примесей в результате их перевода в роданидные комплексы на первой стадии десорбции растворами роданида натрия, в то время как цианидный комплекс золота сохраняет свою устойчивость в фазе смолы; показано, что цианидный комплекс золота разрушается растворами

тиомочевины, при этом образуется тиомочевинный комплекс $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+$ не удерживаемый ионитом, в следствии его положительного заряда. Полученные результаты термодинамических исследований и теоритических расчетов убедительно подтверждаются данными ИК-спектроскопического анализа.

– рассчитанные кинетические параметры сорбционного извлечения золота из цианидных растворов ионитом АМ-2Б свидетельствуют о протекании процесса в диффузионном режиме: в начале процесса ионного обмена преобладает пленочная кинетика ($E_a = 0,11$ кДж/моль), затем – гелевая кинетика, что подтверждается сравнением времени полуобмена, определенного графически из уравнения $F=f(\tau)$ для зерен ионита различной крупности. Подтверждением перехода пленочного режима сорбции золота в гелевый является наличие перелома в графике зависимости $F=f(\tau)$.

Увеличение интенсивности перемешивания и применение мелкозернистой смолы будет способствовать повышению эффективности сорбционного процесса.

4 РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЕСОРБЦИИ ЗОЛОТА И МЕТАЛЛОВ-ПРИМЕСЕЙ ИЗ ФАЗЫ АНИОНИТА АМ-2Б

4.1 Изучение двухстадиальной десорбции золота и сопутствующих примесей из насыщенного анионита марки АМ-2Б

Анализ литературных данных позволил установить, что сорбционное извлечение золота из продуктивных растворов является наиболее эффективным способом концентрирования металла. Использование активированного угля, являющегося селективным сорбентом золота, приводит к накоплению примесных металлов в обратном растворе, что снижает скорость выщелачивания и ухудшает показатели процесса из-за конкурирующей сорбции примесей и подавлении ионного обмена золота. Применение в качестве сорбентов анионообменных смол позволяет решить возникающие проблемы проведения совместной сорбции золота и примесей.

Возникает задача отдельной десорбции благородных металлов и металлов-примесей, таких как медь, цинк, кобальт и никель.

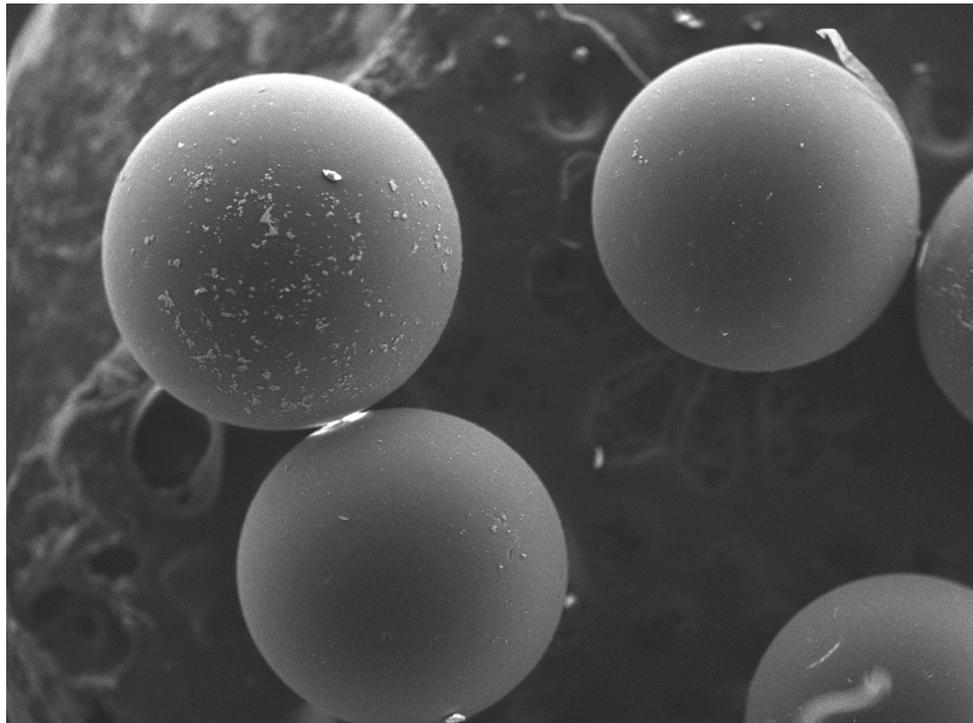
Известно, что в практике золотодобывающей промышленности для десорбции золота и металлов-примесей используют растворы роданида натрия или тиомочевина. Однако не полное элюирование металлов-примесей щелочными растворами роданида натрия приводит к снижению емкости ионита по золоту. Влияние сопутствующих примесей особенно заметно при достижении их концентрации в ионите 3-5 мг на 1 г воздушно-сухого сорбента. При использовании в качестве элюирующего агента кислых растворов тиомочевина на десорбцию золота заметное влияние оказывает содержание в смоле меди. При превышении содержания меди более 3-5 мг/г на тонну смолы происходит неполная десорбция золота. Причем цинк и железо десорбируются не полностью, а кобальт практически не выводится из фазы анионита.

Использование двухстадиальной десорбции золота и металлов-примесей может позволить селективно вывести из анионита растворами роданида натрия сопутствующие примеси, а затем растворами тиомочевина элюировать ионы золота и часть недоизвлеченных после 1 стадии процесса ионов примесных металлов.

С целью изучения процесса последовательного элюирования металлов-примесей и золота нами была использована смола марки АМ-2Б, насыщенная золотом и основными сопутствующими металлами: медью, никелем, цинком и кобальтом.

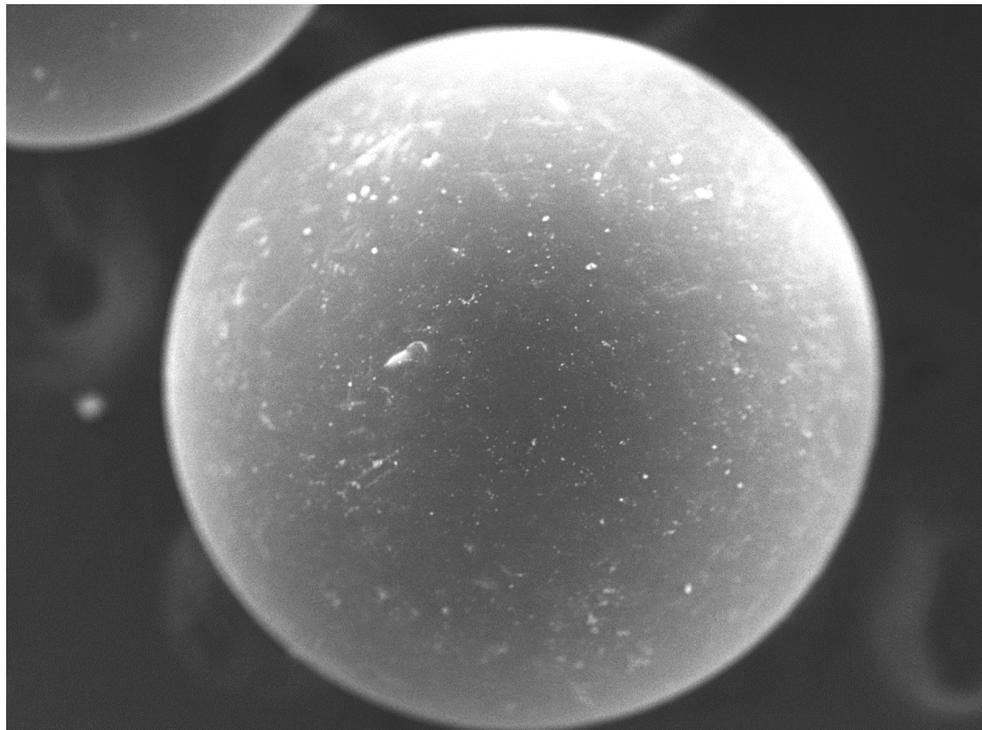
Содержание компонентов в насыщенном анионите, было следующим, мг/г: Au-2,6; Cu-3,5; Ni-2,9; Zn-1,3; Co-3,3.

Общий вид зерен насыщенного ионита, снятый методом рентгеноспектрального микроанализа, представлен на рисунке 40, из которого видно, что зерна имеют гладкую поверхность. Это может повлиять на селективное извлечение ионов металлов, имеющих различные ионные радиусы, а значит проникающую способность в глубь объема зерна.



1mm

a



600µm

б

a – в объеме ионита; *б* – зерно ионита

Рисунок 40 – Общий вид насыщенного ионита марки АМ-2Б

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа насыщенной смолы приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Содержание элементов, входящих в состав насыщенной смолы АМ-2Б

Элементы	O	S	Cl	Ca	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Au
Содержание, %	4,56	1,70	0,52	0,23	0,45	0,73	0,69	0,85	0,36	0,61

Был проведен ИК-спектроскопический анализ насыщенного ионами металлов анионита АМ-2Б (рисунок 41).

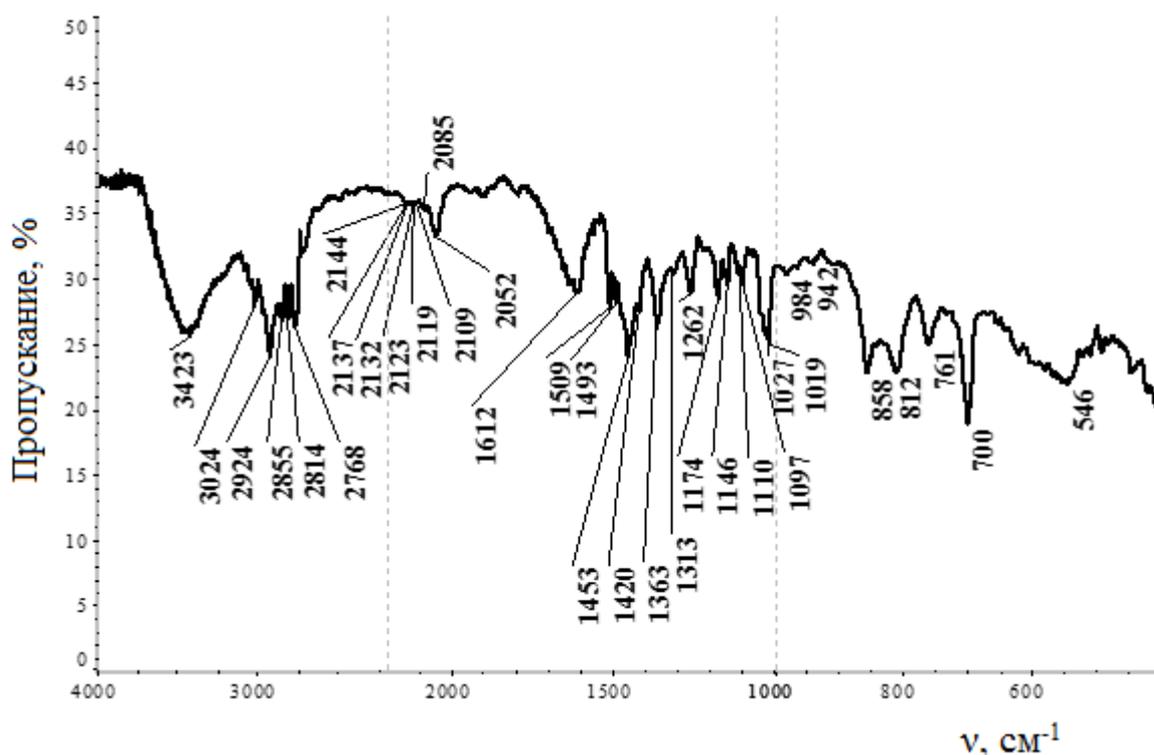


Рисунок 41 – ИК-спектр насыщенного ионита

В спектре на фоне поглощения анионита АМ-2Б в диапазоне 2250-2000 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения с максимумами при волновых числах 2144, 2137, 2132, 2123, 2119, 2109, 2085, 2052 см^{-1} , отнесенные следующим цианокомплексам: $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ – 2141 см^{-1} [101]; $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ – 2144 см^{-1} [101]; $[\text{Co}(\text{CN})_5 \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ – 2137 см^{-1} [100]; $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ – 2137 см^{-1} [102]; $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ – 2132 см^{-1} [102]; $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ – 2123 см^{-1} [101]; $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ – 2119, 2109 см^{-1} [102]; $[\text{Cu}(\text{CN})_3 \text{SCN}]^{3-}$ – 2109, 2085 см^{-1} [103], $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ – 2119 см^{-1} .

Определение влияния на десорбцию металлов концентрации выбранных элюирующих растворов проводили в статических условиях.

Влажную насыщенную смолу объемом 20 мл загружали в термостойкий стакан заливали щелочным раствором роданида натрия разной концентрации, контактировали в мешалке в течение 1 часа при температуре 60 °С и без нагрева. Результаты экспериментов приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Зависимость степени извлечения металлов в элюат от концентрации роданида натрия и температуры элюирования

Концентрация NaSCN, %	Степень извлечения металлов в элюат, %				
	Au	Cu	Zn	Ni	Co
Температура 20 °С					
0,5	0,78	55,49	58,70	16,15	27,51
1,0	0,83	75,34	64,78	43,19	35,09
1,5	0,99	75,71	54,66	55,35	37,24
2,0	1,13	84,21	56,68	62,61	40,11
Температура 60 °С					
0,5	1,21	91,96	85,02	33,48	41,95
1,0	1,27	90,45	93,12	84,39	90,11
1,5	3,73	92,18	97,17	99,46	91,71
2,0	5,96	94,34	91,09	92,83	90,91

Из полученных данных видно, что роданидным раствором элюируются, главным образом, ионы примесных металлов, в то время как ионы цианида золота остаются в фазе смолы. Так, при температуре элюирования 20 °С раствором 2 % роданида натрия в элюат переходят примеси меди ~ 84 %, цинка ~ 5 %, никеля ~ 63 % и кобальта ~ 40 %. Степень извлечения золота составляет величину 1,13 %. При температуре процесса 60 °С 1,5 %-ным раствором NaSCN элюируются ~ 92 % меди, ~ 97 % цинка, ~ 99 % никеля и ~ 92 % кобальта. Извлечение золота в элюат составляет ~ 4 %. Так как, задачей при щелочной роданидной обработке является максимальное десорбирование металлов-примесей в элюат был выбран следующий состав элюирующего раствора: 1 % NaSCN и 2 % NaOH, когда наблюдается максимальный переход металлов примесей и минимальный переход золота (1,27 %) в элюат.

С целью вывода из фазы смолы сорбированных роданид-ионов и доизвлечения металлов-примесей была проведена промывка смолы растворами серной кислоты. Выбор кислоты определяется дальнейшей десорбцией золота сернокислыми растворами тиомочевин. Процесс осуществляли в статических условиях перемешиванием навески смолы (20 г) после роданидной обработки при соотношении Т:Ж = 1:2, температуре 60 °С и диапазоне концентраций H₂SO₄ – 1, 3, 5, 7, 10 %. Установлено, что при использовании 1 % и 3 % серной кислоты не достаточно полно вымывается из смолы роданид-ион (~ 35 % и ~ 63 % соответственно), при использовании 5 % серной кислоты удовлетворительные показатели достигается по роданид-иону (~ 87 %), цинку (~ 20 %) и никелю (~ 30 %). При этом ионы меди (~ 5 %) и кобальта (~ 2 %) практически не вымываются из фазы ионита. Увеличение концентрации серной кислоты выше 5 % не приводит к заметному изменению степени перевода примесей металлов в промывной раствор. Кроме того, увеличение концентрации серной кислоты в промывном растворе приводит к

неоправданному расходу реагента. Таким образом, для кислотной обработки ионита была выбрана концентрация серной кислоты 5 %.

Определение условий десорбции золота из очищенной от металлов-примесей фазы смолы растворами тиомочевины были проведены в статических условиях. Полученные результаты приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Зависимость степени извлечения золота в элюат от концентрации тиомочевины и температуры процесса

Концентрация CS(NH ₂) ₂ , %	Степень извлечения металлов в элюат, %				
	Au	Cu	Zn	Ni	Co
Температура 20 °С					
3	16,40	41,05	93,12	72,60	0,20
9	36,34	71,65	91,09	80,76	0,31
12	43,83	79,85	89,07	76,23	0,25
20	48,38	74,81	87,04	68,97	0,18
Температура 60 °С					
3	38,87	84,44	94,94	94,37	0,59
9	53,12	93,46	99,80	96,64	0,63
12	54,25	91,35	98,18	97,37	0,63
20	59,62	94,44	96,36	96,10	0,64

Из приведенных данных видно (таблица 16), что повышение температуры элюирующего раствора влияет на показатели десорбции. При температуре раствора 20 °С и при максимальной концентрации тиомочевины 20 % из фазы смолы в элюат переходят ~ 49 % золота, ~ 75 % меди, ~ 87 % цинка, ~ 69 % никеля и лишь 0,18 % кобальта. При комнатной температуре вместе с золотом в элюат переходит значительное количество меди, цинка и никеля. При повышении температуры процесса до 60 °С и использовании тиомочевины 20 %-ной концентрации степень элюирования металлов достигает, %: Au – 59,62 %, Cu – 94,44 %, Zn – 96,36 %, Ni – 96,10 % и Co – 0,64 %. Десорбционные показатели по кобальту подтверждают приведенные ранее литературные сведения, о том что кислые растворы тиомочевины практически не десорбируют ионы кобальта из фазы ионита. На основании проведенных исследований установлено, что увеличение концентрации тиомочевины выше 9 % не позволяет заметно повысить степень десорбции золота. Так, степень десорбции золота достигает 54,25 % при использовании в качестве элюирующего раствора 12 % тиомочевины, а при повышении концентрации тиомочевины до 20 % степень извлечения золота – 59,62 %. Поэтому на стадии элюирования ионов золота растворами тиомочевины концентрацию реагента поддерживали ~ 9 %.

Было изучено последовательное элюирование золота и сопутствующих примесей из фазы насыщенной смолы щелочными растворами роданида натрия

и кислыми растворами тиомочевины в зависимости от соотношения объемов элюирующего раствора и смолы [104].

На первой стадии процесса элюирование осуществляли раствором роданида натрия. Влияние соотношение объемов элюирующего раствора и смолы определяли при использовании растворов роданида натрия различной концентрации: в первом опыте использовали раствор, содержащий 1,5 % роданида натрия и 2 % гидроксида натрия; во втором опыте – элюент, содержащий 20 % роданида натрия и 4 % гидроксида натрия. Объемное соотношение смолы и элюента на каждой стадии поддерживали 1:1,5, время циркуляции раствора на каждой стадии десорбции – 1 ч, температуру раствора – 50 °С [104, с. 81].

На рисунках 41-43 приведены результаты исследований по десорбции золота и металлов-примесей с насыщенной смолы щелочными растворами роданида натрия.

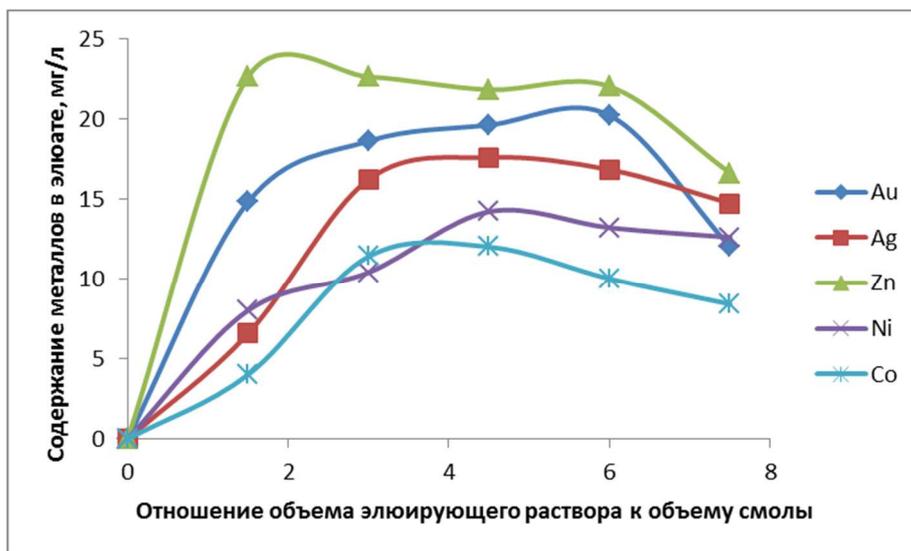


Рисунок 41 – Результаты элюирования Au, Ag, Zn, Ni и Co в зависимости от соотношения объемов элюирующего раствора и смолы [104, с. 81]

Анализ полученных результатов по десорбции металлов с насыщенной смолы щелочными растворами роданида натрия показал, что при использовании элюирующего реагента, содержащего 1,5 % NaCNS и 2 % NaOH, и соотношении объемов элюирующего раствора и смолы в пределах 1:1,5 достигаются хорошие показатели по десорбции металлов примесей. При этом содержание золота в элюатах составило лишь 14,8-20,2 мг/л.

На рисунках 42 и 43 представлены показатели элюирования компонентов насыщенного ионита 20 %-ным раствором NaSCN в зависимости от соотношения объемов элюирующего раствора и смолы.

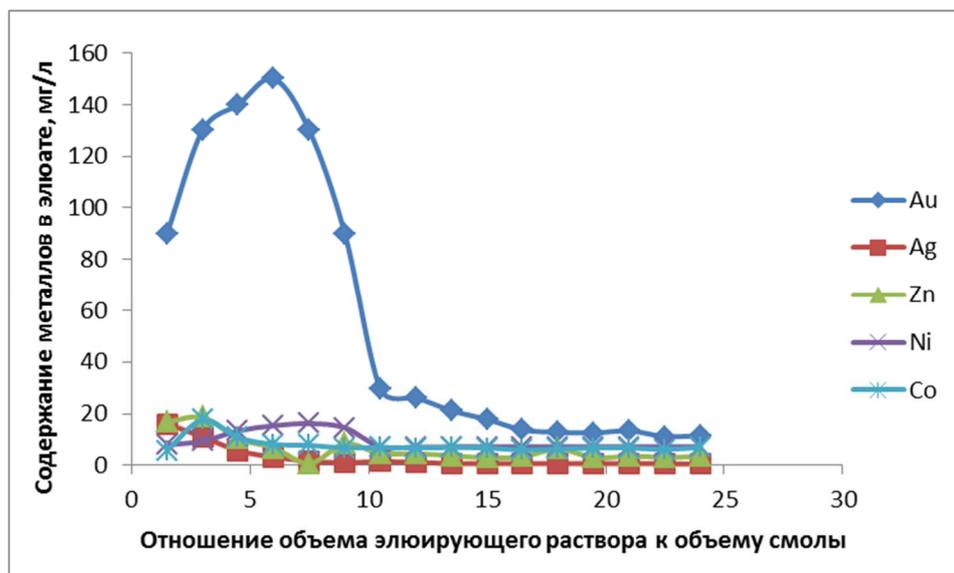


Рисунок 42 – Результаты элюирования ионов металлов 20 %-ным раствором NaSCN в зависимости от соотношения объемов элюирующего раствора и смолы [104, с. 82]

Из представленных результатов (рисунки 42 и 43) видно, что элюирующим реагентом, содержащим 20 % NaCNS и 4,0 % NaOH, золото десорбируется в начале операции, достигая максимальной концентрации в элюате 150 мг/л в течение 4 часов десорбции (6 объемов). Затем содержание золота в элюатах снижается.



Рисунок 43 – Результаты элюирования 20 %-ным NaCNS меди в зависимости от соотношения объемов элюирующего раствора и смолы

Наряду с золотом в первых порциях элюатов концентрируется 205,0-246,0 мг/л меди, содержание серебра и других металлов-примесей

незначительное. При соотношении объемов элюирующего раствора и смолы более 10 можно вывести из фазы смолы ионы металлов-примесей, сконцентрировав золото в ионите.

Авторами работ [105] показано, что растворами 4,5-6,0 % тиомочевины можно эффективно элюировать золото из анионитов. Однако отмечены, что в этом случае содержание меди в исходной смоле не должно превышать 3-5 мг/г. В последующих экспериментах поддерживали концентрации тиомочевины 4,5 % и 9 %.

На рисунках 44 и 45 [104, с. 84] приведены результаты опытов по определению влияния концентрации тиомочевины и продолжительности перемешивания смолы с элюентом на десорбцию золота и сопутствующих металлов-примесей.

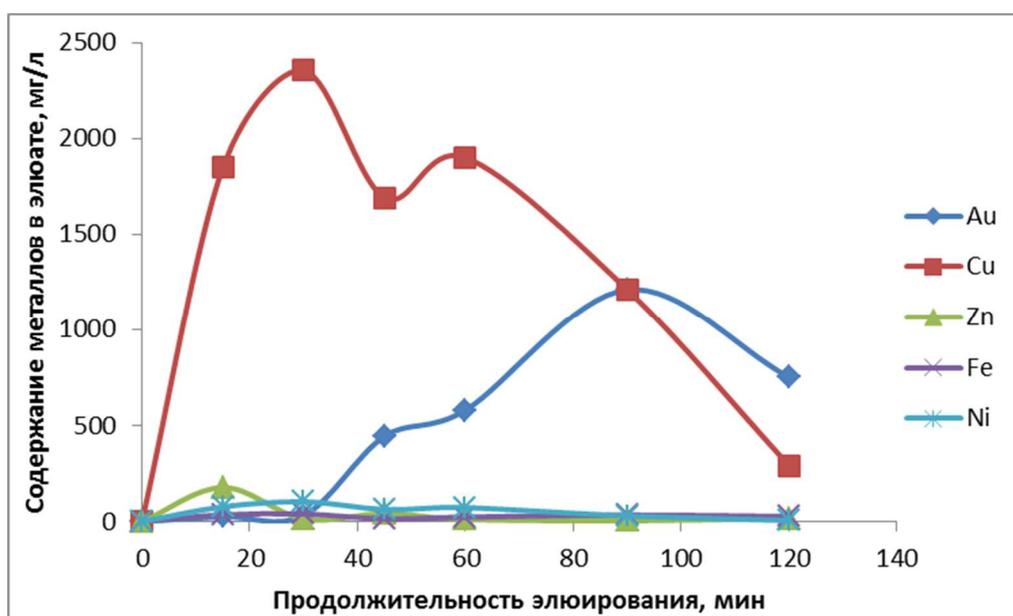


Рисунок 44 – Зависимость содержания металлов в элюате от продолжительности элюирования при концентрации тиомочевины в элюирующем растворе 4,5 % [104, с. 84]

Из данных рисунка 44 следует, что на десорбцию цинка, железа и никеля концентрация ТМ не оказывает существенного влияния, из металлов-примесей наибольшее концентрирование в элюате достигает медь.

При низкой концентрации ТМ медь более эффективно десорбируется по сравнению с золотом, поэтому в промышленном масштабе на начальной стадии элюирования можно использовать оборотные растворы ТМ с малой концентрацией для десорбции меди, а для десорбции золота использовать более концентрированные растворы ТМ. При таких условиях можно последовательно элюировать медь и золото и тем самым увеличить чистоту получаемого золотосодержащего продукта.

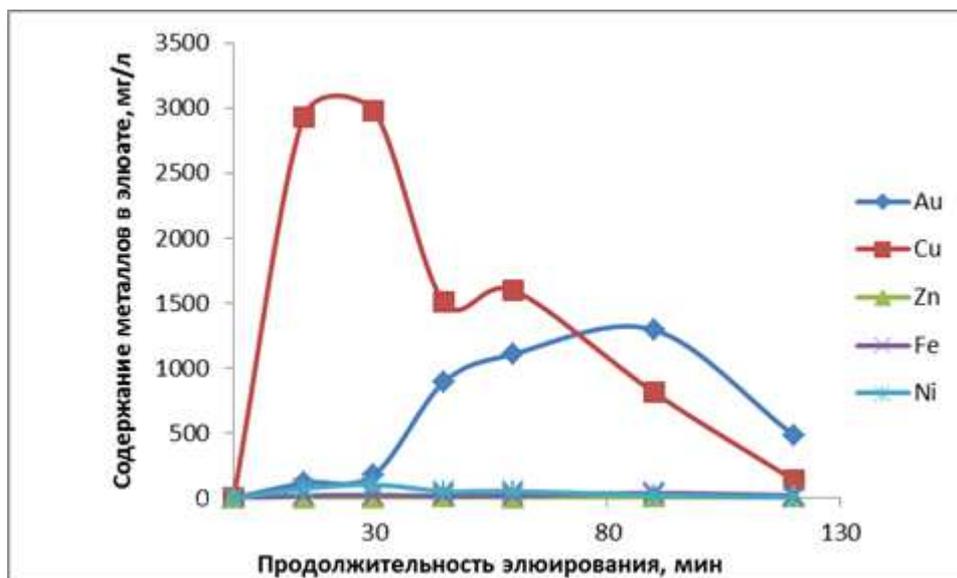


Рисунок 45 – Зависимость содержания металлов в элюате от продолжительности элюирования при концентрации тиомочевины 9 %

Из литературных источников и проведенных нами исследований (таблицы 16) установлено, что кобальт кислыми растворами тиомочевины из фазы ионита практически не десорбируется, вызывая при накоплении в сорбенте снижение его емкости по золоту. Поэтому возникает необходимость периодически выводить из ионита ионы кобальта. В связи с этим представляло интерес исследовать элюирование кобальта из фазы смолы АМ-2Б широко используемыми для этой цели реагентами.

Известно, что кобальт в цианистых растворах представлен комплексными соединениями $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ и $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ [106]. Было установлено, что в фазе смолы в процессе ее многократного использования в сорбционном процессе, образуются полимерные кобальт-цианидные ионы, эффективность десорбции которых низкая.

Нами было исследовано элюирование кобальта наряду с десорбцией металлов-примесей, сопутствующих золоту в процессе цианидного выщелачивания золотосодержащего сырья [107].

Десорбция кобальта раствором NaOH. Исследования проведены с использованием насыщенной смолы содержащей, кг/т: золото – 2,511; медь – 2,0; цинк – 1,284; никель – 0,525; железо – 1,129; кобальт – 11,461; сумма металлов-примесей – 16,402. Из общего количества металлов-примесей в насыщенной смоле на долю кобальта приходится 69,9 %. Металлов-примесей в смоле в 11,4 раз больше, чем золота. Условия опытов поддерживали следующие: $V_{\text{см}}:V_{\text{эл}} = 1:1,3$; температура 20-22 °С; время перемешивания смолы с раствором 30 минут. Концентрация NaOH 2 %.

Десорбция кобальта раствором NaSCN. Использовали растворы роданида натрия с концентрацией от 0,5 %, 1,0 % и 1,5 % в присутствии гидроксида натрия и без (0; 2,0).

Десорбция кобальта раствором NaCN. Как правило, элюирующие растворы используются в обороте многократно и содержат, кроме основного реагента, сопутствующие металлы. В этой связи представляло интерес использовать в качестве десорбентов растворы, содержащие кроме цианида натрия металлы-примеси при сравнительно невысоком их содержании, мг/л: цианид натрия – 530; медь – 41; цинк – 20,4; кобальт – 0,6. Для установления равновесия в системе смола – цианидный раствор, время перемешивания смолы с раствором составляло 24 часа. Были исследованы смолы с различным насыщением металлов-примесей. Для исключения недостатка цианид-ионов в данной системе исследования были проведены с избытком элюирующего раствора при соотношениях смолы и раствора $V_{см}:V_{р-р} = (1-10):1000$.

На рисунке 46 представлены результаты влияния концентрации NaOH в растворе на десорбцию кобальта и меди с насыщенной смолы.

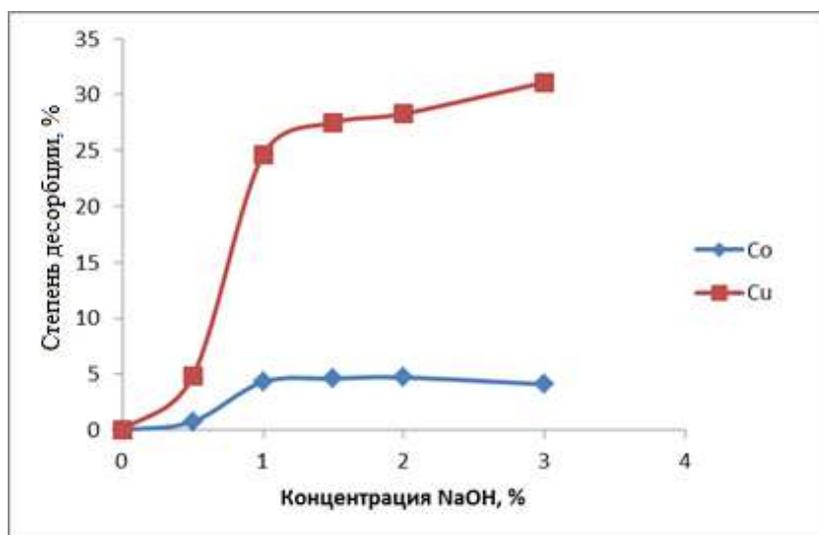


Рисунок 46 – Влияния концентрации гидроксида натрия в растворе на десорбцию кобальта и меди с насыщенной смолы [107, с. 164]

Из представленных данных следует, что из насыщенной смолы растворами гидроксида натрия кобальт извлекается слабо: максимальная степень десорбции кобальта со смолы 2 % раствором гидроксида натрия составляет 4,7 %. Медь десорбируется более успешно. Максимальная степень десорбции со смолы меди 2 % раствором гидроксида натрия достигает 31,1 %.

По результатам опытов десорбции кобальта со смолы растворами роданида натрия в присутствии гидроксида натрия (0; 2,0), можно сделать вывод, что растворы роданида натрия без добавок гидроксида натрия в незначительной степени десорбируют со смолы кобальт и медь: при концентрации роданида натрия в элюирующем растворе 1,5 % и в отсутствии гидроксида натрия содержание кобальта и меди в элюате невелико и составляет 14,7 мг/л и 73,9 мг/л соответственно. Увеличение концентрации гидроксида натрия до 2 % повышает десорбцию со смолы обоих металлов, их концентрация в элюате достигает 636,1 мг/л и 682,2 мг/л соответственно. Наиболее

приемлемым с технологической и экономической точки зрения является, следующий состав элюирующего раствора: 1 % роданида натрия и 2 % гидроксида натрия, которая обеспечивает эффективную десорбцию со смолы кобальта и меди.

Результаты десорбции кобальта со смолы 5 % цианидными растворами, показывают, что в присутствии в смоле примесей меди ($C_{Cu} = 1,7-2,4$ мг/г) и цинка (4,5 мг/г) десорбция кобальта цианидом натрия происходит достаточно эффективно; степень десорбции кобальта достигает 66,7-82,9 % при соотношении $V_{см}:V_{эл.} = 0,001$. Увеличение объемного отношения смолы к раствору снижает показатели десорбции кобальта со смолы. Так, при объемном отношении $V_{см}:V_{р-р} = 0,007-0,01$ десорбируется со смолы 20,0-39,2 % кобальта. При снижении содержания в смоле меди (0,5 мг/г) и цинка (0,75 мг/г) десорбция кобальта цианидным раствором уменьшается в несколько раз (~ 15 %).

Таким образом, при десорбции кобальта цианидом натрия большую роль играет присутствие сопутствующих цианидных соединений, таких как, медь и цинк.

Наиболее эффективным элюентом кобальта является щелочной раствор роданида натрия. Содержание в смоле меди и цинка улучшает показатели десорбции кобальта, связанные, вероятно, их высаливающим действием на комплексные ионы кобальта. Кроме того, при накоплении ионов кобальта в фазе смолы следует приводить периодически промывку ионита растворами 1 % HNO_3 .

4.2 Математическое планирование эксперимента по элюированию золота растворами тиомочевины

4.2.1 Построение модели процесса десорбции золота

Математическое *планирование эксперимента* – это процедура выбора числа и условий проведения опытов, необходимых и достаточных для решения поставленной задачи с требуемой точностью. Метод позволяет сократить продолжительность исследований за счет уменьшения количества поставленных экспериментов.

Нами было проведено математическое планирование эксперимента процесса десорбции золота серноокислым раствором тиомочевины методом полного факторного эксперимента [108-110].

Из литературных данных известно, что десорбирующее действие тиомочевины (ТМ) обусловлено тем, что она образует с золотом прочный комплекс катионного типа $[Au(TM)_2]^+$, не удерживаемый анионообменной смолой [111]:



По результатам предварительных исследований в качестве основных факторов, оказывающих влияние на десорбцию золота приняты:

- концентрация десорбирующего раствора ($C_{CS(NH_2)_2}$, г/л) в пределах 60-120 г/л (соответствует кодированной переменной X_1);
- температура десорбирующего раствора (t , °C) в пределах 20-80 °C (X_2);
- скорость подачи раствора (уд.об./час) в пределах 2-14 уд.об./час (X_3).

Критерием оптимизации десорбции золота был выбран переход золота в элюат Y , выраженный в %. Граничные условия десорбции золота, выбранные на основании предварительных исследований, представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Граничные условия десорбции золота кислым тиомочевинным раствором

Условия процесса	X_1 , (C)	X_2 , (t)	X_3 , ($V_{уд.об./час}$)
Нижний уровень	60	20	2
Верхний уровень	120	80	14

Необходимое количество опытов N при полном факторном эксперименте (ПФЭ) определяется по уравнению [108]:

$$N=n^k, \quad (56)$$

где n – количество уровней; k – число факторов, т.е. необходимое количество опытов для построения модели процесса десорбции золота $N = 2^3 = 8$.

Расширенная матрица планирования ПФЭ и результаты $N=8$ опытов двух параллельных экспериментов для десорбции золота приведены в таблице 18.

После статистической обработки результатов эксперимента было получено уравнение регрессии:

$$Y = \bar{Y}_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3, \quad (57)$$

где b – коэффициенты уравнения регрессии;

\bar{Y}_0 – свободный член уравнения регрессии, определяемый по формуле:

$$Y_0 = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{Y}_i}{N} = 56,2. \quad (58)$$

Для получения математической модели был составлен план трехфакторного эксперимента, по которому выполнены исследования по десорбции золота из насыщенной смолы. Методом полного факторного эксперимента произведены необходимые математические расчеты и получена математическая модель, адекватная эксперименту. Адекватность модели

проверялась с использованием критериев Стьюдента и Фишера.

Таблица 18 – Расширенная матрица полного факторного эксперимента

№	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	Y ₁	Y ₂	\bar{Y}
1	+	+	+	+	+	+	+	91,3	89,6	90,5
2	-	+	+	-	-	+	-	45,3	43,9	44,6
3	-	-	+	+	-	-	+	32,6	31,6	32,1
4	-	+	-	-	+	-	+	65,6	68,7	67,2
5	+	+	-	+	-	-	-	88,6	89,7	89,2
6	+	-	-	-	-	+	+	59,6	62,3	61,0
7	+	-	+	-	+	+	-	45,6	49,5	47,6
8	-	-	-	+	+	+	-	15,6	18,6	17,1
$Y_0 = 56,2$										

Коэффициенты уравнения регрессии определяли по формуле:

$$b_j = \frac{\sum X_{ij}\bar{Y}_i}{N}. \quad (59)$$

Значения b_j составили величины:

$$\begin{aligned} b_1 &= 15,9125; & b_3 &= -2,4625; & b_{13} &= -0,5625; & b_{123} &= 6,5375. \\ b_2 &= 16,7125; & b_{12} &= 1,0625; & b_{23} &= 9,0375. \end{aligned}$$

Значимость коэффициентов регрессии проверяли для каждого коэффициента по критерию Стьюдента [109].

Исключение из уравнения регрессии незначимого коэффициента не скажется на остальных коэффициентах. Дисперсии коэффициентов (S_{bj}) и воспроизводимости ($S_{\text{воспр.}}$) рассчитывали по выражениям:

$$S_{bj} = \frac{S_{\text{воспр.}}}{\sqrt{N}}, \quad (60)$$

где N – количество опытов ($N = 8$).

$$S_{\text{воспр.}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N}}, \quad (61)$$

где S_j^2 – дисперсия единичного измерения, определяемая по формуле:

$$S_j^2 = (Y_1 - \bar{Y})^2 + (Y_2 - \bar{Y})^2. \quad (62)$$

Рассчитанные величины дисперсии равны следующим значениям:

$$\begin{array}{llll} S_1^2 = 1,45; & S_4^2 = 4,81; & S_7^2 = 7,61; & S_{\text{воспр.}} = 1,7360; \\ S_2^2 = 0,98; & S_5^2 = 0,61; & S_8^2 = 4,45; & S_{b_j} = 0,6138. \\ S_3^2 = 0,50; & S_6^2 = 3,65; & & \end{array}$$

Оценку значимости коэффициентов проводили по критерию Стьюдента:

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} \quad (63)$$

в сопоставлении со справочным табличным его значением $t_{\text{кр. табл.}} = 2,31$ для уровня значимости $p = 0,05$ и числа степеней свободы:

$$f = N(m-1), \quad (64)$$

где $m = 2$ – количество параллельных опытов ($m = 2$ и $f = 8(2-1) = 8$).

Если t_j больше $t_{\text{кр. табл.}}$, то этот коэффициент значим.

$$\begin{array}{lll} t_1 = 25,93 - \text{значим}; & t_{12} = 1,73 - \text{не значим}; & t_{123} = 10,65 - \text{значим.} \\ t_2 = 27,23 - \text{значим}; & t_{13} = -0,92 - \text{не значим}; & \\ t_3 = -4,01 - \text{значим}; & t_{23} = 14,72 - \text{значим}; & \end{array}$$

Незначимыми оказались b_{12} , b_{13} при значениях $t_{12} = 1,73$ и $t_{13} = 0,92$.

Следовательно, из уравнения регрессии можно исключить незначимые члены и оно примет вид:

$$Y = 56,2 + 15,9125X_1 + 16,7125X_2 - 2,4625X_3 + ,0375X_2X_3 + 6,5375X_1X_2X_3. \quad (65)$$

Проверку адекватности полученного уравнения проводили по критерию Фишера [108, 109]:

$$F = \frac{S_{\text{ост.}}^2}{S_{\text{воспр.}}^2}, \quad (66)$$

где

$$S_{\text{ост.}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2}{N-L}, \quad (67)$$

где L – количество значимых коэффициентов: $L = 5$.

$$\begin{aligned} (Y_1 - \bar{Y})^2 &= 0,64; & (Y_5 - \bar{Y})^2 &= 0,36; \\ (Y_2 - \bar{Y})^2 &= 0,49; & (Y_6 - \bar{Y})^2 &= 1,96; \\ (Y_3 - \bar{Y})^2 &= 0,25; & (Y_7 - \bar{Y})^2 &= 4,00; \\ (Y_4 - \bar{Y})^2 &= 2,56; & (Y_8 - \bar{Y})^2 &= 2,25; \end{aligned}$$

$$S^2_{\text{ост.}} = \frac{12,51}{8-5} = 4,17;$$

$$F = \frac{4,17}{1,7360^2} = 1,38.$$

Табулированное значение критерия Фишера для $p = 0,05$, $f_1 = N-L = 3$, $f_2 = N(m-1) = 8$:

$$F(f_1, f_2) = 4,1, \quad (68)$$

где p – уровень значимости;

f_1 – число степеней свободы дисперсии адекватности;

f_2 – число степеней свободы дисперсии воспроизводимости.

Проверку адекватности полученного уравнения проводили по критерию Фишера.

Полученные значения критерия Фишера для десорбции золота оказались меньше табличного значения $1,38 < 4,1$, следовательно, уравнение описывающее процесс десорбции золота, адекватно эксперименту [110].

Полученное уравнение регрессии с достаточной точностью описывает процесс десорбции золота в заданных пределах измерения трех параметров, и, следовательно, данная математическая модель может быть использована для нахождения оптимальных условий процесса.

4.2.2 Оптимизация процесса элюирования золота растворами тиомочевины

Оптимизацию полученной математической модели выполняли графическим методом с использованием компьютерных технологий при задании одного из факторов равному постоянному значению.

Получены поверхности отклика в координатах:

1) $Y_1 = f(X_1; X_2)$ при $X_3 = 1$; $X_3 = 0$; $X_3 = -1$ (рисунки 47);

2) $Y_2 = f(X_1; X_3)$ при $X_2 = 1$; $X_2 = 0$; $X_2 = -1$ (рисунки 48);

3) $Y_3 = f(X_2; X_3)$ при $X_1 = 1$; $X_1 = 0$; $X_1 = -1$ (рисунки 49).

$$Y = 56,2 + 15,9125 X_1 + 16,7125 X_2 - 2,4625 X_3 + 9,0375 X_2 X_3 + 6,5375 X_1 X_2 X_3. \quad (69)$$

Поверхность отклика при $X_3 = 1$ будет соответствовать уравнению:

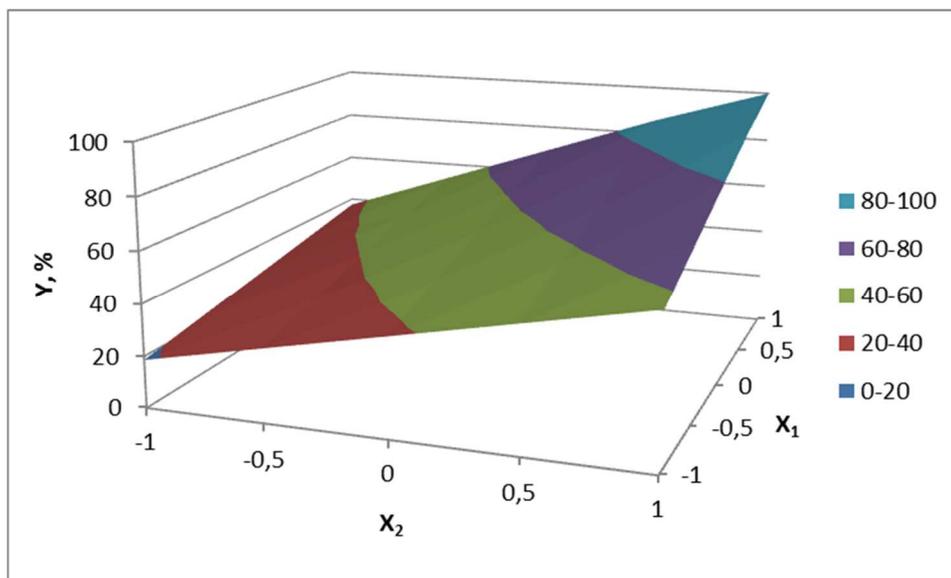
$$Y = 53,7375 + 15,9125 X_1 + 25,75 X_2 + 6,5375 X_1 X_2. \quad (70)$$

Поверхность отклика при $X_3 = 0$ будет соответствовать уравнению:

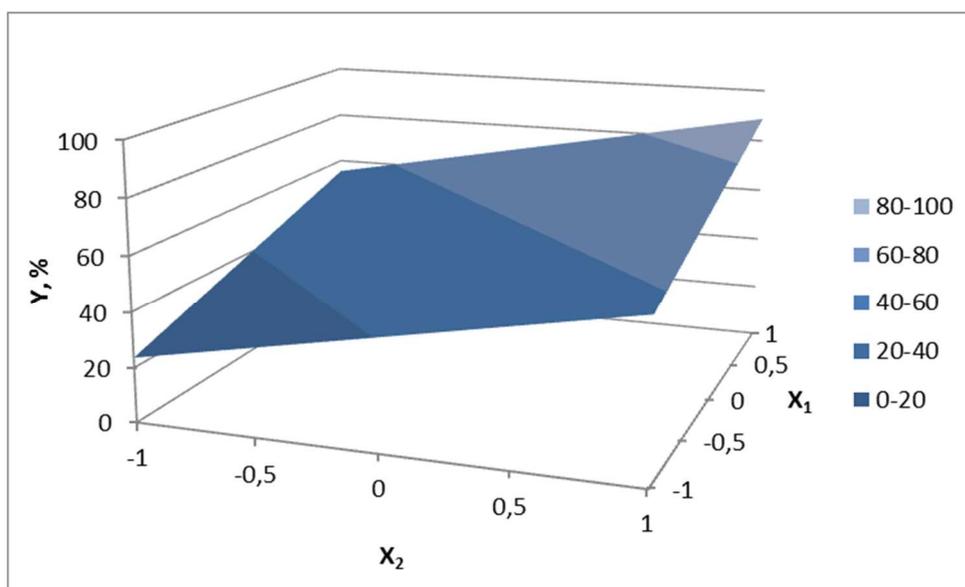
$$Y = 56,2 + 15,9125 X_1 + 16,7125 X_2. \quad (71)$$

Поверхность отклика при $X_3 = -1$ будет соответствовать уравнению:

$$Y = 58,6625 + 15,9125 X_1 + 7,675 X_2 - 6,5375 X_1 X_2. \quad (72)$$



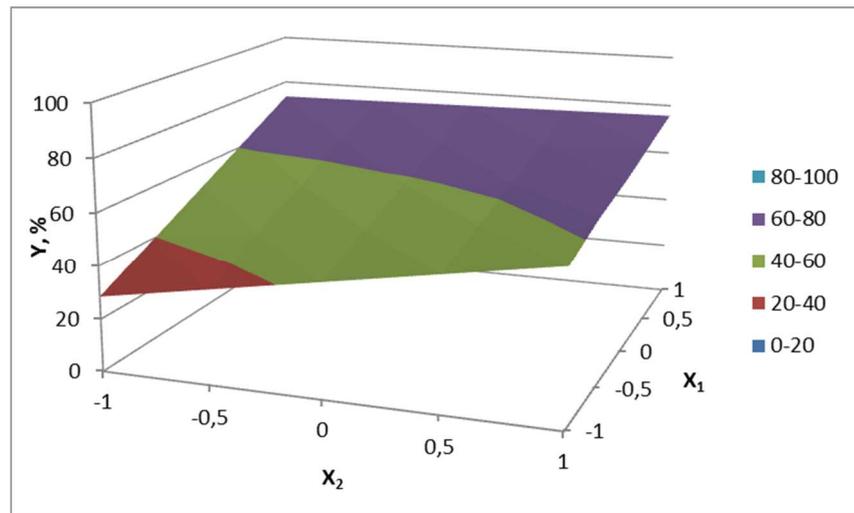
a



б

Поверхность отклика при $X_2 = 1$ будет соответствовать уравнению:

$$Y = 72,9125 + 15,9125 X_1 + 6,575 X_3 + 6,5375 X_1 X_3. \quad (73)$$



b

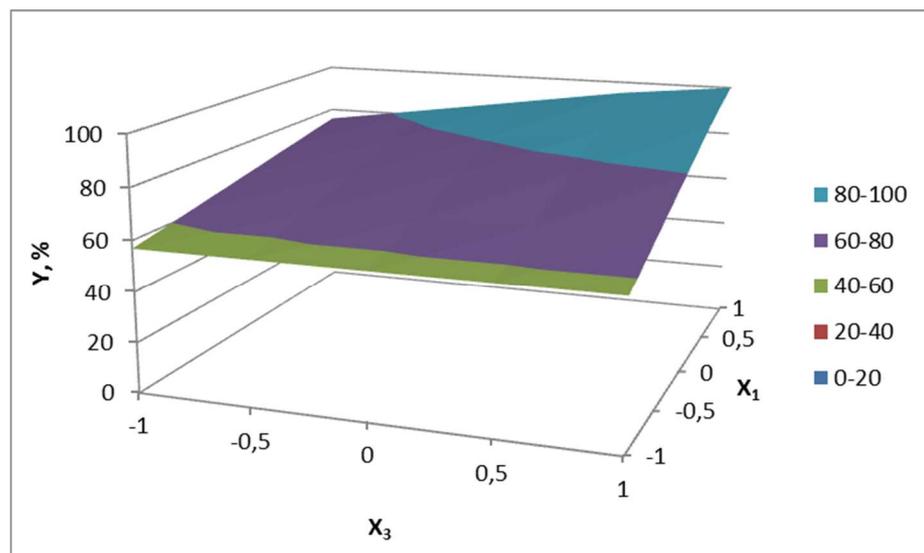
Рисунок 47 – Поверхности отклика процесса элюирования золота при постоянстве (а) $X_3 = 1$, (б) $X_3 = 0$, (в) $X_3 = -1$ значений кодированной переменной X_3

Поверхность отклика при $X_2 = 0$ будет соответствовать уравнению:

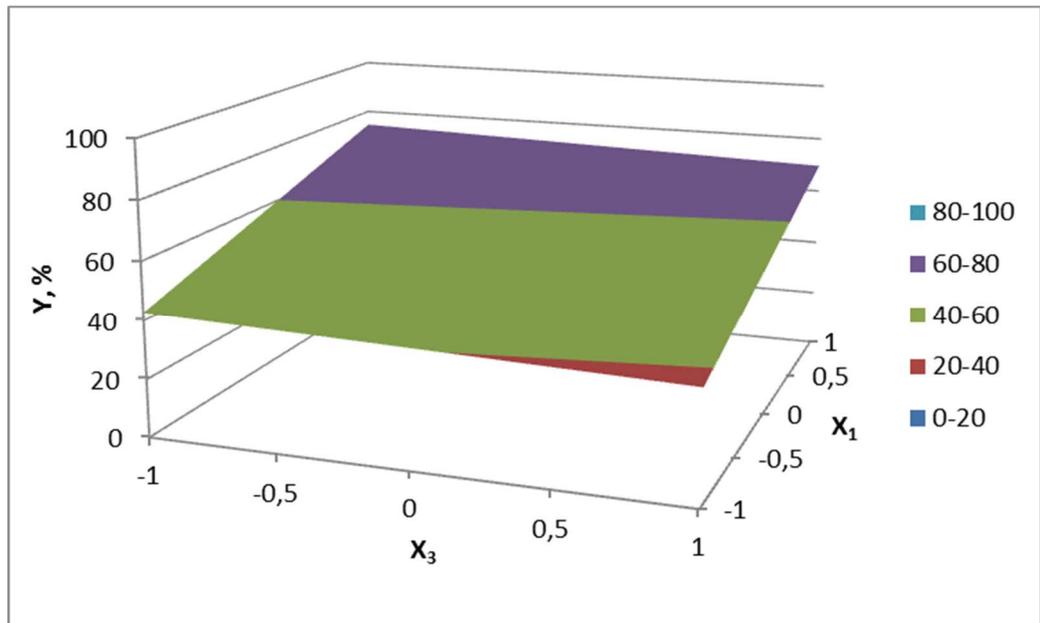
$$Y = 56,2 + 15,9125 X_1 - 2,4625 X_3. \quad (74)$$

Поверхность отклика при $X_2 = -1$ будет соответствовать уравнению:

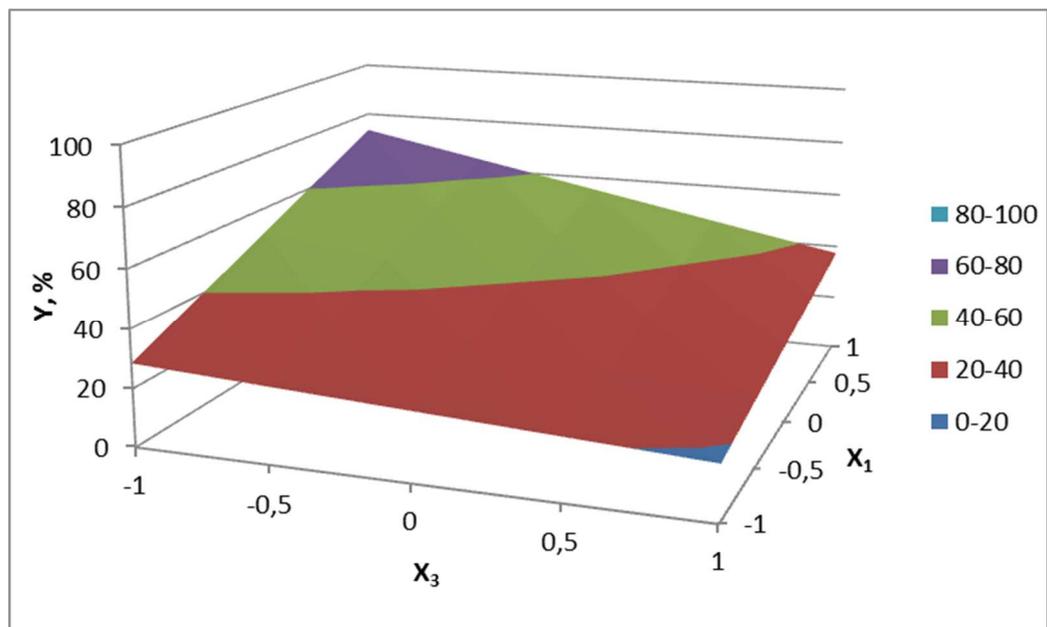
$$Y = 39,4875 + 15,9125 X_1 - 11,5 X_3 - 6,5375 X_1 X_3. \quad (75)$$



a



б



в

Рисунок 48 – Поверхности отклика процесса элюирования золота при постоянстве (а) $X_2 = 1$, (б) $X_2 = 0$, (в) $X_2 = -1$ значений кодированной переменной X_2

Поверхность отклика при $X_1 = 1$ будет соответствовать уравнению:

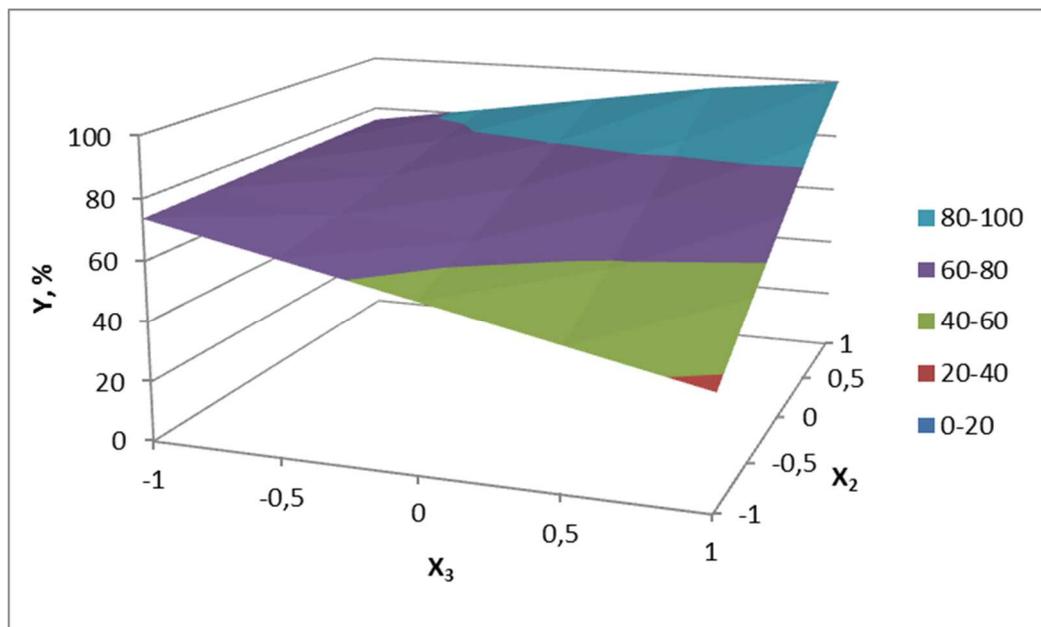
$$Y = 72,1125 + 16,7125X_2 - 2,4625 X_3 + 15,875X_2X_3. \quad (76)$$

Поверхность отклика при $X_1 = 0$ будет соответствовать уравнению:

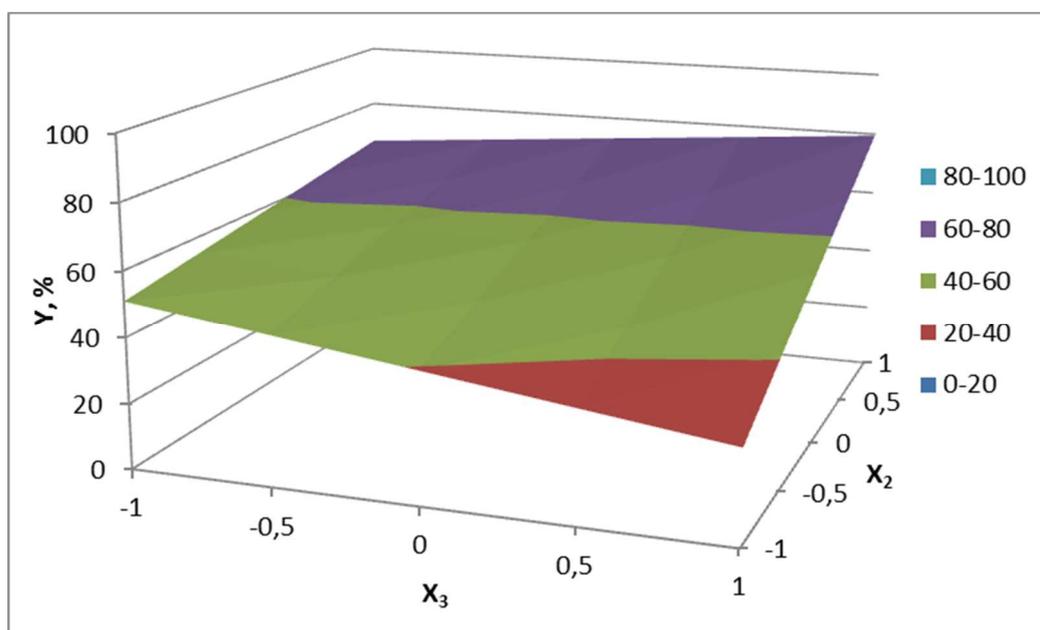
$$Y = 56,2 + 16,7125 X_2 - 2,4625 X_3 + 9,0375 X_2 X_3. \quad (77)$$

Поверхность отклика при $X_1 = -1$ будет соответствовать уравнению:

$$Y = 40,2875 + 16,7125 X_2 - 2,4625 X_3 + 2,5 X_2 X_3. \quad (78)$$

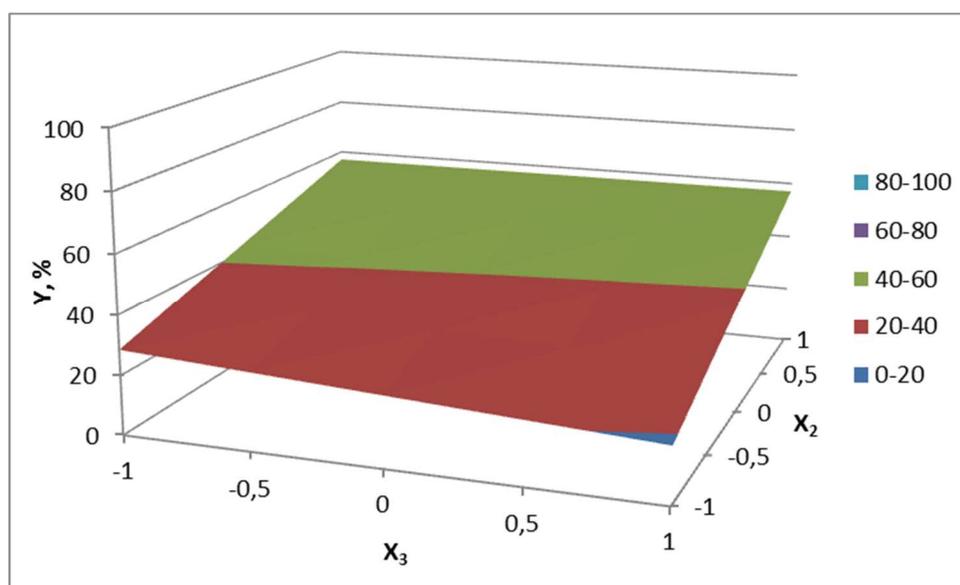


a



б

На основании полученных поверхностей отклика наглядно видны не только области экстремума, но и оптимальные точки в заданных интервалах варьирования факторов X_1 , X_2 , X_3 .



6

Рисунок 49 – Поверхности отклика процесса элюирования золота при постоянстве (а) $X_1 = 1$, (б) $X_1 = 0$, (в) $X_1 = -1$ значений кодированной переменной X_1

Установлено, что для получения максимального элюирования золота из фазы смолы в элюат необходимо соблюдать следующие режимы десорбции золота сернокислыми растворами тиомочевины $X_1 = 1$; $X_2 = 1$; $X_3 = 1$, что соответствует $C_{CS(NH_2)_2} = 120$ г/л, температуре процесса 80°C и скорости подачи раствора 14 уд.об./час.

Выводы по 4 главе

– на большинстве золотоизвлекательных предприятий для десорбции золота с насыщенной ионообменной смолы и ее регенерации используют кислотно-тиомочевинную технологию, включающую следующие основные операции: десорбцию цианистых соединений меди и железа раствором цианида натрия; отмывку смолы водой от раствора NaCN ; десорбцию цианистых соединений цинка и никеля раствором серной кислоты; десорбцию золота и серебра слабокислым раствором ТМ 80-90 г/л с традиционным аппаратным оформлением процесса, включающем использование 12-16 цилиндрических металлических колонн диаметром 0,7-1,0 м и высотой 5-9 м;

– в практике золотодобывающей промышленности для элюирования золота из сорбента используют растворы роданида натрия или тиомочевины. Однако не полное элюирование металлов-примесей щелочными растворами роданида натрия приводит к потере золота. Влияние сопутствующих примесей особенно заметно при достижении их концентрации в ионите 3-5 мг на 1 г воздушно-сухого сорбента. При использовании в качестве элюирующего агента кислых растворов тиомочевины на десорбцию золота заметное влияние оказывает содержание в смоле меди;

– предложена комбинированная двухстадиальная десорбция ионов металлов из насыщенного ионита марки АМ-2Б: на первой стадии процесса элюирование ионов металлов-примесей щелочными растворами роданида натрия, на второй стадии – элюирование золота слабокислыми растворами тиомочевины;

– установлено, что использование элюирующего раствора, содержащего 1 % NaSCN и 2 % NaOH, при температуре 60 °С и при соотношении объемов элюирующего раствора и смолы более 10 можно вывести из фазы смолы более 90 % ионов металлов-примесей, сконцентрировав золото в ионите. Степень десорбции золота не превышает 4 %. С целью вывода из фазы смолы сорбированных роданид-ионов и доизвлечения металлов-примесей предложена промывка смолы растворами 5 % серной кислоты;

– при концентрации тиомочевины (4,5 %) медь более эффективно десорбируется по сравнению с золотом, поэтому в промышленном масштабе на начальной стадии элюирования необходимо использовать оборотные растворы тиомочевины с низкой концентрацией реагента для элюирования меди, а для десорбции золота применять более концентрированные растворы тиомочевины (~ 10 %). При таких условиях можно селективно последовательно элюировать медь и золота; при накоплении ионов кобальта в фазе ионита следует проводить периодически промывку ионита раствором 1 % азотной кислоты.

– построена математическая модель, адекватно описывающая процесс элюирования золота из фазы анионообменной смолы растворами тиомочевины. Оптимизация уравнения регрессии позволила получить технологические параметры элюирования золота: $C_{CS(NH_2)_2} = 120$ г/л, температура процесса 80 °С и скорость подачи раствора 14 уд.об./час.

5 ОПРОБОВАНИЕ РАЗРАБОТАННОЙ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЕСОРБЦИИ ЗОЛОТА И МЕТАЛЛОВ-ПРИМЕСЕЙ ИЗ НАСЫЩЕННОЙ СМОЛЫ АМ-2Б

5.1 Сравнение гидродинамических характеристик аппаратов, используемых для осуществления десорбции ионов металлов из насыщенного сорбента

На большинстве золотоизвлекательных производствах для десорбции золота с насыщенной ионообменной смолы и ее регенерации используют ряд (12-16 штук) цилиндрических металлических колонн диаметром 0,7-1,0 м и высотой 5-9 м [112].

Колонны, используемые в процессе, заполняются сплошным слоем ионита, элюирующие растворы пропускают снизу вверх через слой смолы со скоростью 1,2-1,5 м/ч, время прохождения раствора через слой смолы в колонне составляет 3,0-7,5 часов. Пооперационная перегрузка смолы из одной колонны в другую осуществляется аэролифтами. При перемещении смолы аэролифтами вместе с ионитом увлекаются на следующие операции растворы с предыдущих стадий.

Общая продолжительность процесса составляет 190-215 часов. Все операции проводят при нагреве в интервале температур от 50 до 60 °С.

Расход реагентов на осуществление процесса составляет, кг/т смолы: тиомочевины – 260-300; серной кислоты – 350-800; гидроксида натрия – 380-420.

Используемые и образующиеся в операциях растворы являются коррозионноактивными и, в этой связи, большая часть оборудования выполнена в коррозионностойком исполнении, в основном из титана.

Недостатками данного процесса и его аппаратурного оформления являются:

- значительная металло- и капиталоемкость оборудования колонн, большая часть которых выполнена из титана, и имеет массу свыше 6,6 т;
- низкий массообмен между раствором и ионитом, приводящий к большой продолжительности процесса (190-215 ч);
- повышенный расход реагентов, обусловленный непроизводительными потерями растворов при передвижении смолы из одной колонны в другую;
- высокие тепло- и энергозатраты, а также затраты на обслуживание оборудования и ведения технологического процесса;
- значительное количество золота в большом объеме смолы, сосредоточенной в колоннах регенерации;
- завышенный объем оборотных средств предприятия на закупку значительного объема ионообменной смолы, аккумулярованной в регенерационных колоннах.

В процессе выбора сорбционного аппарата для проведения элюирования металлов из фазы смолы АМ-2Б нами были опробованы агитаторы импеллерного типа. Установлено, что данные агитаторы, используемые в

промышленности, малоэффективны для осуществления процесса в промышленном масштабе вследствие высокой степени истирания смолы при ее перемешивании с элюирующими растворами. Кроме того, возникали проблемы, связанные со сложностью организации смены растворов между операциями и выгрузки регенерированной смолы из агитатора после завершения процесса.

Следует отметить, что агитаторам с воздушным перемешиванием присущи недостатки, связанные с большим расходом сжатого воздуха, для производства которого требуется оснастка установки мощным компрессором. В процессе регенерации смолы сжатый воздух загрязняется парами синильной кислоты, для улавливания которой требуются дополнительные установки абсорбционных аппаратов.

В практике ионного обмена распространение получили аппараты колонного типа, применяемые на большинстве ЗИФ. Имеются сведения по использованию для регенерации смолы аппаратов конического типа.

Изучена применимость данных аппаратов для регенерации смолы в интенсивном режиме.

Известно, что разрыхление смолы в процессе регенерации способствует интенсификации массообменных процессов в системе смола-раствор, так как ведение процесса с неподвижным слоем смолы вызывает образование воздушных пробок (пузырей), препятствующих доступу раствора к слоям смолы. В колонне с большой загрузкой ионита (80-95 % от объема колонны) при его контакте с раствором образующиеся газы и диспергированный воздух коалицируют на смоле и, укрупняясь, образуют обширные воздушные пробки. При этом возрастает гидравлическое сопротивление в колонне и нарушается нормальное ведение процесса. Указанное явление ухудшает массообмен между раствором и смолой вследствие образования локальных зон смолы, через которые раствор не проходит из-за образования воздушных пробок (так называемые «мертвые зоны»).

Проведение процесса регенерации смолы в аппарате со взвешенным слоем ионита исключает недостатки неподвижного слоя.

Известно, что удельный вес (плотность) насыщенной смолы и ее насыпная масса в сухом виде невелики и составляют соответственно 1,12-1,15 кг/л и 0,3-0,4 кг/л. Удельный вес элюирующих растворов составляет 1,03-1,10 кг/л и, в этой связи, разница между удельными весами смолы и раствора при регенерации ионита имеет весьма малую величину (0,02-0,12 кг/м³). В зависимости от линейной скорости протекания раствора в колонне с насыщенной смолой будет различное ее поведение: нахождение смолы в неподвижном состоянии в нижней или верхней частях колонны, в псевдооживленном или смешанном состояниях, наличие сегрегации смолы по крупности зерен и др. [113, с. 325].

Представляло интерес изучить поведение смолы в аппаратах колонного и конического типа при различных скоростях пропускания раствора для построения оптимальной модели управления регенерационным процессом как по десорбционным, так и по гидродинамическим характеристикам.

Известно, что гранулометрический состав ионообменной смолы в значительной степени влияет на гидродинамические характеристики процесса.

В таблице 19 приведены результаты рассева на ситах воздушно-сухой смолы АМ-2Б, выбранного нами как наиболее эффективной по сорбционным свойствам, механической и химической стойкости.

При производстве ионообменной смолы АМ-2Б вследствие специфики протекающих реакций полимеризации сложно получить сорбент одинакового гранулометрического состава. Различные партии смолы АМ-2Б имеют различный гранулометрический состав.

Таблица 19 – Диапазон изменения гранулометрического состава смолы АМ-2Б в воздушно-сухом состоянии

Класс, мм	Выход, %	
	минимальный	максимальный
+1,6	1,00	4,35
-1,6 + 1,0	37,50	68,00
-1,0 + 0,63	25,40	49,00
-0,63 + 0,40	2,15	16,00
-0,40	1,00	1,20

В процессе сорбции за счет ионного обмена у смолы изменяется плотность, размер зерен и соответственно гранулометрический состав. Смола в Cl⁻-форме имеет плотность 1,06 кг/л, в OH⁻-форме она составляет 1,09 кг/л и в Me-CN-форме 1,12 кг/л. Изменяется также насыпная плотность ионита, кг/л: в Cl⁻-форме 0,28; SO₄²⁻-форма 0,29; CNS-форма 0,30; Me-CN-форма 0,36÷0,40.

В этой связи получение компактного псевдооживленного слоя смолы при ее регенерации в аппарате цилиндрического типа весьма проблематично, что подтверждается ниже приведенными результатами исследований [114].

Аппараты цилиндрического типа. При пропускании раствора через слой смолы снизу в вверх в начальный период при малой линейной скорости восходящего потока раствора смола будет находиться в неподвижном состоянии, затем при определенной скорости потока раствора начинается образование кипящего слоя, в основном из мелких частиц смолы, при этом слой смолы разрыхляется до определенной величины. Такая скорость называется критической ($V_{кр}$). Дальнейшее увеличение скорости потока раствора создает слой, при котором вся смола находится во взвешенном состоянии ($V_{вз}$) и затем поднимается в верхнюю часть колонны ($V_{ун}$).

Величина критической скорости потока раствора выражается уравнением:

$$V_{кр} = 44,29\sqrt{d(\delta - \Delta)/\Delta}, \quad (79)$$

где d – диаметр частиц смолы;

δ – плотность смолы;
 Δ – плотность раствора.

Из приведенного уравнения следует, что $V_{кр}$ частиц одинаковой плотности зависит от диаметра частиц смолы и будет тем меньше, чем меньше их диаметр. Критическая скорость частиц одинаковой плотности, в данном случае для ионообменной смолы в воде плотностью 1 г/см³ зависит от диаметра частиц и будет тем меньше, чем меньше их диаметр.

Вследствие того, что в аппарат загружается большое количество смолы, то указанное уравнение не в полной мере будет отражать процесс, так как скорость будет зависеть и от степени разрыхления смолы.

Из приведенных уравнений следует, что применительно к условиям ведения процесса сорбции при практически постоянных величинах плотности смолы и плотности раствора величина критической скорости и соответственно скорости стесненного падения будут зависеть от диаметра зерен смолы.

Приведенные в таблице 19 данные свидетельствуют о том, что размер частиц смолы не одинаков и для создания взвешенного слоя необходимы различные рабочие скорости потока раствора: для крупных частиц более высокая и для мелких – более низкая.

Диапазон этих скоростей может иметь значительную величину, так как разница между плотностью смолы и плотностью раствора имеет весьма малую величину (0,02-0,12) кг/л.

Нами были опробованы цилиндрические сорбционные колонны при отношении высоты аппарата к диаметру 4:1 и 30,8-63,3 % загрузке смолы от общего объема колонны.

В таблице 20 приведены данные по влиянию скорости восходящего потока десорбирующего раствора на степень разрыхления смолы, а также на объем неподвижных слоев смолы в нижней и верхней частях колонны. Отношение высоты колонны к диаметру составляет 5:1.

Таблица 20 – Гидродинамические характеристики смолы в цилиндрической колонне

Скорость потока раствора, м/ч	Степень разрыхления смолы, %	Объем неподвижного слоя смолы, %		Объем смолы во взвешенном состоянии, %
		в нижней части колонны	в верхней части колонны	
Объем смолы в колонне – 30,8 % от общего объема аппарата				
0,3	2,8	100,0	0	0
2,3	5,6	100,0	0	0
3,8	22,2	100,0	0	0
6,3	27,8	100,0	0	0
10,5	52,8	36,1	0	63,9
13,9	72,7	23,9	0	76,1

Продолжение таблицы 20

Скорость потока раствора, м/ч	Степень разрыхления смолы, %	Объем неподвижного слоя смолы, %		Объем смолы во взвешенном состоянии, %
		в нижней части колонны	в верхней части колонны	
21,6	144,4	6,5	0	93,5
26,8	205,6	0	7,0	93,0
31,6	52,8	0	75,0	25,0
Объем смолы в колонне – 47,1 % от общего объема аппарата				
2,5	14,8	100,0	0	0
5,5	37,0	50,0	0	50,0
21,5	103,7	4,5	37,0	58,5
30,3	103,7	0	39,0	61,0
44,1	103,7	0	77,8	22,2
Объем смолы в колонне – 63,3 % от общего объема аппарата				
3,8	22,2	100,0	0	0
10,5	52,8	36,1	0	63,9
31,6	52,8	0	75,0	25,0

Из данных, представленных в таблице 20 следует, что наибольший объем смолы во взвешенном состоянии (93,5-93,0 %) образуется при 30,8 % загрузке смолы в колонну и скорости восходящего потока раствора в колонне 21,6-26,8 м/ч. При меньших скоростях восходящего потока раствора в колонне смола образует неподвижный слой в нижней части колонны, при больших – в верхней. При загрузке смолы в колонну 47,1-63,3 % от объема аппарата, объем ионита, находящегося во взвешенном состоянии, составляет 58,5-63,9 %.

Таким образом, для создания наибольшего объема взвешенного слоя (93 %) смолы в колонне необходимая ее загрузка должна составлять около 30 % от объема колонны, скорость восходящего потока раствора – 21,6-26,8 м/ч.

Не достаточно эффективно использование этих аппаратов для проведения процесса десорбции, т.к. созданный псевдооживленный слой по концентрации смолы неравномерно распределен по объему колонны и, в этой связи, в разных частях колонны создается различное соотношение объемов смолы и растворов и, соответственно происходит различный массообмен. Эффективность использования нижней части колонны очень мала. Более эффективно работает верхняя часть колонны, где сосредоточены мелкие классы, количество которых в смоле преобладает. Они оказывают более преобладающее влияние на процесс десорбции, создавая высокую кинетику десорбции.

Аппараты конусного типа. Вследствие того, что из-за неравномерности гранулометрического состава смолы проведение процесса регенерации во взвешенном слое в цилиндрических колоннах приводит к малой эффективности использования рабочих объемов ионита исследован процесс в аппаратах конического типа.

В исследованиях использовали аппараты конического типа с углом конусности 10, 30 и 60 градусов [113, с. 325].

Смолу загружали в аппарат, затем через отверстие в вершине конуса подавали раствор и выводили его из аппарата через отверстие, расположенное у основания конуса. Для исключения выноса смолы из аппаратов ввод раствора в аппараты и вывод его из аппаратов осуществляется через дренажную систему. В исследованиях загрузка смолы в аппараты составляла 30 объемных процентов от объема аппарата.

Для конуса площадь основания S_k зависит от угла в вершине конуса (α) и расстояния H_k от вершины конуса до основания и выражается следующим уравнением:

$$S_k = \pi/2(H_k \times \operatorname{tg}\alpha/2)^2. \quad (80)$$

Объем конуса равен произведению площади сечения основания на 1/3 высоты:

$$Q_k = \frac{1}{3}S_k \times H_k = \pi/6 \times H_k^3 (\operatorname{tg}\alpha/2)^2. \quad (81)$$

Таким образом, при подаче раствора в вершину аппарата конического типа скорость восходящего потока по высоте будет уменьшаться согласно приведенным уравнениям. В нижней части аппарата у вершины конуса скорость будет максимальной и по мере подъема будет уменьшаться и у основания конуса будет минимальной.

При изучении гидродинамических характеристик аппаратов конического типа основным параметром, по которому определяли состояние системы, являлась линейная скорость восходящего потока в верхней части конуса на границе раздела смолы и раствора (V_p).

В аппарате с углом конусности 10° до $V_p = 10,7$ м/ч смола в основной своей массе находится в неподвижном состоянии, но в нижней части конуса на 22-25 % высоты во взвешенном состоянии находится небольшая часть (2-2,5 %) наиболее крупной смолы. Степень разрыхления смолы 27,3 % при этом смола потоком раствора поднимается вверх, образуя в нижней части пространство, в котором сосредоточен раствор с малым количеством смолы. При $V_p = 23$ м/ч смола полностью находится в устойчивом взвешенном состоянии. Степень разрыхления составляет 100 %. На основании полученных результатов исследований можно сделать вывод о том, что аппарат конусного типа с углом конусности 10° по устойчивости взвешенного слоя работает эффективно. Однако сравнительно большая степень разрыхления смолы во взвешенном состоянии и соответственно низкая степень использования рабочего объема аппарата не позволяет рекомендовать такой аппарат к промышленному применению.

В аппарате с углом конусности 60° до $V_p = 2,44$ м/ч смола находится в неподвижном состоянии. Степень разрыхления смолы составляет 1,5 %. При

$V_p = 6,15$ м/ч смола в ламинарном режиме поднимается вверх в центральной части, перемещается к боковой части конуса и опускается вниз совершая круговое движение. Степень разрыхления смолы составляет 73 %. При $V_p = 9,2$ м/ч смола также поднимается вверх в центральной части аппарата и в более ускоренном турбулентном вихревом режиме (перемещение потока смолы в разные стороны) перемещается к боковой части конуса и далее в более спокойном режиме опускается вниз аппарата, совершая круговые движения. Сегрегации смолы не наблюдается. Поток смолы представлен всеми классами крупности. Таким образом, в аппарате с углом конусности 60° достичь взвешенного состояния не удалось даже при большой степени разрыхления (163 %), несмотря на это вся смола находится в подвижном состоянии, в процессе работы ее не образуются «мертвые зоны» и аппарат работает в стабильном режиме.

В аппарате с углом конусности 30° начало перемешивания смолы в нижней части конуса при $V_p = 0,22$ м/ч, при $V_p = 1,90$ м/ч по вертикальной оси наблюдается незначительное перемешивание смолы и подъем ее вверх, перемещение к боковой стороне и медленное опускание вниз. Степень разрыхления смолы 5-7 %. При $V_p = 5$ м/ч смола полностью перемешивается в различных режимах: около 20 % смолы в виде протуберанцев поднимается на поверхность, часть смолы в центральной части в ламинарном режиме поднимается вверх, перемещается к боковой поверхности и опускается вниз. Степень разрыхления смолы 33-37 %. При $V_p = 10,4$ м/ч происходит интенсивное перемешивание смолы (кипящий слой), степень разрыхления смолы 54 %.

Таким образом, все испытанные аппараты с углом конусности от 30 до 60° пригодны для осуществления процесса десорбции в режиме взвешенного слоя, однако предпочтение следует отдать аппарату с углом конусности 30° , в котором наилучшим образом сочетается компактность взвешенного слоя с высоким разрыхлением смолы [113, с. 326].

Выбранный аппарат конусного типа с углом конусности 30° был испытан для растворов, содержащих 20 % NaCNS и 4 % NaOH с плотностью $1,13$ г/см³. Исследования показали, что при отношении объема смолы к объему раствора в аппарате равном 1:1,0-1,2, около 35 % смолы находится в нижней части аппарата, а остальная смола находится во взвешенном состоянии в верхней части аппарата, при этом имеется промежуточный слой раствора, не содержащий ионообменную смолу. При отношении смолы к раствору в аппарате 1:1,5 и более ионообменная смола полностью находится во взвешенном состоянии [113, с. 327].

5.2 Изучение элюирования ионов металлов из фазы смолы АМ-2Б в аппарате конусного типа

Исследования по элюированию ионов металлов из фазы смолы АМ-2Б были проведены в лабораторном аппарате конусного типа, где ионит находился во взвешенном состоянии.

Предварительно для сопоставления результатов исследований были проведены эксперименты в статических условиях. Опыты проводили в стакане с механической мешалкой с 150 об/мин., температуру десорбирующих растворов поддерживали ~ 60 °С. Объем смолы составлял 20 мл, объем растворов 40 мл. Содержание ионов металлов-примесей в насыщенной смоле марки АМ-2Б, мг/г: Au – 2,6; Cu – 3,5; Zn – 1,3; Ni – 2,9; Co – 3,3 [115, с. 300].

Результаты приведены в таблице 21 и рисунке 50.

Таблица 21 – Результаты десорбции ионов металлов, проводимой в статических условиях

Содержание металлов в элюате, мг/л					Десорбировано со смолы, %				
Au	Cu	Ni	Zn	Co	Au	Cu	Ni	Zn	Co
1 стадия элюирования (1 % NaSCN и 2 % NaOH)									
3,3	356,0	146,0	124,0	191,0	0,67	53,5	26,6	50,2	30,5
4,9	155,0	133,0	31,0	91,5	1,65	76,8	50,7	62,3	45,1
Кислотная обработка (5 % H ₂ SO ₄)									
0,08	15,1	55,2	5,3	0,07	1,7	79,2	60,7	64,9	45,1
0,06	12,8	79,0	3,0	0,08	1,7	81,0	75,1	66,1	45,1
2 стадия элюирования (9 % ТМ и 3 % H ₂ SO ₄)									
215,0	49,4	47,8	3,4	0,4	45,2	88,5	83,7	67,5	45,1
75,0	24,7	15,9	4,8	0,4	60,4	92,2	86,6	69,5	45,2
43,5	8,6	7,3	6,8	0,3	69,2	93,5	87,9	72,2	45,3
32,3	5,5	9,2	10,0	0,4	75,7	94,3	89,6	76,3	45,3
24,1	2,7	3,8	10,7	0,4	80,6	94,7	90,3	80,6	45,4
13,2	1,3	1,6	6,9	0,3	83,3	94,9	90,6	83,4	45,4
14,3	1,9	2,6	10,1	0,4	86,2	95,2	91,1	87,5	45,5
Водная отмывка ионита									
3,8	0,7	1,2	3,6	0,1	86,9	95,3	91,3	88,9	45,5
0,8	0,2	0,6	2,9	0,02	87,1	95,3	91,4	90,1	45,5
Щелочная обработка ионита (3 % NaOH)									
0,09	0,21	0,04	0,19	0,89	87,1	95,3	91,4	90,2	45,7
0,02	0,51	0,02	5,10	0,90	87,1	95,4	91,4	92,2	45,8
<p><i>Примечание:</i> объем растворов – 40 мл; остаточные содержание металлов в смоле, мг/г: Au – 0,31; Cu – 0,37; Ni – 0,4; Zn – 0,35; Co – 1,5.</p>									

Из представленных данных в таблице, можно увидеть, что основное количество металлов-примесей извлекается в элюат на первой стадии элюирования щелочными растворами роданида натрия. Так, элюирование металлов-примесей составляет, %: Cu – 76,8, Ni – 50,7, Zn – 62,3, Co – 45,1. Больше половины всех металлов переходит в элюат. Следующая обработка ионита 5 % растворами серной кислоты, дает доизвлечение по меди ~ 5 %, по

никелю ~ 25 %, по цинку ~ 5 %, золото и кобальт растворами серной кислоты не извлекается.

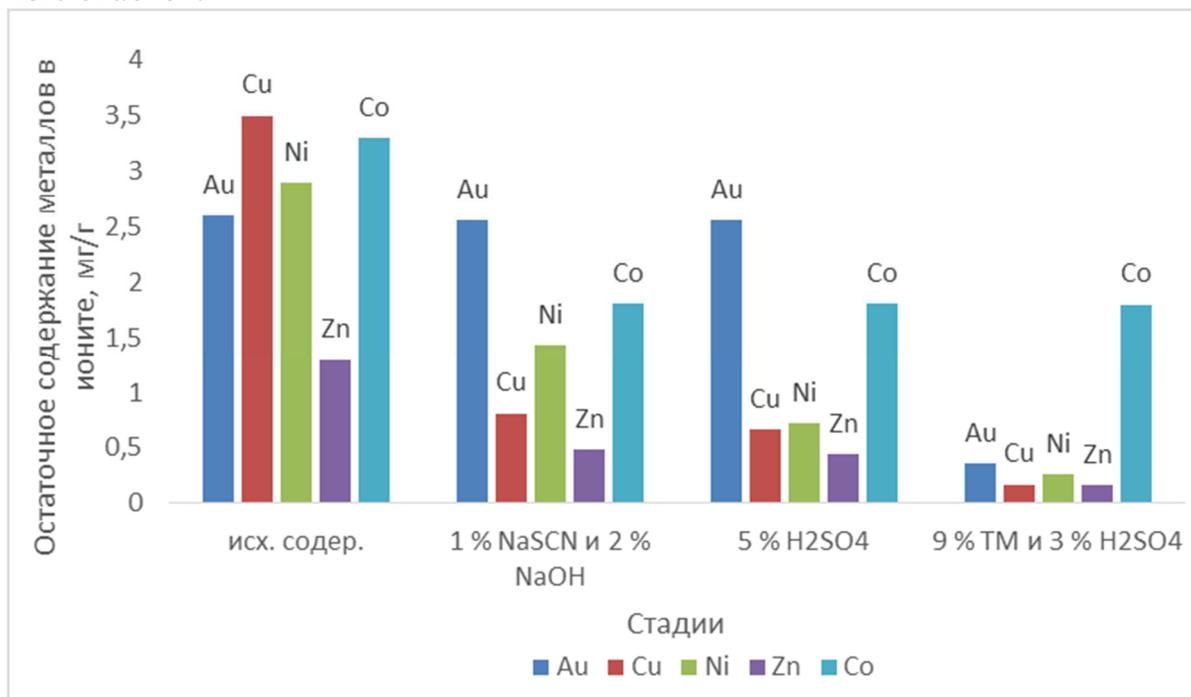


Рисунок 50 – Остаточное содержание металлов в смоле на каждой стадии обработки

Золото при роданидной обработке десорбируется лишь на 1,65 %, кислотная обработка ионита не изменяет данные по золоту. Как и предусматривалось ранее, на первой стадии элюирования золото не должно десорбироваться, оставаясь в фазе ионита. Использование на второй стадии кислого тиомочевинного раствора (9 % CS(NH₂)₂ и 3 % H₂SO₄) для десорбции золота позволяет десорбировать золото до ~ 86 % из очищенной от металлов-примесей смолы, доизвлечение Cu, Ni, Zn при этом составляет ~ 14,2 %, ~ 16 %, ~ 10 % соответственно. После водной отмывки и щелочной обработки состав регенерированной смолы, мг/г: Au – 0,02; Cu – 0,07; Ni – 0,01; Zn – 0,09; Co – 1,1 [115, с. 301].

Исследование процесса элюирования ионов металлов, проводимых в динамических условиях, были осуществлены в лабораторной сорбционной колонне. Объем смолы составлял 60 мл. Десорбирующие растворы последовательно подавали в нижнюю часть колонны со скоростью 2 уд. объема/час [116]. Результаты опытов приведены в таблице 24 и рисунке 51.

По сравнению с исследованиями проведенных в статических условиях, показатели исследований в динамическом режиме наиболее высокие. Это может быть связано с объемами пропущенных десорбирующих растворов.

Таблица 22 – Результаты десорбции ионов металлов, проводимой в динамических условиях [116, с. 8]

Объем пропущенного раствора, уд. об.		Содержание металлов в элюате, мг/л					Десорбировано со смолы, %				
в операции	с начала опытов	Au	Cu	Ni	Zn	Co	Au	Cu	Ni	Zn	Co
1 стадия элюирования (1 % NaSCN и 2 % NaOH)											
1,97	1,97	1,5	589,0	184,0	192,0	296,0	0,3	87,1	32,8	76,6	46,4
1,97	3,93	4,9	65,1	220,0	18,4	62,0	1,3	96,7	72,1	83,9	56,1
0,90	5,83	4,8	5,9	65,0	4,0	11,0	2,2	97,5	83,3	85,5	57,8
0,47	6,30	3,5	9,2	24,0	7,2	43,6	2,4	97,8	84,3	86,1	59,4
Кислотная обработка (5 % H ₂ SO ₄)											
1,93	1,93	0,1	0,1	6,8	0,01	0,4	2,5	98,0	85,5	86,2	59,4
2,17	4,10	0,0	0,2	35,6	0,5	0,01	2,5	98,3	92,5	87,9	59,4
0,40	4,50	0,0	0,01	16,2	0,05	0,0	2,5	98,3	93,1	88,1	59,4
2 стадия элюирования (9 % ТМ и 3 % H ₂ SO ₄)											
2,47	2,47	194	1,9	6,5	2,0	0,2	50,9	98,6	94,7	89,0	59,6
2,70	5,17	102	1,2	2,0	3,5	0,1	84,3	98,9	95,3	91,0	59,6
2,40	7,57	34,0	0,7	1,2	3,7	0,0	92,3	99,0	95,5	92,8	59,6
2,37	9,93	10,5	0,1	3,4	3,2	0,1	96,3	99,2	96,3	94,3	59,7
2,03	11,97	2,5	0,7	4,1	2,9	0,1	97,6	99,3	97,0	95,5	59,7
2,07	14,03	2,7	0,6	3,3	2,7	0,08	98,2	99,4	97,6	96,6	59,7
2,50	16,53	1,9	0,6	3,0	1,5	0,08	98,7	99,5	98,3	98,1	59,7
Водная отмывка ионита											
2,00	2,00	0,8	0,3	1,5	2,2	0,02	98,8	99,5	98,5	99,0	59,7
2,50	4,50	0,3	0,04	0,3	1,5	0,0	98,8	99,5	98,6	99,8	59,7
Щелочная обработка ионита (3 % NaOH)											
2,00	2,00	0,2	0,3	0,2	1,3	1,6	98,9	99,5	98,7	99,8	59,7

Примечание: остаточные содержание металлов в смоле, мг/г: Au – 0,06; Cu – 0,02; Ni – 0,01; Zn – 0,02; Co – 1,20.

По результатам, представленных в таблице 22, видно что больше 80 % меди, цинка и никеля переходят в элюат при использовании на первой стадии слабых щелочных растворов роданида натрия. Кобальт извлекается до ~ 58 %, переход золота в элюат составляет 2,4 %. Кислотная обработка позволяет повысить извлечение никеля до ~ 9 %, остальные элементы практически не вымываются серной кислотой. На 2 стадии при использовании кислых тиомочевинных растворов элюируется золото до 88 %.

Таким образом, использование предлагаемой технологии дает возможность селективно отделить золото от металлов-примесей, кондиционируя золотосодержащий элюат, от состава которого зависит получение товарного продукта требуемой чистоты.

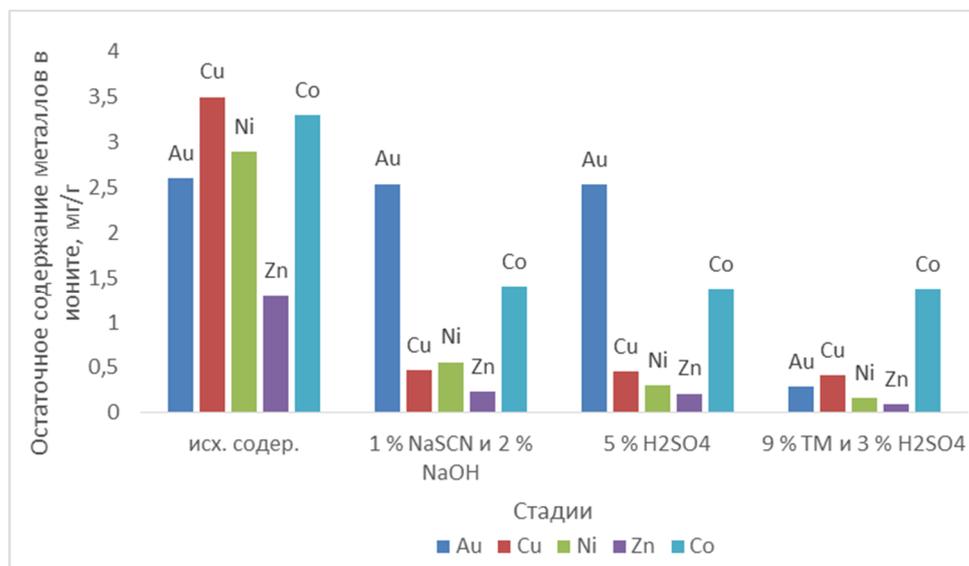
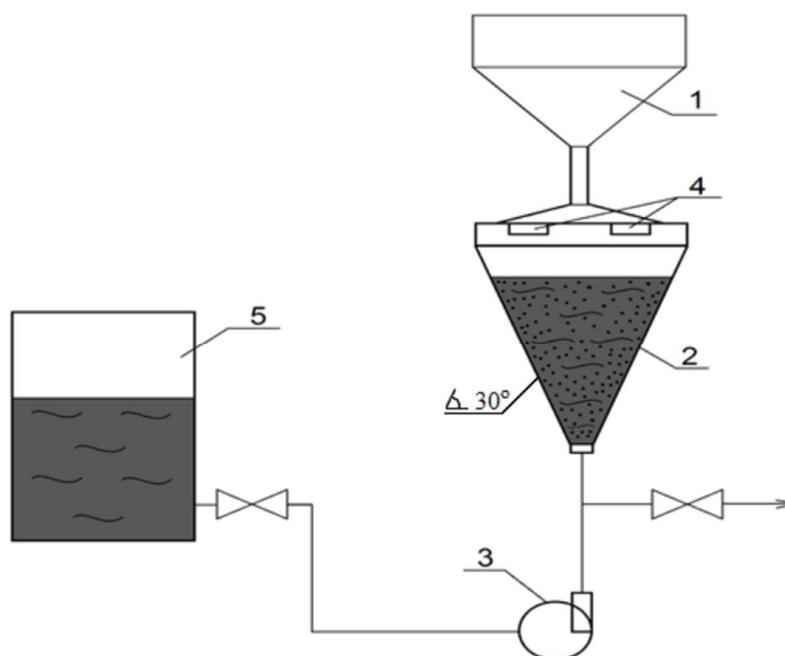


Рисунок 51 – Остаточное содержание металлов в смоле на каждой стадии обработки

Полученные результаты по элюированию золота и металлов-примесей в динамическом режиме были проверены на установке конического типа (таблица 23), имитирующего промышленный аппарат периодического действия, схема работы которого приведена на рисунке 52. На рисунке 53 показана лабораторная установка конусного типа.



1 – бункер для загрузки ионита; 2 – аппарат конусного типа; 3 – насос; 4 – дренажная сетка; 5 – емкости для элюирующих растворов

Рисунок 52 – Аппаратурная схема проведения десорбции компонентов

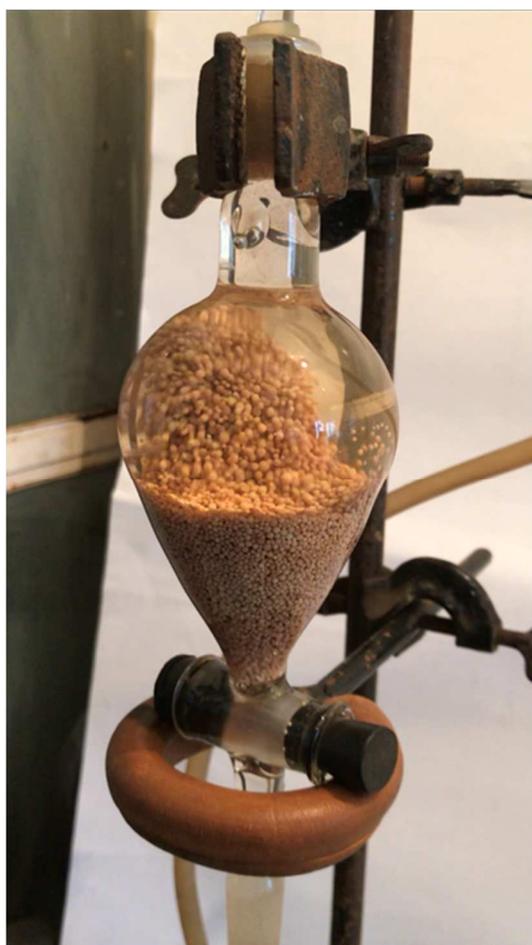


Рисунок 53 – Лабораторная установка десорбционного аппарата конусного типа

Таблица 23 – Результаты опробования предлагаемой технологии

Объем раствора, мл	Содержание металлов в элюате, мг/л					Десорбировано со смолы, %				
	Au	Cu	Ni	Zn	Co	Au	Cu	Ni	Zn	Co
1 стадия элюирования (1 % NaSCN и 2 % NaOH)										
280	1,70	156,0	89,0	53,0	102,0	1,2	82,1	56,5	75,1	56,94
Кислотная обработка (5 % H ₂ SO ₄)										
280	0,25	9,9	48,5	6,8	0,4	1,4	87,3	87,3	84,8	57,2
2 стадия элюирования (9 % TM и 3 % H ₂ SO ₄)										
280	121,0	8,8	8,5	3,7	0,3	87,3	91,9	92,7	89,9	57,3
Водная отмывка ионита										
280	5,3	0,6	0,7	1,8	0,1	91,0	92,3	93,2	92,5	57,4
280	0,09	0,01	0,2	0,5	0,07	91,1	92,3	93,3	93,2	57,4
Щелочная обработка ионита (3 % NaOH)										
280	0,7	0,3	0,04	1,2	1,4	91,5	92,4	93,3	94,9	58,2
<i>Примечание:</i> остаточные содержание металлов в смоле, мг/г: Au – 0,14; Cu – 0,2; Ni – 0,15; Zn – 0,04; Co – 1,26. Объем смолы 40 мл.										

Из полученных результатов в таблице 23 видно, что основное количество металлов-примесей переходит в элюат при первой стадии обработки смолы роданидом натрия. Степень извлечение металлов в элюат составляет, %: Cu – 82,1; Ni – 56,5; Zn – 75,1; Co – 56,94, потеря золота с элюатом составляет лишь 1,2 %.

Последующая кислотная обработка позволяет увеличить степень десорбции до 87,3 % меди, 87,3 % никеля, 84,8 % цинка и кобальта лишь до 57,2 %.

При второй стадии обработки кислым тиомочевинным раствором со смолы десорбируется до 87,3 % золота.

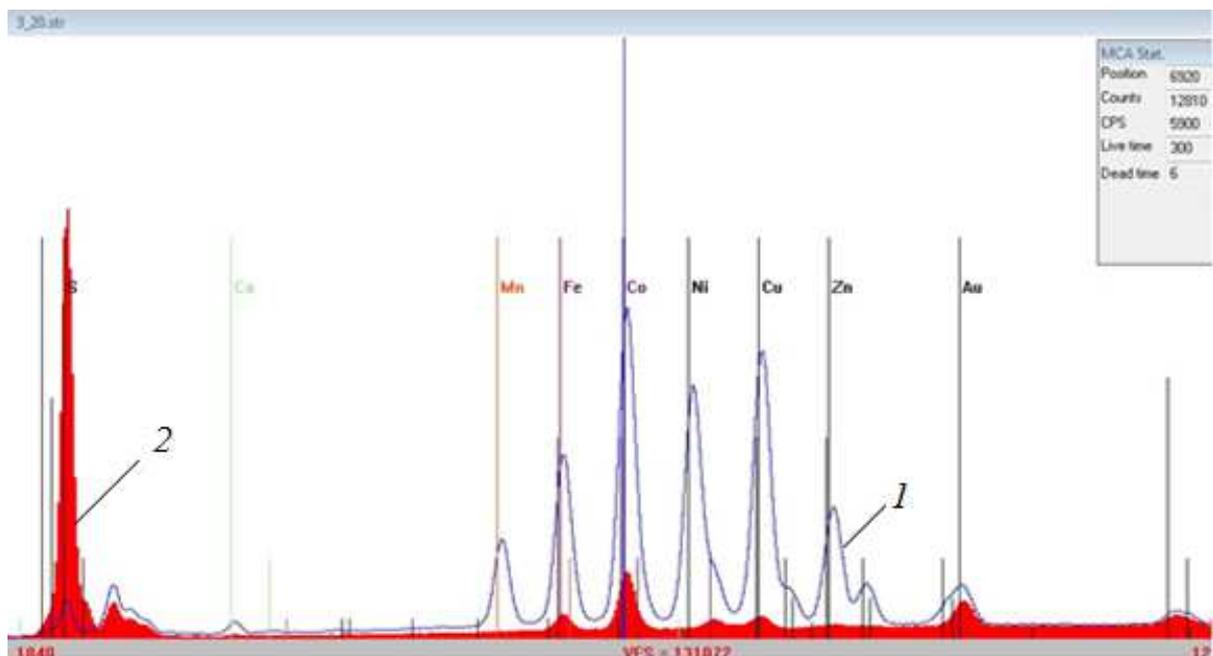
Содержание золота в смоле практически не меняется на первой стадии элюирования и при обработке ионита кислотой и резко снижается (меньше 0,5 мг/г) при второй стадии обработки тиомочевинным раствором.

Содержания меди, никеля и цинка в смоле снижается после роданидной обработки ионита, а содержание кобальта в смоле снижается до половины (~ 57,3 %), последующая кислотная промывка ионита кислыми растворами тиомочевины не приводит к заметной десорбции кобальта.

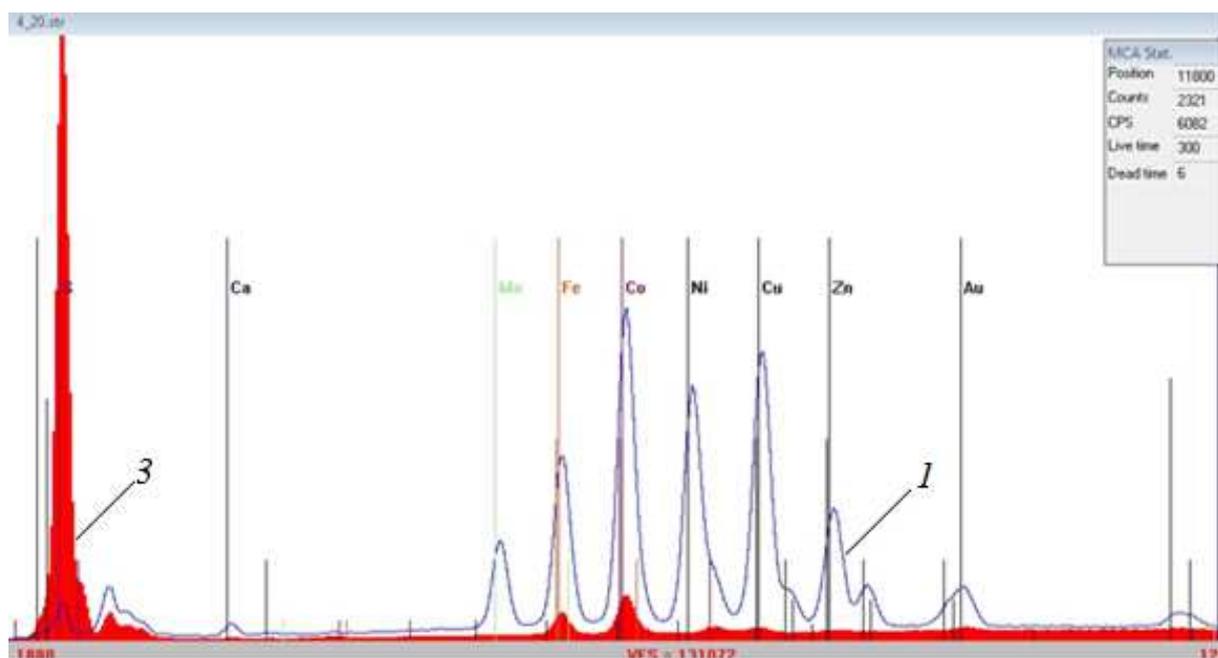
Нами был проведен рентгенофлуоресцентный анализ ионита (рисунок 54, таблица 24) после элюирования ионов металлов щелочным раствором роданида натрия и кислыми растворами тиомочевины, результаты которого хорошо согласуются с ранее полученными данными.

Таблица 24 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа ионита после каждой стадии элюирования

№ образца	Наименование стадии обработки ионита	Содержание элементов, %								
		Au	Ni	Cu	Zn	Co	S	Cl	Ca	Fe
1	Насыщенный ионит	0,25	0,69	0,85	0,36	0,73	0,26	0,52	0,23	0,45
2	Ионит после его обработки раствором роданида натрия (NaSCN)	0,23	0,02	0,04	0,02	0,34	3,20	0,76	0,09	0,29
3	Ионит после его обработки раствором тиомочевины (CS(NH ₂) ₂)	0,03	0,01	0,02	0,02	0,34	5,40	0,25	0,09	0,13



a



б

1 – спектр насыщенного ионита; *2* – спектр ионита после десорбции раствором роданида натрия; *3* – спектр ионита после десорбции раствором тиомочевины

Рисунок 54 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа ионита после каждой стадии элюирования

Анализ спектра ионита (1) показанный на рисунке 54, в сравнении со спектром насыщенного сорбента, равновесного с раствором роданида натрия (2), показал снижение интенсивности линий, отнесенных к элементам никеля, меди, цинка и железа, что свидетельствует о достаточно эффективной их десорбции щелочными растворами NaSCN.

Однако интенсивность линии кобальта снижается примерно на половину, что соответствует данным таблицы 23 о десорбции металла на ~ 57 %.

Незначительная потеря золота с роданидным элюатом хорошо согласуется с снижением интенсивности линии соответствующего иону золота.

В спектре ионита, равновесного со слабокислым раствором тиомочевины (3) наблюдается резкое снижение интенсивности линии металлов, что связано с уменьшением содержания металлов в смоле: Ni – 0,01 %; Cu – 0,02 %; Zn – 0,02 %; Co – 0,34 % (см. таблицу 24).

Максимум линии золота в спектре ионита, полученного после второй стадии элюирования металлов растворами тиомочевины, сглаживается практически полностью, что показывает на эффективную десорбцию благородного металла. Остаточное количество золота в ионите составляет ~ 0,03 %.

На рисунке 55 приведены результаты ИК-спектроскопического анализа ионита, насыщенного золотом и примесными металлами, после обеих стадии элюирования.

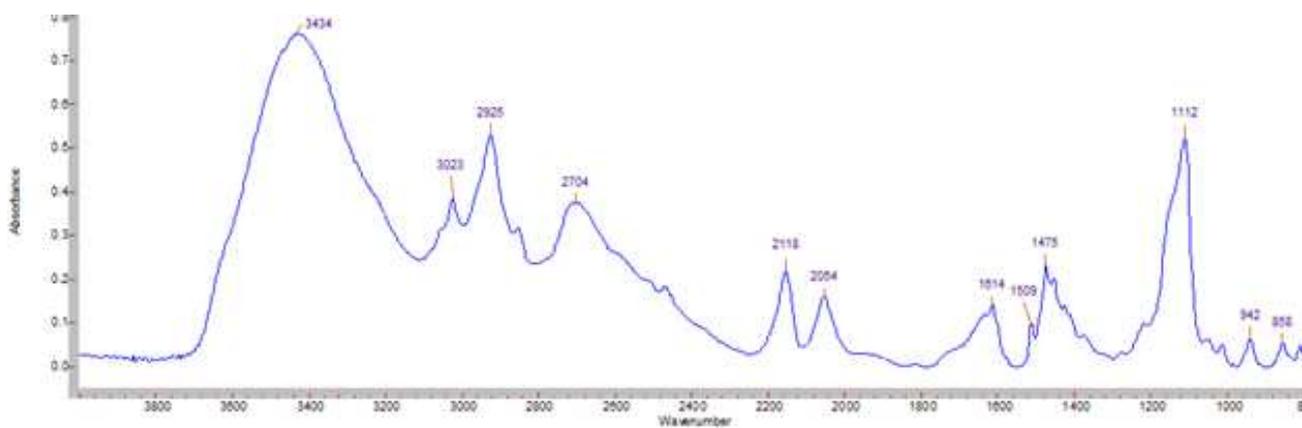
Известно, что область проявления максимумов поглощения цианидных комплексов приходится в интервал волновых чисел 2000-2200 см^{-1} .

На основании литературных данных [101, 102] в спектре насыщенной смолы, обнаруженные полосы поглощения при 2118 см^{-1} , 2054 см^{-1} отнесены к цианидным ионом $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Co}(\text{CN})]^{3-}$, которые показаны на рисунке 55 а.

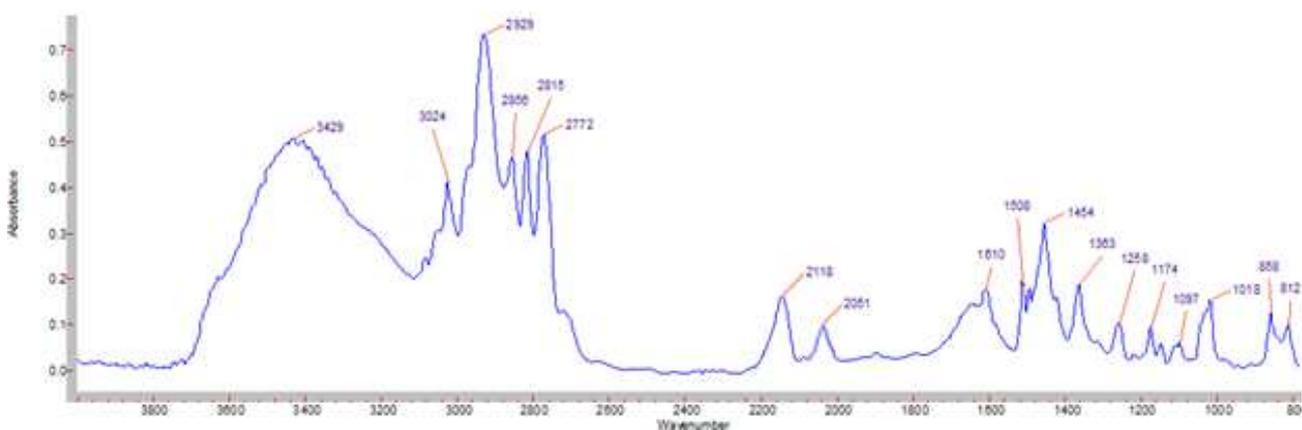
Полосы поглощения цианидных ионов цинка, никеля и меди не обнаружены, что вероятно связано с наложением полос поглощения.

Как видно из рисунка 55 б после первой стадии элюирования растворами роданида натрия в фазе смолы сохраняются ионы кобальта и золота. В спектре ионита, равновесного с растворами тиомочевины полоса поглощения цианидного иона золота отсутствует, что связано с полным элюированием металла на второй стадии процесса.

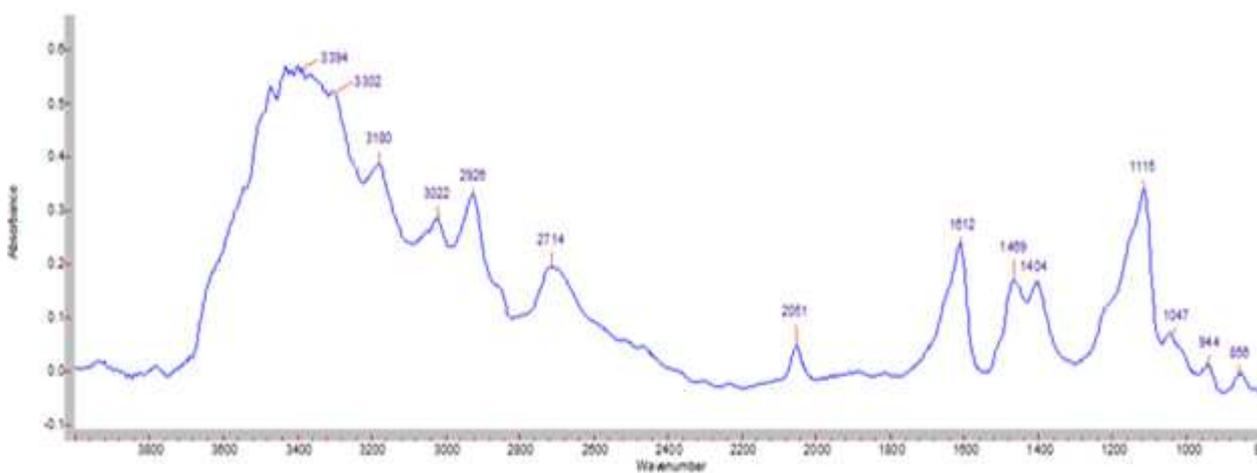
Присутствию кобальта в фазе смолы подтверждается сохранением полосы поглощения в области 2118 см^{-1} на рисунке 55 в.



a



б



в

ИК-спектры ионита: насыщенного ионита (*a*); после роданидной обработки (*б*); после тиомочевинной обработки (*в*);

Рисунок 55 – Результаты ИК-спектроскопического анализа ионита после каждой стадии элюирования

Элюаты, полученные после стадий элюирования растворами роданида натрия и тиомочевины, а также промывной раствор после сернокислотной обработки ионита были проанализированы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Результаты проведенных анализов представлены в таблицах 25-27 и на рисунках 56-58.

Таблица 25 – Результаты анализа элюата, полученного после обработки насыщенного ионита раствором роданида натрия (1 стадия элюирования), методом атомно-эмиссионной спектроскопии

Наименование компонента	Содержание, мг/дм ³	Длина волны, нм
Золото	0,342	208,209
Цинк	59,130	213,857
Никель	65,840	221,648
Кобальт,	73,842	228,616
Медь	167,640	327,393

Примечание: C_{NaCSN} = 1 %

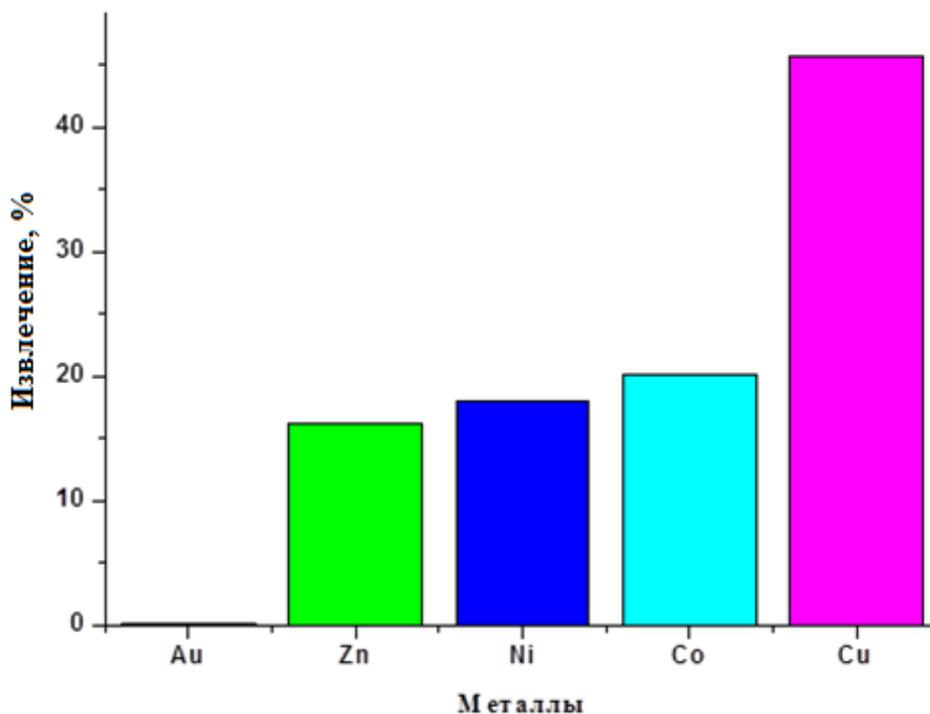


Рисунок 56 – Содержание металлов в элюате после 1 стадии десорбции насыщенного ионита растворами роданида натрия

Таблица 26 – Результаты анализа раствора, полученного после промывки ионита первой стадии элюирования серной кислотой

Наименование компонента	Содержание, мг/дм ³	Длина волны, нм
Золото	-	208,209
Цинк	12,694	213,857
Никель	42,496	221,648
Кобальт	-	228,616
Медь	7,916	327,393

Примечание: $C_{H_2SO_4} = 5 \%$

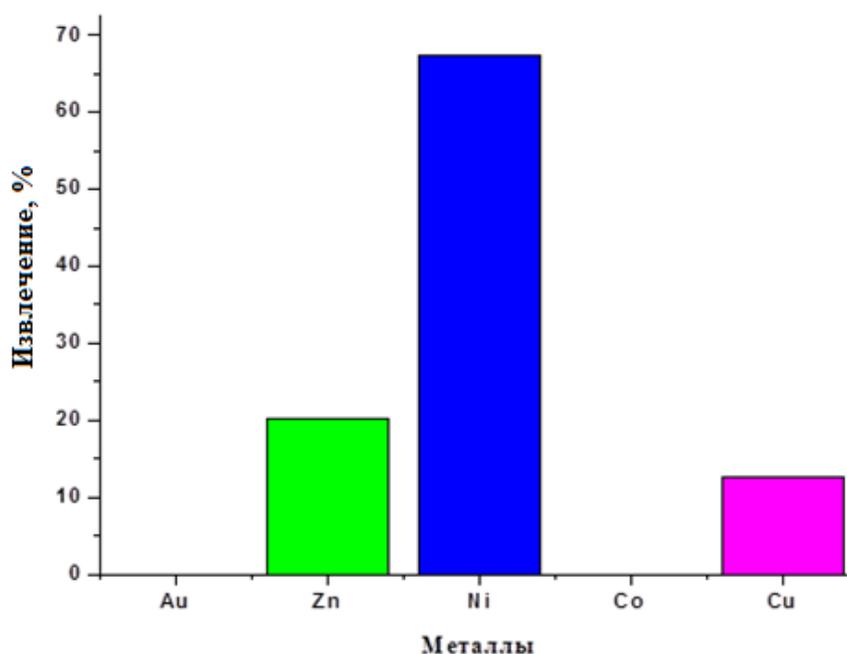


Рисунок 57 – Содержание металлов в растворе после сернокислотной обработки ионита

Таблица 27 – Результаты анализа элюата, полученного после обработки ионита раствором тиомочевины (2 стадия элюирования), методом атомно-эмиссионной спектроскопии

Наименование компонента	Содержание, мг/дм ³	Длина волны, нм
Золото	35,811	208,209
Цинк	6,165	213,857
Никель	1,208	221,648
Кобальт	-	228,616
Медь	5,632	327,393

Примечание: $C_{CS(NH_2)_2} = 9 \%$

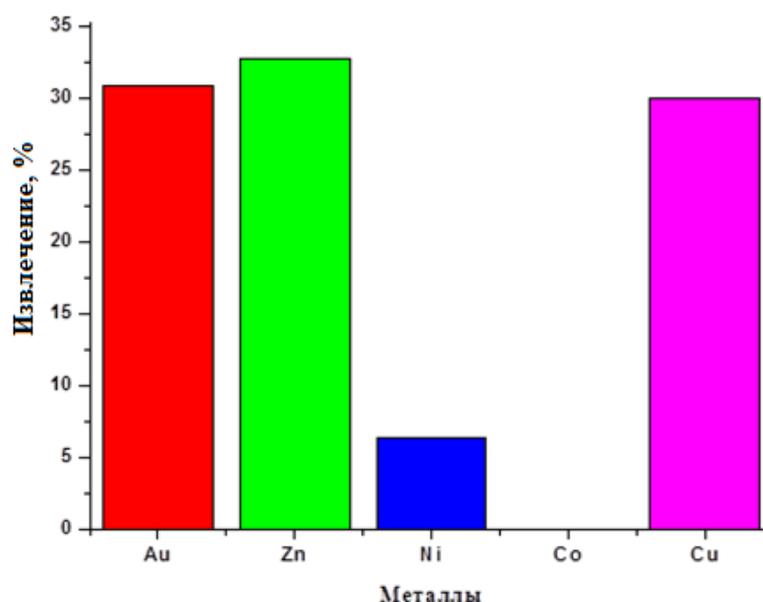


Рисунок 58 – Содержание металлов в элюате после второй стадии десорбции металлов из ионита раствором тиомочевины

Из полученных результатов (таблицы 25-27, рисунки 56-58) видно, что на 1 стадии элюирования насыщенного металлами ионита раствором роданида натрия выводятся более 40 % Cu, ~ 20 % Co, ~ 19 % Ni и 17 % Zn. Золото раствором роданида натрия практически не элюируется.

На стадии промывки ионита раствором серной кислоты (таблица 28, рисунок 57) происходит дополнительная очистка золотосодержащего ионита от металлов-примесей: меди на ~ 13 %, цинка 20 %, никеля на 67 %. Золото и кобальт при промывки ионита серной кислотой в растворе не обнаружены.

На стадии элюирования раствором тиомочевины десорбируется более 30 % золота, ~ 34 % цинка, ~ 6 % никель и 30 % меди. Кобальт в элюате не обнаружен.

Полученные результаты исследований селективного последовательного элюирования металлов-примесей и золота из насыщенного макропористого ионита марки АМ-2Б убедительно подтверждаются физико-химическими методами анализа.

Таким образом, разработанная комбинированная сорбционная технология очистки золота от сопутствующих примесей предполагает на первой стадии процесса десорбцию металлов-примесей щелочными растворами роданида натрия, на второй стадии – элюировать золото раствором слабокислой тиомочевины. По мере накопления примеси кобальта в смоле после второй стадии элюирования вывод комплексного соединения кобальта возможен слабыми растворами азотной кислоты.

5.3 Сравнение стандартной технологии десорбции золота и предлагаемой технологии, проводимой в интенсивном режиме в аппарате конусного типа. В России исследован ряд технологических схем селективной регенерации насыщенных анионитов с использованием для элюирования

благородных металлов слабокислых растворов ТМ. Схема включает в себя следующие основные операции: отмывка ионита от илов водой; десорбция цианистых соединений меди и железа раствором 40-50 г/л NaCN при температуре 60 °С; отмывка сорбента от NaCN водой; десорбция цианистых соединений цинка и никеля и свободного цианида раствором серной кислоты концентрации 20-25 г/л; десорбция золота и серебра слабокислым раствором ТМ 80-90 г/л + 20-25 г/л серной кислоты; отмывка смолы от ТМ раствора водой; щелочная обработка ионита раствором NaOH.

Следует отметить, что являясь неэлектролитом, ТМ не может сорбироваться смолой по ионообменному механизму. Однако молекулы ТМ весьма интенсивно поглощаются анионитом в результате физической адсорбции. Поэтому при пропускании тиомочевинного раствора через слой насыщенной золотом смолы первые 1-1,5 объема элюата практически не содержит ТМ, а следовательно, и золота. И только после насыщения ионита тиомочевинной, когда концентрация последней в элюате достигнет 10-15 г/л, начинается десорбция золота. Элюирование смолы кислыми растворами ТМ не обеспечивает нужной степени регенерации ионита и восстановления его первоначальных свойств. Растворы ТМ достаточно полно вымывают из смолы только золото, серебро и медь, тогда как остальные примеси десорбируются лишь в небольшой степени. Поэтому регенерация смол, как правило, предусматривает проведение дополнительных операций (применяя крепкие растворы цианида натрия) с целью удаления всех примесей.

В процессе эксплуатации данной кислотно-тиомочевинной технологии переработки смолы выявились ее серьезные недостатки: при использовании крепких горячих растворов цианида для десорбции меди и железа, из ионита частично десорбируются золото и серебро; неполно десорбируются цинк и железо и почти не извлекается кобальт. В связи с этим цинк, железо и кобальт накапливаются в ионите, что приводит к ухудшению его сорбционных свойств, сложности и многооперационности схемы, большой продолжительности цикла сорбции-десорбции-регенерации (250-300 часов).

Для устранения указанных недостатков в данной работе выполнены исследования по разработке комбинированной технологии переработки насыщенного анионита, включающей две стадии десорбции: металлов-примесей и золота с применением на каждой стадии специфических комплексообразующих реагентов, и регенерацию ионита раствором щелочи.

Вместо крепких горячих растворов цианида для десорбции меди и железа, предложено использовать слабые щелочные роданидные растворы, успешно десорбирующие эти металлы-примеси, но оставляющие в смоле золото; далее проводить вымывание примесей цинка и никеля раствором серной кислоты с одновременным переводом смолы из роданидной формы в сульфатную, а затем осуществить десорбцию золота кислым раствором тиомочевинной.

Использование в комбинированной технологии последовательного элюирования примесных металлов щелочными растворами роданида натрия в условиях сохранения в фазе смолы прочного цианидного комплекса золота и

затем элюирование кислыми растворами тиомочевины позволяет получить золотосодержащие растворы без сопутствующих примесей.

Исследование проводили в аппарате конусного типа с использованием макропористого ионита марки АМ-2Б, насыщенного следующими компонентами, мг/г: Au-2,6; Cu-3,5; Ni-2,9; Zn-1,3; Co-3,3 (таблица 28).

Для осуществления существующей технологии были приняты следующие стадии: для десорбции примесей использовали 5 % NaCN; последующая кислотная обработка проводилась с использованием 2 % H₂SO₄; для десорбции золота использовали тиомочевинный раствор концентрации 9 % CS(NH₂)₂ в смеси с 3 % H₂SO₄; водная промывка ионита; щелочная обработка ионита с использованием 3 % NaOH. Следует отметить, что в существующий кислотно-тиомочевинной технологии после кислотной обработке существует стадия сорбции тиомочевины, при которой смола насыщается ионами тиомочевины. Для сравнительных исследований существующий и предлагаемой технологии данная операция не была включена, для поддержания равных условий.

Таблица 28 – Сравнительные результаты десорбции металлов, проводимой по существующей и предлагаемой технологиям

Состав элюентов	Содержание металлов в элюате, мг/л					Десорбировано металлов со смолы, %				
	Au	Cu	Ni	Zn	Co	Au	Cu	Ni	Zn	Co
Существующая кислотно-тиомочевинная технология элюирования										
5 % NaCN	4,6	160,0	14,3	3,6	67,5	3,5	90,2	9,7	5,47	40,4
2 % H ₂ SO ₄	0,4	7,6	4,0	51,9	0,07	3,8	94,5	12,5	84,3	40,4
9 % CS(NH ₂) ₂ ; 3 % H ₂ SO ₄	76,0	7,3	108	5,1	0,2	61,5	98,6	85,9	92,0	40,5
Отмывка H ₂ O	2,2	0,6	8,4	0,7	0,1	63,2	98,9	91,7	93,0	40,5
3 % NaOH	0,8	0,3	0,0	0,5	0,0	63,8	99,1	91,7	93,8	40,5
<i>Примечание:</i> остаточные содержание металлов, мг/г: Au – 0,94; Cu – 0,03; Ni – 0,24; Zn – 0,08; Co – 1,96										
Предлагаемая комбинированная технология элюирования										
1 % NaSCN; 2 % NaOH	1,2	159,2	89,0	55,0	101,0	0,91	89,8	60,6	83,8	60,4
5 % H ₂ SO ₄	0,3	7,9	47,4	5,6	0,2	1,10	94,2	92,8	92,0	60,5
9 % CS(NH ₂) ₂ ; 3 % H ₂ SO ₄	102,6	6,9	2,3	3,0	0,1	78,9	98,1	94,4	96,5	60,6
Отмывка ионита водой	5,3	0,7	0,3	0,9	0,03	83,1	98,5	94,6	98,0	60,6
3 % NaOH	0,2	0,3	0,0	0,6	1,04	83,2	98,7	94,6	98,9	61,2
<i>Примечание:</i> остаточные содержание металлов, мг/г: Au – 0,44; Cu – 0,05; Ni – 0,16; Zn – 0,01; Co – 1,28										

Из результатов таблицы 28 видно, что при применении предлагаемой комбинированной технологии достигаются удовлетворительные результаты по десорбции металлов-примесей и золота. Заменяя крепкий раствор 5 % NaCN на менее токсичный слабый щелочной раствор роданида натрия, можно увеличить десорбцию никеля на 50,9 %; цинка на 78,43 %. Кобальт по существующей технологии десорбируется на 40 % при использовании крепких горячих растворов цианида натрия. При использовании слабых щелочных растворов роданида натрия степень десорбции кобальта составляет 60 %, при содержании его в насыщенной смоле 3,3 мг/г и остаточном содержании 1,26 мг/г.

Медь десорбируется растворами и цианида натрия, и роданида натрия на 90,2 и 89,8 %, соответственно.

При использовании в качестве элюирующего раствора цианида натрия по существующей технологии теряется 3,5 % золота, переходящего в элюат на начальной стадии обработки, при десорбции роданидными растворами по предлагаемой схеме эта величина составляет 0,91 %. При одинаковом расходе кислого тиомочевинного раствора на десорбцию золота при прочих равных условиях переход золота в элюат по существующей технологии составляет 61,5 %, по предлагаемой технологии этот показатель достигает 78,9 %.

Остаточное содержание золота в смоле при использовании существующей технологии составляет 1,01 мг/г по золоту и 2,31 мг/г по сумме металлов-примесей, при использовании разработанной комбинированной технологии эти величины составляют 0,34 мг/г по золоту и 1,49 мг/г по сумме металлов-примесей.

Таким образом, при использовании разработанной комбинированной технологии можно добиться: эффективного использования ионита в обороте, не ухудшая его сорбционных характеристик; исключения использования дорогих цианидных растворов, которые требуют жестких мер по обеспечению безопасного труда (ПДК цианида натрия в производственном помещении – 0,3 мг/м³; в атмосферном воздухе – 0,01 мг/м³); уменьшения расхода кислых тиомочевинных растворов, используемых только на десорбцию золота; сокращения продолжительности всего процесса при использовании аппарата конусного типа.

5.4 Описание принципиальной технологической схемы комбинированной технологии десорбции золота из насыщенной смолы АМ-2Б в присутствии металлов-примесей

На основании полученных результатов исследований была предложена комбинированная схема, предусматривающая применение двух традиционных независимых друг от друга способов (роданидная и кислотнo-тиомочевинная) элюирования золота, включающая на первой стадии десорбцию металлов-примесей со смолы щелочными растворами роданида натрия, а на второй – золота сернокислыми растворами тиомочевинны [117, 118]. Схема представлена на рисунке 59.

Предлагаемая технология схема включает следующие стадии:

- десорбцию металлов-примесей, сопутствующих золоту, щелочными растворами роданида натрия. На этой стадии происходит образование и элюирование устойчивых роданидных комплексов меди, никеля, кобальта и железа ($\beta_i = 2 \cdot 10^2 \div 3,3 \cdot 10^6$) из фазы смолы АМ-2Б слабыми растворами роданистых солей (1 % NaCNS + 2 % NaOH) в условиях сохранения в ионите прочного цианидного комплекса золота;

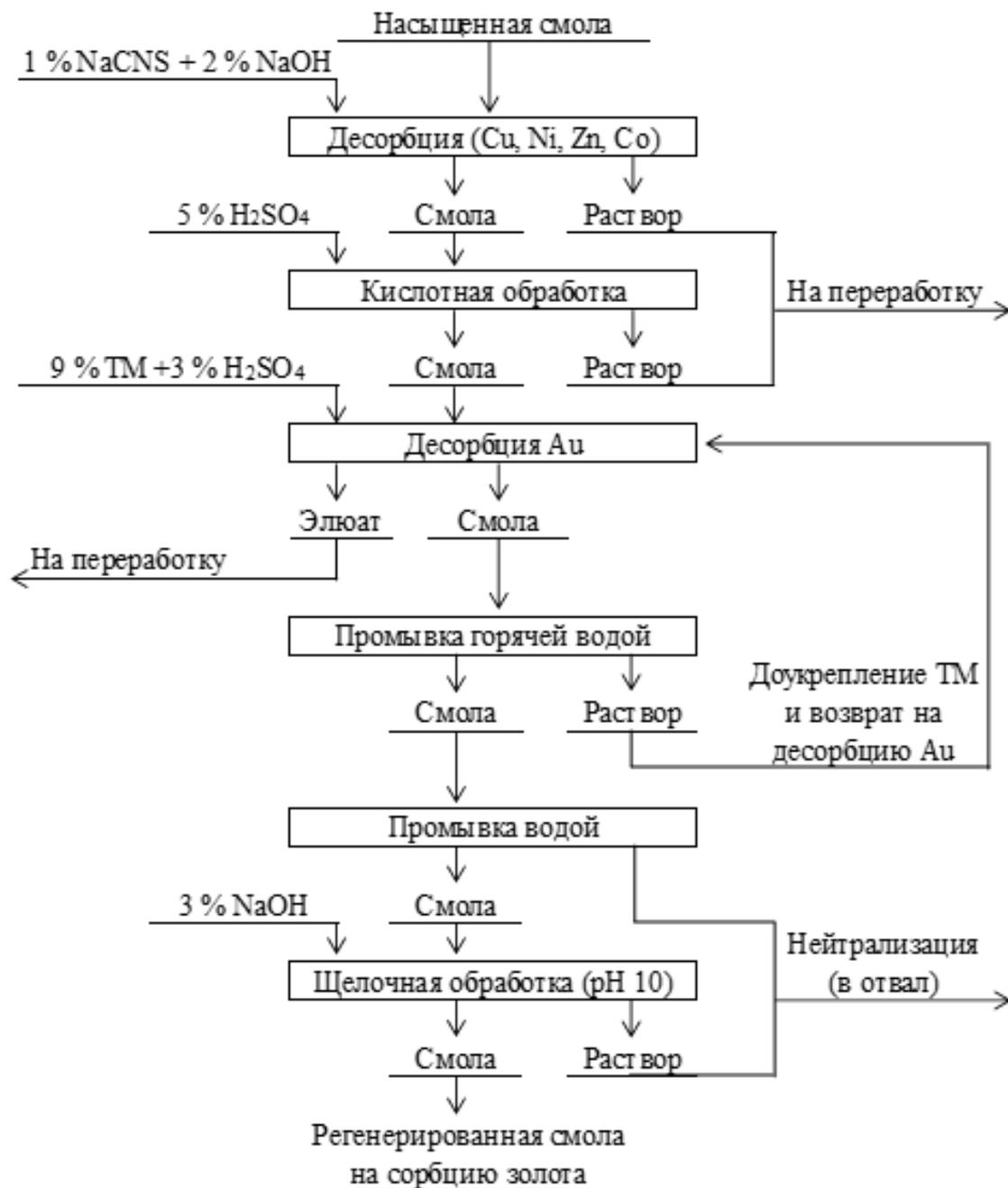


Рисунок 59 – Принципиальная технологическая схема комбинированной технологии десорбции золота из насыщенных смол в присутствии металлов-примесей [117, с. 25]

- кислотная обработка ионита с использованием 5 % H_2SO_4 . При кислотной обработке смолы происходит взаимодействие серной кислоты с

цианистыми соединениями примесных металлов, не подвернувшись полному элюированию раствором роданида натрия. Критерием оценки эффективности данной операции является максимальное содержание цинка в конечном растворе после обработки.

Цианистые соединения цинка и никеля разлагаются серной кислотой с образованием сульфатов металлов, переходящих в сернокислый раствор из фазы смолы. Комплексные цианистые соединения меди разлагаются с образованием цианида меди (CuCN), который может частично диспергироваться смолой. Избыток серной кислоты позволяет разложить простой цианид меди, который в присутствии кислорода переходит в сульфат меди (II), растворимый в промывном сернокислом растворе [119, с. 94]. Частично со смолы вымываются примеси железа и кобальта. Благородные металлы не подвергаются воздействию серной кислоты;

- *десорбция золота сернокислыми растворами тиомочевины.* Десорбцию золота осуществляют сернокислым раствором тиомочевины, содержащем 9 % тиомочевины и 3 % серной кислоты. Этот раствор находится в обороте и, перед каждым следующим циклом, подкрепляется до требуемой исходной концентрации по тиомочевине и кислоте.

Десорбция благородного металла сернокислыми тиомочевинными растворами достигается за счет образования тиокарбамидного положительно заряженного комплексного соединения $\{Au[CS(NH_2)_2]\}^+$ не удерживаемого в фазе смолы ионогенными группами:



При этой операции, кроме золота со смолы снимается остаточное количество меди, также в виде тиокарбамидного положительно заряженного комплекса $\{Cu[CS(NH_2)_2]\}^+$;

- *отмывка ионита горячей и холодной водой* в течение 1 часа проводится для удаления из порового пространства смолы тиомочевины и остаточного количества золота;

- *щелочная обработка ионита 3 % NaOH* используется для нейтрализации остатков серной кислоты и перевода смолы в OH⁻-форму, наиболее благоприятную для сорбции золота из щелочных циансодержащих растворов кучного выщелачивания. Обработка ионита производится 3-4 % гидроксидом натрия при комнатной температуре в течение 1 часа.

По критериям эффективности с использованием автоматизированного программного продукта «Altinvest» (приложение Е) проведена технико-экономическая оценка разработанной технологии двухстадийной десорбции золота и металлов-примесей из фазы сорбента марки АМ-2Б, насыщенного в процессе сорбции металлов из продуктивных растворов цианидного выщелачивания золотосодержащих руд месторождения Жалтырбулак. Временной интервал бизнеспланирования принятый в расчетах составляет 5 лет.

Размер чистого годового дохода (1984000 тыс. тенге) при условном производстве 500 кг насыщенной смолы за сутки.

Выводы по 5 главе

– сравнение гидродинамических характеристик аппаратов, используемых для осуществления десорбции ионов металлов из фазы насыщенного сорбента показало, что в цилиндрических колоннах, расположенных каскадами, движение ионита из одной колонны в другую осуществляется аэролифтом, при этом общая продолжительность процесса составляет 190-215 часов.

Агитаторы импеллерного типа малоэффективны для осуществления процесса в промышленном масштабе вследствие высокой степени истирания смолы при ее перемешивании с элюирующим раствором. В колонне с большой загрузкой ионита (80-95 % от объема колонны) при его контакте с раствором образующиеся газы и диспергированный воздух коалицируют на смоле и, укрупняясь, образуют обширные воздушные пробки, через которые раствор не проходит, что приводит к малой эффективности использования рабочих объемов ионита. Разрыхления смолы может привести к интенсивному массообмену между фазами смолы и раствора;

– исследован процесс десорбции ионов металлов в аппаратах конического типа со взвешенным слоем сорбента.

Установлено, что при использовании аппарата конического типа с углом конусности 30 градусов и поддержании отношения объемов смолы и раствора 1:1,5 и более ионообменная смола полностью находится во взвешенном состоянии.

Результаты исследований по элюированию золота и металлов-примесей из насыщенного сорбента были проверены в укрупненном лабораторном масштабе на установке конического типа, имитирующей промышленный аппарат периодического действия.

На первой стадии элюирования ионов металлов щелочными растворами роданида натрия переход роданидных комплексов в элюат составило, %: Cu – 82,10; Ni – 56,50; Zn – 75,10; Co – 56,94; потери цианидного комплекса золота с элюатом составила ~ 1,2 %.

На второй стадии десорбции ионита слабокислыми растворами тиомочевины элюируется ~ 88 % золота в виде тиомочевинного комплекса $[\text{Au}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$;

– по результатам проведенных исследований была предложена принципиальная технологическая схема комбинированной технологии десорбции золота из насыщенных смол в присутствии металлов-примесей, включающую следующие операции:

- десорбцию металлов-примесей слабыми щелочными растворами роданида натрия (1 % NaSCN + 2 % NaOH);
- кислотную обработку ионита 5 % H_2SO_4 для отмычки роданид-иона из фазы ионита и додесорбирования металлов-примесей;

- десорбцию золота кислыми растворами тиомочевины (9 % ТМ + 3 % H_2SO_4);

- отмывка ионита водой (горячей и холодной) в течение 1 часа, для удаления из порового пространства смолы тиомочевины и остаточного количества золота;

- щелочная обработка ионита 3 % NaOH используется для нейтрализации остатков серной кислоты и перевода смолы в ОН-форму, наиболее благоприятную для сорбции золота из щелочных цианосодержащих растворов кучного выщелачивания. Обработка ионита производится 3-4 % гидроксидом натрия при комнатной температуре в течение 1 часа.

- были рассчитаны сравнительные технико-экономические показатели десорбции смолы в аппаратах колонного типа (вариант 1) и аппарате конусного типа (вариант 2) применительно к производственным условиям. Показано, что использование конусного типа сокращает объем и площади производственного помещения для установки оборудования, снижаются энергетические затраты на поддержание требуемой регламентом температуры растворов при осуществлении процесса; снижается продолжительность одного цикла регенерации на 160 часов (в 6,3 раза) и соответственно уменьшается объем смолы, находящийся в регенерационных аппаратах;

- результаты технико-экономической оценки эффективности предлагаемой технологии показал, что размер чистого годового дохода составляет 1984000 тыс. тенге при переработке 500 кг насыщенной смолы в сутки.

Показатель чистого приведенного дохода за год показал существенное преимущество предлагаемой технологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

Анализ опыта работы золотодобывающих предприятий во всем мире свидетельствует о том, что более 70 % золота получают из коренных золотосодержащих руд. Постоянное снижение содержания золота в перерабатываемых рудах и вовлечение в производство бедного и забалансового золотосодержащего сырья послужили причиной разработки эффективного и экономически целесообразного метода его кучного цианидного выщелачивания с дальнейшим сорбционным извлечением благородного металла.

Использование в промышленности активированных углей, являющихся селективными сорбентами золота, приводит к накоплению примесей металлов в поступающем на выщелачивание оборотном растворе, что постепенно снижает скорость выщелачивания и уменьшает концентрацию золота в растворе, поступающем на сорбцию. Использование в качестве сорбента золота анионообменных смол позволит решить данную проблему, поскольку цианидные комплексы таких металлов, как медь, цинк, кобальт сорбируются ионообменной смолой вместе с золотом и выводятся из оборотного раствора. В этой связи, важной технологической задачей является селективное последовательное элюирование золота и металлов-примесей, регенерация сорбента и его подготовка для дальнейшего использования.

Установлено, что исследуемая технологическая проба месторождения Жалтырбулак АСЖ-5 характеризует малосульфидный окисленный тип золотосодержащей руды с содержанием золота 0,99 г/т. Золото высокопробное с содержанием в нем золота 97,5 % и серебра – 2,5 %.

Сопоставление сорбционных характеристик анионитов АВ-17-8, АМ-2Б, Purolite А 500, Purolite А 100-2412 и активированных углей, используемых в золотодобывающей промышленности, позволило предложить в качестве объекта исследований ионообменную смолу марки АМ-2Б, которая благодаря макропористой матрице обладает высокой скоростью обмена, что позволяет значительно сократить продолжительность процесса.

Термодинамический анализ устойчивости цианидных комплексов золота и металлов-примесей, присутствующих в продуктивных цианидных растворах, с использованием имеющихся теоретических представлений о природе комплексообразования позволило подтвердить, что цианидный комплекс золота $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ отличается высокой устойчивостью ($\beta_{\text{Au}} = 2,0 \cdot 10^{38}$), что в свою очередь оказывает положительное воздействие на селективное элюирования ионов металлов-примесей в результате их перевода в роданидные комплексы на первой стадии десорбции растворами роданида натрия, в то время как цианидный комплекс золота сохраняет свою устойчивость в фазе смолы. Показано, что цианидный комплекс золота разрушается растворами тиомочевины, при этом образуется тиомочевинный комплекс $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+$ не удерживаемый ионитом, в следствии его положительного заряда. Полученные

результаты термодинамических исследований и теоритических расчетов убедительно подтверждаются данными ИК-спектроскопического анализа.

Расчитанные кинетические параметры сорбционного извлечения золота из цианидных растворов ионитом АМ-2Б свидетельствуют о протекании процесса в диффузионном режиме: в начале процесса ионного обмена преобладает пленочная кинетика ($E_a = 0,11$ кДж/моль), затем – гелевая кинетика, что подтверждается сравнением времени полуобмена, определенного графически для зерен ионита различной крупности. Применение мелкозернистой смолы, а также увеличение интенсивности перемешивания будут способствовать повышению эффективности сорбционного процесса.

В практике золотодобывающей промышленности для элюирования золота из сорбента используют растворы роданида натрия или тиомочевины. Однако не полное элюирование металлов-примесей щелочными растворами роданида натрия приводит к потере золота. Влияние сопутствующих примесей особенно заметно при достижении их концентрации в ионите 3-5 мг на 1 г воздушно-сухого сорбента. При использовании в качестве элюирующего агента кислых растворов тиомочевины на десорбцию золота заметное влияние оказывает содержание в смоле меди. Существующие технологии десорбции золота и регенерации смол не дают полного извлечения из фазы ионита всех металлов примесей. Схемы регенерации насыщенных анионитов характеризуются сложностью осуществления, большой продолжительностью операций и значительными расходами реагентов.

Предложена комбинированная двухстадиальная десорбция ионов металлов из насыщенного ионита марки АМ-2Б: на первой стадии процесса элюирование ионов металлов-примесей щелочными растворами роданида натрия, на второй стадии – элюирование золота слабокислыми растворами тиомочевины. Разработка эффективной технологии последовательного элюирования золота и сопутствующих примесей из насыщенного сорбента, предусматривающей регенерацию ионита с его возвратом в сорбционный процесс, является важной научной и практической задачей.

Установлено, что использование элюирующего раствора, содержащего 1 % NaSCN и 2 % NaOH, при температуре 60 °С и при соотношении объемов элюирующего раствора и смолы более 10 можно вывести из фазы смолы более 90 % ионов металлов-примесей, сконцентрировав золото в ионите. Степень десорбции золота не превышает 4 %. С целью вывода из фазы смолы сорбированных роданид-ионов и доизвлечения металлов-примесей предложена промывка смолы растворами 5 % серной кислоты;

При концентрации тиомочевины (4,5 %) медь более эффективно десорбируется по сравнению с золотом, поэтому в промышленном масштабе на начальной стадии элюирования необходимо использовать оборотные растворы тиомочевины с низкой концентрацией для извлечения меди, а для десорбции золота применять более концентрированные растворы тиомочевины (~ 10 %). При таких условиях можно селективно последовательно элюировать медь и золото.

Построена математическая модель, адекватно описывающая процесс элюирования золота из фазы анионообменной смолы растворами тиомочевины. Оптимизация уравнения регрессии позволила получить технологические параметры элюирования золота: $C_{CS(NH_2)_2} = 120$ г/л, температура процесса 80 °С и скорость подачи раствора 12 уд.об./час.

Оценка полноты решений поставленных задач

Решены задачи, поставленные в работе:

- выбран эффективный сорбент из числа анионообменных смол промышленных марок;
- изучены условия сорбции золота выбранным сорбентом и распределение сопутствующих примесей по равновесным фазам;
- обоснован выбор реагентов для селективного последовательного элюирования металлов-примесей и золота;
- проведен термодинамический анализ устойчивости комплексных соединений золота и металлов-примесей в цианидных, роданидных и тиомочевинных системах;
- установлены кинетические закономерности сорбционного извлечения золота макропористым анионитом марки АМ-2Б;
- построена математическая модель и оптимизирован процесс десорбции золота;
- обоснован выбор аппаратного оформления процесса десорбции золота и сопутствующих примесей.

В результате проведенных исследований полностью решены поставленные задачи, разработана комбинированная технология десорбции золота из насыщенных смол в присутствии металлов-примесей; предложена и описана принципиальная технологическая схема последовательного элюирования из фазы смолы золота и металлов-примесей с возвратом в цикл сорбции регенерированного ионита.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов исследований

На основании выполненных исследований:

- рекомендуется использовать смолу марки АМ-2Б, которая обладает хорошей скоростью обмена, благодаря макропористой матрице;
- для селективного извлечения золота в присутствии металлов-примесей рекомендуется проводить две последовательные стадии элюирования: на первой стадии процесса десорбировать металлы-примеси щелочными растворами роданида натрия с концентрацией не более 1 %; после первой стадии элюирования обрабатывать смолу растворами 5 % серной кислотой; на второй стадии – десорбировать золото 9 % тиомочевинным раствором;
- для последовательной десорбции золота и металлов-примесей, позволяющей значительно повысить кинетические показатели процесса, снизить металлоемкость используемых установок и расход реагентов рекомендуется использование аппарата конусного типа;

– разработана и испытана в укрупненном лабораторном масштабе комбинированная технологическая схема десорбции золота и металлов-примесей из фазы макропористого анионита марки АМ-2Б с дальнейшей регенерацией сорбента, которая рекомендована для проведения полупромышленных испытаний с целью ее использования при переработке растворов кучного цианидного выщелачивания золотосодержащих руд Республики Казахстан.

Результаты исследований используются на лекционных занятиях курсов «Теория и практика рафинирования и разделения металлов», «Комплексообразование в металлургических системах и процессах» для бакалавров специальности 5В070900 – «Металлургия» и докторантов специальности 6D070900 – «Металлургия» в КазННТУ имени К.И. Сатпаева, что подтверждается соответствующим Актом.

Разработанная комбинированная технология десорбции золота из насыщенной смолы марки АМ-2Б в присутствии металлов-примесей проверена в укрупненных лабораторных испытаниях в лаборатории благородных металлов филиала РГП НЦ КПМС РК «Казмеханобр», что подтверждается соответствующим Актом. Технология рекомендована для проведения ее испытаний в производственных условиях на участке кучного выщелачивания рудника Жалтырбулак.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения

Выполнен технико-экономический расчет технологии переработки 500 кг насыщенной смолы в сутки, который показал, что чистый доход составляет 1984000 тыс. тенге при сроке окупаемости 1,3 лет.

Экономический эффект достигается за счет снижения расхода основного реагента для десорбции золота, который обеспечивается использованием предлагаемой технологии, использованием 1 аппарата конусного типа вместо 15 сорбционных колонн, сокращением объема и площади производственного помещения для установки аппаратов. В результате использования аппарата конусного типа, обеспечивающего интенсивный массообмен в системе смола-раствор, снижается продолжительность одного цикла регенерации на 160 часов (6,3 раза).

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области проведена на основании патентно-информационного поиска по теме «Способ регенерации ионообменных смол в присутствии металлов-примесей». Выбор индекса классификации и глубина патентного поиска в 20 лет по направлению исследований обеспечили надежность и достоверность анализа информационных материалов. В результате проведенного поиска установлено, что научный уровень выполненной работы диссертационной работы обладает новизной и соответствует мировому техническому уровню и тенденциям развития технологии комплексной переработки минерального сырья.

Выполненный анализ литературных источников, результаты теоретических и проведенных исследований, представленных в настоящей диссертационной работе, позволяют сделать вывод, что диссертационная работа соответствует современному научно-техническому уровню.

Научно-методический уровень представленной диссертационной работы подтверждается использованием отдельных ее разделов в учебном процессе при подготовке специалистов в области металлургии путем их ознакомления с новыми технологиями и приемами в производстве цветных и редких металлов, с существующими проблемами в отрасли и возможностями выбора и применения технологических решений. Получен соответствующий Акт внедрения результатов исследований в учебный процесс КазНИТУ имени К.И. Сатпаева.

Достоверность приведенных результатов и их научная ценность подтверждаются современными методами физико-химического анализа и исследований.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Царьков В.А. Опыт работы золотоизвлекательных предприятий мира. – М.: Руда и Металлы, 2004. – 112 с. ISBN 5-98191-006-2
- 2 Лузин Б.С., Голик В.И. Перспектива развития добычи золота в Казахстане // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2004. – №3. – С. 11-16
- 3 Царьков В.А., Добросконин В.В. Извлечение золота из коренных труднообогатимых руд штата Невада // Горный журнал. – 2000. – № 11-12
- 4 Чантурия В.А., Седельников Г.В. Развития золотодобычи и технологии обогащения золотосодержащих руд и россыпей // Горный журнал. – 1998. – № 5. – С. 5-9
- 5 Сычева Е.А. Особенности переработки упорных золотосодержащих полиметаллических материалов. Благородные и редкие металлы // Труды IV международной конференции «БРМ -2003». – Донецк, 2003. – С. 204-206
- 6 Мосинец В.Н. Перспективы подземного и кучного выщелачивания золота из гидротермальных и россыпных месторождений // Горный журнал. – 1996. – № 1. – С. 108-114.
- 7 Котенко Е.А., Веселов Е.И., Александров С.М., Поле Г.П. Интенсификация процессов кучного выщелачивания // Горное дело. – 1994. – № 12. – С. 13-14
- 8 Зеликман А.Н. Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1975. – 317 с.
- 9 Караганов В.В., Ужкенов Б.С. Кучное выщелачивание золота – зарубежный опыт и перспективы развития. Справочник, Москва-Алматы, 2002. 288 с.
- 10 Фазлуллин М.И. Кучное выщелачивание благородных металлов. – М.: Издательство Академии горных наук, 2001. – 647 с. ISBN 5-7892-0072-9
- 11 Бескровная В.П., Коган Д.И., Панченко Г.М. и др. Усовершенствованные технологические схемы для переработки золотосодержащих руд // Горный журнал, 2001. – № 5. С. 66-68
- 12 Барченков В.В. Технология гидрометаллургической переработки золотосодержащих флотоконцентратов с применением активных углей. Чита, Поиск, 2004 г. – 242 с. ISBN 5-93-119-133-х
- 13 Криницын Д.О. Равновесие и кинетика сорбции тиоцианатных комплексов золота (I) некоторыми анионитами: дисс. на соискание канд. хим. наук: 02.00.04. Красноярск: Институт химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН), 2009. – 150 с.
- 14 Рысев В.П., Садыков Р.Х., Фазлуллин М.И. Опыт кучного выщелачивания // Горный журнал. – 1994. – № 2. – С. 8-10
- 15 Гудков С.С., Дементьев В.Е., Дружина Г.Я. Кучное выщелачивание золота и серебра. Иркутск, Иргиредмет, 2004. – 352 с. ISBN 5-902234-05-х
- 16 Дружина Г.Я., Дементьев В.Е., Минеев Г.Г. Сырьевая база России и стран СНГ для добычи золота кучным выщелачиванием // Цветная металлургия, 2004. – № 1. – С. 4-9.

- 17 Никсон Г., Толстов Д.Е. Кучное выщелачивание золота из забалансовой руды карьера «Мурунтау» на совместном предприятии «Зарафшан-Ньюмонт» // Горный журнал. – 2002. – С. 125-128
- 18 Меретуков М.А, Санакулов К.С, Зимин А.В, Арустамян М.А. Золото: химия для металлургов и обогатителей. –М.: Руда и металлы, 2014. – 412 с. ISBN: 987-5-98191-077-7
- 19 Nakala M., Ruukko P. // Chem. Commun. – 2006. – P. 2890-2892
- 20 Паддефет Р. Химия золота/ Пер. с англ. – М.: Мир. 1982. – 259 с.
- 21 Набойченко С.С., Смирнов В.И.Г идрометаллургия меди. – М.: Metallurgia, 1974. – 272 с.
- 22 Турысбекова Г.С., Меретуков М.А, Бектай Е.К. Золото: инновации в химии и металлургии. Монография, Алматы, КазНТУ, 2015. – 632 с. ISBN: 978-601-228-838-4
- 23 Hibble S., Hannon A., Cheyne S. // Inorg. Chem. – 2003. –V.42.-P. 4724-4730
- 24 Jones L. // J. Chem. Phys. – 1957. V. 26. – P. 1578-1585
- 25 Jones L. // J. Chem. Phys. – 1957. V. 27. – P. 468-471, 665-672
- 26 Jones L. / Spectrochim. Acta. – 1963. – V.19 – P.1661-1169. Jones L. / Spectrochim. Acta. – 1963. – V.19 – P.1661-1169
- 27 Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. – М.: Наука, 1975. – 264 с.
- 28 Hibble S., Cheyne S., Hannon A., Eversfield S. // Inorg. Chem. – 2002. – V.41.-P. 1042-1044, 4990-4992, 8040-8048.
- 29 Range K., Kuhnel S., Zabel M. // Acta Cryst. – С. -1989. –V.45. –P. 1419-1420.
- 30 Жданов Г.С., Шугам Е.А. // Журнал физической химии. – 1945. Т.19. – С. 519-524
- 31 Jones L., Penneman R. // J. Chem. Phys. – 1954. –V.22. – P.965-970.
- 32 Плаксин И.Н. Металлургия благородных металлов. Metallurgizdat, 1958. – 367 с.
- 33 Плаксин И.Н. Ионообменные и экстракционные методы в химико-обогатительных процессах. – М.: Наука. – 1965. – 432 с.
- 34 Плаксин И.Н., Бейлин А.Ю. К теории сорбции цианистых анионов на некоторых анионитах // Избранные труды. Гидрометаллургия. – М.: Недра, 1972. – С. 153-156
- 35 Ф. Гельферих. Иониты. Основы ионного обмена. Москва, 1962. – 492 с.
- 36 Никитин М.В., Стрижко Л.С. – М.: Metallurgia. – 1987. – 432 с.
- 37 Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф., Никитин М.В., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. – М.: Metallurgia, 1987. – 432 с.
- 38 Бойд Г.Е., Адамсон А.В., Майерс. Л.С. Хроматографический метод разделения ионов. Москва: Химия, 1949. – 370 с.
- 39 Boyd G., Myers L, Adamson A. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. III. Performance of Deep Adsorbent Beds

under Non-equilibrium Conditions // J. Am. Chem. Soc. 1947. - V. 69. - P. 2849-2856

40 Пунишко А.А., Ласкорин Б.Н. //Цветная металлургия. 1975. – № 3. – С. 21-24

41 Стрижко Л.С. Металлургия золота и серебра. Учебное пособие для вузов – М.: МИСИС. – 2001. – 336 с.

42 Дементьев В.Е., Пунишко А.А., Головных Н.В., Завьялова А.А. Некоторые физико-химические закономерности сорбции золота и серебра анионитами из цианистых растворов // Гидрометаллургия золота. – М.: Металлургия, 1980. – С. 102-110

43 Lukey G., van Deventer J., Shallcross D. // Separ. Sci. Technol. 2000. Vol. 35. P. 2393-2413

44 Nakamoto K. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. Part A. Theory and applications in inorganic chemistry. 6th ed. – New York: Wiley Interscience, 2009. – P. 432

45 Jones L., Penneman R. // J. Chem. Phys. 1954. Vol. 22. P. 965-970

46 Hiskey J., Ette A. // Proc. Symp. TMS-AIME TMS-AIME / ed. D. Gaskell, J. Hager, J. Hoffmann. – Warrendale :, 1986. P. 295-310

47 Holl W., Franzberb M., Horst J., Eberle S. Ion exchange and solvent extraction / ed. J. Marinsky, Y. Marcus. – New York : Marcel Dekker, 1993. Vol. 11. P. 151-162

48 Fawell P., Vernon C., Klauber C., Linge H. // React. Polym. 1992. Vol. 18. P. 47-45, 57-65

49 Harris W., Stahlbush J., Pike W., Stevens R. // React. Polym. 1992. Vol. 17. P. 21-27

50 Dicoski G., Gahan L., Lawson P., Rideout J. // Hydrometallurgy. 2000. Vol. 56. 323–336.

51 Fleming C., Cromberge G. // SAIMM J. 1984. Vol. 84, N 5. P. 125-137.

52 Burstall F., Wells R. Ion exchange and its applications. – London: Soc. Chem. Ind., 1955. P. 83-87

53 Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. Т.1. – М.: Руда и Металлы, 2005. – 431 с.

53 Davison I., Rida A. // Trans. Inst. Min. Met. 1960/1961. Vol. 70. P. 737-739

54 Li, J. Reaction kinetics for dissolution in acid thiourea solution using formamidine disulfide as oxidant / J. Li, J.D. Miller // Hydrometallurgy. -2002.- V. 63.-P. 215-223.

55 Ласкорин Б.Н., Садовников Г.И., Новиков Ю.П. Сорбция золота на анионите АМ-2Б// Цветные металлы. – 1971, № 6. – С. 76-78

56 Плаксин И.Н., Тэтару С.А. Гидрометаллургия с применением ионитов. М., «Металлургия», 1964. –

57 Барченков В.В. Основы сорбционной технологии извлечения золота и серебра из руд. – М.: Металлургия, 1982. – 128 с.

58 Витковская А.П., Кузнецов В.Н., Зайцева В.Н. Бескислотная регенерация анионов // Цветные металлы. 1977. – С. 77-80

- 59 Каталог продукции ГП «Смолы». Украинский производитель ионообменных смол, 2017. – С. 15-16
- 60 Лебедев К.Б., Казанцев Е.И., Розманов В.М., Пахолков В.С., Чемезов В.А. Иониты в цветной металлургии/ под. ред. К.Б. Лебедева – М.: Металлургия, 1975. – 352 с.
- 61 Корольков Н.М. Теоретические основы ионообменной технологии. Издательство Лиесма, Рига 1968. – 290 с.
- 62 Абсалямова Х.К. Исследование влияния различных факторов на сорбционное извлечение золота из бедных золотосодержащих руд // КИМС. – 2002. – № 5. С. 32-35
- 63 Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов в гидрометаллургии. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.
- 64 Ласкорин Б.Н., Вялков В.И., Доброскокин В.В. Сорбционная технология в гидрометаллургии золота // В сб. Гидрометаллургия золота. – М.: Наука, 1980. – С. 76-88
- 65 Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов (зарубежный опыт). М.: Металлургия, 1991. – 416 с.
- 66 Кишибаев К.К., Токпаев Р.Р., Атчабарова А.А., Ефремов С.А., Воропаева Н.Л., Fernández-Sanjurjo María José, Нечипуренко С.В., Наурызбаев М.К., Тасибеков Х.С., Карпачев В.В. Активированные угли различной природы в процессах извлечения золота // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. Вып. 3. – С. 327-333. ISSN 0044-4618
- 67 Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. – Ленинград: Химия, 1970. – 336 с.
- 68 Алтынбек Ш.Ч., Байконурова А.О. Изучение влияния состава золотосодержащих растворов на сорбцию золота природными и синтетическими ионитами // Доклады Национальной академии наук Республики Казахстан (Доклады НАН РК), 2016. №4 (308). – С. 17-23
- 69 Алтынбек Ш.Ч., Болотова Л.С., Акжаркенов М.Д., Байконурова А.О. Выбор сорбента для извлечения растворенного золота из руды месторождения Атыгай // Вестник КазННТУ. – №3 (127). – С. 557-562
- 70 Altynbek Sh.Ch., Bolotova L.S., Baikonurova A.O. «Investigation of sorption characteristics of anionex exchange resins related to gold at its extraction from polycomponent solutions». News of the national academy of science of the republic of Kazakhstan. Series of geology and technical sciences. 2017. – № 4(424). – С. 115-122. ISSN 2224-5278.
- 71 Алтынбек Ш.Ч., Байконурова А.О., Мишра Б. Влияние цианидных комплексов металлов на равновесное распределение золота в системе анионит-раствор // Materials of the international scientific-practical conference «Prospects for the development of modern science», Jerusalem, Israel, May 4-6, 2016. – С. 124-130
- 72 Aulmore M. Developments in mineral processing / ed. M. Adams. – New York: Elsevier, 2005, Vol. 15. P. 501-539

- 73 Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Химия переходных элементов. Перевод с англ. М.Н. Варгафтика, 1969. М.: Мир, 577 с.
- 74 Mason W.// J. Amer. Chem. Soc. 1973. Vol. 95. P. 3573-3581
- 75 Меретуков М.А. Золото: химия, минералогия, металлургия. – М.: Руда и Металлы, 2008. – 528 с.
- 76 Кононов Ю.С., Пашков Г.Л., Михайленко М.А. Извлечение золота из цианистых растворов ионитами. Золото Сибири и дальнего Востока: геология, геохимия, технология, экономика, экология // Тезисы III Всероссийского симпозиума с международным участием. Улан-Удэ. – 2004. Т.21
- 77 Ергожин Е.Е., Кенжалиев Б.К., Чалов Т.К., Ахметова К.Ш., Ковригина Т.В., Ярмухамедов Е.К. Синтез и сорбционные свойства по цианокомплексным анионом золота и примесных металлов анионитов на основе некоторых полиаминов, эпоксидных и аллильных соединений // Известия научно-технического общества «КАХАК». – 2004. – № 2 (11). – С.158-162
- 78 Дмитриев Г.М., Лильбок Л.А. Физико-химические и сорбционные свойства анионитов для гидрометаллургического извлечения золота //Цветные металлы, 1999. – № 7. – С. 43-45
- 79 Жамыханова Б.Б., Пономарева Е.И., Ахметова К.Ш., Ярмухамедов Е.К. Влияние гетеротрофных бактерий на структуру и сорбционные свойства анионита АМ-2Б по отношению к цианокомплексным ионом золота и сопутствующих металлов // КИМС. – 2004. – № 5. – С. 30-37
- 80 Захаров Б.А., Меретуков М.А. «Золото: упорные руды». Руда и металлы, 2013. – 452 с. ISBN 978-5-98191-068-5
- 81 Кузнецов Н.Т., Степин Б.Д., Аликбарова Л.Ю., Рукк Н.С. Комплексные соединения. Методические пособие. М.: МИТХТ, 2002. – С. 102
- 82 Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. – 560 с. ISBN 5-222-00106-7
- 83 Akcil A., Mudder T. Microbial destruction of cyanide wastes in gold mining: process review //Biotechnology Letters. 2003. V. 25. – P. 445-450
- 84 Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985. – 445 с.
- 85 Шрайвер Д., Этникс П. Теория кристаллического поля // Неорганическая химия. М.: Мир, 2004. – Т.1. 679 с. ISBN 5-03-003628-8
- 86 Бальхаузен К. Введение в теорию поле лигандов / перевод с англ. М.: Мир, 1964. – 360 с.
- 87 Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. – М.: АН СССР, 1959. – 205 с.
- 88 Плаксин И.Н., Кожухова М.А. Растворение золота и серебра в растворах тиомочевины// Металлургия и технология цветных металлов. Сборник научных трудов. 1960. – Т. 33. – С. 107
- 89 Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Справочник/ М.: Физматлит, 2001. – 565 с. ISBN 5-922101-88-9

- 90 Егоров А.С. Электронная учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 40 с.
- 91 Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / перевод с англ. – М.: Мир, 1965. – 210 с.
- 92 Знаменский Ю.П., Бычков Н.В. Кинетика ионообменных процессов. – Обнинск: Принтер, 2000. – 204 с.
- 93 Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. – Л.: Химия, 1979. – 336 с.
- 94 Кокотов Н.М., Золоторев П.П, Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена, Ленинград, 1986. – 280 с.
- 95 Селеменев В.Ф. Практикум по ионному обмену и др. - Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2004. – 160 с.
- 96 Трёмийон Б. Разделение на ионообменных смолах. – Москва, 1967. С. 36.
- 97 Плаксин И.Н. Ионный обмен и экстракция в гидрометаллургии. Изд. АН СССР, Metallurgy and горное дело. № 6,1964. С. 32.
- 98 Самсонов Г.В. Ионный обмен, Сорбция неорганических веществ. Ленинград 1979, 336 с.
- 99 Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. Перевод с англ., под реакцией Л.С. Полака. М.: Мир, 2000. – 176 с. ISBN 5-03-002969-9
- 100 Алтынбек Ш.Ч., Болотова Л.С. «Исследование обмена в системе анионит - дицианоаурат». Материалы научно-практической конференции Абишевские чтения-2016 «Инновации в комплексной переработке минерального сырья», г. Алматы – 2016. – С. 200-204
- 101 Накамото К. «Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений»: Пер. с англ. – М.: Мир, 1966. – 412 с., ил.
- 102 Накамото К. «ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений»: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с., ил.
- 103 Сергеева А.Н. «Координационные цианиды переходных металлов с однородными и смешанными лигандами». Львов, 1983 г., С. 11-30.
- 104 Алтынбек Ш.Ч., Болотова Л.С., Романенко А.Г., Байконурова А.О. «Выбор элюирующих растворов для десорбции золота с насыщенной ионообменной смолы в присутствии металлов-примесей» // Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан (Вестник НАН РК), 3 (367) 2017 г., С. 80-86
- 105 Чугаев Л.С. Metallurgy благородных металлов. – Москва, 1987. – 432 с.
- 106 Бьюкенен Дж. Г. Цианистые соединения и их анализ. Перевод с англ. Н.А. Осокоревой. Ленхимтехиздат, 1933. 124 с.
- 107 Altynbek Sh., Bolotova L., Romanenko A., Baikonurova A. Selecting elulating solutions for desorbtion of cobalt with saturated gold-containing resin // The 49th International October Conference on Mining and Metallurgy. 18 - 21 October, 2017, Bor Lake, Bor, Serbia, P. 163-165

- 108 Тулешева Г.А., Ракишев М.А. Математическое планирование эксперимента в химической технологии / Методическое указание. – Алматы: Қазақ университеті, 1999. -35 с.
- 109 Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации экспериментов химической технологии. – М.: Химия, 1985. 326 с.
- 110 Максимов Ю.М. и др. Математическое моделирование металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1976. – 289 с.
- 111 Кононова О.Н., Халмагоров, Ю.С. Коконов. Сорбционное извлечение золота из растворов и пульп. Химизм процесса, селективность, технология: Монография / Красноярск: Сиб. федеральный университет, 2011. – 200 с. ISBN 978-5-7638-2294-6
- 112 Горшков В.И., Сафонов М.С., Воскресенский Н.М. Ионный обмен в противоточных колоннах. – М.: Наука, 1981. – 224 с.
- 113 Алтынбек Ш.Ч., Романенко А.Г., Болотова Л.С., Байконурова А.О. «Исследование гидродинамических характеристик системы смола-раствор (элюент) в аппаратах конического типа» // Материалы Международной научной конференции «Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья». (Плаксинские чтения – 2017), Красноярск, 12-15 сентябрь, 2017. ISBN: 978-5-7638-3734-6. С. 324-327
- 114 Алтынбек Ш.Ч., Романенко А.Г., Болотова Л.С., Байконурова А.О., Оразалиева Ж.К. «Исследование гидродинамических характеристик системы смола-раствор (элюент) в аппаратах цилиндрического типа» // Труды Международной научно-практической конференции «Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации» (Сагиновские чтения № 9) 22-23 июня 2017 г. С. 337-339
- 115 Алтынбек Ш.Ч., Болотова Л.С., Акжаркенов М.Д., Байконурова А.О. «Регенерация ионита при сорбционной переработке поликомпонентных золотосодержащих растворов» // Международная научно-практическая конференция «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование», г. Санкт-Петербург – 2018. – С. 299-302
- 116 Altynbek Sh.Ch., Bolotova L.C., Mishra B., Baikonurova A.O. «Development of the regeneration technology of AM-2B ion exchange resin in the process of sorption of gold recovery from polycomponent gold-bearing solutions» // News of the national academy of science of the republic of Kazakhstan. Series of geology and technical sciences. 2018 - № 3(429). – С. 6 – 11. ISSN 2224-5278
- 117 Алтынбек Ш.Ч., Байконурова А.О., Болотова Л.С., Б. Мишра. Комбинированная технология десорбции золота и регенерации ионита в конусном аппарате // Комплексное использования минерального сырья, 2018. – №3. – С. 21-29, ISSN 224-5243
- 118 Пат. 3229 РК на полезную модель. Способ регенерации ионообменных смол в присутствии металлов-примесей/ Алтынбек Ш.Ч., Болотова Л.С., Шалгымбаев С.Т., Байконурова А.О.; опубл. 15.10.2018

119 Алтынбек Ш., Болотова Л., Романенко А. «Рециклинг цианида натрия при переработке золотосодержащих руд» // Промышленность Казахстана №2 (101) 2017 г., С. 92-94

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Результаты сорбции золота и сопутствующих примесей

Таблица А.1 – Результаты сорбции золота, меди и кобальта ионообменными смолами АМ-2Б, АВ-17-8 и Purolite А-500 [70, с. 118]

Суммарное количество растворов, уд. объемов	Содержание в растворах, мг/л						Содержание в смоле, мг/г		
	продуктивный раствор			маточный раствор					
	Au	Cu	Co	Au	Cu	Co	Au	Cu	Co
АМ-2Б									
45	1,14	61,0	1,75	0,06	0,05	0,10	0,15	8,23	0,22
146	1,14	61,0	1,75	0,04	3,65	0,25	0,48	25,98	0,69
252	1,14	61,0	1,75	0,07	53,50	0,70	0,82	31,33	1,04
322	1,19	63,2	1,78	0,17	64,50	0,42	1,04	31,19	1,31
425	1,19	63,2	1,78	0,11	66,00	0,74	1,37	29,83	1,61
495	1,19	63,2	1,78	0,06	66,50	0,78	1,60	29,02	1,85
605	1,13	60,8	1,73	0,17	64,25	0,89	1,91	27,59	2,15
725	1,13	60,8	1,73	0,18	63,75	0,71	2,25	26,34	2,44
820	1,20	61,0	1,75	0,18	62,00	0,99	2,52	25,79	2,68
987	1,20	61,0	1,75	0,28	63,50	1,02	2,98	24,77	3,03
АВ-17-8									
55	1,14	61,0	1,75	0,01	0,01	0,01	0,19	10,06	0,27
150	1,14	61,0	1,75	0,01	0,01	0,13	0,51	27,44	0,73
254	1,14	61,0	1,75	0,02	0,07	0,10	0,86	44,75	1,25
318	1,19	63,2	1,78	0,04	0,19	0,11	1,08	56,86	1,57
410	1,19	63,2	1,78	0,05	3,41	0,11	1,40	73,77	2,03
498	1,19	63,2	1,78	0,05	15,75	0,24	1,70	87,51	2,46
591	1,13	60,8	1,73	0,15	58,00	0,25	1,98	91,50	2,88
694	1,13	60,8	1,73	0,15	60,00	0,21	2,28	91,20	3,34
791	1,20	61,0	1,75	0,15	63,25	0,15	2,57	90,70	3,79
973	1,20	61,0	1,75	0,22	63,00	0,15	3,14	89,31	4,69
Purolite А-500									
57	1,14	61,0	1,75	0,03	0,09	0,09	0,19	10,42	0,28
147	1,14	61,0	1,75	0,01	0,05	0,11	0,49	26,87	0,73
263	1,14	61,0	1,75	0,01	0,18	0,10	0,89	48,05	1,31
334	1,19	63,2	1,78	0,02	2,86	0,11	1,14	61,13	1,67
433	1,19	63,2	1,78	0,12	48,75	0,19	1,47	70,42	2,15
528	1,19	63,2	1,78	0,19	64,25	0,25	1,76	73,33	2,60
617	1,13	60,8	1,73	0,21	65,50	0,19	2,01	72,29	3,00
729	1,13	60,8	1,73	0,24	64,00	0,20	2,30	71,21	3,51
835	1,20	61,0	1,75	0,33	63,00	0,22	2,56	70,16	3,99
979	1,20	61,0	1,75	0,57	63,25	0,24	2,86	68,48	4,64

Таблица А.2 – Результаты сорбции золота из модельных растворов на смоле АМ-2Б в динамических условиях

Время, час	$\Sigma_{\text{уд. объем}}$	Содержание Au в маточном р-е, мг/дм ³	Сорбировано Au			
			мг в цикле	мг/г в цикле	Σ мг/г	%
1	3,15	0,02	0,28	0,04	0,04	99,54
2	8,15	0,03	0,44	0,06	0,10	99,32
3	11,15	0,02	0,26	0,03	0,13	99,54
4	14,35	0,06	0,28	0,04	0,17	98,63
5	18,30	0,02	0,35	0,05	0,22	99,54
6	21,90	0,05	0,31	0,04	0,26	98,86
7	25,80	0,05	0,34	0,04	0,30	98,86
8	28,80	0,05	0,26	0,03	0,33	98,86
9	32,60	0,04	0,33	0,04	0,37	99,09
10	40,10	0,04	0,65	0,09	0,46	99,09
11	44,10	0,04	0,35	0,05	0,51	99,09
12	48,00	0,03	0,34	0,04	0,55	99,32
13	51,50	0,03	0,31	0,04	0,59	99,32
14	54,90	0,04	0,30	0,04	0,63	99,09
15	58,30	0,03	0,30	0,04	0,67	99,32
16	61,30	0,05	0,26	0,03	0,97	98,86
17	64,30	0,06	0,26	0,03	1,00	98,63
18	69,30	0,05	0,43	0,06	1,06	98,86
19	73,80	0,04	0,39	0,05	1,11	99,09
20	78,40	0,05	0,40	0,05	1,16	98,86
21	81,60	0,05	0,28	0,04	1,20	98,86
22	85,00	0,03	0,30	0,04	1,24	99,32
23	89,60	0,06	0,40	0,05	1,29	98,63
24	93,00	0,06	0,29	0,04	1,33	98,63
25	96,50	0,10	0,30	0,04	1,37	97,72
26	100,00	0,15	0,30	0,04	1,41	96,58
27	103,60	0,21	0,30	0,04	1,45	95,22
28	107,10	0,34	0,28	0,04	1,49	92,26
29	110,10	0,41	0,24	0,03	1,52	90,66
30	113,10	0,52	0,23	0,03	1,55	88,15
31	116,70	0,68	0,27	0,04	1,59	84,51
32	120,45	0,89	0,26	0,03	1,62	79,73
33	124,45	1,25	0,25	0,03	1,65	71,53
34	128,20	1,36	0,23	0,03	1,68	69,02
35	131,80	1,42	0,21	0,03	1,71	67,65
36	134,90	1,46	0,18	0,02	1,73	66,74
37	138,15	1,56	0,18	0,02	1,75	64,46

Примечание: в исходном растворе $C_{\text{Au}} = 4,39$ мг/л

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Справка о патенто-информационном поиске

Патентный поиск по теме диссертации

дата составления регламента 18.07.2018 г.

Наименование работы (темы): **Разработка комбинированной технологии десорбции золота из насыщенных смол в присутствии металлов-примесей**

Номер и дата утверждения задания: №1 18.06.2018 г Этап работы Проведение НИР

Цель поиска информации: определение новизны научно-технических решений по извлечению золота из цианидных растворов и пульпы

Обоснование регламента поиска: Поиск проведен по патентной и научно-технической информации ведущих стран мира в соответствии с темой диссертационной работы глубиной 20 лет.

Начало поиска февраль 2018 г. Окончание поиска май 2018 г.

Таблица 1 – Регламент поиска

Предмет поиска (объект исследования, его составные части, товар)	Страна поиска	Источники информации, по которым будет проводиться поиск				Регрессивность	Наименование информационной базы (фонда)
		патентные		НТИ			
		Наименование	Классификационные рубрики: МПК (МКИ), МКПО, НКИ и другие	Наименование	Рубрика УДК и другие		
Способы извлечения золота из синтетических ионитов; способы регенерации ионообменной смолы; способы десорбции золота	Казахстан, Россия, США, Китай, Япония, Франция, Германия	«Патенты Казахстана», «Патенты Российской Федерации», «Изобретения стран мира». Изобретения пром. Образцы и товарные знаки	C22B11/00 C22B11/08	«КИМС», «Промышленность Казахстана», «Доклады Национальной академии наук РК», «News of the national academy of science of the republic of Kazakhstan»	66.081.3 669.21.63 661.183.123 669.213.541	20 лет 1998-2018	РНТБ РПФ Сеть Internet

Докторант

Главный специалист отдела инновации, маркетинга и коммерциализации технологии НАО КазННТУ

Подпись Юсупова С.А. заверяю: заместитель директора Департамента по Управлению Персоналом



Ш.Ч. Алтынбек

С.А. Юсупов

С.Н. Садықов

1 Поиск проведен в соответствии с выполнением диссертационной работы и регламентом поиска от 18.07.2018 г.

2 Этап работы проведение НИР

3 Начало поиска февраль 2018 г. Окончание поиска май 2018 г.

4 Сведения о выполнении регламента поиска

Поиск проведен в соответствии с регламентом поиска на требуемую глубину и по ведущим в исследовании данного вопроса странам

5 Материалы, отобранные для последующего анализа (таблица 2)

5.1 Патентная документация

Таблица 2 – Отчет о патентном поиске

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
Способы извлечения золота из синтетических ионитов; способы регенерации ионообменной смолы; способы десорбции золота	KZ 7313 B C22B11/00, 3/24	ТОО «Алтынай» (KZ) 971016.1 19.11.1997 опубл. 2003 г.	Способ извлечения золота из ионообменных смол	Действует
	KZ 7291 A B01D15/04 C01G5/00, 7/00	Институт химических наук им. А.Б. Бектурова (KZ) 970222.1 06.03.1997 опубл. 1999 г.	Анионит в качестве сорбента ионов золота и серебра	Действует
	KZ 6295 A C22B11/00	Специальное проектно-конструкторское технологическое бюро с опытным производством НЦ КПМС РК (KZ) 960716.1 02.08.1996 опубл. 1998 г.	Способ извлечения из ионообменных смол	Действует
	KZ 19851 B C22B11/00	ГНПОПЭ «Казмеханобр» 2006/091.1 09.08.2006 опубл. 02.08.2008	Способ извлечения золота из синтетических ионитов	Действует
	RU 2310692 C1 C22B11/00, 3/24	Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования	Способ регенерации анионообменных	Действует

		«Оренбургский государственный университет» 2006111162/02 05.04.2006 опубл. 20.11.2007	смола, насыщенных золотом	
	RU 2008118890 A B01J49/00	Асахи Гласс компани, Лимитед (JP) 2008118890/15 13.09.2006 опубл. 20.11.2009	Способ регенерации основной анионообменной смолы	Действует
	RU 2266342 C1 C22B11/00, 3/24	Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Красноярский государственный университет» (RU) 2004117521/02 08.06.2004 опубл. 20.12.2005	Способ отдельного получения золота и серебра из растворов	Действует
	RU 2222620 C22 C22B11/00, 3/24	Открытое акционерное общества «Иргиредмет» 2002111284/02 25.04.2002 опубл. 27.01.2004	Способ извлечения благородных металлов	Действует
	RU 2545279 C1 B01J49/00 C02F1/42	Общество с ограниченной ответственностью «Акварекон» (RU) 20130156338/05 19.12.2013 опубл. 27.03.2015	Способ регенерации ионообменных смол	Действует
Примечание: патентный поиск глубиной 20 лет проведен с целью определения новизны способов селективного элюирования благородных металлов из насыщенных ионитов в присутствии примесных металлов. Найденные данные послужили основой оформления заявки на патент на полезную модель РК.				

Докторант

Главный специалист отдела инновации, маркетинга и коммерциализации технологии НАО КазНИТУ

Подпись Юсупова С.А. заверяю: заместитель директора Департамента по Управлению Персоналом



Ш.Ч. Алтынбек

С.А. Юсупов

С.Н. Садыков

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Патент и удостоверение автора

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ

РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ПАТЕНТ
PATENT**

№ 3229

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL



(21) 2018/0355.2

(22) 24.05.2018

(15) 15.10.2018

(54) Құрамында қоспа металдары бар ионалмастырғыш шайырларды қайта қалпына келтіру тәсілі
Способ регенерации ионообменных смол в присутствии металлов -примесей
Ion-exchange resins regeneration method in the presence of metal impurities

(73) Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігі Индустриялық даму және өнеркәсіптік қауіпсіздік комитетінің "Қазақстан Республикасының Минералды шикізатты кешенді ұқсату жөніндегі ұлттық орталығы" шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан" Комитета индустриального развития и промышленной безопасности Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан (KZ)
Republican State Enterprise on the right of economic management «National center on complex processing of mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan» Industrial Development and Industrial Safety Committee Ministry for Investments and Development of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72) Алтынбек Шынар Чайбекқызы (KZ)
Болотова Людмила Сергеевна (KZ)
Шалғымбаев Серикбол Тлеулесович (KZ)
Байконурова Алия Омирхановна (KZ)

Alтынбек Шынар Чайбекқызы (KZ)
Bolotova Lyudmila Sergeevna (KZ)
Shalgymbaev Serikbol Tleulesovich (KZ)
Baikonurova Aliya Omirkhanovna (KZ)





«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of RSE « National institute of intellectual property »

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

**АВТОРДЫҢ КУӘЛІГІ
УДОСТОВЕРЕНИЕ АВТОРА**

№ 104921

Алтынбек Шынар Чайбекқызы (KZ)

және/и Болотова Людмила Сергеевна (KZ); Шалғымбаев Серикбол Тлеулесович (KZ);
Байконурова Алия Омирхановна (KZ)

*пайдалы модельдің авторы(лары) болып табылатындығы осымен куәландырылады
является(ются) автором(ами) полезной модели*

(11) 3229

(54) Құрамында коспа металдары бар ионалмастырғыш шайырларды қайта қалпына
келтіру тәсілі
Способ регенерации ионообменных смол в присутствии металлов-примесей

(73) Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігі Индустриялық даму
және өнеркәсіптік қауіпсіздік комитетінің "Қазақстан Республикасының Минералды
шикізатты кешенді ұқсату жөніндегі ұлттық орталығы" шаруашылық жүргізу құқығындағы
республикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения
"Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики
Казахстан" Комитета индустриального развития и промышленной безопасности
Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан (KZ)



«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Акт внедрения (использования) результатов НИР в учебный процесс



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научно-образовательной
деятельности КазНУ имени К.И. Сатпаева

Наурызбаева Д.К.

2018 г.

АКТ

внедрения (использования) результатов НИР в учебный процесс

Мы, нижеподписавшиеся, директор Горно-металлургического института имени О.А. Байконурова, д-р техн. наук, академик НАН РК, профессор Абишева З.С., заведующий кафедрой «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов», д-р Ph.D, канд. техн. наук Чепуштанова Т.А. и научный консультант докторской диссертации Алтынбек Ш.Ч. на тему: «Разработка комбинированной технологии десорбции золота из насыщенных смол в присутствии металлов-примесей» д-р техн. наук, академик МАИН, профессор Байконурова А.О. составили настоящий АКТ ВНЕДРЕНИЯ (ИСПОЛЬЗОВАНИЯ) результатов НИР по докторской диссертации в учебный процесс (2017/2018 уч. год) для подготовки обучающихся в виде материалов лекционных курсов по дисциплинам: «Теория и практика рафинирования и разделения металлов» для бакалавров специальности 5B070900 – Metallurgy, «Комплексообразование в металлургических системах и процессах» для докторантов специальности 6D070900 – Metallurgy.

Внедрение (использование) отдельных результатов диссертационной работы в учебный процесс позволяет повысить качество обучения студентов бакалавриата, магистрантов и докторантов путем их ознакомления с новыми технологиями и приемами в производстве цветных и редких металлов, с соответствующим оборудованием для их осуществления, с существующими проблемами в отрасли и возможностями выбора и применения технологических решений.

Директор ГМИ

З.С. Абишева

Заведующий кафедрой МПТиТСМ

Т.А. Чепуштанова

Научный консультант работы

А.О. Байконурова

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Акт о проведении укрупненно-лабораторных испытаний по разработке комбинированной технологии десорбции золота из насыщенных смол в присутствии металлов-примесей

«УТВЕРЖДАЮ»
Председатель правления
АО «Жалтырбулак»
Р.З. Надршен
«18» июль 2018 г.



«УТВЕРЖДАЮ»
директор филиала
РГП «НЦ КПМСРК»
ГНПОПЭ «Кахмеханобр»
С. Т. Шалгымбаев
«18» июль 2018 г.

АКТ

о проведении укрупненно-лабораторных испытаний по разработке комбинированной технологии десорбции золота из насыщенных смол в присутствии металлов-примесей

Мы, нижеподписавшиеся, от филиала РГП НЦ КПМС РК ГНПОПЭ «Кахмеханобр»: заместитель директора по научной работе, канд. техн. наук Ниязов А.А., заведующая лабораторией благородных металлов, канд. хим. наук Болотова Л.С.; от АО «Жалтырбулак»: директор по технологии и недропользованию Кудряшов А.М.; от Казахского национального исследовательского технического университета имени К.И. Сатпаева: д-р Ph.D, канд. техн. наук Чепуштанова Т.А., д-р техн. наук, профессор Байконурова А.О., докторант Алтынбек Ш.Ч. составили настоящий акт о том, что в период с апреля по июль 2018 года в лаборатории благородных металлов были проведены укрупненные испытания новой разработанной комбинированной технологии десорбции золота из насыщенных смол, содержащих благородные металлы и металлы-примеси.

В качестве объекта испытаний была использована насыщенная в производственных условиях смола участка кучного выщелачивания рудника Жалтырбулак. Состав смолы, мг/г: Au – 2,0-2,6; Cu – 3,0-3,5; Zn – 1,0-1,3; Ni – 1,6- 2,9; Co – 1,5-3,3.

Разработанная технологическая схема десорбции золота включает:

- десорбцию металлов примесей щелочными растворами роданида натрия;
- сернокислотную обработку для удаления остаточных металлов-примесей и роданид иона из фазы смолы;
- десорбцию золота кислым тиомочевинным раствором;
- водную отмывку ионита;
- обработку щелочью для перевода ионита в ОН-форму.

Десорбцию ионов металлов и регенерацию смолы проводили в конусном аппарате с углом конусности 60 °. Эксперименты проводились с подачей растворов в нижнюю часть аппарата со скоростью 0,08 м/ч, смола при этом находилась во взвешенном состоянии, что обеспечивало интенсивный массообмен. Температуру растворов поддерживали 50-60 °С.

Получены следующие показатели:

– степень десорбции примесных металлов составляет, %: Cu – 82,11-94,68; Zn – 75,10-82,10; Ni – 56,50-79,64;

Следует отметить, что предлагаемая технология позволяет десорбировать кобальт из фазы смолы, извлечение которого составляет от 55,20 до 63,14 %.

– степень десорбции золота, %: Au – 80,25-98,35;

– продолжительность всего процесса десорбции и регенерации составило всего 8 час за счет использования аппарата конусного типа.

Состав регенерированной смолы, мг/г: Au – 0,05-0,11; Cu – 0,20-0,23; Zn – 0,04-0,15; Ni – 0,07-0,15; Co – 1,23-1,29.

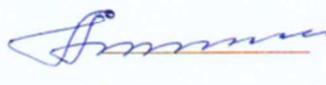
При использовании комбинированного двухстадийного элюирования достигается селективное извлечение золота, концентрирование цветных металлов в

элюате первой стадии и эффективная регенерация ионообменной смолы. Использование аппарата конусного типа позволяет сократить продолжительность цикла сорбция-десорбция-регенерация, обеспечивая интенсивный массообмен в системе смола-раствор.

Разработанная комбинированная технология десорбции золота из насыщенных смол, содержащих значительные количества металлов-примесей, представляет большой интерес для промышленного производства участка кучного выщелачивания рудника Жалтырбулак. В настоящее время на руднике завершается строительство цеха десорбции золота и регенерации смолы. После пуска цеха в эксплуатацию данная технология будет испытана в промышленном масштабе.

**От РГП НЦ КПМС РК
ГНПОПЭ «Казмеханобр»:**

Зам. директора по науке,
канд. техн. наук

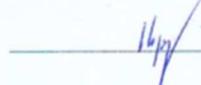
 Ниязов А.А.

Зав. лабораторией
благородных металлов,
канд. хим. наук

 Болотова Л.С.

От АО «Жалтырбулак»:

Директор по технологии и
недропользованию
АО «Жалтырбулак»

 Кудряшов А.М.

**От Казахского национального
исследовательского технического
университета имени К.И. Сатпаева:**

Зав. кафедрой МПТиТСМ, д-р Ph.D,
канд. техн. наук

 Чепуштанова Т.А.

Д-р техн. наук, профессор
кафедры МПТиТСМ

 Байконурова А.О.

Докторант, магистр металлургии

 Алтынбек Ш.Ч.

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Ориентировочный технико-экономический расчет предлагаемой технологии

Ориентировочный технико-экономический расчет показателей технологии двухстадиальной десорбции золота и сопутствующих примесей из фазы анионита, насыщенного металлами, в процессе их сорбции из продуктивного раствора цианидного выщелачивания золотосодержащей руды месторождения Жалтырбулак

Нами был проведен расчет технико-экономической эффективности предлагаемой комбинированной технологии.

Затраты на строительство зданий и сооружений не учитывали, т.к. необходимое оборудование может быть размещено в цехах золотоизвлекательных фабрик.

Дополнительные вложения для осуществления технологии получения золота рассчитывали исходя из материальных потоков и производительности оборудования.

Прямые материальные затраты определяли по стоимости приобретаемого сырья и материалов, а также затрат энергоресурсы, текущий ремонт оборудования, транспортных расходов, заработной платы производственного персонала.

Административные расходы (накладные затраты) включали расходы по обучению персонала и периода освоения проекта, заработную плату административно-управленческого персонала с начислениями и расходы по сбыту.

При формировании себестоимости продукции амортизационные отчисления определяли исходя из проектных сроков полезной службы основных средств.

Основными затратами на предлагаемую технологию являются затраты на сырье, основные материалы, энергию, заработную плату, амортизацию, цеховые и общезаводские расходы. Затраты на основные материалы и их стоимость (таблица 1) определяли по данным укрупненных испытаний и расчетов в соответствии с действующими оптовыми ценами и расходными коэффициентами (таблица 2). Временной интервал, принятый для расчетов, составлял 5 лет.

Затраты на оборудование рассчитывали, исходя из данных технологических объемов и действующих рыночных цен, расходы на амортизацию – согласно существующим нормам (таблица 3).

Таблица 1 – Расход сырья и материалов на переработку 500 кг насыщенного ионита в сутки

Наименование	1 год	2 год	3 год	4 год	5 год	Всего
Тиомочевина, кг	25500	25500	25500	25500	25500	127500
Кислота серная, кг	43750	43750	43750	43750	43750	218750
Гидроксид натрия, кг	35000	35000	35000	35000	35000	175000
Роданид натрия, кг	15000	15000	15000	15000	15000	75000
Дистиллированная вода, л	60000	60000	60000	60000	60000	300000

Таблица 2 – Затраты на сырье и материалы, тенге

Наименование	1 год	2 год	3 год	4 год	5 год	Всего
Тиомочевина	31 875	31 875	31 875	31 875	31 875	159375
Кислота серная	21 000	21 000	21 000	21 000	21 000	105000
Гидроксид натрия	24 500	24 500	24 500	24 500	24 500	122500
Роданид натрия	21 000	21 000	21 000	21 000	21 000	105000
Дистиллированная вода	6000	6000	6000	6000	6000	30000
Итого затраты (без НДС)	104375	104375	104375	104375	104375	521875
НДС к затратам	21918	21918	21918	21918	21918	109590

Таблица 3 – Список и стоимость используемого оборудования, тыс. тенге

Постоянные активы	0	1 год	2 год	3 год	4 год	5 год	Всего
Конусный реактор (2 шт.)							
Балансовая стоимость	2500	2500	2500	2500	2500	2500	-
Остаточная стоимость	2500	2350	2000	1850	1650	1450	-
Амортизационные отчис.	0	150	500	650	850	1050	3200
Емкости для регентов из титана (4 шт.)							
Балансовая стоимость	1500	1500	1500	1500	1500	1500	-
Остаточная стоимость	1500	1250	1000	850	750	650	-
Амортизационные отчис.	0	250	500	650	750	850	3000
Насос (3 шт.)							
Балансовая стоимость	1800	1800	1800	1800	1800	1800	-
Остаточная стоимость	1800	1600	1400	1300	1150	1000	-
Амортизационные отчис.	0	200	400	500	650	800	3500
Емкости для реагентов (4 шт.)							
Балансовая стоимость	1200	1200	1200	1200	1200	1200	-
Остаточная стоимость	1200	1100	1000	900	800	700	-
Амортизационные отчис.	0	100	200	300	400	500	2100
Емкость для оборотных растворов (4 шт.)							
Балансовая стоимость	800	800	800	800	800	800	-
Остаточная стоимость	800	700	600	500	400	300	-
Амортизационные отчис.	0	100	200	300	400	500	1500
Прочее оборудование и расходы будущих периодов							
Балансовая стоимость	1000	1000	1000	1000	1000	1000	-
Остаточная стоимость	1000	900	800	700	600	500	-
Амортизационные отчис.	0	100	200	300	400	500	1500

Численность ППП и расходы по заработной плате производственных рабочих, а также цехового персонала определяли в соответствии с принятыми техническими нормами, а также с учетом опыта эксплуатации действующих производств. Расчет численности ППП по категориям и годового фонда заработной платы приведены в таблице 4.

Начисления на зарплату и отчисления на социальное страхование приняты в соответствии с действующими нормативами.

Накладные производственные расходы включают в себя затраты на содержание и эксплуатацию основного оборудования.

Таблица 4 – Численность и заработная плата ППП

Категория персонала	Един. изм.	1 год	2 год	3 год	4 год	5 год	Всего
Основной промышленно-производственный персонал							
Аппаратчик (IV разряд)	чел.	2	2	2	2	2	-
месячный оклад	тенге/мес	85 000	85 000	85 000	85 000	85 000	-
расходы на заработную плату	тыс.тенге	2040	2040	2040	2040	2040	10200
Численность основного производственного персонала	чел.	2	2	2	2	2	-
Зарботная плата основного производственного персонала	тыс.тенге	2040	2040	2040	2040	2040	10200
Начисления на заработную плату (единый социальный налог+страхование)	тыс.тенге	350,8	350,8	350,8	350,8	350,8	1754
Вспомогательный промышленно-производственный персонал							
Слесарь	чел.	1	1	1	1	1	-
- месячный оклад	тенге/мес	65000	65 000	65 000	65 000	65000	-

- расходы на заработную плату	тыс.тенге	780	780	780	780	780	3900
Численность вспомогательного персонала	чел.	1	1	1	1		-
Заработная плата вспомогательного персонала	тыс.тенге	780	780	780	780	780	3900
Начисления на заработную плату (единый социальный налог+страхование)	тыс.тенге	134	134	134	134	134	670
Административно-управленческий персонал							
Начальник отделения	чел.	1	1	1	1	1	-
- месячный оклад	тенге/мес	130000	130000	130000	130000	130000	-
- расходы на заработную плату	тыс.тенге	1560	1560	1560	1560	1560	7800
Инженер по сбыту	чел.	1	1	1	1	1	-
- месячный оклад	тенге/мес	80000	80000	80000	80000	80000	-
- расходы на заработную плату	тыс.тенге	960	960	960	960	960	4800
Численность административно-управленческого персонала	чел.	2	2	2	2	2	-
- месячный оклад	тенге/мес	80000	80000	80000	80000	80000	
Заработная плата административно-управленческого персонала	тыс.тенге	1920	1920	1920	1920	1920	9600
Начисления на заработную плату (единый социальный налог+страхование)	тыс.тенге	330	330	330	330	330	1650

Эксплуатационные расходы на период 1-5 лет и величина капитальных затрат представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Эксплуатационные расходы, тыс. тенге

Текущие затраты	1 год	2 год	3 год	4 год	5 год	Всего
Сырье и материалы	104375	104375	104375	104375	104375	521875
Зарплата (общая)	7260	7260	7260	7260	7260	36300
Начисления на заработную плату (единый социальный налог + страхование)	1524	1524	1524	1524	1524	7623
Прочие текущие расходы, в том числе:	50	50	50	50	50	250
- электроэнергия	100	100	100	100	100	500
- вода	4	4	4	4	4	20
- текущий ремонт оборудования	80	80	80	80	80	400
Общехозяйственные расходы						
Прочие общехозяйственные расходы:	35	35	35	35	175	210
- электроэнергия на освещение	10	10	10	10	10	50
- пар на отопление, вода на хозяйственные нужды	25	25	25	25	25	125
- текущий ремонт здания и инвентаря	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	7,5
- прочие расходы	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	7,5
Эксплуатационные затраты	113467	113467	113467	113467	113467	567335
Амортизационные отчисления	22693	22693	22693	22693	22693	113467
Полные текущие затраты	1361600	1361600	1361600	1361600	1361600	6808000
НДС к полным текущим затратам	285936	285936	285936	285936	285936	1429680

Основные экономические показатели предлагаемой технологии на переработку 500 кг насыщенной смолы в сутки составит примерно 1,2 кг готового продукта (катодного осадка).

Цена на бирже за 1 грамм золота составляет около 13000 тенге, чистый доход составит 1984000 тыс. тенге, срок окупаемости предлагаемой технологии составляет 1,3 лет.

Одним из важных факторов экономического эффекта технологии является снижение потребления расхода реагентов и эффективное аппаратное оформление процесса.

В настоящей работе предлагается осуществлении комбинированной технологии десорбции золота и металлов-примесей при интенсивном режиме в аппаратах конусного типа. Также были рассчитаны сравнительные технико-экономические показатели десорбции смолы в аппаратах колонного типа (вариант 1) и аппарате конусного типа (вариант 2) применительно к производственным условиям. Результаты приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Экономическая оценка регенерации смолы в цилиндрических колоннах и конусном аппарате

Наименование показателей	Вариант 1	Вариант 2	Снижение показателей
Количество насыщенной смолы, т/сут.	0,5	0,5	
Продолжительность одного цикла, ч	190	30	160
Количество аппаратов для регенерации, шт.	15	1	14
Металлоемкость аппаратов, т.	6,6	1,8	4,8
Стоимость аппаратов, \$	107250	19900	87350
Расход реагентов, т/год			
тиомочевина	80	62,5	17,5
кислота серная	150	125	25
гидроксид натрия	80	70	10
Расход реагентов, т/год			
тиомочевина	144000	112500	31500
кислота серная	3000	2500	500
гидроксид натрия	19200	16800	2400

Использование новой интенсивной технологии регенерации смолы в аппарате конусного типа по сравнению с процессом проводимым в цилиндрических аппаратах позволит сократить капитальные затраты только по стоимости аппаратов на 87350 \$. Исключается изготовление 7 аппаратов из черного металла, в нержавеющей или гуммированном исполнении.

Кроме того, сокращается объем и площади производственного помещения для установки аппаратов, снижаются энергетические затраты на поддержание требуемой регламентом повышенной температуры растворов в аппаратах при осуществлении процесса. Снижается продолжительность одного цикла регенерации на 160 часов, в 6,3 раза и соответственно уменьшается объем смолы, находящейся в регенерационных аппаратах.

Эксплуатационные затраты, только за счет уменьшения затрат на приобретения основных реагентов, снижаются на 31500 \$. С учетом уменьшения объемов сточных вод и снижения количество содержащихся в них компонентов, требующих обезвреживания, снижение эксплуатационных затрат будет значительно выше.

Таким образом, ориентировочная технико-экономическая оценка предлагаемой комбинированной технологии десорбции из насыщенных анионитов в присутствии металлов-примесей показала ее эффективность.

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Список публикаций по теме исследований

1 Altynbek Sh.Ch., Bolotova L.S., Baikonurova A.O. «Investigation of sorption characteristics of anionex exchange resins related to gold at its extraction from polycomponent solutions». News of the national academy of science of the republic of Kazakhstan. Series of geology and technical sciences. 2017 – № 4(424). – С. 115-122. ISSN 2224-5278. (Scopus, CiteScoreTracker 0.06)

2 Altynbek Sh.Ch., Bolotova L.S., Mishra B., Baikonurova A.O. «Development of the regeneration technology of AM-2B ion exchange resin in the process of sorption of gold recovery from polycomponent gold-bearing solutions» // News of the national academy of science of the republic of Kazakhstan. Series of geology and technical sciences. 2018 – № 3(429). – С. 6-11. ISSN 2224-5278 (Scopus, CiteScoreTracker 0.06)

3 Алтынбек Ш.Ч., Байконурова А.О. Изучение влияния состава золотосодержащих растворов на сорбцию золота природными и синтетическими ионитами // Доклады Национальной академии наук Республики Казахстан (Доклады НАН РК), 2016 – № 4 (308) – С. 17-23

4 Алтынбек Ш.Ч., Болотова Л.С., Акжаркенов М.Д., Байконурова А.О. Выбор сорбента для извлечения растворенного золота из руды месторождения Атыгай // Вестник КазННТУ – 2018. – №3 (127). – С. 557-562

5 Алтынбек Ш.Ч., Болотова Л.С., Романенко А.Г., Байконурова А.О. «Выбор элюирующих растворов для десорбции золота с насыщенной ионообменной смолы в присутствии металлов-примесей». Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан (Вестник НАН РК) – 2017. – №3 (367). – С. 80-86

6 Алтынбек Ш.Ч., Байконурова А.О., Болотова Л.С., Б. Мишра. Комбинированная технология десорбции золота и регенерации ионита в конусном аппарате // Комплексное использования минерального сырья. – 2018. – №3. – С. 21-29, ISSN 224-5243

7 Алтынбек Ш., Болотова Л., Романенко А. «Рециклинг цианида натрия при переработке золотосодержащих руд» // Промышленность Казахстана – 2017. – №2 (101). – С. 92-94

8 Алтынбек Ш.Ч., Байконурова А.О., Мишра Б. Влияние цианидных комплексов металлов на равновесное распределение золота в системе анионит-раствор // Materials of the international scientific-practical conference «Prospects for the development of modern science», Jerusalem, Israel, May 4-6, 2016. – С. 124-130

9 Алтынбек Ш.Ч., Болотова Л.С. «Исследование обмена в системе анионит - дицианоурат». Материалы научно-практической конференции Абишевские чтения-2016 «Инновации в комплексной переработке минерального сырья», г. Алматы – 2016. – С. 200-204

10 Altynbek Sh., Bolotova L., Romanenko A., Baikonurova A. Selecting elulating solutions for desorbtion of cobalt with saturated gold-containing resin // The

49th International October Conference on Mining and Metallurgy. 18 - 21 October, 2017, Bor Lake, Bor, Serbia, P. 163-165

11 Алтынбек Ш.Ч., Романенко А.Г., Болотова Л.С., Байконурова А.О. «Исследование гидродинамических характеристик системы смола-раствор (элюент) в аппаратах конического типа». Материалы Международной научной конференции «Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья». (Плаксинские чтения – 2017), Красноярск, 12-15 сентябрь, 2017. – С. 324-327. ISBN: 978-5-7638-3734-6

12 Алтынбек Ш.Ч., Романенко А.Г., Болотова Л.С., Байконурова А.О., Оразалиева Ж.К. «Исследование гидродинамических характеристик системы смола-раствор (элюент) в аппаратах цилиндрического типа» // Труды Международной научно-практической конференции «Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации» (Сагиновские чтения № 9), г. Караганда – 2017. – С. 337-339

13 Алтынбек Ш.Ч., Болотова Л.С., Акжаркенов М.Д., Байконурова А.О. «Регенерация ионита при сорбционной переработке поликомпонентных золотосодержащих растворов» // Международная научно-практическая конференция «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование», г. Санкт-Петербург – 2018. – С. 299-302

14 Патент РК на полезную модель «Способ регенерации ионообменных смол в присутствии металлов-примесей» №3229. Алтынбек Ш.Ч., Болотова Л.С., Шалгымбаев С.Т., Байконурова А.О.