



**ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ
И ОБОГАЩЕНИЯ**



**SATBAYEV
UNIVERSITY**

**КЕНЖАЛИЕВ Б.К., КОЙЖАНОВА А.К.,
БЕРКИНБАЕВА А.Н.**

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Алматы 2025

УДК 669; 669.213; 669.21/.23
ББК 34.33
К35
<https://doi.org/10.31643/2025-ebook-01>

*Утверждено к печати Ученым Советом Института металлургии и
обогащения*

Рецензенты:

Юсупов Х.А. - академик НАН РК, доктор технических наук, профессор;
Баешов А.Б. - академик НАН РК, доктор химических наук, профессор.

Б.К. Кенжалиев, А.К. Койжанова, А.Н. Беркинбаева

К35 Гидрометаллургия благородных металлов. - Алматы, 2025. 432 с.
ISBN 978-601-323-550-9

В монографии представлены общие сведения о запасах благородных металлов в мире и Казахстане. Описаны современное состояние, проблемы и перспективы рациональной переработки низкосортного золотосодержащего сырья. Представлены результаты исследований в области гидрометаллургической переработки золотосодержащего сырья, включая биохимическое выщелачивание, а также сорбционного извлечения ценного металла. Полученные данные вносят вклад в развитие биохимических способов переработки благородных металлов.

На основе комплекса теоретических и научно-прикладных исследований по переработке лежалых золотосодержащих хвостов обогатительных фабрик рекомендован метод агитационного выщелачивания с предварительной окислительной обработкой сырья и последующей сорбцией золота активированным углем. Проведенные экспериментальные работы и теоретические расчеты позволяют прогнозировать поведение отдельных сульфидных минералов и вмещающих пород в процессе выщелачивания золотосодержащего техногенного сырья.

Научные результаты, приведенные в монографии, являются обобщением многолетних фундаментальных и прикладных исследований коллектива лаборатории спецметодов гидрометаллургии имени Бейсембаева Б.Б. АО "Институт металлургии и обогащения". Книга рассчитана на научных, инженерно-технических работников, магистрантов и докторантов, обучающихся по специальностям: металлургия благородных и цветных металлов. Монография может быть полезна исследователям и специалистам, работающим в области переработки минерального золотосодержащего сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR21882140)

ISBN 978-601-323-550-9

© Кенжалиев Б.К., Койжанова А.К.,
Беркинбаева А.Н., 2025.
© Ғылым ордасы, 2025.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	7
ВВЕДЕНИЕ.....	8
Глава Современное состояние, проблемы и перспективы	
1. рациональной переработки, извлечения и разделения золотосодержащего сырья.....	15
1.1 Рациональная переработка низкосортного золотосодержащего сырья.....	15
1.2 Классификация и методы переработки золотосодержащих руд и промпродуктов.....	18
1.3 Способы переработки золотосодержащих растворов.....	51
1.4 Способы извлечения и разделения золота и примесных компонентов из цианидно-щелочных растворов и пульп.....	63
1.5 Экстракционные способы извлечения и разделения золота и примесных компонентов.....	64
1.6 Проблемы очистки золотосодержащих цианидных растворов от примесных металлов.....	75
1.7 Сорбция цианокомплексных анионов золота, тяжелых цветных металлов и железа на ионитах.....	80
1.8 Десорбция примесных металлов из насыщенных ионообменных смол.....	87
Литература.....	96
Глава Кинетические параметры процесса выщелачивания	
2. флотационного концентрата в щелочно-цианидных и бактериальных растворах.....	134
2.1 Кинетические параметры процесса выщелачивания флотационного золотосодержащего концентрата Акбакайского ГМК.....	134
2.2 Кинетика процесса выщелачивания флотационных концентратов.....	137
2.3 Физико-химические исследования процесса разделения золота и примесных компонентов при элюации.....	151
2.4 Влияние цианид- и гидроксид-ионов на элюацию золота и примесных компонентов.....	153
2.5 Кинетические закономерности процесса сорбции и степень сродства ионов цианокомплексов тяжелых цветных металлов к аниониту Ионал А-1.....	160
2.6 Зависимость скорости сорбции металлов от различных физико-химических факторов.....	161
2.7 Влияние перемешивания на скорость сорбции металлов.....	168
2.8 Сорбционное поведение кобальта, марганца, анионов мышьяка, сурьмы и серы в растворах цианидного выщелачивания золотосодержащих руд и концентратов.....	177
2.8.1 Методика исследований и анализа.....	177

2.8.2 Сорбция анионов цианидных комплексов кобальта и марганца.....	178
2.8.3 Сорбция анионов мышьяка и сурьмы из цианидных растворов.....	184
2.8.4 Сорбция роданид- и тиосульфат-ионов из цианидных растворов.....	189
2.8.5 Сорбция благородных металлов и примесных элементов из растворов цианидного выщелачивания золотосодержащих руд и флотоконцентратов.....	192
2.9 Особенности поведения металлов в системе ионит-раствор и кинетика сорбции золота.....	198
2.9.1 Методика исследований и анализа.....	198
2.9.2 Сорбционные свойства анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 по отношению к цианокомплексным ионам золота и примесным металлам.....	198
2.9.3 Влияние тяжелых цветных металлов на сорбцию золота.....	202
2.9.4 Исследование кинетики сорбции золота.....	209
Литература.....	221
Глава 3. Материалы и реагенты. Методика эксперимента. Методы исследований и анализа.....	224
3.1 Выщелачивание лежалых золотосодержащих хвостов.....	224
3.2 Краткая минералогическая характеристика руды Васильковского месторождения.....	227
3.3 Переработка хвостов кучного выщелачивания руд Васильковского ГОКа.....	237
3.4 Интенсификация технологии извлечения золота из упорного золотосодержащего флотационного концентрата.....	239
3.4.1 Эмульгирующая активность метаболитов и гидрофобность клеток.....	242
3.4.2 Коллоидно-химические свойства бактериальных растворов на границе раздела фаз раствор – флотационный концентрат, раствор – минерал.....	245
3.5 Физико-химические исследования системы: анионит АМ-2Б - цианидный раствор золота и примесных металлов.....	255
3.6 Характеристика цианидно-щелочных растворов кучного выщелачивания и анионита АМ-2Б.....	257
3.7 ИК-спектроскопические исследования цианидных комплексов золота и примесных металлов.....	259
3.8 Влияние цианид-ионов и гидроксил-ионов на сорбционные свойства сорбента АМ-2Б.....	271
3.9 Исследования кинетики сорбции золота.....	275
3.10 Влияние концентрации золота на процесс сорбции.....	279
3.11 Влияние температуры на скорость сорбции.....	280

3.12 Влияние концентрации цианид- и гидроксид-ионов на скорость сорбции золота.....	282
3.13 Изучение скорости сорбции основных примесных металлов....	284
3.14 Физико-химические свойства и структура анионитов ионал А-1 и ионал А-1а. состав цианокомплексов металлов в фазе ионитов.....	287
3.15 Методика исследований и характеристика физико-химических свойств анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а.....	288
3.15.1 ИК-спектроскопические исследования структуры анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а.....	293
3.15.2 Состав цианокомплексов тяжелых цветных металлов в фазе анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а.....	297
3.16 Физико-химические свойства, структура анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 и состав сорбирующихся ионов цианкомплексов металлов.....	310
3.17 Выбор поликонденсационных анионитов, обладающих повышенным сродством и селективностью по отношению к ионам цианидных комплексов золота.....	311
3.18 Основные физико-химические свойства анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13.....	312
3.19 ИК-спектроскопические исследования структуры анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13.....	314
3.20 Состав цианокомплексов цветных металлов в фазе анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13.....	321
3.21 Изучение влияния природы противоиона на структуру ионита.....	335
Литература.....	339

Глава

4. Укрупненно-лабораторные испытания.....	344
4.1 Технологии переработки флотационного концентрата Акбакайского ГМК. Характеристика исходного сырья и методы исследования.....	344
4.2 Определение оптимальных параметров выщелачивания флотационного концентрата.....	345
4.3 Опыты по выщелачиванию флотационного концентрата Акбакайского ГОКа.....	350
4.4 Сорбционное биохимическое выщелачивание.....	354
4.5 Расчет ориентировочной себестоимости золота, полученного при биохимическом выщелачивании Акбакайского флотационного концентрата.....	356
4.6 Разработка технологии селективного сорбционного концентрирования золота. Разработка сорбционных способов разделения золота и примесных компонентов.....	357

4.7 Распределение золота и примесных компонентов при сорбции анионитом АМ-2Б из производственных растворов.....	360
4.8 Разработка способа разделения золота и примесных металлов на стадии элюации.....	363
4.9 Описание технологической схемы.....	364
4.10 Результаты укрупнено-лабораторных испытаний.....	367
4.11 Десорбция тяжелых цветных металлов из ионообменных смол.....	373
4.12 Методика эксперимента.....	374
4.13 Десорбция металлов из насыщенного анионита Ионал А-1 растворами соляной кислоты и цианида натрия.....	374
4.14 Десорбция примесных металлов из насыщенного анионита АМ-2Б аммиаксодержащими растворами.....	380
4.15 Десорбция примесных металлов из насыщенных анионитов АМ-2Б и Ионал А-1 растворами цианида цинка.....	386
4.16 Десорбция примесных металлов из насыщенного Ионал А-1 и отработанного анионитов АМ-2Б.....	389
4.17 Укрупненно-лабораторные исследования по регенерации металлов из насыщенного и отработанного анионита АМ-2Б раствором цианида цинка.....	394
4.17.1 Десорбция серебра и сопутствующих элементов из ионитов.....	395
4.17.2 Десорбция анионов цианидных комплексов серебра.....	397
4.17.3 Десорбция анионов цианидных комплексов кобальта, железа и марганца.....	401
4.17.4 Десорбция роданид-, тиосульфат и арсенат-ионов.....	406
4.17.5 Десорбция благородных, цветных металлов и железа сернокислыми растворами тиомочевины.....	409
4.17.6 Десорбция цианидных комплексов благородных и сопутствующих металлов растворами цианида цинка.....	412
4.18 Влияние остаточной концентрации примесных металлов на емкость анионитов, степень их регенерируемости и качество товарного элюата.....	420
4.18.1 Изучение емкости анионитов из очищенных от примесей цианидных растворов.....	420
4.18.2 Определение влияния природы, концентрации и расхода элюентов на степень десорбции примесных металлов из насыщенного анионита Ионал А-7.....	424
4.18.3 Определение влияния природы, температуры, концентрации и расхода элюентов на степень десорбции золота из анионитов.....	426
4.18.4 Расчет экономического эффекта предложенного способа.....	429
Литература.....	430

Предисловие

На мировом рынке металлов отмечается постоянный рост их стоимости особенно таких металлов, как золото и серебро. К основным причинам этой тенденции относятся следующее:

- уменьшение запасов руд цветных и благородных металлов, увеличение затрат на добычу и производство этих металлов;
- расширение национальных и международных усилий по стабилизации и контролю цен на сырьевые ресурсы;
- выполнение международных и государственных требований по охране окружающей среды, в связи с чем накопление и консервация отходов становятся все более затратными;
- снижение среднего содержания металлов в исходном сырье, наличие громадных запасов забалансовых руд, промышленных отходов, что требует поиска и разработки новых технологических процессов их переработки что требует поиска и разработки новых технологических процессов их переработки.

В монографии обобщены результаты многолетних исследований, по извлечению золота и серебра из упорного сульфидного золотосодержащего сырья месторождений Акбакай и Васильковский («Altyntau Kokshetau»), выполненных под руководством и при непосредственном участии авторов в АО «Институте металлургии и обогащения».

Авторы выражают искреннюю признательность рецензентам – академику НАН РК, доктор технических наук, профессору Юсупову Х.А. и академику НАН РК, доктору химических наук, профессору Баешову А.Б. и благодарность коллективу лаборатории спецметодов гидрометаллургии имени Бейсембаева Б.Б. АО «Институт металлургии и обогащения» Satbayev University.

Введение

По разведанным запасам золота Казахстан занимает третье место среди стран ближнего зарубежья. Запасы собственно золотых месторождений сосредоточены в пяти уникальных и крупнейших месторождениях: Васильковском в Северном Казахстане; Бакырчике в Восточном Казахстане; Жолымбете, Бестюбе – Центральном Казахстане и Акбакайском на юге Казахстана [1, 3,].

Интенсивное развитие золотодобывающей промышленности в Республике Казахстан обусловило выработку легкодоступных россыпных месторождений. В настоящее время существенную долю в общем балансе золоторудной минерально-сырьевой базы составляют низкосортные упорные сульфидные руды. Золото в них может находиться в виде тонкой вкрапленности в кристаллических решетках различных минералов – пирита, халькопирита, галенита, сфалерита и т.д. или в околорудных образованиях типа микрокварцитов. По своим технологическим свойствам такие руды относятся к труднообогатимым и в настоящее время классическими способами не перерабатываются, т.к. это связано с большими потерями золота (до 50 %). Наиболее приемлемыми методами переработки таких руд в последние годы считаются био-геотехнологические с применением различных штаммов микроорганизмов для перевода золота в продуктивные растворы и последующим его извлечением цементацией или сорбцией. Однако на процесс выщелачивания золота большое влияние оказывают минералы, с которыми оно связано. Вопрос о взаимодействии минералов между собой, а также с золотом и растворителями один из наиболее важных и недостаточно изученных.

Большое значение для изучения и оптимизации окислительного выщелачивания имеет исследование устойчивости минералов к химическому или бактериальному воздействию. В результате многочисленных исследований, установлено, что устойчивость минералов зависит от величины их электродных потенциалов, а именно, чем выше потенциал, тем минерал более устойчив к тому или другому воздействию. Это значит, что механизм растворения сульфидных минералов имеет в своей основе электрохимическую природу.

Большие запасы золотосодержащих руд Казахстана отличаются весьма сложным вещественным и минералогическим составом. Переработка труднообогатимых полиметаллических руд методом кучного цианирования предопределяет получение растворов с низким содержанием золота при наличии в них ионов многообразных цианидных комплексов тяжелых цветных металлов и железа, а также соединений других элементов. Применение активированных углей, уступающих анионитам по емкости, и ионообменных смол, насыщающихся при переработке таких растворов преимущественно примесными элементами, не обеспечивает получение богатых по целевому металлу товарных регенератов, что крайне затрудняет производство

металлического золота. В этой связи создание новых технических решений, обеспечивающих полноценное использование ёмкости анионитов по золоту, является актуальной задачей, решение которой позволит существенно улучшить качество, облегчить выпуск производимой продукции и снизить материальные затраты.

Извлечение золота из весьма сложного и разнообразного по минералогическому составу сырья Казахстана осуществляется, как и во всем мире, методом цианирования. Переход наряду с золотом, склонных к комплексообразованию с ионом CN^- , тяжелых цветных металлов: цинка, меди, кобальта, никеля, а также железа, в растворы и пульпы предопределяет трудность и низкую эффективность их переработки традиционными методами сорбции. Особенно это касается бедных по золоту многокомпонентных цианидных растворов кучного выщелачивания.

Одним из важных вопросов при переработке золотосодержащих цианидных растворов является количественное и качественное отделение золота от примесей. Мировая практика извлечения благородных металлов из цианидных растворов и пульп основана на применении сорбционных методов с использованием активированных углей и синтетических смол.

Весьма важным в комплексе мероприятий по обеспечению высоких темпов роста золотодобычи и сокращению материальных затрат является совершенствование ионообменных процессов извлечения золота из цианидных растворов и пульп. Для развития золотодобывающей промышленности одной из важнейших задач является совершенствование ионообменных процессов.

Также в последние годы увеличивался мировой спрос на серебро на 4-5 % в год. При добыче и металлургической переработке сырьевых источников вследствие сложного минералогического и вещественного состава сырья и несовершенства применяемых технологий теряется до 50 % серебра. В результате этого в Казахстане накоплен значительный объём производственных отходов, содержащих до 2,5 тыс. т серебра. При цианидном выщелачивании серебро-золотосодержащего сырья в раствор переходят вместе с золотом и серебром ионы тяжелых цветных металлов, железа, серо-, мышьяк- и сурьмусодержащих соединений, что приводит к трудностям отделения серебра от примесных анионов, регенерации ионообменных смол и получения качественной товарной продукции. В связи с этим, селективное извлечение серебра из многокомпонентных цианидных растворов с получением товарного элюата серебра высокой чистоты имеет важный практический интерес.

Отсутствие технологически эффективных и экологически безопасных методов подготовки сложных по составу золотосодержащих цианидных растворов для сорбционного извлечения и концентрирования золота и несовершенная технологическая схема регенерации ионообменных смол при их многократном использовании в процессах сорбция-десорбция, обуславливает необходимость создания новых технических решений.

Высокое извлечение золота из продуктивных цианидно-щелочных растворов многокомпонентного состава можно достичь при предварительной очистке растворов от примесных металлов или применяя селективные сорбенты к золоту и сопутствующим металлам. В связи с этим проведение научно-исследовательских работ по подбору ионитов, способных обеспечить раздельную сорбцию золота и примесных металлов, а также элюентов для регенерации смол является актуальной задачей.

Предлагаемые на рынке в настоящее время ионообменные смолы, синтезированные на основе стирола с дивинилбензолом, являются аналогами бифункционального анионита АМ-2Б, который относительно избирательно сорбирует золото и серебро лишь при условии повышенного содержания их в растворах и пульпах. Многолетняя практика использования анионита АМ-2Б показывает малопригодность его для переработки бедных по золоту многокомпонентных цианидных растворов кучного выщелачивания, поскольку высокое сродство смолы к анионам цианидных комплексов примесных металлов приводит к резкому снижению рабочей емкости по целевому металлу, ухудшению сорбционных свойств. Отсутствие селективных ионитов для извлечения золота из многокомпонентных цианидных растворов весьма усложняет технологию его получения. Поэтому необходима разработка новых технологических процессов переработки технологических цианидных золотосодержащих растворов с использованием казахстанских селективных ионитов.

В монографии представлены результаты исследований процесса ионообменного извлечения серебра из цианидных растворов термически прочными, химически устойчивыми поликонденсационными анионитами серии «Ионал», синтезированными в Институте химических наук им. А.Б. Бектурова. Выбор ионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а обусловлен ранее установленной инертностью к цианидному комплексу золота и высокой сорбционной способностью к цианидным комплексам цветных металлов, а Ионала А-7 – большей ёмкостью по золоту и лучшими кинетическими характеристиками в сравнении с АМ-2Б.

Проведенными исследованиями показано, что Ионал А-1 и Ионал А-1а слабо сорбируют серебро, но эффективно поглощают сопутствующие анионы марганца, серы и мышьяка, а Ионал А-7 имеет более высокие сорбционные и кинетические показатели по серебру, чем АМ-2Б. Исследованы процессы десорбции серебра и сопутствующих анионов в зависимости от природы, состава элюентов и технологических параметров. Приведены результаты укрупненно-лабораторных испытаний, показавших высокую эффективность сорбционного отделения серебра от ионов тяжелых цветных металлов, железа, соединений серы, мышьяка и возможность получения раздельных серебро- и золотосодержащих элюатов при применении в качестве десорбента серебра раствора, содержащего тетрацианид цинка и цианид натрия, г/дм³: 2Zn; 6CN⁻.

В результате проведенных исследований нами определены критерии, обосновывающие инертность новых казахстанских ионитов к

цианокомплексным ионам золота в технологических растворах и высокую обменную емкость по отношению к конкурентоспособным сопутствующим элементам: цинку, кобальту, никелю, меди и железу. Весьма слабые сорбционные свойства анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а к золоту связаны с низким содержанием в них сильноосновных групп (6-8%).

Установлено, что иониты Ионал А-1 и Ионал А-1а проявляют наибольшее сродство к цианокомплексным ионам цинка, сорбирующимся легко и быстро в любой комбинации с другими примесными металлами в растворах. Высокая емкость ионитов к цианокомплексам тяжелых цветных металлов объясняется поляризующей способностью слабоосновных групп и высокой поляризуемостью цианокомплексных ионов тяжелых цветных металлов и железа.

Впервые установлены закономерности и особенности кинетики процесса сорбции в зависимости от взаимного влияния цианокомплексных ионов тяжелых цветных металлов анионитами Ионал А-1 и Ионал А-1а.

Методом ИК-спектроскопии показано, что в фазе изученных смол тяжелые цветные металлы присутствуют в виде: $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$; структура смол не влияет на форму нахождения в них цианокомплексных соединений примесных металлов.

Впервые установлено, что благодаря высокой поляризуемости ионов комплексного цианида цинка, они способны вытеснять из фазы ионитов различной структуры ионы тяжелых цветных металлов и железа. Высокая поляризуемость ионов цинка объясняется их меньшей энергией гидратации по сравнению с величинами энергий гидратации цианокомплексных ионов других металлов (Ni, Cu, Co, Fe).

В рамках проведенных исследований получены следующие наиболее важные результаты:

- впервые установлено, что низкое содержание сильноосновных групп (менее 6-8 %) в поликонденсационных анионитах Ионал А-1 и Ионал А-1а обуславливает их слабые сорбционные свойства по отношению к цианокомплексным анионам серебра;

- показано с помощью квантово-химических расчетов, что низкая величина относительной энергии гидратации трицианидного (-710 кДж/моль) и тетрацианидного (-1478 кДж/моль) комплексов серебра ограничивает способность к сорбции полизарядных анионов серебра;

- установлено, что серебро из индивидуальных растворов сорбируется среднеосновными анионитами Ионал А-7 и АМ-2Б в форме наименее гидратированных одозарядных комплексов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ с полосой поглощения $\nu_{\text{CN}} 2133 \text{ см}^{-1}$;

- впервые показано, что при сорбции серебра среднеосновными анионитами из двухкомпонентных растворов наибольшее депрессирующее влияние на сорбцию серебра из ряда сопутствующих металлов (Au, Cu, Zn, Ni, Co, Fe, Mn) оказывает цинк;

Впервые с помощью ИК-спектроскопического метода показано, что в бинарных растворах серебро и золото присутствуют в виде трицианидного комплекса (ν CN 2104 см^{-1}), а в присутствии сопутствующих металлов в форме дицианидного комплекса (ν CN 2133 см^{-1});

- показано, что в диапазоне концентраций серебра 5 – 120 мг/дм³ сорбция анионитами Ионал А- А-7 и АМ-2Б лимитируется пленочной диффузией, определены физико-химические параметры процесса (кажущаяся энергия активации, кДж/моль: 4,1 Ионал А-7; 5,5 АМ-2Б; константы обмена, моль/с: $K=10^{-5,3}$ Ионал А-7; $K=10^{-5,7}$ АМ-2Б; порядок реакции: $n=0,60$ Ионал А-7; $n=0,56$ АМ-2Б. Скорость сорбции серебра Ионалом А-7 в 1,5 раза выше по сравнению с АМ-2Б);

- найден эффективный десорбент серебра и марганца, роданид-, тиосульфат-, сульфат- и арсенат-ионов: раствор, содержащий тетрацианид цинка и цианид натрия состава, г/дм³: $2\text{Zn}; 6\text{CN}^-$.

Исследования, выполнены с использованием отечественных более дешевых (в 2-3 раза более дешевых по сравнению со стоимостью анионита АМ-2Б) поликонденсационных смол, опытные образцы которых синтезированы в Институте химических наук им. А.Б. Бектурова.

В монографии изложены методика и результаты исследования структуры, физико-химических и сорбционных свойств анионитов на основе диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР), аллилбромид (АБ) и полиметилвинилпиридина (ПМВП) – Ионал А-7 и аллилглицидилового эфира (АГЭ) с ПМВП – Ионал-13. в цианидных растворах разного химического и микробиологического состава.

Показана равновесная обменная емкость новых анионитов и ионный состав цианидных комплексов золота и конкурентных тяжелых цветных металлов в насыщенных смолах.

Рассмотрено влияние культуральной жидкости гетеротрофных бактерий *Pseudomonas aureofaciens* жизнеспособных в цианидно-щелочных растворах, полученных в лаборатории спецметодов гидрометаллургии для интенсификации процесса выщелачивания золота из полиметаллических руд, на структуру и сорбционные свойства ионитов. Определены факторы, стабилизирующие и разрушающие агрегативную устойчивость коллоидных взвесей в цианидных растворах, указаны их природа и фазовый их состав.

Представлены результаты экспериментальных исследований поведения золота и сопутствующих элементов в сорбционной системе в зависимости от их концентрации в индивидуальных и комбинированных растворах, от содержания цианид-, гидроксид-ионов в растворе, природы противоионов, размера зерен анионитов, температуры процесса и интенсивности перемешивания фаз. Обобщены кинетические закономерности и оценена степень сродства ионов цианидных комплексов благородного и примесных металлов к анионитам.

Приведены оптимальные параметры процесса сорбции, обеспечивающие при переработке бедных по золоту цианидных растворов преимущественное

насыщение смол целевым металлом и получение качественных товарных регенератов, а также результаты укрупненно-лабораторных испытаний, подтвердивших целесообразность практического применения казахстанских анионитов.

Впервые определены критерии, обуславливающие повышенное сродство ионов цианидного комплекса золота к поликонденсационным смолам на основе олигомера эпихлоргидрина (ОЭХГ) и ПМВП и особенности их ионообменных свойств. Более высокая ёмкость смолы Ионал А-7 по сравнению с анионитом АМ-2Б обосновывается повышенным содержанием четвертичного аммониевого основания, а лучшая избирательность по золоту смолы Ионал А-13, намного превосходящая селективность анионита АМ-2Б - большей плотностью сшивки её структурных звеньев.

Обнаружено, что золото в насыщенных смолах находится в форме ионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$; цинк, никель, медь и кобальт, присутствующие в основном в виде комплексных ионов с концевыми циано-группами $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ способны образовывать мостиковые полиядерные цианокомплексы, что является одной из причин трудности их элюации.

Впервые установлено, что избыточное количество культуральной жидкости гетеротрофных бактерий *Pseudomonas aureofaciens* и стабилизированные ею коллоидные взвеси в цианидных растворах биовыщелачивания золота оказывают негативное влияние на ионообменные свойства изученных смол.

Найдено, что эффективным коагулянтом, быстро разрушающим агрегативную устойчивость лиофобных коллоидов и обеспечивающим соосаждение до 50% серосодержащих соединений при незначительном его расходе, является раствор гидроксида натрия.

Наибольшее сродство к аниониту Ионал А-7, помимо ионов цианидного комплекса золота, проявляют ионы никеля, к смоле А-13, в основном, цинка.

Наиболее приемлемым условием, обеспечивающим максимально полное насыщение высокеемких анионитов золотом из растворов, является их предварительная сорбционная очистка от ионов цианидных комплексов примесных металлов, сорбирующихся за счёт высокой поляризуемости и поляризующей способности не только сильно-, но и слабоосновных групп смол.

Показано, что сорбция золота протекает по механизму пленочной и гелевой кинетики с преобладанием внешне- либо внутридиффузионных ограничений в зависимости от состава растворов, интенсивности перемешивания фаз, температуры процесса и размера зерен ионитов.

В последние десятилетия наметились новые направления в гидрометаллургии золота в связи с необходимостью переработки сырья с низким содержанием ценных компонентов или особо упорных руд и концентратов. К ним можно отнести исследования по интенсификации процессов выщелачивания, в частности по биохимическому вскрытию

упорных золотосодержащих руд (концентратов), интенсивно проводящиеся в научно-исследовательских центрах по всему миру. Бактериально-химическое вскрытие упорных золотосодержащих руд и концентратов, как метод подготовки их к цианированию, относится к числу наиболее перспективных технологических разработок в золотодобывающей промышленности.

Биотехнология металлов, в частности золота, подразумевает его извлечение из руд и пород под воздействием микроорганизмов или их метаболитов, а также осаждение его из получаемых растворов в присутствии микроорганизмов или под их непосредственным воздействием. В настоящее время известны микроорганизмы, способные разрушать сульфидные минералы руд, что способствует вскрытию золота и растворению цветных металлов, другие виды микроорганизмов в процессе своей жизнедеятельности способны выделять вещества, позволяющие переводить золото в растворы, т.е. образовывать биорастворители золота.

Нами разработана технология, основанная на использовании природных гетеротрофных бактерий, способных интенсифицировать растворение золота из упорного золотосодержащего концентрата.

В ходе проведенных исследований установлены физико-химических закономерностей селективного извлечения золота и серебра из многокомпонентных цианидных растворов поликонденсационными анионитами для разработки технологической схемы сорбционного извлечения золота и серебра из растворов цианидного выщелачивания руд и концентратов.

В последние годы с помощью генетических методов показано, что наиболее активными в окислении сульфидных концентратов являются не простые виды бактерий, а отдельные их штаммы, которые выделены из руд, концентратов и адаптированы к конкретным условиям технологического процесса.

Для прогнозирования и усовершенствования био-геотехнологических способов прежде всего необходимо изучить кинетику и механизм реакций, протекающих между минералами и растворителем. Особое значение для всесторонних физико-химических исследований гетерогенных процессов растворения золота приобретают электрохимические методы, в частности потенциометрический и гальваностатический. Электрохимические методы позволяют более детально изучить механизм реакций и выяснить контролирующие стадии. Результаты этих исследований могут служить основой для модернизации технологии извлечения золота из руд и другого сырья.

Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЦИОНАЛЬНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ, ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

1.1 Рациональная переработка низкосортного золотосодержащего сырья

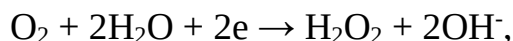
Гидрометаллургическое извлечение цветных и благородных металлов из руд, концентратов и промпродуктов путем выщелачивания их растворителями [1–3], представляет собой сложный гетерогенный процесс, предусматривающий перевод в раствор золота и серебра в виде растворимых солей или комплексов [4–6]. Скорость этого процесса определяется химической природой растворителя, его составом [7–10], а также составом и химическими свойствами минералов цветных и благородных металлов [11–14].

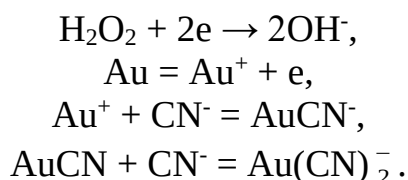
При комплексной переработке руд, концентрата и промпродуктов гидрометаллургическим методом важнейшим является вопрос о применяемом реагенте.

При подборе растворителей прежде всего следует исходить из следующих требований к ним: 1) максимально возможное избирательное выщелачивание полезных компонентов из руд и концентратов; 2) отсутствие вторичных реакций между вмещающими породами и раствором с образованием нерастворимых осадков или избыточных газов, которые могли бы закольматировать поры в рудном теле. Процессы сорбционного цианирования золотосодержащего сырья благоприятно протекают даже при самых низких концентрациях реагента, что имеет определяющее значение для принятия решений об эффективности технологических испытаний и ожидаемых технико-экономических показателей, в связи с возможным достаточно низким расходом цианида натрия [15].

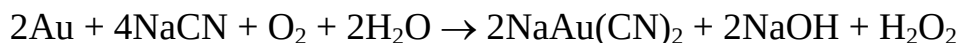
Согласно современным представлениям, растворение благородных металлов в цианистых растворах является электрохимическим процессом и подчиняется общим закономерностям электрохимической коррозии металлов. В соответствии с этим растворение золота в цианистых растворах можно рассматривать как результат действия коротко замкнутого гальванического элемента, одним из электродов которого является частица золота, а другим – какой-либо электропроводный минерал, вмещающий эту частицу. Возможность такого механизма растворения показали Джулиан, Старт и Томсон [16, 17].

Бунстра [18] первым приводит электрохимическую схему процесса растворения золота в цианистом растворе, указывая, что этот процесс подобен коррозии металла, в котором растворённый кислород, восстанавливается, до перекиси водорода и гидроксильных ионов.





Каковский и Холманских [19, 20], и позднее Хабаши [21, 22] показали, что процесс растворения золота в цианистом растворе, электрохимический по своей природе, протекает в основном согласно следующей суммарной реакции:



Хабаши доказал экспериментально, что растворение золота в цианистом растворе, в котором содержится пероксид водорода, но отсутствует кислород, протекает медленно.

В советский период значительный вклад в развитие теории цианистого процесса внесли Плаксин, Агеенков и др. [22]

Большой вклад в теорию цианирования благородных металлов [23–30], их сплавов [31–36] и соединений [37–40] внёс профессор А.И. Каковский с сотрудниками.

Извлечение металлов из руд и концентратов при выщелачивании их различными растворителями [41], представляет собой сложный гетерогенный процесс, заключающийся в переводе в раствор золота в виде комплексов [42]. Скорость перехода металлов в раствор определяется химической природой растворителя, его составом и химическими свойствами сырья [43]

В зависимости от содержания металлов в руде, физико-химических свойств минералов, мощности месторождения, горно-геологических и климатических условиях гидрометаллургические способы переработки золотосодержащих руд и концентратов представлены следующими направлениями: чановое перколяционное цианирование [44], кучное выщелачивание [45–65], цианирование агитацией [65–67], перколяционное цианирование, сорбционное чановое цианирование [68–71]. Сорбционное чановое цианирование применяются в том случае, когда имеется месторождение богатое по содержанию золота. При этом необходима гранулометрическая однородность, что достигается известными методами дезинтеграции руды [72]. Кучное выщелачивание является относительно простым, и позволяет перерабатывать отвалы старых выработок и новые месторождения, для которых метод обогащения нерентабелен. Эксплуатационные затраты при кучном выщелачивании находятся в пределах от 3,5 до 5,5 \$/т, а при агитационном выщелачивании от 8,5 до 9,0 \$/т. Агитационное выщелачивание является более производительным процессом по сравнению с перколяционным, так как интенсивное перемешивание ускоряет растворение золота, однако капитальные и эксплуатационные затраты при агитационном выщелачивании выше, чем при перколяционном

из-за расходов на тонкое измельчение, фильтрование и сгущение [73-75]. При сорбционном выщелачивании (CIL) до начала процесса проводится предварительное цианирование (1-2 стадии) концентрата без сорбента [76-79]. В качестве альтернативного нецианидного растворителя золота были испытаны растворы газообразного хлора в воде (хлорная вода). Признаком активного растворения золота является элементарный хлор, образующийся в процессе гидролиза хлора [80].

В решении проблемы переработки упорных руд золота и серебра в настоящее время активно работают специализированных научных центров практически во всех странах мира, являющихся производителями благородных металлов из рудного сырья (ЮАР, США, Бразилия, Канада, Австралия, Россия, Узбекистан, Казахстан, Япония, Зимбабве, Китай и др.) [81-85]. Разработаны и внедряются в промышленность новые технологические процессы, такие как гидрохимическое, автоклавное и бактериальное вскрытие золотосодержащих сульфидных руд и концентратов, бесцианидные способы гидрометаллургического извлечения золота и серебра; тиосульфатное выщелачивание, выщелачивание растворами брома, йода, оригинальные и эффективные способы очистки промышленных сточных вод и газов от токсичных компонентов [86-89]. Создан ряд конструкций нового технологического оборудования, предназначенного для извлечения благородных металлов из сульфидного сырья [90-91].

Значительно усовершенствованы и традиционные способы металлургической переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов: для вскрытия тонковкрапленного золота в пирите и арсенопирите исходная руда или получаемые из нее флотационные концентраты подвергаются перед цианированием окислительному обжигу, автоклавному выщелачиванию [92-95]. Распространение получило также сорбционное цианирование, различные варианты плавки и др. В США для переработки упорных сульфидных золотосодержащих руд используется автоклавное окисление пульпы кислородом под давлением в присутствии серной кислоты, затем цианирование [96]. Для интенсификации процесса извлечения благородных металлов в Австралии разработан метод выщелачивания в присутствии окислителя под действием переменного электрического поля [97]. В Казахстане для отгонки мышьяка из упорных мышьяковистых концентратов разработан способ термической обработки пульпы во взвешенном состоянии в потоке газов, не содержащих кислород, при температуре 650-700 °С, а также устройство для диспергирования, термической обработки пульпы и репульпации горячих огарков [98-99].

Наиболее распространенными выщелачивающими реагентами для золота является цианид натрия [100-104], тиосульфатные [105-115], гипохлоридные растворы [116], раствор соляной кислоты в присутствии нитрата натрия [117-120], бром-бромидные растворы [121], йодсодержащие [122], известково-серные [123], серощелочные [124], тиомочевинные растворы [125-136].

К новым перспективным растворителям золота относятся гуминовые кислоты, аминокислоты, органические цианиды. Гуминовые кислоты являются сравнительно дешевым и нетоксичными реагентами [137].

1.2 Классификация и методы переработки золотосодержащих руд и промпродуктов

Технически чистое (99,9 %) золото можно получить методом электролиза и химическим путем. Примеси, обычно присутствующие в золоте такой чистоты, не оказывают заметного влияния на его технологические свойства.

Сплав на основе золота, обладающий высоким удельным сопротивлением и низким температурным коэффициентом сопротивления, со значительной устойчивостью против коррозии применяется в качестве обмоток в потенциометрах. Сплав золота с 6,0 % платины и 24,0 % серебра применяют для изготовления электрических контактов в телефонном оборудовании. Для изготовления электроконтактов также созданы сплавы золота с серебром (20 %), никелем (5 %) и с цирконием (3 %) [138,139].

Сплавы золота с медью, а также с медью, кадмием и цинком получили широкое применение в зубопротезной технике и для изготовления ювелирных изделий [140].

Нанозолото имеет применение в виде биосенсоров и в химическом катализе, где ему отводится важная роль при разработке новых поколений оптических и электронных устройств наноразмерного масштаба, например, одноэлектронных транзисторов [141].

Золото, вследствие химической инертности в рудах присутствует преимущественно в самородном состоянии, в виде разнообразных по форме и степени дисперсности включений: зерен, листочков, сфероидов, октаэдров, палочек и др.

Крупность частиц самородного золота изменяется в широком диапазоне: от мельчайших до гигантских самородков массой 10–100 кг. Подавляющая масса золота присутствует в рудах в виде мелких (обычно мельче 0,5–1,0 мм) частиц. Поверхность частичек самородного золота иногда покрыта пленками других веществ, затрудняющих извлечение золота при промышленной добыче. Химический состав частиц самородного золота меняется в широких пределах, но обычно с преобладанием золота (75–90 %). Известно, свыше 20 минеральных форм золота, из которых основное промышленное значение имеет самородное, остальные минералы встречаются редко.

К золотосодержащим минералам, являющихся химическими соединениями, относятся: теллуриды золота – калаверит (AuTe_2), сильванит (AuAgTe_4), креннерит (AuAgTe_2), петцит (Ag_3AuTe_2), ауростибит (AuSb_2) и другие [142].

Месторождения золота подразделяются на коренных (рудные), комплексные и россыпные. Большинство промышленно важных коренных месторождений принадлежат к гидротермальному типу.

Особый тип месторождений составляют так называемые золотоносные конгломераты, к крупнейшему из которых относится месторождение Витватерсранд (ЮАР) [143-145].

Минимальное содержание золота, обеспечивающее рентабельную разработку коренных месторождений, обычно составляет 1–4 г/т. Состав золотосодержащих коренных руд весьма разнообразен. По совместному нахождению в природных условиях золото чаще всего связано с кремнезёмом и сульфидами металлов. Преобладающим минералом в составе большинства месторождений золота является кварц, обычно в сопровождении пирита, иногда арсенопирита, свинцового блеска, цинковой обманки, блеклых руд, теллуридов и селенидов, карбонатов кальция, магния, железа и других минералов. В зависимости от условий образования и состава гидротермальных растворов образуются месторождения золотокварцевых руд, в которых золото ассоциировано с кварцем, или золото-кварцево-сульфидные руд, где оно ассоциировано как с кварцем, так и сульфидами. Возможна также преимущественная ассоциация золота с сульфидами. Встречаются сплошные сульфидные руды золота, являющиеся одновременно рудами цветных металлов [144].

Снижение крупности материала и изменение концентрации комплексобразователя не приводят к значительному повышению извлечения металла [146].

При переходе от сорбционного режима цианирования флотационного концентрата к прямому наблюдается понижение извлечения золота на 0,52 %, что говорит о наличии у материала слабой сорбционной активности.

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: коренных – 141 (64,2 % от учтенных запасов), комплексных – 48 (35,5 %) и россыпных – 29 (0,3 %).

Около 70% разведанных запасов коренного золота сосредоточено в крупных месторождениях: Бакырчик, Васильковское, Акбакай, Жолымбет и Бестобе. Среднее содержание золота составляет 5,5-8,0 г/т [147].

Васильковское жильное золоторудное месторождение расположено в зоне контакта двух интрузий гранитов и по составу жильных пород на месторождении выделяют несколько стадий минерализации.

Содержание золота в месторождении варьирует в широких пределах: от 0 до 27 г/т в сульфидной зоне, до 57 г/т – в окисленной.

Минералогический анализ сульфидных руд Васильковского месторождения свидетельствует, что в основном золото в рудах находится в свободном виде в жильном кварце и в значительно меньшем количестве в сульфидах. Золото в кварце характеризуется гнездовыми скоплениями овальной и неправильной формы. Размер золотинок колеблется от 0,003х0,04 до 0,008х0,01 мм [148].

Кучное выщелачивание полезных компонентов из руд относится к геотехнологическим процессам, отличающимся от традиционно применяемых методов гидрометаллургии высокой производительностью и низкой себестоимостью получаемой продукции. Метод позволяет, не производя большого объема тяжелых горных работ, извлекать металлы непосредственно из руды. Наиболее перспективно кучное выщелачивание для переработки забалансовых, отвальных и заброшенных руд [149, 150].

В Соединенных Штатах Америки путем кучного выщелачивания добывается более 40 % от годового производства золота, при извлечении из руды в зависимости от форм нахождения его от 55 до 70 % [151].

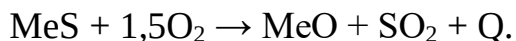
Наиболее весомым преимуществом кучного выщелачивания является простота процесса: низкие капитальные и эксплуатационные затраты, малые сроки строительства и относительно небольшие затраты по охране окружающей среды [152].

Известно, что активно золото растворяется в щелочных цианистых растворах при потенциале от 0,15 В до 0,4, а при потенциале > 0,4 В наступает его пассивность. Показано [152], что пирит практически не влияет на растворение золота, а молибденит уменьшает его растворение. Халькопирит и сфалерит значительно увеличивают растворение золота. Присутствие борнита приводит к аномально высокой скорости растворения золота. В случае производства медного концентрата, значительно снижается содержание меди в золотосодержащем пиритном концентрате, что в свою очередь приводит к значительному снижению расхода цианида при выщелачивании (в 2 раза) и хлорной извести при обезвреживании в 10 раз. [153]

Таким образом, халькопирит, борнит и, все медьсодержащие минералы оказывают благоприятное влияние на растворение золота. Аналогичное влияние оказывает и сфалерит. При этом замечено, что отличительной особенностью золота является его чрезвычайно высокая чувствительность к примесям. Несмотря на очень низкую растворимость сульфидных минералов и относительно небольшое время контакта с растворами (~ 1 – 1,5 ч), они оказывают влияние на скорость растворения золота и после удаления из раствора. Так, гальванопара Au – ZnS характеризуется такими же высокими скоростями растворения золота, как и гальванопара Au – Cu₅FeS₄, если в том же растворе предварительно снимали поляризацию Au – Cu₅FeS₄.

Гальванопара Au – MoS₂ отличается отсутствием промежуточных областей пассивации в растворах после поляризации Au – Cu₅FeS₄, Au – CuFeS₂, Au – ZnS, хотя в свежеприготовленном растворе молибденит оказывает наиболее отрицательное воздействие на растворение золота.

Окисление сульфидов кислородом воздуха протекает по экзотермической необратимой реакции:



При нагревании сульфидов на воздухе при определенной температуре

скорость реакции достигает такой величины, при которой результат выделения тепла в ходе реакции высок и дальнейший процесс окисления может протекать без подвода тепла извне. Эта температура называется температурой воспламенения сульфидов и зависит от рода сульфида и крупности его зерна.

Сульфидные минералы, не содержащие медь, например, молибденит и сфалерит при их совместном влиянии сильно пассивируют поверхность золота, и сфалерит не проявляет своих положительных свойств как в чистом, свободном от примесей растворе. Что касается медьсодержащих минералов (халькопирит, борнит), то присутствие этих минералов не только повышают скорость извлечения золота, но и устраняет негативное воздействие других компонентов на данный процесс. Как известно, при положительных потенциалах цианид-ионы разлагаются с образованием аммиака, мочевины и цианат-ионов. Поэтому в присутствии медных минералов возможно образование комплексов $[\text{Cu}(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_3]^{2-}$, которые способны самостоятельно растворять золото и, вероятно, в какой-то степени устраняют явления пассивации.

Отсюда следует, что учет эффектов взаимодействия золота и ассоциированных с ним сульфидных минералов в условиях кучного выщелачивания позволит создавать более эффективные технологии кучного выщелачивания с одновременным повышением извлечения золота из руд.

Чрезвычайно важное значение приобретают методы бактериально-химического (микробиологического) выщелачивания металлов из рудных минералов [154].

В настоящее время бактериальное выщелачивание применяется или находится в стадии разработки не только для медных, но и для других сульфидных минералов.

Из литературных источников известны примеры исследований, проводимых в области кучного выщелачивания мышьяка

На сегодняшний день методы извлечения золота из сульфидных золотосодержащих руд условно подразделяют на три группы:

- химический;
- микробиологический;
- химико-микробиологический.

Химические методы базируются на окислении сульфидных минералов энергичными окислителями благородных металлов, в отличие от которых микробиологические основываются на использовании биологической потенции живых микроорганизмов. Химико-микробиологические методы сочетают основные приемы химического и микробиологического методов. Следует отметить, что растворение сульфидных минералов представляет собой многоступенчатый процесс, сопровождаемый частичными структурными превращениями исходных форм до более легкорастворимых соединений.

Опыты показали, что процесс цианирования хвостов флотации можно проводить при пониженных концентрациях (менее 0,05 г/дм³) и расходах NaCN без снижения показателей извлечения золота. Для цианирования хвостов исходной крупности оптимальными условиями являются: расход NaCN – 0,30–0,50 кг/т, при этом извлечение золота составило 35,8–35,2%; однако в указанных режимах, в условиях пониженной концентрации, NaCN серебро практически не выщелачивается – его извлечение не превышает 10%.

Заметное извлечение серебра на уровне 24,1–36,2% наблюдается только при расходе NaCN свыше 0,8 кг/т. Концентрация меди в жидкой фазе хвостов цианирования (при расходе NaCN не более 0,5 кг/т) находилась на уровне 12,1–74,5 мг/дм³, цинка – 1,96–7,3 мг/л и CNS- – 162–310 мг/дм³ [155].

В последние годы наибольшее предпочтение отдается двум последним методам. Однако использование биотехнологии создает ряд специфических проблем, решению которых, посвящено достаточно много работ. Указанные проблемы включают проход питательных веществ, доступ воздуха и проход диоксида углерода для того, чтобы сделать процесс более эффективным и, таким образом, более успешной выбранную обработку. Для биоокисления важными вопросами являются время индукции, касающиеся биоокисления циклы роста, жизнеспособность бактерий, потому как переменные величины, такие как доступность, размер частиц, осаждение и уплотнение являются экономически необратимыми, сразу же после того как кучная масса образована.

Поток воздуха также представляет большую важность для рассеяния тепла, генерированного экзотермической реакцией биоокисления, потому что чрезмерное количество тепла может способствовать гибели бактерий в большой плохо вентилируемой массе.

Все указанные проблемы можно избежать посредством удаления глины и мелкодисперсного материала из руды после ее измельчения до размера, подходящего для процесса кучного выщелачивания с использованием гидроциклонов и классификаторов.

Из химических методов извлечения золота из сульфидных руд известен способ щелочного окислительного выщелачивания золотосодержащих арсенопиритных руд, включающий автоклавное выщелачивание в щелочной среде, цианирование остатков, осаждение мышьяка и сульфат-иона из обратного раствора выщелачивания. При оптимальных условиях в раствор переходит > 90 % As. Цианированием остатка в раствор извлекается 93 - Au и 61 % Ag, в то время как прямым цианированием соответственно 5 и 15 % при повышенном расходе цианида. В США для переработки упорных сульфидных золотосодержащих руд используются автоклавное окисление сульфидов кислородом под давлением в присутствии H₂SO₄, затем цианирование [154]. Для интенсификации процесса извлечения благородных металлов в Австралии разработан метод выщелачивания в присутствии окислителя и под действием переменного электрического поля [156]. В качестве окислителя используются

Fe(III), гипохлорит, в качестве растворителей и комплексообразователей наряду с цианидами, Cl-ионами, тиомочевина, тиосульфат.

В последние годы зарубежными исследователями разрабатываются процессы тиосульфатного выщелачивания золота и серебра из сульфидных концентратов [156, 60, 120]. Процесс может быть использован для переработки упорных для цианирования концентратов. Выщелачивание тиосульфатом осуществляется в присутствии гидроксида аммония и его солей, в условиях аэрации пульпы. В отсутствии тиосульфата, а также при его высоком содержании ($> 0,8$ моль/дм³) извлечение не превышает 20 %, тогда как при оптимальном количестве тиосульфата 0,5 - 0,8 моль/дм³ - 95 % Au.

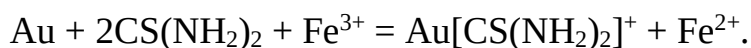
В НИТУ МИСИС предложили более экологичный способ с применением гидроакустического реактора и тиомочевины в качестве эффективного растворителя. Установка подает диоксид серы, используемый в качестве стабилизатора тиомочевины, и за счет конструктивных особенностей гидроакустических излучателей происходит измельчение руды. Оно обнажает мелкое, включенное в различных минералах золото и повышает его извлечение [157].

Наиболее оптимальным способом получения драгоценных металлов из упорных руд, содержащих в своем составе значительное количество углеродистого материала, является способ кучного выщелачивания руды раствором тиосульфата натрия в присутствии ионов меди, согласно которому предварительно проводят биоокисление исходной руды, с последующей обработкой окисленного продукта водным или щелочным раствором до достижения pH среды не менее 9,0 [158].

При комплексной переработке упорных золотосодержащих руд вскрытие золота, заключенного в минералах арсенопирита, предлагается осуществлять разбавленным раствором азотной кислоты в присутствии кислорода воздуха. При оптимальном процессе гидросульфатизации в раствор переходят до 98 железа, 97 мышьяка и 92 % серы, а золото концентрируется в нерастворимом осадке. Выделяющиеся в процессе окисления сульфидов оксиды азота необходимо постоянно выводить из реакционной зоны и регенерировать в азотную кислоту. Токсичные соединения мышьяка предлагается выводить в виде нерастворимого в воде соединения - скородита. Данная технология позволяет в качестве товарной продукции получать не только золото, но и серную кислоту.

Известно, [120] что в присутствии достаточно сильных окислителей, например, Fe (III), элементарное золото может растворяться в соляно- и сернокислых растворах тиомочевины с образованием катионных комплексов.

С молекулами тиомочевины золото образует катионный комплекс $\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]^+_2$ с константой нестойкости $3,2 \cdot 10^{-26}$, поэтому в растворе тиомочевины стандартный потенциал золота понижается до +0,38 В. Этим объясняется растворимость золота в кислых водных растворах тиомочевины, содержащих в качестве окислителя ионы Fe^{3+} :



В лабораторных и полупромышленных условиях способ тиомочевинного выщелачивания испытан на ряде золото- и серебросодержащих руд, концентратов и продуктов гидрометаллургии [156, 159-161, 148]. Во многих случаях извлечение золота и серебра при тиомочевинном и цианидном выщелачивании практически одинаково [156], в отдельных случаях, в частности, при переработке углистых руд, тиомочевина обеспечивает более высокую скорость и степень извлечения [160] благородных металлов.

Известны способы интенсификации процессов тиомочевинного выщелачивания путем предварительной бактериальной обработки золотосодержащего концентрата, добавки сульфита натрия, мочевины и сульфата натрия [156, 160-163].

Существует также способ извлечения золота и серебра и, при необходимости, висмута, содержащегося в сульфидных и сульфидоарсенидных рудах, согласно которому указанную руду подвергают восстановительному, а затем окислительному обжигу, измельчению и выщелачиванию сначала серной кислотой, а затем тиомочевинной [164].

Из упорных руд (сульфидных или карбонатных марганцевых руд) золото и серебро можно извлекать выщелачиванием соляной и серной кислотами в присутствии MnO_2 и восстановителя [165]. Для улучшения процесса выщелачивания в раствор вводят ионы Cl^- . Для регенерации HCl используют пиролиз $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при котором HCl отгоняется, а MnO_2 выпадает в твердую фазу.

Последний недостаток в значительной степени устранен в процессе селективного каталитического восстановления (СКВ) за счет использования SO_2 в качестве селективного восстановителя [166]. В результате расход тиомочевины сокращается в 60 раз, повышается извлечение золота и серебра. Наличие в растворе $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ также повышает расход тиомочевины, т.к. $\text{Cu}(\text{II})$ образует с тиомочевинной слаборастворимый комплекс ($> 0,5 \text{ г/дм}^3$) предположительно следующего состава: $\text{CuSO}_4[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_{5-6}$, а $\text{Fe}(\text{III})$ образует растворимый комплекс с тиомочевинной, что может привести к медленной деградации реагентов [167, 168].

Несмотря на то, что по мнению ряда исследователей в ближайшее десятилетие нельзя ожидать замены цианистых солей другими растворителями, тиомочевина рассматривается как перспективным растворителем. Существенный эффект от применения тиокарбамидной технологии может быть получен в случае передела упорных для цианирования руд, например, при переработке Ag и Au-Ag руд и особенно концентратов, содержащих Ag в сульфидной форме (Ag_2S).

В последнее время проводятся многочисленные исследования бактериального выщелачивания мышьяка из золотосодержащих сульфидных концентратов с последующим извлечением золота цианированием [62-66]. Предварительная обработка железоокисляющими тиобактериями повышает

извлечение золота и серебра из свинцово-цинковых сульфидных отвалов тиомочевинной в присутствии окислителей: Au с 23 до 92,3 %, Ag с 45 до 78,4 % [169]. Испытан процесс прямого перколяционного биовыщелачивания Au с использованием гетеротрофных организмов из родов *Candida*, *Penicillium* и т.п., продуктами метаболизма которых являются аминокислоты [170]. В качестве окисляющих агентов применяли Na_2O_2 или KMnO_4 . За 150 дней извлечение золота составило 60 %, что ~ в 30 раз выше, чем без добавок бактерий.

Извлечение золота из бедных по содержанию руд можно также осуществлять путем обработки исходного сырья в присутствии окислителя щелочным гидролизатом биомассы дрожжей *Aspergillus niger* 119, являющимся отходом производства лимонной кислоты, или руду можно подвергнуть выщелачиванию культуральной жидкостью *Bacillus mesentericus niger* 129, в присутствии окислителя пероксида натрия, с последующим извлечением золотосодержащего комплекса с помощью активированного угля или ионообменных смол [171].

Выщелачивание металлов из золотосодержащих руд, можно также проводить обработкой руды, ацидофильными бактериями *Thiobacillus ferrooxidans* и водной вытяжкой растительных остатков, выдержанных в водном растворе не менее трех суток и подкисленных до pH 2,0. При этом кучное выщелачивание золота из сульфидных руд осуществляется за счет комплексообразующих свойств низших органических кислот, которые продуцируются в водной вытяжке целлюлозоразлагающими бактериями [172-174].

В Великобритании для выщелачивания Cu-Ag-содержащих сульфидных концентратов предложено наряду с железоокисляющими тиобактериями использовать бактерии *Sulfolobus* и др. [170].

При ряде достоинств микробиологические способы извлечения золота из руд не лишены недостатков: необходимость специального выращивания микроорганизмов для получения культуральной жидкости; длительность процесса; важность соблюдения относительно мягких условий проведения выщелачивания драгоценного металла из руды.

Таким образом, в настоящее время наиболее приемлемыми растворителями золота являются как цианиды щелочных металлов, так и кислые растворы тиомочевины.

Как показывает анализ литературы и патентной информации, основными тенденциями развития процесса кучного выщелачивания золотосодержащих руд являются: сокращение расхода выщелачивающего агента; повышение извлечения золота; сокращение потерь продуктивных растворов; оздоровление окружающей среды; снижение капитальных затрат на организацию процесса.

Наряду с геотехнологическими методами, разрабатывается и другие приемы. Создание автоклавной переработки упорных сульфидных руд открывает, по мнению авторов [68], возможность извлечения золота из

коренных труднообогатимых руд, доля которых постоянно возрастает во всем мире.

В работе [176] приводятся данные по бесцианидной обработке золотосодержащих руд, с использованием для извлечения золота метода электроннолучевой обработки материала, в результате чего, по мнению авторов, часть металла в сростках изменяет связи с минералами и увеличивает долю металла, доступную для растворов.

В работе [175, 177] рассмотрены возможности технологий тиокарбамидного выщелачивания благородного металла из руд в качестве альтернативы цианистому процессу. Особое внимание авторов уделено вопросам комплексного использования золоторудного сырья и решению экологических проблем, связанных с переработкой руд сложного вещественного состава.

Для извлечения золота из сульфидно-мышьяковых руд, где золото входит в поликристаллическую основу первичных сульфидов – арсенопирита и пирита предложен и исследован способ, включающий обжиг материала при сравнительно низкой температуре в определенной окислительно-восстановительной атмосфере. Термообработка руды, по мнению авторов [178] предотвращает окисление (разрушение) арсенопирита и пирита и, тем самым, исключая отрицательные влияния продуктов разложения последних как на процесс цианирования, так и на окружающую среду.

Предложена комплексная переработка упорных золотосодержащих концентратов методом выщелачивания сульфидно-щелочным раствором, при котором сурьма извлекается в раствор, мышьяк в виде сульфидов-возгоны, сера в виде SO_2 переходят в газы, благородные металлы, в растворы и смолу [179].

Выполненные исследования, в большой степени посвящены кучному выщелачиванию золотосодержащих руд цианидно-щелочными растворами [180-185].

Авторы работы, [53] указывают, что “вследствие прочной связи Au-CN цианиды являются наиболее эффективными реагентами при выщелачивании золота из руды и россыпей. Для замены этого токсичного реагента другими, менее токсичными, необходимо найти сильный комплексообразователь для Au^+ или Au^{3+} . Отмечается, что конкурировать с цианидами могут только тиосульфаты.

Для золотосодержащих руд характерно присутствие рудных минералов, из которых наиболее важными являются пирит, галенит, сфалерит. Многие рудные минералы, в отличие от нерудных (кварц, слюда), взаимодействуют с цианистыми растворами и при этом могут существенно влиять на растворение золота. В этом случае протекают побочные реакции с участием кислорода и цианида с образованием комплексных цианидов меди, железа, цинка, роданидов. Это приводит к обеднению раствора кислородом, снижению концентрации свободного цианида и, тем самым, снижению скорости растворения золота. В то же время, золото, как правило, тесно ассоциируется

с сульфидными минералами, поэтому для более полного извлечения золота необходимо вскрытие сульфидов. В связи с этим необходимо проведение систематических теоретических исследований по изучению поведения сульфидных минералов в щелочных цианистых растворах, что представляет особый интерес для геотехнологических методов переработки золотосодержащих руд и хвостов обогащения и, в частности, способа кучного выщелачивания.

Окисление сульфидов является электрохимическим процессом, поэтому для изучения окисления сфалерита в щелочных растворах тиосульфата натрия, являющегося альтернативным цианиду нетоксичным растворителем золота, был использован потенциостатический метод исследования, использовали две системы растворения – химическую и биохимическую (в присутствии гетеротрофных бактерий «Т 10 ИМиО»).

Сфалерит наряду с галенитом относится к наиболее электроотрицательным минералам цветных металлов. В отличие от галенита, все сульфиды цинка обладают очень малой электропроводностью, поэтому некоторые исследователи для изучения редокс-переходов выбирают природные образцы сфалерита, содержащие примеси с высокой электропроводностью, например, марматит, имеющий в своем составе 11,2 % железа, в основном в форме пирита [186].

Наблюдаемые при этом редокс-переходы относятся к примесному пириту, так как, значительно отличаясь по величине тока в сторону уменьшения, вольтамперные кривые полностью идентичны по потенциалам окислительно-восстановительных процессов.

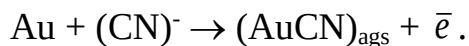
Кинетика анодного окисления металлов исследовались многими авторами [187-189]. Применялись различные методы: дисковый вращающийся электрод, электроды с обновляемой поверхностью, стандартный плоский электрод.

К настоящему времени доказано, что растворение металлов [190, 191], в том числе и благородных [192, 193] - процесс электрохимический, т.е. результат протекания сопряженных и независимых катодной и анодной реакций, скорость которых, согласно законам электрохимической кинетики, определяется общим значением потенциала на границе металл - раствор, составом раствора и условиями диффузии компонентов или продуктов реакции в растворе.

Наиболее удобный метод изучения кинетики анодного растворения металлов и катодных процессов, протекающих при этом – получение и анализ поляризационных кривых. Поляризационные кривые можно получить гальваностатическим [194, 195] и потенциостатическим [196, 197] методами.

Потенциостатический метод получил широкое применение для исследований механизмов растворения золота и сульфидных минералов. Основное внимание исследователи обращали на область потенциалов, где имеет место активное растворение и пассивация золотого электрода. Здесь необходимо в первую очередь отметить работы К. Катро и Д. Коха [198–200].

По значениям снятых поляризационных кривых в щелочных CN^- – содержащих электролитах Катро и Кох [98] нашли, что определяющей стадией реакции является



В другой своей работе они отмечают три участка пассивного состояния электрода. При φ около $-0,3$ в первичная пассивация связана с образованием адсорбционной пленки, содержащей группы CN и OH . Вторичная пассивация наблюдается при $\varphi > +0,1$ в и связана с окислением $[\text{Au}(\text{OH} \cdot \text{CN})^-]_{\text{адс}}$ до $[\text{AuOH}(\text{CN}_3)]_{\text{адс}}$. В области третьего пассивного участка ($\varphi > 0,4$ в) образуется Au_2O_3 .

Приведенный выше обзор растворителей золота, термодинамические и кинетические константы растворения показывают, что металлическое золото и их соединения могут взаимодействовать с обширным кругом различных реагентов, образуя при этом растворимые соединения. Большинство указанных растворителей могут быть использованы для извлечения благородных металлов, так как соответствуют требованиям, предъявляемых к растворителям рудного золота и серебра. К таким требованиям в первую очередь следует отнести: селективность и эффективность действия растворителя, достаточную скорость растворения, дешевизну употребляемых реагентов.

Таким образом, рассмотрены преимущества и недостатки современных методов переработки золотосодержащего сырья. Анализ литературы показал важность совершенствования гидрометаллургических методов переработки, предполагающих прямое выщелачивание золотосодержащего сырья. Для определения количественных технологических показателей необходимо изучить физико-химические закономерности с целью рекомендации полученных данных для комплексной переработки золотосодержащих материалов.

В настоящее время наиболее приемлемыми растворителями золота являются как цианиды щелочных и бактериально-цианидных металлов, так и кислые растворы тиомочевина.

В связи с этим необходимо провести углубленные исследования кинетики и механизма процессов растворения сульфидных минералов и благородных металлов и их соединений:

- изучение электрохимических процессов при растворении;
- определение условий пассивации и депассивации золота и их соединений при растворении;
- обширные теоретические исследования цианирования при переработке золотосодержащих руд и концентратов;
- изучение возможности применения нетоксичных устойчивых растворителей, при помощи которых можно заметно снизить себестоимость процесса извлечения благородных металлов.

- термодинамически обосновать выбор реагентов-растворителей для перевода золота из твердой фазы природных минералов в раствор;

- провести сравнительный кинетический анализ процессов взаимодействия сульфидных минералов с выбранными реагентами-растворителями с целью оценки их эффективности для гидрохимической переработки золотосодержащего сырья;

- предложить научно-обоснованный подход к выбору эффективно действующих окислителей и оптимальных условий практически полного вскрытия золотосодержащего сырья.

Проведение таких исследований позволит создать новые технологии, позволяющих значительно расширить сырьевую базу золотодобывающей промышленности и цветной металлургии Казахстана.

С целью осуществления научного подхода к выбору технологии извлечения золота из руд Казахстана необходимо провести детальные исследования, включающие изучение химического и фазового составов руд, физико-химических закономерностей растворения минералов руд в щелочно-цианидных и бактериально-цианидных растворах, формы нахождения металлов в них и условий качественного и количественного отделения золота и примесных металлов из этих растворов.

С целью осуществления научного подхода к выбору технологии извлечения золота из руд Казахстана необходимо провести детальные исследования, включающие изучение химического и фазового составов руд, физико-химических закономерностей растворения минералов руд в цианистых щелочных растворах, формы нахождения металлов в них и условий качественного и количественного отделения золота и примесных металлов из этих растворов.

Способы переработки хвостов обогащения и цианирования. Способы переработки некондиционного горнорудного сырья зависят от их химического и минералогического составов. Так, хвосты обогащения имеют кварцево-силикатный состав, характеризуются высоким содержанием SiO_2 и Al_2O_3 . В хвостах цианирования флотоконцентратов преобладают сульфиды железа, мышьяка, сурьмы цветных металлов, некоторая часть упорного золота ассоциирована с кварцем или же покрыта оксидными пленками. Особенно велики потери золота с хвостами цианирования флотоконцентратов, когда золото тесно ассоциировано с пиритом и арсенопиритом, извлечение золота из которых связано со значительными трудностями [17].

Для переработки хвостов обогащения, в зависимости от крупности материала, форм нахождения золота, фильтрационных свойств применяют цианидную технологию в одном из следующих вариантов:

- технология прямого цианирования;
- технология цианирования с предварительным обогащением;
- технология кучного выщелачивания с предварительной рудоподготовкой (агломерацией) и без нее;

- технология чанового выщелачивания хвостов с различной крупностью;

- технология бактериального выщелачивания.

Прямое цианирование хвостов флотационного обогащения используется на обогатительных фабриках “Флин-Флой” и “Норанда” в Канаде. Хвосты после селективной флотации с получением золотосодержащих медного и цинкового концентратов цианируют и дополнительно извлекают 7,64 % Au и 5,41 % Ag. Сквозное извлечение золота 89,24 %, серебра 79,41 % [17,201].

Кварцевые хвосты флотации Лениногорской обогатительной фабрики перерабатывались по схеме, включающей доизмельчение, цианирование, фильтрацию, осаждение из фильтрата активированным углем, т.к. попытки извлечь Au флотационным и гравитационным методами не дали положительных результатов из-за сложности форм связи золота с минеральной частью кварцевых хвостов [201].

На заводе фирмы “Эквит и Силвз Майнз” в Хаустоне (Канада) накоплено 7 млн. т хвостов флотации, содержащих в среднем 0,9 г/т золота, ассоциированного с арсенопиритом, и 20 г/т серебра в виде сложных сульфидов и сульфосолей. Прямое цианирование хвостов позволило извлечь 10-20 % Au и 10-30 % Ag. После дофлотации хвостов получен концентрат, содержащий 5-6 г/т Au и до 100 г/т Ag, при степени извлечения золота 80-85 % и серебра 50-60 %. Однако из-за высокого содержания мышьяка возникли сложности при его переработке. Поэтому была разработана технологическая схема, предусматривающая сульфидную флотацию, доизмельчение концентрата, биологическую обработку и CIP (Cleaning in Place) метод очистки – процесс. Для облегчения проникновения бактерий проводится разрыхление верхнего слоя хвостов в хвостохранилище на глубину 30 см, что позволяет получать гранулированную массу, проницаемую для воздуха, раствора и бактерий [202]. Результаты показали, что основными механизмами биовыщелачивания являются реакции металлов с метаболитами, кислотное растворение и их комбинации с окислительно-восстановительными реакциями [203].

Помимо прямого цианирования хвостов обогащения предлагается непосредственное выщелачивание хвостов сульфидной флотации тиосульфатом ($0,125 \text{ моль/дм}^3 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$) при постоянной аэрации пульпы воздухом, $t - 50^\circ\text{C}$, $\tau - 90 \text{ мин}$ (извлечение Au – 99 %, Ag – 27 %) /80/, тиомочевинной, хлором, хлоридами и другими реагентами [204].

Весьма распространенным методом переработки хвостов флотации является предварительное обогащение и последующее цианирование концентрата. Так, в Мексике отходы более 200 обогатительных фабрик содержат значительные количества золота и серебра. Проведены исследования хвостов 5 обогатительных фабрик, перерабатывающих пирит, арсенопирит, марганцевые руды, кварц, окисленные руды меди, свинца и цинка. Для концентрирования Au и Ag в зависимости от типа руды при флотации и выщелачивании используют следующие реактивы: CuSO_4 , Na_2SO_4 , амиловый

ксантогенат калия, вспенивающие реактивы и сернистую кислоту. Затем полученный концентрат перерабатывают цианированием [204].

В ЮАР фирма “Anglo Amerikan” организовала переработку отвалов хвостов на нескольких фабриках, применяя классификацию песков с доразмолем крупной фракции, извлечение FeS_2 вместе с 20-40 % Au для производства H_2SO_4 с доизвлечением из вторичных хвостов Au и U разными способами, включающими полный иловый цианистый процесс, магнитную сепарацию, гравитационное обогащение и т. д. в зависимости от состава хвостов [200].

Переработка хвостов в отвалах и хвостохранилищах, как показали технико-экономические расчеты [205], целесообразна при содержании золота в них $> 0,5$ г/т.

Широко распространенный за рубежом метод кучного выщелачивания золотосодержащих руд, отвалов и хвостов обогащения позволяет снизить в 1,5-2 раза объем капитальных вложений, сократить эксплуатационные расходы более, чем в 2 раза, уменьшить сроки ввода в эксплуатацию установок по переработке золотосодержащего сырья [206].

К числу определяющих факторов применения кучного выщелачивания золота из хвостов обогатительного производства следует отнести состояние хвостохранилищ, наличие достаточных запасов золота для организации кучного выщелачивания, климатические условия, вещественный состав хвостов, содержание вредных примесей, формы нахождения золота в перерабатываемом сырье, состояние поверхности золотин и их величина, соответствие параметров технологическим условиям.

По степени окисления хвосты, как и исходные руды, подразделяются на сульфидные, сульфидноокисленные и полностью окисленные, в соответствии с этим меняются условия извлечения золота. В сульфидосодержащих хвостах золото тесно ассоциировано с пиритом, арсенопиритом, теллуридами, практически не растворимыми в кислотах и щелочах, и очень медленно в цианидах. Такие хвосты должны подвергаться интенсивному окислению с целью разрушения кристаллической решетки сульфидов и освобождения золотин, что экономически невыгодно из-за низкого содержания золота в хвостах. Смешанные и окисленные хвосты, напротив, в определенной степени доступны для кучного выщелачивания без значительных затрат на их подготовку.

Если хвосты подвергались длительному атмосферному воздействию, то под действием кислорода воздуха произошло окисление и изменение структуры выщелачиваемого материала, что благоприятно сказывается в процессе вскрытия золота при кучном выщелачивании.

Гранулометрический состав хвостов, как правило, лежит в пределах классов крупности $-0,3+0,074$ мм. Для кучного выщелачивания необходимо окомкование хвостов до $-30+15$ мм.

При кучном выщелачивании руд (хвостов) используют следующие методы агломерации [207]: либо прилипание мелочи к крупным частицам,

либо слипание мелочи между собой. Основными факторами, влияющими на прочность агломератов, является наличие влаги и связующих. В результате агломерации устраняются сегрегация и миграция тонких частиц и возрастает пористость куч. При агломерации используют цемент и пыли цементных заводов, известь, цианистые растворы. Процесс ведут в различных грануляторах: барабанных, дисковых, ленточных и вибрационных.

В ЮАР кучное выщелачивание используют для извлечения золота из поверхностных отвалов района Витвотерсрэнда и из небольших подземных разработок [208]. В старых поверхностных отвалах золотоизвлекательных фабрик ЮАР находится около 1300 т золота, содержание его колеблется от 0,25 до 1 г/т. Всего в ЮАР запасы отходов золотодобывающих предприятий прошлых лет составляют 3,5 млрд. т. Кроме того, ежегодно на 19 флотационных фабриках образуется 80 млн. т хвостов текущей переработки. При этом семь фабрик перерабатывают руду с содержанием золота 3-12 г/т, 12 фабрик обогащают сырье, переработанное в прошлые годы, 6 фабрик перерабатывает старые отвалы с содержанием золота 0,4-0,6 г/т, 6 извлекают 20-35 % Au из хвостов текущей переработки с содержанием золота 0,25-0,50 г/т.

Горным бюро США проведены лабораторные, полупромышленные и производственные испытания кучного выщелачивания окомкованных Au-содержащих (штат Невада) и Ag-содержащих (штат Калифорния) руд и хвостов обогащения [158]. Кучное выщелачивание Au и Ag цианистыми растворами в сочетании с сорбцией Me активированным углем - наиболее дешевый метод переработки низкосортных руд и отвалов, а также руд мелких месторождений. Для улучшения проницаемости измельченных хвостов и повышения извлечения Me в раствор разработан процесс их окомкования путем гранулирования с известково-цементной смесью в дисковых и барабанных грануляторах. Оптимальный расход известково-цементной смеси (1:1) для грануляции установлен 10 кг/т руды при содержании влаги 20-25 %, при этом достигается максимальная скорость перколяции растворов через слой руды – $15 \text{ м}^3/\text{ч}\cdot\text{м}^2$. Выдержка окатышей для упрочнения после грануляции – 24 ч. Извлечение Au в промышленных условиях из окомкованных лежалых хвостов цианирования составило 76 % при цикле выщелачивание – промывка 24 сут. Извлечение Ag – 73 % после 25 дней выщелачивания и 40 сут промывки.

В Чили для доизвлечения благородных металлов из хвостов флотации, содержащих 0,5 – 1,2 г/т Au и 1 – 21 г/т Ag, их агломерируют с цементом или известью, укладывают в кучи и выщелачивают 0,5 – 1,0 г/дм³ раствором NaCN при pH – 10,5. Извлечение Au > 70 %. Процесс рентабелен при переработке 200 т/сут хвостов, содержащих > 0,5 г/т Au [209].

Для переработки хвостов флотации рудника Goosberry (штат Невада), крупность которых составляет 85 % - 75 мкм, запасы 250 тыс. т, среднее содержание 0,9 г/т Au и 31,5 г/т Ag, применяется технология кучного выщелачивания цианистым раствором с предварительным гранулированием с использованием цемента. Извлечение Au – 85 %, Ag – 75 % [210].

Для интенсификации процессов кучного выщелачивания золота из бедных или упорных продуктов могут быть использованы неорганические пероксиды: BaO_2 , CaO_2 , MgO_2 , ZnO_2 и SrO_2 . По сравнению с широко применяемой для этих целей аэрацией воздухом, использование пероксидов позволяет в сопоставимых условиях повысить извлечение Au с 75 до 85-90 %. При осуществлении процесса в колонне добавки CaO_2 (~ 1,5 кг/т) повышают извлечение Au на 14,1 и 13,6 % за 5 и 20 суток выщелачивания соответственно [211].

В СНГ первая промышленная установка кучного выщелачивания построена в 1992 г в Казахстане на Васильковском ГОКе для переработки золотосодержащих отвалов [209].

Впервые в стране построена установка кучного выщелачивания по переработке хвостов обогатительной фабрики Бестюбе. Успешно осуществляется золотодобыча методом КВ на месторождении Пустынное, Центральный Мукур.

В 1982 г. на месторождении Grown Mines (Австралия) [212] начал работу завод по переработке хвостов производительностью 4,4 млн. т/год. Стоимость золота при переработке не превышает 9,6 дол/г. Первоначально в разработку вовлекали 14 хвостохранилищ, расположенных в радиусе 2 км, содержащих 50 млн. т песков и 22 млн. т шламов. Добыча песков осуществлялась экскаваторами, а шламов – гидромониторами. Среднее содержание золота в отвалах составляло 0,67 г/т.

Пески содержат до 26 % шламов, отделяемых на гидроциклонах. Эти шламы, вместе с поступающими из хвостохранилища, направляют на цианирование, при этом около 40 % воды, поступающей со шламами, идет в оборот. Пески флотируются для получения пиритного концентрата, содержащего 5-7 г/т золота, затем концентрат доизмельчают до 90 % класса – 0,075 мм и цианируют с помощью процесса “уголь в пульпе”. Цианирование проводят в 26 агитаторах типа Brown диаметром 8 и высотой 16 м. Цианистые растворы после обеззолочивания подкрепляют и возвращают на выщелачивание, а хвосты цианирования поступают на вторую коллективную флотацию. При производстве 5 тыс. т/мес пиритного концентрата и 200-250 кг/мес золота месячный расход основных реагентов составляет 7 тыс. т CaO и 220 т цианида.

Экономическая оценка показала целесообразность переработки хвостохранилищ. Наиболее эффективной схемой является комбинированная флотационно-цианистая, поскольку полученный бедный флотоконцентрат (менее 25 г/т) не берут в плавку и выход флотоконцентрата равен 9 %, поэтому выгоднее цианировать его, а не всю массу материала.

Компания Eastnague Gold Mine осуществляет проект извлечения золота из хвостовых отвалов в Канаде [213]. Проект предусматривает переработку двух хвостохранилищ: Toburn Mine и Kirkland Lake на фабрике Kirkland Lake (пров. Онтарио). Стоимость проекта 8,9 млн. дол., ожидаемый срок окупаемости – 18 мес. Запасы сырья составляют 6,6 млн. т с содержанием

золота 1,2 г/т. Компания планирует вести работы в течение 9 лет. Технология включает добычу материала, доизмельчение его до крупности 80 % класса – 0,041 мм и последующую флотацию. Во флотоконцентрат вместе с пиритом извлекается 60-70 % золота. Полученный концентрат, содержащий 62 г/т золота, обезвоживают на автоматических фильтр-прессах до влажности менее 10 % и отправляют на плавку на предприятие Noranda Ino, Horne Snelter.

На фабрике Noranda (Канада) фирмой EPC Resouree Ino планируется переработка более 1 млн. т хвостов в 1 мес с получение 2,2 т золота в год. Стоимость проекта 65 млн. канадских дол., срок работы предприятия – 17 лет [214]. Фабрика Tlamtna будет вторым по мощности предприятием по переработке хвостовых отвалов (предприятие – ERGO в ЮАР – перерабатывает 2 млн. т/мес хвостов). Новый проект предусматривает переработку 6 хвостохранилищ с запасами около 150 млн. т в радиусе 5 км и хвостохранилища Hollinger с запасами около 55 млн. т. В хвостах содержится 1,7 – 2,4 г/т золота. При обогащении (на основании опыта ERGO в ЮАР) ожидается достигнуть извлечения Au 45 %. Хвосты предполагают размывать и по трубопроводу подавать на обогатительную установку, где будет проводиться пиритная флотация с последующим цианированием и процессом “уголь в пульпе”. В первые несколько лет работы предполагается получать около 3 т золота в год, что обеспечит окупаемость затрат за 2 года.

Фирмой планируется также разработка меньшего по размеру хвостохранилища Vellowntfe (фабрика Glant) в Канаде. В течение 5 лет цианированием будет переработано 6,3 млн. т хвостов с содержанием золота 2,3 г/т, в результате чего будет получено 1,1 т золота в год при капитальных затратах на проект 25 млн. дол.

Компанией Cantlet изучена возможность извлечения благородных металлов из старых отвалов [215] и проведена экономическая оценка процессов на фабриках Lake Gharlotte и Poreat (пров. Новая Шотландия, Канада). При выборе объектов руководствовались следующими критериями:

- запасы золотосодержащих отвалов должны превышать 100 тыс. т;
- содержание золота должно быть не менее 2 г/т;
- сырьевые источники должны находиться вблизи транспортных магистралей.

Хвостовые отвалы, содержащие 1,2 Au и 27 г/т Ag, перерабатывают на предприятии Penecast CID (Зимбабве) [216]. Пески доизмельчают до крупности 80 % класса – 0,074 мм и цианируют 0,1 %-ным раствором NaCN при pH = 10 в течение 24 ч. Золото и серебро, находящиеся в растворе, сорбируют активированным углем. Поскольку извлечение серебра на уголь составляет около 55 %, проводят дополнительное фильтрование раствора, содержащего 15-22 г/дм³ твердого, через слой песка и доизвлечение серебра в цинковых баках. Суммарное извлечение золота и серебра составляет 90 и 70 % соответственно, причем 17 % серебра теряется с раствором.

Извлечение золота и серебра из старых отвалов золотоизвлекательных фабрик производится на руднике Tonopah (США) [212]. Технология

извлечения, разработанная фирмой Lurgt (ФРГ), включает обработку хвостов сернистым газом и выщелачивание. Проектная годовая производительность фабрики 18,66 т серебра и 155 кг золота. Компания Wetallgesellachart (ФРГ) планирует использовать эту технологию на рудниках США (штат Аризона) и Чили.

Хеометрический подход, основанный на экспериментальном дизайне, был использован для поиска наилучших условий для процесса выщелачивания на основе комбинированной системы персульфата и аммиака, активированной основанием, а для восстановления серебра был использован новый метод, известный как электроосаждение-восстановительное замещение. Было достигнуто замечательное извлечение чистого серебра - $98,7 \pm 1,4$ % [217].

Выщелачивание золота из старых отвалов осуществляется также на ряде рудников в Зимбабве. Всего в стране около 4 тыс. золотодобывающих предприятий, из них в промышленной эксплуатации находится 350. Однако на многих действующих предприятиях производство ограничивается переработкой старых отвалов, основу которых составляют кварцевые руды. Этот материал не пригоден для кучного выщелачивания из-за плохой проницаемости, поэтому его выщелачивают в чанах. Раствор после выщелачивания через ложное днище чана самотеком направляется в осветлитель и далее в чаны для осаждения золота цинком. Для повышения прочности стенок чанов их зарывают в толщу отвала.

В настоящее время для переработки трудноцианируемых сульфидных руд, флотоконцентратов и хвостов флотации, содержащих золото и серебро в тонкодисперсном состоянии, широко используется бактериальное выщелачивания. Это процесс с низкой энергоемкостью, позволяющий экономично извлекать металлы из бедных и упорных продуктов [17, 212, 218-223].

Биопроцессы могут быть эффективно использованы для повышения извлечения металлов при цианировании, а также для обезвреживания цианидных или других растворов, образующихся при выщелачивании золотосодержащего сырья [218].

Для переработки флотационных хвостов рудника Ресо (США), содержащих 1,75 г/т Au и 22,5 г/т Ag, проводилась предварительная бактериальная и солянокислотная обработка с последующим выщелачиванием тиокарбамидными и тиосульфатными растворами. Извлечение Au тиокарбамидным выщелачиванием после бактериального окисления повысилось с 40 до 60 %. После предварительной обработки хвостов раствором 0,25 М HCl при 25 °C, при последующем выщелачивании 0,525 М раствором тиокарбамида извлечение золота достигло 81 %. Выщелачивание 0,5 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ при 50 °C позволило извлечь ~ 95 % Au [219].

Компания Egutly Stiver Mines ведет добычу руды в двух рудных зонах: Matn Zone (MZ) и Southern Tatl, расположенных в 37 км от г. Хьюстона (пров. Британская Колумбия, Канада) [212]. Различный химический состав и минерализация руд определяют различные технологии их переработки.

Образующиеся в результате обогащения хвосты также различны и требуют индивидуальной технологии переработки. Одной из перспективных технологий является биовыщелачивание. Пионером биовыщелачивания упорных золотосодержащих руд является компания Glant Bay Biotech (Ванкувер, Канада) [212]. На опытной фабрике компании для вскрытия золотосодержащих арсенопирит-пиритных концентратов с высоким содержанием мышьяка используют процесс Biotachleach. Продукт бактериального выщелачивания содержит такие стабильные соединения, как арсенат и ярозит железа, присутствующие в легко фильтруемой форме.

Использование для бактериальной обработки пиритных золотосодержащих руд месторождения Hishikari бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* повысило извлечение золота при сернокислотном выщелачивании на 10-20 %, при выщелачивании тиомочевинной – на 20 % [220].

Испытаны процессы прямого биовыщелачивания руд и сульфидных концентратов в перколяционных колоннах (извлечение Au – 60 %) [221], биовыщелачивания с аэрацией в реакторе (извлечение Au – 71 %) [222], биовыщелачивания с последующим цианированием (извлечение Au – 84,4 %) [223].

Извлечение золота при цианировании определяется степенью его вскрытия из вмещающих пород и величиной поверхности контакта золотин с цианистыми растворами. Золото различной крупности практически извлекается в одинаковой степени [224]. Для повышения извлечения золота из флотоконцентратов проводят 2-3- стадийное цианирование, сорбционное цианирование в пульпе. При этом общие потери золота в сбросной хвостовой пульпе значительно сокращаются (0,5-2 г/т твердой фазы).

При значительном содержании золота в хвостах двухстадиального цианирования руд и концентратов последние должны подвергаться специальной химической обработке с повторным цианированием твердых остатков. В зависимости от общего химического состава руд и концентратов, и установленных форм депрессии золота химическая обработка может осуществляться гидроксидом натрия (вскрытие мышьяковых и сурьмяных минералов), соляной кислотой (разрушение оксидов и гидроксидов железа) или азотной кислотой (растворение сульфидных минералов) [225]. Однако при наличии химической депрессии II рода как щелочная, так и кислотная обработка не могут устранить влияние активных сорбентов в цикле цианирования.

Хорошим десорбентом благородных металлов с углем является безводный аммиак, однако применение его для отмывки золота и серебра из хвостов цианирования не может быть рекомендовано по экономическим соображениям [226]. Для этих целей возможно практическое использование более дешевых сернистых щелочей, в частности, сульфида натрия Na_2S . На фабрике Пристэ (южная Африка) этим методом из хвостов цианирования углистых руд доизвлекалось 50 % содержащегося в них металла.

Для переработки хвостов цианирования может быть использован метод флотации [227, 228]. Фридманом И. Д. предложена следующая схема извлечения золота из упорного флотационного концентрата: цианирование флотоконцентрата, фильтрация цианистой пульпы, извлечение благородных металлов из цианистого раствора электролитическим методом, сорбционное выщелачивание кеков 1-го цианирования концентрата, флотация на хвостах сорбционного выщелачивания и гидроциклонирование хвостов флотации с направлением песковой фракции, после доизмельчения, во флотационный процесс. Разработанная комбинированная сорбционно-флотационная схема позволяет извлечь 96,2 % Au и 94,5 % Ag [227]. Флотация хвостов сорбционного цианирования [228] позволяет повысить извлечение Au на 5-10 %, Ag на 25-30 %.

Предложена технология переработки хвостов цианирования огарков пирометаллургического производства по 2-м вариантам: 1 – доизмельчение хвостов до 95-60 мкм, сильная аэрация воздухом и цианирование; 2 – флотация в сильно кислой среде ($\text{pH} < 2,0$; расход H_2SO_4 25 г/дм³) с двумя перемешиваниями. По первому варианту извлечение Au 67 %; применение тиомочевина (ТМ) в кислой среде и повышенной температуры дает увеличение извлечения Au до 80 %; по 2 варианту извлечение золота во флотоконцентрат с содержанием 350 г/т составило 50 % в открытом цикле [228, 236-248].

Для переработки золотосодержащих руд, концентратов и хвостов, наряду с цианидным, используется тиомочевинное выщелачивание в кислой среде в присутствии окислителя [225]. В качестве окислителей были опробованы H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KHSO_5 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, MnO_2 [229, 230]

Для извлечения золота и серебра из тиомочевинных растворов, где они находятся в форме катионных комплексов, могут быть использованы следующие методы: цементация электроотрицательными металлами (цинк, свинец, алюминий и др.) [231, 232]; разрушение комплексов химическими соединениями (NaOH и др.); электролиз [233]; сорбция на активированных углях и катионообменных смолах [231], экстракция [234, 235].

Иргиредметом выполнены исследования физико-химических основ процесса тиокарбамидного выщелачивания золота и серебра, разработана технология переработки руд и концентратов этим методом, включая все основные и вспомогательные переделы, в том числе регенерацию растворителя и очистку его от балластных примесей, создан полностью замкнутый гидрометаллургический цикл, отвечающий требованиям современного промышленного производства. Технология апробирована в полупромышленных условиях, подготовлена к внедрению как для переработки концентратов, так и руд методом подземного и кучного выщелачивания.

В Узбекистане в Институте биоорганической химии изучена возможность извлечения золота из хвостов золотоизвлекательных фабрик методом бактериального выщелачивания на примере Чаданской и Ангренской фабрик [236]. Чаданская фабрика перерабатывает руды по схеме полного илового

процесса, Ангренская – по флотационной или гравитационно-флотационной схеме с сорбционным цианированием хвостов флотации. Отвальными хвостами фабрик являются хвосты цианирования, которые относятся к упорным продуктам.

Микробиологическое обследование образцов хвостов показало, что видовой состав бактерий и их численность на фабриках различны. Данные микробиологического, химического и минералогического анализов свидетельствуют о взаимосвязи между вещественным составом золотосодержащих продуктов и физиологическими группами микроорганизмов. Количественный состав зависит от срока, условий хранения, т.е. аэрации, влажности и других факторов.

Установлено, что выщелачивание золота из лежалых хвостов происходит более интенсивно, чем из свежих, что связано с изменениями, обусловленными развитием микрофлоры и различными химическими превращениями, вызванными жизнедеятельностью бактерий. Хвосты цианирования ЗИФ после обработки *Thiobacillus ferrooxidans* становятся более доступными и являются удобным продуктом для золоторастворяющих бактерий. Так, за 15 суток извлечение золота составило 82 %, серебра – 10-28 %.

Экономическая эффективность бактериального выщелачивания золота из лежалых хвостов может быть увеличена за счет извлечения попутных компонентов и изготовления из остатков стеклопродуктов и стройматериалов. Биотехнологические способы, наряду с этим, отвечают требованиям охраны окружающей среды.

В Казахстане бактериальное выщелачивание для переработки концентратов и лежалых хвостов было опробовано на Акбакайском ГОКе.

Таким образом, анализ литературы показал перспективность переработке сульфидных золотосодержащих руд и доизвлечения золота из хвостов обогатительных фабрик гидрометаллургическими методами, включая методы био- и геотехнологии, возможность использования в качестве растворителя нетоксичной тиомочевины.

Способы переработки золотосодержащих руд и концентратов. Добыча золота из россыпных руд обходится в десятки раз дешевле, чем из коренных. Это объясняется тем, что россыпные руды залегают на небольших глубинах, а золотины в них находятся в свободном состоянии, благодаря чему отпадает необходимость применения энергоемких, дорогостоящих операций, что обуславливает возможность извлечения металла из песков россыпных месторождений простым и высокопроизводительным способом промывки их в воде. Поэтому россыпные месторождения разрабатывают даже при очень низком содержании в них золота, вплоть до 0,1 г/т.

Поскольку золотые россыпи в основном выработаны, преобладающим сырьевым источником золота стали коренные руды. Извлечение золота из рудных месторождений проводится с применением следующих технологических операций:

– подготовительных (дробление и измельчение);

– обогатительных (гравитация, флотация);
– металлургических (амальгамация, плавка, обжиг, цианирование) [249, 250].

В настоящее время переработка золотосодержащего сырья осуществляется либо с помощью гидрометаллургических процессов, либо с применением комбинированных схем, в которых важную роль играют приемы обогащения.

Операции дробления и особенно тонкого измельчения, предназначенные для вскрытия зерен золотосодержащих минералов, составляют значительную долю (от 40 до 60 %) общих затрат на переработку руды.

Свободные крупные золотины, освобождающиеся при измельчении руды от связи с минералами, легко улавливаются при гравитационном обогащении, но плохо флотируются и медленно растворяются при цианировании. Присутствующее в измельченной руде частично в свободном состоянии мелкое золото хорошо флотируется и быстро растворяется при цианировании, но с трудом извлекается гравитационными методами обогащения. Мелкое золото в сростках с другими минералами также успешно переходит в раствор при цианировании и почти не извлекается при гравитационном обогащении. Флотируемость такого золота определяется флотационной активностью связанного с ним минерала.

Помимо руд с тонко вкрапленным золотом, к упорным относятся – медистые, сурьмянистые, углистые, глинистые, феррозолотые руды.

Упорные золотосодержащие руды имеют в своем составе значительное количество серы, мышьяка, сурьмы и углистых веществ. Эти руды трудно поддаются переработке методом цианирования [251].

Руды, содержащие тонкодисперсное золото, ассоциированное с сульфидами, являются упорными для процесса цианирования. Для вскрытия тонкодисперсного золота чаще всего требуется тонкое и сверхтонкое измельчение, при котором усложняются операции классификации и обезвоживания и значительно увеличивается расход цианида. Для таких руд применяют специальные методы переработки, например, флотацию.

На большинстве предприятий, перерабатывающих сульфидные золотосодержащие руды, флотации подвергают хвосты гравитационного обогащения (чаще всего хвосты отсадки), не содержащие крупного золота.

При переработке золотосодержащих руд, основными сульфидными компонентами которых являются пирит и арсенопирит, процесс селективной флотации состоит в разделении именно этих минералов.

Большинство золотосодержащих сульфидов обладают относительно высокой флотационной активностью. Для флотации указанных минералов обычно применяют сульфогидрильные собиратели: ксантогенаты и эфиры дитиофосфорной кислоты. При оптимально выбранном режиме флотации извлечение золотосодержащих сульфидов в концентраты иногда достигает 95 % и выше [252-255].

Благородные металлы характеризуются высокой плотностью, намного превышающей плотность минералов вмещающей породы. Поэтому для извлечения самородных благородных металлов из руд эффективны гравитационные процессы. Гравитационное обогащение весьма широко применяют как на отечественных, так и на зарубежных золотоизвлекательных фабриках [256-261].

В связи с применением центробежных концентраторов (Кнелсона, Фолкона и др.) на многих зарубежных заводах заметно повысилось извлечение золота в гравеоконцентраты (на 1-3 %), включая переработку руд с высоким содержанием сульфидов [262-269].

Существующие методы извлечения золота из гравитационных концентратов, как правило, позволяют его извлекать на уровне не выше 70 %, что определяет необходимость использования разветвленных технологических схем и увеличивает себестоимость получения данного металла. В связи с этим выгодными характеристиками отличается процесс интенсивного цианирования, позволяющий достигать высокого (97-98 %) извлечения золота из гравеоконцентратов.

В основе всех модификаций этого процесса находится использование растворов с повышенной концентрацией цианида, защитной щелочи и окислителя [270-272].

Применение способов магнитного обогащения относится в первую очередь к отвалам золотоизвлекательных фабрик месторождения Витвотерсрэнд (ЮАР). Обогащение золотосодержащих отвалов флотацией и цианированием не всегда приводило к высокому извлечению золота, особенно при переработке старых окисленных отвалов. Исследования продуктов рудников бассейна Витвотерсрэнд указали на возможность извлечения из них до 60 % золота. С помощью мокрой магнитной сепарации в сильном поле можно успешно перерабатывать материал крупностью до 15 мкм. Магнитные свойства золота приобретает по нескольким причинам. В отвалах лежалых хвостов происходит процесс окисления пирита и перераспределения гидроксидов железа, которые селективно осаждаются на золоте. Другими причинами слабомагнитных свойств золота являются: наклепывания на частицы золота дисперсного железа при измельчении, тесная ассоциация золота с магнитными минералами, присутствие железа в виде элемента – примеси в золоте. Такое золото можно извлечь высокоградиентной магнитной сепарацией [273].

Методы амальгамной металлургии, основанные на селективном переводе металлов в ртуть с образованием амальгам и на последующем селективном извлечении их из полученных амальгам, издавна применялись для извлечения золота.

Амальгамированию материалов всегда предшествует смачивание их поверхности ртутью, что особенно сложно осуществить для труднорастворимых в ртути металлов. Поэтому очень трудно проводить

амальгамирование не смачивающихся ртутью металлов, имеющих большую поверхностную энергию при обычных условиях [274-276].

Разделение металлов амальгамными методами основывается на различной растворимости металлов в ртути и различии в значениях электродных потенциалов при осаждении металлов на ртутном катоде, а также при анодном окислении амальгам. Чистое золото смачивается ртутью лучше, чем золото, содержащее примеси серебра, и особенно примеси железа и цветных металлов. Примеси, содержащиеся в золоте, образуют оксидную пленку на его поверхности, которая и вызывает ухудшение смачиваемости.

Недостатком процесса амальгамации является «пемзование» ртути — диспергирование до мельчайших капелек, покрытых тонкими сульфидными пленками, препятствующими слипанию капелек друг с другом и амальгамированию частиц металла. Потери ртути в процессе амальгамации составляют 2-6 г на тонну руд [277]. Вместо ртути применяют амальгаму цинка в слабокислом растворе, на поверхности которой выделяется водород, удаляющий пленки окислов и адсорбированного кислорода с частичек металла.

В настоящее время амальгамация, как метод извлечения благородных металлов из руд, утрачивает свое значение, что объясняется развитием цианистого процесса и методов гравитационного обогащения. Для извлечения из цианистых растворов предлагается использовать цементацию золота амальгамой цинка. Применение амальгамы вместо металлического цинка позволяет интенсифицировать процесс переработки растворов [278, 150].

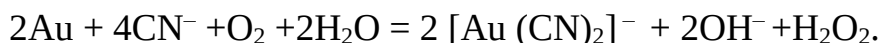
Рассмотренные выше методы гравитационного обогащения и амальгамации позволяют извлекать из руд только относительно крупное золото. Однако подавляющее большинство золотосодержащих руд, наряду с крупным золотом, содержат значительное, а иногда и преобладающее количество мелкого золота, практически не извлекаемого этими методами.

Известно более 20 растворителей золота: цианиды, гидрохлориды, тиокарбамиды и др. [279-293].

Основным методом извлечения мелкого золота является процесс цианирования. Сущность процесса заключается в выщелачивании благородных металлов с помощью разбавленных растворов цианистых солей щелочных и щелочноземельных металлов в присутствии кислорода воздуха.

При цианировании золото и серебро окисляются кислородом воздуха до $\text{Me} (+1)$ и переходят в раствор в виде комплексных анионов $[\text{Me}(\text{CN})_2]^-$.

Для золота химизм процесса соответствует реакции



Окислительный потенциал золота весьма высок и равен +1,88 В. Большинство технически приемлемых окислителей обладают значительно более отрицательными потенциалами и не могут окислить золото.

Цианидные растворы имеют щелочной характер. В щелочной среде наиболее доступный и распространенный в гидрометаллургии окислитель – кислород – имеет окислительный потенциал, значительно уступающий потенциалу золота. Потенциал золота можно снизить, уменьшая активность ионов Au^+ в растворе. Это обстоятельство и лежит в основе процесса растворения золота в цианистых растворах. Ионы Au^+ образуют с ионами CN^- очень прочный комплекс $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

Успехи США в области гидрометаллургии привлекли внимание других стран и, начиная с 80-х годов, кучное выщелачивание золота получило развитие в Канаде, Австралии, государствах Латинской Америки и Африки. За последнее время этим способом были получены сотни тонн золота [143,144, 294-297].

Процесс кучного выщелачивания отличается простотой технологии, весьма низкими капитальными и эксплуатационными затратами. Вместе с тем, степень извлечения золота и серебра этим методом невысокая. С учетом этих факторов кучное выщелачивание применяют для переработки бедного сырья, содержащего 1-2 г/т золота – забалансовых руд, вскрышных пород, старых отвалов золотоизвлекательных предприятий и т. д. [298]. Применение кучного выщелачивания экономически эффективно также для обработки относительно богатых, но небольших по запасам месторождений, для которых нецелесообразно строительство золотоизвлекательных фабрик [299-302].

Установки для кучного выщелачивания получили широкое распространение. Это обусловлено тем, что, в связи с повышением цен на золото, в эксплуатацию стали вовлекать бедное сырье и небольшие по запасам месторождения, для которых кучное выщелачивание – наиболее рентабельный способ переработки [303-306].

Большинство установок кучного выщелачивания в мире работает на цианидных растворах [307-309].

Кучное выщелачивание пригодно для переработки пористых проницаемых для цианистого раствора руд, а также таких руд, в которых золото сконцентрировано, в основном, на внутренней поверхности трещин и потому доступно действию цианистого раствора. Золото в руде должно быть достаточно мелкое [303, 305, 310].

В последние годы интенсивно изучаются и осваиваются микробиологические методы переработки различных бедных руд и концентратов цветных металлов [311-313]. Бактериальная технология используется в промышленности в сочетании с методами кучного и подземного выщелачивания.

Бактериально-химические процессы чанового, кучного и подземного выщелачивания металлов из руд позволяют более полно и рационально использовать сырьевую базу, существенно снизить, а в некоторых случаях, ликвидировать вредные выбросы в окружающую среду.

Бактериальное выщелачивание активно протекает только при благоприятных для жизнедеятельности бактерий условиях среды. Основные

факторы, определяющие эти условия, можно разделить на три группы. К первой группе относятся физико-химические факторы: рН среды, окислительно-восстановительный потенциал, температура, степень аэрации, концентрация кислорода и углекислого газа. Ко второй группе относятся биологические факторы: концентрация бактерий и их активность, минеральный состав питательной среды. К третьей группе относятся технологические факторы: плотность пульпы, способ перемешивания и аэрации, крупность пульпы и др. [314-316].

В процессе микробиологического (тионовыми бактериями) и химического окисления сульфидов образуются ионы тиосульфата и политионаты, которые также способны растворять золото. Бактерии ускоряют эти процессы в несколько раз по сравнению с обычным окислением с помощью кислорода воздуха [317-319].

Авторы [134] исследовали поведение серы в зависимости от содержания кислорода в пульпе в процессах цианирования и сорбционного выщелачивания золота из сульфидных руд. При повышении концентрации кислорода в пульпе наблюдается увеличение извлечения золота, что обусловлено окислением сернистых соединений и открытием поверхности золота для дальнейшего взаимодействия.

Известен способ переработки золотосодержащего сырья, включающий цианирование, фильтрацию, отмывку кеков фильтрации, смешивание продуктов цианирования со связующими, например, цементом и сульфатом железа, грануляцию, кучное бактериальное выщелачивание, переработку продуктов бактериального выщелачивания. Извлечение золота составило 96 % [320].

Существует метод, при котором цианирование проводят перед бактериальным выщелачиванием, а кеки бактериального выщелачивания подвергают флотации совместно с исходной рудой или продуктами обогащения [321].

Тионовые бактерии окисляют сульфидные минералы до водорастворимых сульфатов прямым и косвенным путем. В первом случае разрушение кристаллической решетки сульфидных минералов происходит при непосредственном окислении их с участием ферментных систем бактерий. Во втором случае окисление сульфидных минералов происходит под воздействием трехвалентного железа, являющегося продуктом окисления железа (II) и железосодержащих сульфидных минералов бактериями [322].

Микроскопические грибы, как аккумуляторы золота, были исследованы применительно к различным растворам аффинажного цикла: солянокислым растворам аффинажного цикла, азотнокислым растворам аффинажа серебра до цементации меди, царсководочным растворам после экстракционного выделения золота. В качестве поглотителей благородных металлов использовали грибную массу *Aspergillus niger*.

Содержание золота в солянокислых растворах составляло от 40 до 165 кг/т, а средняя степень извлечения составила 93,0 %.

Десорбцию золота из грибов проводят сернистым натрием, тиомочевинной, гидроксидом натрия. Выщелачивание проводят кислыми растворами хлорного железа, содержащими бактерии *Thiobacillus thiooxidans*, адаптированные к компонентам раствора [323]. Рассмотренные методы основаны на применении тионовых бактерий, которые окисляют сульфиды металлов и двухвалентное железо, а продукты окисления растворяют золото.

Многие окислительно-восстановительные реакции, которые в обычных условиях протекают очень медленно, ускоряются этими бактериями в десятки и сотни раз. Тионовые бактерии, как известно, могут энергично окислять сульфидные минералы в золотосодержащих концентратах. При этом мышьяк, железо и другие металлы будут переходить в раствор и могут быть удалены из концентратов [324]. Опыты [325] с арсенопиритным концентратом показали, что предварительное бактериальное выщелачивание мышьяка из концентрата обеспечивает при последующем цианировании извлечение золота на 83-93 %.

В литературе [326] описана подготовка золотосодержащих сульфидных концентратов к извлечению золота. Применением окисления сульфидных концентратов в солевых растворах $[\text{Fe}^{3+} - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}]$ достигается разложение арсенопирита и пирита более чем на 91-94 %. Продолжительность выщелачивания 2,5-4 часа. Мышьяк переводится в раствор, сера из $\text{Fe}(\text{AsS})$ и FeS_2 – в виде элементной удаляется из нерастворимого остатка методом флотации. Степень извлечения золота из продуктов химической подготовки оценена в 94 – 99 % при выщелачивании растворами цианида натрия, тиомочевины.

Роль бактерий [326-330] сводится, по существу, к ускорению окисления промежуточных продуктов разложения сульфидов (FeSO_4 , S) до конечных химических соединений: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2SO_4 . Иными словами, имеет место «непрямое» окисление сульфидов, активное участие в котором принимают микробные метаболиты. По информации, представленной в [331, 332], окисление пирита в биохимических растворах сопровождается образованием ярозита. Последний, осаждаясь на поверхности зерен FeS_2 , тормозит процесс выщелачивания.

При разработке биотехнологии применительно к конкретному месторождению обычно используют предварительную адаптацию бактерий к выщелачиваемому сырью, что является одним из существенных факторов интенсификации окислительных бактериальных процессов и дает возможность осуществлять их при достаточно высоких концентрациях в растворах меди, цинка, мышьяка, серебра и железа. Так, использование адаптированного штамма тионовых железooksисляющих микроорганизмов, выдерживающих концентрацию мышьяка до 12-15 г/л, позволяет извлечь в относительно короткий промежуток времени около 85-90 % мышьяка [333-336].

Сотрудниками Иргиредмета [337] изучены фазовые превращения мышьяка при обработке арсенопиритовых руд по полной схеме, включающей биовыщелачивание, сорбционное цианирование (CIP) и обезвреживание

хвостов сорбции гипохлоритом кальция. Показано, что в хвостах обезвреживания цианистых пульп мышьяк присутствует в виде аморфных соединений, относящихся к классу сульфат-арсенатов железа. В качестве промежуточных форм мышьяка в кеках бактериального выщелачивания выявлены кислые арсенаты железа и соединения As (III).

Большинство предлагаемых в настоящее время биотехнологий основаны на использовании экстремальных ацидофилов - *Thiobacillus ferrooxidans*, воздействующих на сульфидные минералы.

Так, компания Gencor разработала технологию биоокисления сульфидных минералов «BIOX». Компания Vas Teck - аналогичный процесс «BACOX» для арсенопиритных руд. Компания Newmont Mining предложила технологию «BioPro» для активизации биоокисления складированных бедных упорных руд [338].

Некоторые из предлагаемых способов отличаются особенностью технологических решений: описан процесс извлечения благородных металлов с использованием культуры бактерий, поглощающих серу в руде [339]. Сообщается о технологии биовыщелачивания, при которой культура железобактерий вводится непосредственно в брикет руды [340]. Рекомендованы процессы биовыщелачивания сульфидных руд с небольшими добавками цистеина, повышающими эффективность окисления пирита [341].

В Московском институте стали и сплавов ведутся исследования по бактериальному выщелачиванию мышьяка из концентратов, содержащих медь, олово, золото и железо [342]. Разработана технология проточного выщелачивания, которая позволяет за 90 - 96 ч извлечь мышьяк на 90 - 95 % и обеспечивает при последующем цианировании извлечение золота на 83-95 %. Без бактериальной обработки концентрата цианируется только 15-18 % золота, а после – 70 %.

Технологические операции переработки пирит-арсенопиритных золотых руд и концентратов для разных продуктов неодинаковы и зависят от состава руд (концентратов), структуры золотосодержащих сульфидов и характеристики самих благородных металлов [343-346].

Операции биохимического выщелачивания предшествует соответствующая подготовка руд (концентратов). В простейшем случае она включает измельчение материала до крупности минус 0,074 мм и обезвоживание пульпы (сгущение, фильтрация) перед поступлением на биохимическую обработку [347-349].

На скорость окисления сульфидных минералов большое влияние оказывает их потенциал. Известно, что статические потенциалы сульфидных минералов непостоянны и зависят от состава среды, Eh, pH и др. Общая закономерность поведения сульфидных минералов в их смеси сохраняется в любых растворах. В первую очередь химическому окислению подвергаются сульфидные минералы, имеющие более низкий электродный потенциал. Сульфидные руды, как правило, полиминеральные и поэтому представляют собой сложный электрод, в котором составляющие минералы находятся в

электрохимическом взаимодействии. Окисление ускоряется при увеличении электрического потенциала, возникающего в смеси минералов и при бактериальном процессе окисления сульфидных минералов. Так, скорость бактериального окисления сфалерита в смеси с пиритом возрастает в 30 раз по сравнению с вариантом без пирита [350-353].

Процесс окисления сульфидных минералов идет наиболее активно при рН, оптимальном для развития *Thiobacillus ferrooxidans*. По данным большинства зарубежных авторов, оптимальным для окисления сульфидных минералов *Thiobacillus ferrooxidans* является рН 1,5-2,5.

Резкое снижение рН в процессе окисления оказывает на бактерии более слабое подавляющее действие, чем исходный рН. Рао и Берги показали, что сера окислялась бактериями *Thiobacillus ferrooxidans* при рН от 0,9 до 7,0 [354].

Н.Н. Ляликова [355] показала, что при бактериальном окислении закисного железа наиболее эффективно применение продувки воздухом. При проведении выщелачивания меди из руд Дегтярского рудника сернокислородное железо регенерировали с помощью *Thiobacillus ferrooxidans* при интенсивности аэрации раствора 2 л воздуха на 1 м³ раствора в 1 мин. Однако чрезмерная аэрация, как показали Сильверман и др., также неблагоприятна для бактерий [355].

Недостаток тионовых бактерий – они работают в кислой среде. Для этого требуется коррозионностойкие аппараты. Кроме того, для того чтобы провести процесс выщелачивания цианистыми растворами необходимо нейтрализовать концентраты после бактериальной обработки, что повышает себестоимость извлеченного золота за счет дополнительного времени обработки и расхода реагентов.

Авторами [356-359] проводилось выщелачивание золота из латеритов с помощью бактерий - гетеротрофов: за 217 сут. было извлечено из руды от 10 до 82 % Au, при этом концентрация металла в растворе колебалась в пределах 0,2-1,1 мг/дм³.

На основе работ, проведенных со штаммами бактерий, выделенных из руд золотоносного месторождения Ити (Берег Слоновой Кости), французскими исследователями получен патент, по которому тонкоизмельченную руду подвергают воздействию микроорганизмов *Bacillus firmus* или *sphaericus*, при этом золото переходит в раствор в виде металлоорганических комплексов с метаболитами бактерий. Процесс бактериального растворения золота состоит из трех последовательных этапов. В течение первого из них содержание золота в растворе со временем увеличивается, на втором - практически не изменяется и на третьем содержание золота в растворах уменьшается. Степень растворения золота завершается, как правило, на 20-22 сут. от начала бактериальной обработки руды [331].

В Иргиредмете (Россия) осуществлен поиск природных гетеротрофных микроорганизмов, наиболее активно растворяющих золото. Среди исследованных бактерий присутствовали, главным образом, представители родов *Bacterium*, *Bacillus*, *Chromobacterium*, *Pseudomonas*, *Sarcina*. При

изучении микробных пейзажей рудного материала было установлено, что в зонах развития бактерий вокруг частиц руды и металлического золота присутствуют аминокислоты, протеолитические ферменты, белки, молочная кислота. Среди обнаруженных в пейзажах микроорганизмов четко дифференцируются два рода бактерий- *Bacillus* и *Pseudomonas* [360].

Особое направление для переработки углеродсодержащих золотых руд представляет использование биогидрометаллургии. В ряде информационных источников отмечается перспективность бактериального процесса и для данного вида сырья. Предложено несколько патентов по переработке углистых золотых руд и концентратов биогидрометаллургическим способом [246].

Микробиологические процессы растворения и осаждения золота основаны на взаимодействии биохимических составляющих культуральных сред с металлом, что приводит в одном случае к переводу ценного компонента в раствор, а в другом – к его поглощения биомассой. Развитие бактерий сопровождается накоплением в среде органических соединений различной природы [356]. Преимуществом гетеротрофных бактерий является то, что они работают как в кислой, так и в щелочной среде. Выявлены возможности интенсификации бактериального растворения золота. Приведены схемы получения золота из пиритов и арсенопиритов с использованием биологических агентов (*Aspergillus niger*, *Aeromonas*), рассмотрены процессы экстракции золота гетеротрофными микроорганизмами, проиллюстрированы примеры технологических схем, применяющихся на практике [361].

При переработке упорного золотосодержащего сырья необходима тщательной оптимизации режимов биопроцессов, а также освоения новых микробиологических подходов для оценки эффективности действия бактерий с учетом продолжительности их жизни, качественного состава продуцируемых ими метаболитов и механизма воздействия на сульфидные минералы [362].

Особое направление для переработки углеродсодержащих золотых руд представляет использование биогидрометаллургии. В ряде информационных источников отмечается перспективность бактериального процесса и для данного вида сырья. Предложено несколько патентов по переработке углистых золотых руд и концентратов биогидрометаллургическим способом.

Содержание золота в растворах химического и бактериального выщелачивания обычно небольшое и колеблется от 0,5-до 30,0 мг/дм³. Золото из растворов извлекают цементацией, сорбцией и экстракцией [327].

В последнее время в переработку вовлекаются низкосортные упорные сульфидные руды. Золото в них может находиться в виде тонкой вкрапленности в кристаллических решетках различных минералов – пирита, пирротина, арсенопирита, халькопирита, галенита, сфалерита и т.д. До настоящего времени исследования по физико-химическим особенностям связи вкраплений золота с включающими минералами проведены недостаточно полно. Кроме того, очень часто в таких рудах присутствуют

углистые и глинистые составляющие, являющиеся природными сорбентами и оказывающие значительное депрессирующее влияние на извлечение золота. По своим технологическим свойствам такие руды относятся к труднообогатимым, и переработка их классическими способами связана с большими потерями золота [363-377]. Патентом США [378] предложен способ быстрого окисления углеродсодержащих и пиритных золотых руд путем хлорирования. Обработка золотосодержащего сырья осуществляется газообразным хлором в водной среде при температуре 20-50 °С. Добавкой серной и азотной кислот в пульпу (перед подачей хлора) поддерживают рН в пределах 2-6. Исходную пульпу готовят предварительным сухим измельчением руды до крупности 50-70 % - 0,074 мм с последующей распульповкой водой до содержания твердого 40-50 %. Технология предусматривает также дополнительную продувку пульпы перед хлорированием воздухом или кислородом, так называемое «двойное окисление». Суть «двойного окисления» (на примере работы фабрики Карлин) заключается в том, что руду в виде пульпы (плотность 40-50% твердого) первоначально обрабатывают воздухом в 4-х последовательно расположенных чанах с добавкой соды (25 кг/т) при подогреве острым паром до температуры 80 °С. Воздух вдувают в днище каждого реактора (8,5-9,1 м³/мин) через перфорированные кольца, откуда он поднимается вверх и дробится на мелкие пузырьки четырехлопастной турбинной мешалкой. Полученную пульпу охлаждают до температуры 50 °С и обрабатывают хлором последовательно в 6 чанах. Расход хлора при этом составляет около 25 кг/т руды. При использовании только одной операции хлорирования расход хлора составлял 200 кг на тонну руды. Прохлорированная пульпа поступает на цианирование совместно с измельченной рудой. Извлечение золота в цианистом цикле из углистой руды составляет 86,9 %, окисленных руд – 88 %, что свидетельствует о достаточно высокой степени пассивирования сорбционноактивного углерода в процессе «двойного окисления».

Горным бюро США [378] проведены сравнительные испытания различных вариантов технологии хлорного окисления углистых и сульфидных золотосодержащих руд газообразным хлором в присутствии активированного угля. Процесс назван CICL (“Carbon in Chlorine leaching”). Испытания имели целью продемонстрировать возможности применения данного способа для переработки углеродсодержащих руд. Установлено, что извлечение золота по методу CICL (90 - 92 %) намного превосходит извлечение металла из этих же руд по традиционной цианистой технологии. При обработке первичных сульфидных руд процесс CICL показал меньшую эффективность.

Для переработки углистых золотых руд и концентратов с повышенной сорбционной активностью применяется также окислительный обжиг с последующим цианированием.

При нагревании в окислительной атмосфере свободный углерод легко взаимодействует с кислородом воздуха. Данный процесс [378] хорошо изучен как с теоретической, так и с практической точек зрения. Окислительный обжиг

является наиболее эффективным универсальным способом подавления сорбционной активности углеродсодержащих золоторудных материалов. При этом эффективность данного процесса тем выше, чем сильнее выражена сорбционная способность этих материалов, и чем выше абсолютное содержание в них углерода. Последнее обстоятельство связано с тем, что реакция окисления углерода является экзотермической и сопровождается значительным тепловым эффектом. Это позволяет в ряде случаев осуществлять процесс обжига без дополнительных затрат топлива.

В качестве примера можно сослаться на опыт работы рудника Кортес. Часть рудного тела отличалась наличием в ней золота, находящегося внутри кристаллической решетки пирита и повышенным содержанием углерода. Эти проблемы удалось разрешить путем строительства обжиговой печи с псевдоожиженным слоем. По принятой на фабрике технологии поступающая с рудника руда дробится до крупности -15 мм в щековой дробилке и направляется в мельницу сухого самоизмельчения. Продукт измельчения разгружается из мельницы в поток горячего воздуха, направленного к воздушному классификатору, где выделяется готовый материал (-1,6 мм), поступающий на склад обжигового цеха. Обоженная руда подвергается цианистому выщелачиванию при сорбции золота на угле. Степень извлечения золота составляет более 80 %.

Необходимо подчеркнуть, что обжиг углесодержащих сульфидных материалов имеет свои специфические особенности [379], отличающие его от обычного обжига «чисто» сульфидных золотых руд и концентратов и оказывающие существенное влияние на технологические и экономические показатели извлечения золота.

Исследованиями [380] показано, что в процессе окислительного и окислительно-хлорирующего обжига сульфидных золотосодержащих материалов углерод играет определенную положительную роль, препятствуя образованию арсенатов железа, ограничивая возможность перехода Au в газовую фазу (вариант хлорирующего обжига). Вместе с тем, при обработке углеродсодержащих концентратов с повышенной сорбционной активностью даже незначительные концентрации свободного углерода могут явиться одной из главных причин недоизвлечения золота в гидрометаллургическом процессе.

В КНР [381-382] разработана технология извлечения золота из упорных концентратов месторождения Ксиньян. Особенностью концентрата является наличие в нем мышьяка, сурьмы и сорбционноактивного углерода, что в совокупности делает этот концентрат весьма упорным для цианирования. С целью повышения извлечения золота предложена технология, включающая окислительный обжиг концентрата с переводом мышьяка, сурьмы и углерода в газовую фазу; щелочную обработку огарка для удаления остатков мышьяка и сурьмы и цианирование в остатке щелочной обработки. В оптимальном режиме процесса достигнуто извлечение в гидрометаллургическом цикле на уровне 95 %.

По патенту [383] рудную пульпу выдерживает в контакте с бактериями в течение 2-10 суток при температуре 15-35 °С, после чего углерод теряет способность сорбировать золото и серебро. Одновременно происходит окисление и частичное разрушение сульфидных минералов. Согласно другому патенту [383], углеродсодержащая руда подвергается одностадиальному микробиологическому выщелачиванию с участием гетеротрофных микроорганизмов или смесей микроорганизмов в условиях, при которых осуществляется их культивация и рост, в результате чего снижается содержание углерода в руде. Обработка таким методом битуминозной пиритизированной золотой руды позволило получить извлечение золота в гидрометаллургическом цикле на уровне 85 %, в то время как при прямом цианировании руды извлечение золота не превышало 5 %. В следующем способе [384] предложен метод биогидрометаллургической переработки сульфидных углеродсодержащих золотых и серебряных руд, в соответствии с которым биообработку проводят в две последовательные стадии. На 1-й стадии осуществляют биоокисление сульфидов при кучном выщелачивании автотрофными микроорганизмами при температуре 15-45°С. Вторая стадия проводится с целью деактивации углерода на основе использования сочетаний гетеротрофных микроорганизмов. Деактивацию углерода производят совместно с выщелачиванием благородных металлов в цианистых или тиокарбамидных растворах в присутствии щелочи [383].

Следует отметить, что наибольшие сложности могут возникнуть при обработке по биогидрометаллургической технологии углистых руд и концентратов, где наличие тонковкрапленного золота в сульфидах сочетается с повышенной сорбционной активностью углистого вещества. В этом плане представляют интерес следующие технологические варианты [385]:

- гравитационно-флотационная перемешка концентратов с разделением их на сульфидный и угольный золотосодержащие продукты; обработка сульфидного продукта по схеме бактериальное выщелачивание-цианирование, угольного концентрата – по специальной технологии, описанной выше, без применения бактериального выщелачивания;

- выделение углистого вещества из кеков бактериального выщелачивания методом флотации. Возможность такого варианта обосновывается наблюдениями, что сульфиды в процессе бактериального выщелачивания депрессируются, т.е. теряют свою флотационную активность, органический углерод в значительной степени сохраняет эту способность. Данный принцип положен в основу нового способа десульфуризации высокосернистых углей. Согласно этому способу угли подвергаются обработке железooksисляющими бактериями, адаптированными к тонкоизмельченному угольному пириту, после чего производится пенная флотация угля. Наибольшая степень отделения пиритной серы (85-90 %) достигается при продолжительности предварительной бактериальной обработки 10 минут. При этом содержание серы в угольном концентрате снижается с 4 до 1 % и ниже [386, 300];

-бактериальное выщелачивание с последующим химическим или термохимическим окислением углистого вещества. По данным работ Иргиредмета на концентратах Бакырчикского месторождения установлено, что комбинация бактериального выщелачивания с окислительным обжигом и последующим цианированием огарков обеспечивает извлечение золота из концентрата (содержание серы 3,6 %; мышьяка 1,6 %; железа 3,7 %; углерода 15,1 %; золота 24,5 г/т) на уровне 94 %, что на 8-10 % превышает извлечение золота по схеме: окислительный обжиг и цианирование и более чем на 30 %-извлечение золота по стандартной биогидрометаллургической технологии [386, 387].

Таким образом, в зависимости от минерального, вещественного состава и морфологических свойств золотосодержащих руд, продуктов и отходов обогащения возможно применение различных технологических схем с использованием экономически обоснованных методов переработки сырья. Экономические расчеты показывают, что энергетические затраты, расходы по уходу за оборудованием и управлением сорбционной технологией значительно меньше по сравнению с другими схемами. Техно-экономические расчеты специалистов США показывают, что метод «уголь в пульпе» может быть рентабельным при переработке руд, содержащих 40 г/т золота и серебра (в сумме) и ниже.

Для переработки таких руд в большинстве случаев также применимы биохимические технологии, позволяющие выщелачивать благородные металлы из пиритного и высокомышьяковистого сырья в условиях атмосферного давления и при обычной температуре, при этом исключается загрязнения окружающей среды, связанных с процессом обжига. В процессе выщелачивания труднообогатимых руд бактериями освобождаются даже субмикрочастицы золота, что делает возможным переработку низкосортного сырья [388].

1.3 Способы переработки золотосодержащих растворов

Процесс цементации основан на вытеснении благородного металла из цианистых растворов цинком или алюминием, имеющих более отрицательный потенциал [389].

Процесс цементации является электрохимическим. Между цинком и раствором начинается обмен ионами, в результате которого на анодных участках цинка происходит его ионизация, а на катодных восстановление золота, кислорода и воды.

При недостаточной концентрации цианида, гидроксид взаимодействует с комплексным цианидом цинка, образуя белый осадок цианистого цинка. Отлагаясь на поверхности цинка, белый осадок препятствует контакту цинка с раствором и затрудняет процесс осаждения. Образование $Zn(OH)_2$ и $Zn(CN)_2$ ведет к разубоживанию золотого осадка и усложняет его дальнейшую переработку.

Весьма существенно и, в большинстве случаев, вредно на процесс цементации влияют примеси. Процесс осаждения резко ухудшается даже при небольших концентрациях мышьяка в растворах.

Наряду с интенсивным развитием сорбционно- бесфильтрационных методов и внедрением их на некоторых металлургических производствах ведутся достаточно серьезные исследования по разработке процесса жидкостной экстракции металлов из пульп. Однако при попытках его реализации в большинстве случаев, отмечены высокие потери экстрагентов в результате образования эмульсий и адсорбции [390,391].

На свойствах некоторых пористых материалов избирательно смачиваться органическими жидкостями в присутствии водных растворов электролитов основана жидкостная экстракция из пульп экстрагентом, находящимся в открытых порах гранул гидрофобных пористых материалов типа полиэтилена [392].

Такой прием позволяет в значительной степени снять ограничения на вязкость и плотность экстрагента, часто существующие при обычной жидкостной экстракции, и использовать органическую фазу, содержащую до 100% экстрагента. Растворитель в этом случае изолируется от твердой части пульпы и прочно удерживается в гидрофобной матрице, что предотвращает образование эмульсии в результате действия твердых эмульгаторов в условиях интенсивного перемешивания.

В настоящее время для сорбции золота и серебра из цианистых растворов кучного выщелачивания применяют активированные угли. По сравнению с растворами, получаемыми при цианировании с перемешиванием, растворы кучного выщелачивания имеют более низкую концентрацию благородных металлов (обычно менее $0,5 \text{ мг/дм}^3$) при относительно высокой концентрации примесей. Особенностью активных углей, как осадителей золота, является их малая чувствительность к присутствию примесей [321, 393-395].

Активные угли (АУ) – пористые углеродные адсорбенты. Их получают из различного органического сырья: древесины, бурых и каменных углей, антрацита, костей животных и т. д. Лучшие сорта угля, отличающиеся высокой механической прочностью, производят из скорлупы кокосовых орехов и косточек плодов [396].

Активные угли можно использовать для сорбции благородных металлов как из осветленных цианистых растворов, так и непосредственно из пульпы.

Подобно ионообменным смолам, активные угли применяют для сорбции благородных металлов непосредственно из пульп. В качестве сорбента используют наиболее механически прочные сорта гранулированного угля, изготавливаемые из скорлупы кокосовых орехов.

Насыщенный уголь можно перерабатывать сжиганием его с последующей плавкой золы на черновой металл или элюированием благородного металла с помощью различных растворителей. Последний метод позволяет регенерировать сорбент и поэтому более рационален. Десорбентами золота могут служить горячие цианистые растворы, жидкий безводный

аммиак, водные растворы сернистого натрия или щелочей и некоторые другие вещества.

Низкое содержание зольных элементов, высокая прочность, относительно развитая система адсорбирующих пор – все это делает косточковые АУ одним из перспективных углеродных адсорбентов. Так, для раствора, содержащего $\sim 5 \text{ г/м}^3$ золота, емкость достигает 9 г/кг.

Для интенсификации процесса сорбции растворы благородных металлов, содержащие сорбент, облучали ультрафиолетом. Для опытов использовали цианистые растворы, предварительно подкисленные до $\text{pH}=5$. Полученные данные показывают, что при облучении растворов время сорбции может быть сокращено с нескольких часов (в данном случае 6 часов) без облучения до 25-40 минут.

За рубежом изучают возможность замены активных углей в пульповом процессе при цианировании золота на ионообменные смолы (RIP-процесс) [397].

Смолы превосходят все типы гранулированных активных углей по скорости и величине равновесной сорбции ауороцианида. Это определяет использование меньшего количества сорбента в процессе и меньшие размеры оборудования.

Основанием для таких разработок являются недостатки угольно-сорбционной технологии:

- значительные (до 100-200 г/т руды) механические потери углей, что увеличивает эксплуатационные расходы;
- забивание пор углей тонкими шламами и осадками солей кальция, таллия и других металлов;
- резкое снижение сорбционной емкости в присутствии органических соединений (керосин, флотореагенты и другие);
- активные угли требуют регулярной термоактивации для удаления адсорбированных органических веществ;
- сложная схема элюирования, включающая обработку углей при повышенных температурах и давлении, что увеличивает капитальные затраты [321].
- отсутствие в ряде стран сырьевых источников для получения механически прочных углей (скорлупы кокосовых орехов) [397].

В отличие от АУ смолы не подвержены отравлению органическими веществами, такими как флотационные реагенты, машинные масла и смазки или растворители, каждый из которых может существенно снизить емкость углей по золоту. Аналогично, такие примеси, как гематит и минералы глинистого типа, являются депрессорами сорбции золота на углях, но оказывают малое воздействие на смолы;

Возможен синтез разнообразных ионообменных смол с заранее заданными свойствами, в том числе с высокой емкостью и селективностью по золоту. В случае углей такое многообразие отсутствует.

В последнее время синтетические сорбенты получили широкое применение в решении экологических проблем, опреснении минерализованной воды, гидрометаллургии и др. [398-405].

Синтетические иониты в промышленности получают 3 методами:

- поликонденсацией соединений, содержащих ионообменные группы, полимеризацией виниловых мономеров с ионогенными группами,
- полимераналогичными превращениями сополимеров винилароматических, винил- и аллилалифатических соединений с дивиниловыми мономерами [406,407].

Ионообменные смолы синтезируют путем полимеризации, сополимеризации и поликонденсации мономерных молекул органических соединений. Ионогенные группы вводят в исходные мономеры или в уже готовую матрицу.

Производство ионитов поликонденсационного типа имеет доступную базу.

На ионообменные свойства смолы большое влияние оказывает природа фиксированного иона. Наиболее часто у анионитов в качестве фиксированных ионов служат: $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$, $\equiv\text{NH}^+ \equiv \text{N}^+$ [408].

Ионный обмен может протекать только в условиях, когда ионогенная группа диссоциирована. По степени диссоциации ионогенной группы, содержащей в качестве противоиона гидроксильную группу, OH^- , ионообменные смолы делят на сильно- и слабоосновные аниониты.

Сильноосновные аниониты способны к обмену анионами как в кислой, так и щелочной среде; в качестве ионогенных групп они содержат хорошо диссоциирующие четвертичные аммониевые или пиридиниевые основания, или их соли. В состав слабоосновных анионитов входят первичные, вторичные и третичные аминогруппы или пиридиновая группа.

Помимо сильно- и слабоосновных ионитов существуют аниониты смешанной основности (полифункциональные). Такие аниониты содержат одновременно сильноосновные четвертичные аммониевые группы и слабоосновные аминогруппы.

Большое распространение получили ионообменные смолы с четко выраженными физическими порами – макропористые иониты. Такие иониты имеют развитую внутреннюю поверхность, достигающую $40-60 \text{ м}^2$ на 1 г ионита против $0,1-0,2 \text{ м}^2$ для обычных гелевых ионитов. Благодаря наличию крупных пор и каналов, облегчающих диффузию ионов к активным центрам, макропористые иониты отличаются повышенными кинетическими свойствами [409, 410].

Обычно ионообменные смолы получают в виде гранул правильной сферической формы размером от 0,5 до 3 мм.

Сорбция золота ионитами – направление, которое активно развивается в золотоизвлекательной промышленности [411-413].

Механизм ионообменного процесса включает пять стадий: 1) диффузию ионов в растворе электролита к поверхности зерна; 2) диффузию внутри зерна

к месту обмена ионов; 3) собственно ионный обмен; 4) диффузию вытесненного противоиона внутри зерна к его поверхности; 5) диффузию противоиона от поверхности зерна в раствор электролита [414-416].

Слабоосновные конденсационные аниониты различных марок получают путем поликонденсации фенилендиамин, метиламина, мочевины, гуанидина и алифатических аминов с формальдегидом. Известны такие слабоосновные аниониты, как Анкалит АТ-6, АН-1, ЭДЭ-10П, ММГ-1, НО, АН-2Ф, Амберлайт IR-4В, Айонек А-300 и т.д.

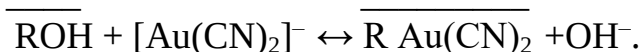
Сорбцию благородных металлов ионообменными смолами можно осуществлять как из ответвленных цианистых растворов, так и непосредственно из пульпы в процессе цианирования.

При переработке глинистых золотосодержащих руд возникают трудности при фильтрации, обезвоживании и отмывке растворимого золота, которые вызывают большие потери золота и цианидов с отвальными хвостами. Метод сорбционного выщелачивания позволяет частично или полностью исключить из схемы обогащения процессы обезвоживания, интенсифицирует процесс, повышает извлечение золота и позволяет применить при цианировании более низкие концентрации цианида [88].

Исследование по сорбционному выщелачиванию золота из глинистых руд месторождений Казахстана [417,418] показали возможность осуществления такого процесса с использованием анионитов АВ-17×8, АП-3, АП-3×8П, АП-2×8П и АП-2×4П. Максимальное извлечение золота (96-97 %) достигается за 2-3 часа.

Сорбция из пульпы позволяет устранить из технологической схемы золотоизвлекательных фабрик громоздкую и дорогостоящую операцию фильтрации и промывки пульпы после цианирования [419,420]. Другое достоинство состоит в том, что во многих случаях она обеспечивает значительно более высокое извлечение золота. Это связано с тем, что введение ионита в цианируемую пульпу резко снижает концентрацию золота в растворе и, следовательно, сорбцию природными сорбентами (углистыми веществами, тончайшими частицами углистых минералов), часто присутствующими в золотосодержащих рудах.

При контакте ионита с цианистым раствором золото переходит в фазу смолы [401]:



Кроме золота на анионите сорбируются многочисленные примеси, присутствующие в цианистых растворах. В результате протекания побочных реакций часть активных групп ионита оказывается занятой анионами примесей, что снижает емкость смолы по золоту, поэтому при сорбции из технологических цианидных растворов концентрация примесей в которых может в десятки и даже в сотни раз превосходить концентрацию золота,

изотерма сорбции всегда расположена ниже, чем при сорбции из модельных золотосодержащих растворов.

Важной характеристикой ионитов является их селективность по отношению к золотоцианистому комплексу. Селективность ионитов зависит от их природы. Многочисленные исследования показывают, что аниониты смешанной основности значительно превосходят по селективности сильноосновные аниониты. В большинстве случаев между селективностью анионита и его емкостью по золоту существует связь: чем селективнее сорбент, тем выше его емкость. В первую очередь сорбируются анионы, обладающие малым сродством к иониту (железо, медь, серебро). Однако при увеличении длительности контакта эти анионы постепенно вытесняются ионами с повышенным сродством к смоле (золото, цинк, никель). Поэтому при насыщении ионита из поликомпонентных растворов его емкость по золоту, цинку и никелю постепенно возрастает, а по железу, меди и серебру проходит через максимум.

Используя для аминирования триметиламин, получили высокоосновный анионит АВ-17, широко применяемый в промышленности. Анионит стоек по отношению к кислотам, щелочам и окислителям, механически прочен, предназначен для обескремнивания воды и для удаления слабодиссоциирующих кислот из различных растворов и поглощения тяжелых металлов в виде комплексных анионов.

М.С. Гирдасов и И.Н. Плаксин [421] провели исследования по сорбции золота из цианистых растворов некоторыми ионитами. При сорбции золота из растворов (г/л: 40NaCN; 20 NaOH; мг/л: 4,8 Au; 13,0 Cu; 28,9 Zn; 9,8 Fe; 2,9 Sb; 1,8 As; 185,0 S; 23,6 NaSCN; pH=11,7), анионитами АВ-17 в OH- и в Cl-форме полная обменная емкость оказалась ниже, чем у активированных углей (0,89 % по массе), что объясняется наличием конкурирующих анионов.

Проводились также исследования со слабоосновным анионитом АН-18 [422]. Известно, что наличие диметиламина в качестве активной группы улучшает сорбционные характеристики ионообменных смол. При сорбции золота из цианидных растворов емкость анионита составила в Cl-форме 94,8 мг/мл и в OH-форме – 95,7 мг/мл, т.е. около 19 % (по массе). На промышленных растворах емкость значительно снижается (до 5 % по массе), но все-таки остается более высокой, чем у АВ-17. Это свидетельствует о большей селективности анионита АН-18.

Из сильноосновных анионитов в настоящее время применяются в различных отраслях промышленности аниониты АВ-15, АВ-18, АВ-19, АВ-20, получаемые из различных продуктов путем полимеризации. Аналогичным образом в США получают аниониты Амберлит IRA-400 и Дауэкс-1, в Англии – зеролит FF, в Германии - вофатит SBW S AM ACD [423].

Ряд исследований по изучению ионообменного процесса был выполнен одной из английских компаний. Проект был выполнен на рудах рудника «Вест Дрифонтэйн» (Трансвааль, Южная Африка) [425].

Было испытано 20 образцов смол различного состава на искусственных и заводских растворах. На синтетических растворах лучшие показатели по обменной емкости и селективности были получены на смоле Деацитит Н с 24% сильноосновных групп. На заводских растворах, полученных при цианировании пиритного концентрата, резко снизилась емкость смолы по золоту.

При пропускании раствора, через смолу Деацитит Н (2,7 % сильноосновных групп), содержащего 300 мг/л Au, со скоростью, обеспечивающей контакт со смолой в течение 2 мин, емкость по золоту была получена низкая – 3,5 г/л.

Исследования по снижению pH раствора показали, что обменная емкость по золоту может быть увеличена до 20 г/л при использовании ионита в Cl-форме (pH=6,9), но при этом понижается избирательная сорбционная способность смолы по золоту.

Делались попытки повысить обменную емкость смолы переводом золотоцианистой соли в кислую форму $[HAu(CN)_2]$ за счет предварительного пропускания раствора через колонку с сильноокислым катионитом Цеокarb – 225. При этом золото не сорбировалось на катионите, последующее же пропускание раствора через колонку со смолой Деацитит Н позволило получить емкость по золоту до 240 г/л. Однако, вследствие необходимости вести сорбцию в кислой среде (pH 3,3-3,5), от такого процесса пришлось отказаться. Применение смолы в формах различных солей (хлорида, сульфата, нитрата, тиоцианата и т. д.) показало, что ее емкость по золоту во всех случаях практически остается одинаковой.

Большое значение в ионообменных процессах играет явление комплексообразование, так как за счет него возможно селективное разделение металлов. В качестве комплексообразователей при разделении металлов ионообменным методом могут быть использованы алифатические оксикарбоновые кислоты, оксисульфокислоты и их соли.

Одна из компаний предлагает в цианистый раствор, содержащий Au, Ag, Cu, Ni, Zn и Co, в качестве комплексообразователя вводить формальдегид и затем вести сорбцию на смолах: Амберлит IR-100 и Амберлит IR-120, Дуалит C-25 и т. д. Отделению благородных металлов от примесей основного характера посвящена также работа Костера и Шмуклера [426]. По их данным в полимерную матрицу смолы вводят комплексообразующие хелатные группы – аминокгруппы.

Эта смола связывает благородные металлы и совершенно не связывает основные металлы. Широкое применение нашли полифункциональные аниониты, селективно сорбирующие золото-цианистый комплекс из растворов и пульп сложного состава. Б.Н. Ласкорин с сотрудниками [423] разработал метод синтеза и изготовил опытную партию селективного по золоту анионита АМ-2Б.

Бифункциональные аниониты АМ-2Б, АП-2х12п и АП-3х8п значительно превосходят сильноосновный анионит АМ-п как в отношении

селективности, так и в отношении емкости по золоту. Из бифункциональных анионитов наибольшую емкость и селективность проявляет анионит АМ-2Б. Описано извлечение благородных металлов из бедных растворов с помощью сорбентов с радиационно-привитыми структурами [427].

Исследовались образцы ионитов фирмы “Пьюролайт”: А180 – содержащая гуанидиновые ионогенные группы с $pK_a \approx 13$, емкость 0,7 г·экв/кг; А580 – сильноосновная анионообменная смола с объемными заместителями у азота, емкость 1,1 г·экв/кг; S990 – слабоосновная смола с первичными и вторичными аминогруппами, емкость 2,13 г·экв/кг; А830W – смола со слабоосновными полиаминными группами на акриловой матрице; А170 – смола со вторичными аминогруппами, объемными заместителями у азота, емкость 3,36 г·экв/кг; АМ-2Б (приведена для сравнения), емкость по высокоосновным группам ≈ 1 г·экв/кг. Максимальной емкостью обладает А580, одинаковой с эталоном (АМ-2Б) при практически одинаковой селективности. Так как образцы А580 и АМ-2Б обладают одинаковой емкостью, то влияние объемных заместителей у азота, очевидно, не оказывает заметного действия. Смола S990 имеет емкость по золоту 0,36 мас.%, что меньше максимума, но с лучшей селективностью. Гуанидиновая смола А180 с емкостью 0,7 г·экв/кг имеет емкость ниже, чем А580 – 0,29 мас. %, но превосходит последнюю по селективности. Этот тип смолы, очевидно, обладает лучшими емкостными показателями по золоту при увеличении общей обменной емкости [424].

Катионообменные мембраны на основе радиационно-облученных полимеров используют в электролитических ячейках типа «Эко-Сел» для производства порошков благородных металлов. В результате электролиза золото и серебро осаждаются на вращающемся катоде из нержавеющей стали, счищаются с него и оседают на дно электролизера.

Каскад таких электролизеров позволяет перерабатывать растворы с низкой концентрацией металла: 1 мг/дм³ и менее.

Проведены исследования по оценке возможности использования радиационно-химической обработки (пучком ускоренных электронов – ПУЭ) для изменения технологических свойств упорных руд и продуктов их переработки. Предварительная обработка сорбентов (активированного угля марки АГ-95 и анионообменной смолы АМ-2Б) ПУЭ приводит к повышению их сорбционных свойств, в большей степени это сказывается на АМ-2Б. Обработка цианид-содержащего раствора (300 мг/дм³) ПУЭ с дозой 5 Мрад позволяет снизить концентрацию цианида на два порядка [428].

Известен способ извлечения золота, включающий две стадии: в первую стадию измельченный материал смешивают с раствором серной кислоты в смеси с солями железа (III) и подвергают перемешиванию, а во вторую стадию материал, содержащий благородные металлы, смешивают с раствором серной кислоты, содержащим в качестве окислителя активный хлор, образующийся в результате взаимодействия с хлорид-ионами в кислой среде, и ионы кобальта (III), и при поддержании концентрации тиокарбамида 40-100 г/дм³

техническим результатом является более полное извлечение благородного металла [429].

Сорбционное выщелачивание благородных металлов практически полностью вытеснило применяемые ранее технологические схемы, основанные на трудоемких и малопроизводительных фильтрационно-цементационных методах выделения золота из цианистых растворов.

Техника и технология извлечения золота из цианистых пульп активированными углями и ионообменными смолами подробно описаны в [430]. В Российской Федерации и странах СНГ данную технологию практикуют на Куранахской, Лебединой, Капамкенской, Североенисейской (Россия); Мурунтауской (Узбекистан); Макмальской (Кыргызстан); Арагатской (Армения) золотоизвлекательных фабриках [431].

В странах СНГ и Республике Казахстан извлечение благородных металлов из продуктивных растворов кучного выщелачивания осуществляется по сорбционной технологии на активированном угле и традиционной промышленной ионообменной смоле АМ - 2Б («анионит макропористый, бифункциональный») [432].

Применение активированного угля для извлечения золота из раствора имеет многолетнюю историю. Еще в 1894 г. Джонсоном был получен патент на применение древесного угля для осаждения золота из щелочных цианистых растворов [433].

Сорбция золота и серебра на активированных углях носит сложный характер и обусловлена взаимодействием угля с кислородом воздуха. При контакте угля с кислородом воздуха при комнатной температуре на его поверхности образуются непрочные соединения кислорода, которые при соприкосновении с водными растворами переходят в них в виде гидроксильных групп [434]. Поверхность угля заряжается положительно, и уголь становится электрохимическим анионообменником. Для сорбции комплексных анионов благородных металлов применяют «положительные» угли, в частности, торфяной уголь СКТ, каменноугольные АГ-3, АГ-5; древесные угли БАУ и DRK; битумный уголь САЛ; уголь структурного промежуточного типа КАД; высокотемпературный бакелитовый уголь АУ-50 [435].

Механизм сорбции активированными углями цианидного комплекса золота недостаточно изучен. Так, уголь может поглощать комплексные ионы $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ как таковые, сорбировать их с образованием на поверхности угля карбониллов состава $\text{AuCNCO}(\text{CN})_2$ и восстанавливать их с выделением металлического золота [436].

В настоящее время активированные угли применяют для сорбции благородных металлов, как из осветленных цианистых растворов, так и непосредственно из пульп. При относительно высокой концентрации примесей в растворах и пульпах применение углей, благодаря их высокой селективности, более целесообразно, чем использование ионообменных смол. Это показано в работе [437], рассматривающей процесс сорбционного

концентрирования золота на углях, полученных из косточек фруктовых деревьев.

Одним из существенных недостатков сорбционного процесса с применением угля является значительные потери его за счет стирания острых граней. Истершийся в процессе уголь собирается на конечной стадии адсорбции на предохранительном сите (с диаметром отверстий 0,5), а затем сжигается для извлечения золота и серебра. Невысокое содержание золота в измельченном угле объясняется тем, что насыщенный мелкий уголь приходит в равновесие с цианистой пульпой. Чем дольше время этого контакта, тем меньше золота уносится с измельченным углем из адсорбционной цепи. Одним из путей снижения потерь угля может явиться организация предварительной шлифовки угля перед подачей его в адсорбционные аппараты. Другое направление – это уменьшения абразивности пульпы за счет «смазки» ее глиной [396].

Технология гидрометаллургического способа извлечения золота из руд, включающая переделы цианирования, разделения твердых и жидких фаз и цементации золота на цинковой пыли, оставалось неизменной до 70-х годов XX в. Она эффективна и экономична, но мало пригодна для переработки низкосортных и некоторых комплексных руд. В частности, из-за затрудненной фильтрации шламов, получаемых из глинистых руд, потеря золота в фильтр – остатке превышает 1,0 % (0,03-0,05 мг/л раствора). Одно из основных направлений в технологии извлечения золота заключается в применении адсорбции золота на активированном угле взамен цементации на цинковой пыли. Адсорбция не требует использования осветленных растворов; цианид золота можно извлекать непосредственно из шламов. При этом потери золота не превышают 0,01 г/т. Впервые этот способ был внедрен в промышленном масштабе по рекомендации Горного бюро США в 1973 г. на руднике Homestake в Южной Дакоте, США, перерабатывающем ~ 2000 т/сут шламов. Он получил широкое распространение в мире и в настоящее время используется при получении > 50 % всего добываемого в мире золота. Другое преимущество этого способа - его универсальность; его можно применять не только при переработке трудно фильтруемых шламов, но и для различных флотационных концентратов, хвостов от флотации, огарков от обжига репульпированных фильтр-остатков и других отвальных материалов. Этим способом в настоящее время перерабатывают 35-45 млн. т/год хвостов с получением ~ 20 т/год золота. Описан химизм цианирования и цементации [437].

Первые исследования по сорбционному выщелачиванию углистых золотых концентратов проведены в Иргиредмете в 1968 г. Результаты этих исследований показали возможность значительного (на 10-12 %) повышения извлечения золота в цианистом процессе при условии совмещения операций выщелачивания и сорбции [438].

За рубежом переработка углистых руд осуществляется с применением CIL – процесса. Например, в Австралии применение угольно-сорбционного процесса при переработке углистых руд позволило за 2 года вдвое увеличить

производство золота благодаря вовлечению в эксплуатацию забалансовых руд с содержанием золота 2 г/т. В патенте США для извлечения золота из тонких углеродсодержащих пылей, образующихся при гидрометаллургической переработке золотосодержащего сырья, предложено смешивать их с крупнозернистым (фракция 2,4 мм) активированным углем в водной пульпе цианидов натрия или калия (0,1-0,5 %). В данных условиях золото десорбируется из тонких пылей и поглощается активированным углем. Режим десорбции – сорбции: температура 25 °С, рН 7-14, продолжительность обработки до 7 часов, число оборотов мешалки 300 об/мин. Извлечение золота в активированный уголь составляет 86 % за 3 цикла описанного процесса при отношении твердых продуктов 1:1. В качестве реагентов кроме цианидов могут быть также использованы тиомочевина, тиосульфаты или сульфиты [396].

С целью повышения извлечения золота при цианировании углеродсодержащих руд (концентратов) с высокой сорбционной активностью, процессы СІІ и RІІ часто комбинируются с другими методами подавления активности природного углерода, например, с помощью ПАВ, хлорного окисления или окислительного обжига.

Достаточно интересным представляется вариант процесса СІІ, где в качестве сорбентов золота используются присутствующие в исходной руде углистые вещества. По данному варианту тонкоизмельченная руда (содержащая более 1,0 % активного углерода) подвергается обработке цианистыми и тиокарбамидными растворами. Растворяющееся при этом золото сорбируется углистым веществом, которое затем выделяется из пульпы методом пеной флотации. Получаемый концентрат перерабатывается принятыми для такого рода материалов металлургическими методами. Хвосты флотации, в зависимости от содержания в них золота, выбрасываются в отвал или подвергаются дополнительной переработке, например, по методу СІР при температуре 50-70° С. Очевидно, что эффективность данного варианта может быть повышена за счет дополнительного введения в цианистую пульпу некоторого количества порошкообразного активированного угля для получения хвостов флотации с отвальным содержанием золота.

Традиционные методы переработки бедных, упорных руд с высоким содержанием токсичных элементов, применяемые в настоящее время, неэффективны. В специализированных центрах наряду с постоянно модернизируемыми традиционными способами постоянно разрабатываются новые подходы к решению проблем, связанных с переработкой сложного сырья, среди которых гидрометаллургические, в частности биохимические, занимают одно из ведущих мест. Использование микробиологических способов переработки сырья также связано со специфическими проблемами, требующими новых решений. Так, технологические схемы, основанные на применении экстремальных ацидофилов, ограничены оптимумом их жизнедеятельности и требуют дополнительных операций по распульповке. В связи с этим проведение фундаментальных и технологических исследований

по переработке упорных флотационных концентратов представляется необходимым и актуальным.

Анализ литературных данных показал, что:

- бактериальное выщелачивание является эффективным методом для переработки упорных золотосодержащих сульфидных флотационных концентратов и руд;

- для выщелачивания золотосодержащего сырья в основном применяются в качестве растворителя разбавленные растворы цианида натрия;

- основные параметры бактериального и химического выщелачивания определяются экспериментально в зависимости от химического и минералогического состава концентрата;

- механизм и кинетика растворения золота из измельченного флотационного концентрата гетеротрофными бактериями изучены недостаточно.

Как показывает анализ литературных и патентных источников информации, основными направлениями совершенствования процесса выщелачивания золота являются:

- сокращение расходов реагентов;
- селективное извлечение полезных компонентов;
- оздоровление окружающей среды;
- снижение капитальных затрат на организацию процесса.

Преимущества сорбционной технологии по сравнению с процессами цементации и экстракции заключается в следующем: исключается необходимость в операции разделения твердой и жидкой фаз при переработке пульпы, что позволяет сократить операцию фильтрации; жидкая фаза сбросной пульпы имеет более низкие концентрации цианида и не содержит солей цинка, а также органических веществ, благодаря чему сокращаются потери металлов и уменьшаются затраты на обезвреживание сточных вод. Другим достоинством сорбционных методов в отличие от экстракционных процессов является исключение образования третьих фаз- «бород», а также загрязнения товарной продукции органическими соединениями [39].

Литературный обзор известных способов позволяет ориентироваться на переработку золотосодержащих сульфидных флотационных концентратов методом сорбционного выщелачивания. Учитывая вышесказанное, для разработки технологии сорбционного выщелачивания упорного флотационного концентрата необходимо изучить свойства и жизнеспособность бактерий непосредственно в процессе выщелачивания, определить кинетические характеристики процесса растворения золота из флотационного концентрата, отработать оптимальный режим выщелачивания флотационного концентрата, провести физико-химические исследования растворов и твердых продуктов до и после выщелачивания флотационного концентрата и обезвреживания хвостов выщелачивания. Кроме того, необходимо проверить технологию сорбционного выщелачивания в укрупненно-лабораторных условиях.

1.4 Способы извлечения и разделения золота и примесных компонентов из цианидно-щелочных растворов и пульп.

Экстракционные способы извлечения и разделения золота и примесных компонентов.

Золотосодержащие руды по своему вещественному составу и формам нахождения золота весьма многообразны и в каждом конкретном случае необходима индивидуальная технология их переработки. Характерной особенностью золотосодержащих руд является крайне низкое содержание в них основного ценного компонента.

Вскрытие сырья в промышленности осуществляется в цикле рудоподготовки (дробление, измельчение), при проведении процессов обогащения (гравитация, флотация) и в процессе обжига.

Зачастую даже сверхтонкое измельчение материала не позволяет достичь необходимой степени вскрытия.

Для переработки сложных, сульфидных руд, с тонковкрапленным золотом предусматривается проведение окислительного обжига после предварительного дробления, измельчения, классификации, обогащения с последующей гидрометаллургической обработкой полученных огарков цианированием. Режим и стадийность процесса обжига определяют исходя из конкретного химического и фазового состава исходного сырья [441, 163].

Процесс обжига подразделяется на: сульфатизирующий, хлорирующий с возгоном золота в газовую фазу [174, 442], окислительно-хлорирующий и вакуумный [444 – 446]. Вскрытие сырья с тонкодисперсным золотом может проводиться хлоридной электроплавкой [443]; плавкой совместно с медными и свинцовыми концентратами.

Пиromеталлургические методы вскрытия золоторудного сырья характеризуются сложным аппаратным оформлением с громоздкой системой пылегазоулавливания. Эти методы приемлемы и экономически оправданы, в основном, для переработки предварительно обогащенных золотосодержащих пром-продуктов и концентратов.

Переработка бедного золотосодержащего сырья, в связи с ужесточением требований к золотоперерабатывающим предприятиям по охране воздушного бассейна и необходимостью исключения потерь золота с продуктами возгона, экологически и экономически целесообразна методами гидрометаллургии.

Гидрометаллургические методы вскрытия золотосодержащего сырья осуществляются: автоклавным выщелачиванием (кислотное, щелочное) [447, 448]; азотнокислотным выщелачиванием [15]; кучным выщелачиванием с применением микроорганизмов [450-453].

В настоящее время в странах дальнего и ближнего зарубежья и в Казахстане для выщелачивания золотосодержащих руд, концентратов, вторичного сырья и отходов переработки применяются в основном цианиды, образующие хорошо растворимые комплексы благородных металлов, и

являющиеся наиболее эффективными и потому наиболее распространенными растворителями золота и серебра.

Процессы цианидного выщелачивания могут проводиться в пачуках с разделением жидкой и твердой фаз и последующем осаждении золота из растворов; в пачуках с последующим извлечением золота с применением угольных сорбентов (метод «уголь в пульпе»); в кучах с дальнейшей сорбцией золота из растворов угольными сорбентами или ионообменными смолами.

Проблема извлечения и разделения золота и примесных элементов из цианидно-щелочных растворов является предметом многочисленных исследований. Перешедшие в раствор золото и серебро в виде цианидных комплексов могут быть выделены цементацией металлическим цинком или алюминием [454 – 456], экстракцией [457 – 476], сорбцией активными углями [477- 490] или ионообменными смолами [490 – 522].

На золотодобывающих предприятиях ранее широко использовался метод цементации золота металлическим цинком [454, 456]. Данный метод в отдельных случаях обеспечивает высокое извлечение золота из хорошо осветленных растворов, богатых по целевому металлу и низким содержанием примесей. Однако для цианидных растворов сложного солевого состава с низким содержанием золота метод цементации не приемлем, поскольку при некоторой предельной концентрации меди, мышьяка, сурьмы, кальция, магния, сернистого натрия цементация золота практически прекращается [454]. Кроме того, метод цементации обуславливает получение сложных по вещественному составу осадков (шламов). Дальнейшее сернокислотное выщелачивание осадков, протекающее с бурным пенообразованием и сопровождающееся выделением ядовитых газов: синильной кислоты - HCN , арсина - AsH_3 , стибина - SbH_3 , связано с необходимостью проведения процесса в изолированном помещении оснащенном герметичной кислотоупорной аппаратурой и мощной приточно-вытяжной системой.

Анализ научно-технической информации показывает, что для извлечения благородных металлов из различных сред используются экстракционные и адсорбционно-ионообменные процессы.

1.5 Экстракционные способы извлечения и разделения золота и примесных компонентов

Возможность применения жидкостной экстракции для извлечения благородных металлов из растворов различного типа освещена в ряде работ [457 – 476].

Известные методы экстракционного извлечения золота, в основном, предназначены для аналитических целей.

Экстракционное извлечение благородного металла может осуществляться из кислых растворов, благодаря его способности образовывать комплексные кислоты, например, HAlCl_4 , сольватирующими экстрагентами или из

цианидно-щелочных растворов в виде $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ анионообменными экстрагентами.

Для извлечения золота из солянокислых растворов известно большое количество различных экстрагентов: алкилфосфорные эфиры, кетоны и другие кислородсодержащие органические соединения, и их производные [505 – 518]. Однако, экстрагенты этого класса не пригодны для извлечения золота непосредственно из цианидно-щелочных растворов.

Экстракция золота из цианидно-щелочных растворов изучена с применением аминсодержащих экстрагентов [472 – 476].

Предложен способ экстракционного извлечения цианидных комплексов золота и серебра из промышленных растворов 10 % - м раствором технического триоктиламина (ТОА) или триалкиламина (ТАА) в керосине. Благодаря высокой селективности ТОА по отношению к драгоценным металлам, уже в процессе экстракции достигается отделение их от большого количества сопутствующих примесей, что позволяет получать соединения золота и серебра высокой степени чистоты. Причем величина коэффициентов распределения золота и серебра практически не зависит от концентрации металлов в исходном растворе и от объемного соотношения экстрагента и водного раствора. Величина коэффициентов распределения серебра значительно меньше, чем золота, что свидетельствует о большем сродстве золота к ТОА. Равновесное распределение золота между органической и водной фазами достигается достаточно быстро, то есть полнота извлечения золота из растворов обеспечивается в течение одной минуты, в то время как серебро экстрагируется до равновесного значения в течение пяти минут. Разделение органической и водной фаз происходит довольно быстро и не сопровождается образованием устойчивых эмульсий. Реэкстракцию благородных металлов рекомендовано проводить солянокислым раствором тиокарбамида или слабым раствором серной кислоты. Концентрация золота и серебра в реэкстракте составляет более чем 3 г/дм^3 [37, 38].

Практика использования экстракционных процессов. Экстракционное извлечение золота применяется в промышленности только из кислых растворов [461, 463, 465, 467].

В частности, на установке для аффинажа платиновых металлов в Ростоне, золото экстрагируют метилизобутилкетонем из солянокислых растворов, полученных при растворении платиновых концентратов. Из органической фазы золото выделяют в виде богатого осадка [465].

В Gamex – процессе золото из соляно-азотнокислых растворов, полученных при выщелачивании золотосодержащих упорных сульфидных руд смесью 3-6 М HCl и 1-2 М HNO_3 , извлекают четырехступенчатой селективной экстракцией 5-20 % триалкиламином. В качестве солюбилизующей добавки используют Solvesso - 100. Полученный экстракт промывают 0,5 молярным раствором азотной кислоты. Реэкстракцию золота осуществляют смесью 0,25 М растворов соляной кислоты и 0,25 М раствором тиомочевины. Извлечение золота в реэкстракт за шесть степеней составляет 99

%. Реэкстракт с содержанием золота 1 - 10 г/дм³ направляют на электролиз [464].

Основным недостатком жидкостной экстракции является невозможность извлечения благородных металлов непосредственно из цианидно-щелочных пульп.

Мировая практика выделения золота из цианидно-щелочных растворов и пульп, основана на сорбционных способах извлечения и отделения благородных металлов от примесных элементов.

Вопросам сорбции благородных металлов из растворов и рудных пульп посвящено большое количество исследований, в которых для извлечения золота и серебра применяют разнообразные природные и синтетические материалы неорганического и органического происхождения [477 – 522].

Сорбционные способы практически полностью вытеснили применяемые ранее технологические схемы, основанные на трудоемких и малопроизводительных фильтрационно - цементационных методах выделения золота из цианидных растворов.

Практический интерес для извлечения золота имеют как активированные угли, так и ионообменные смолы. Вопрос определения преимущества одного вида сорбента по сравнению с другим (уголь - смола) является довольно сложным и может быть решен исходя из конкретных условий каждого месторождения, технологической схемы и экономических расчетов.

Каждый тип этих сорбентов имеет свои преимущества и недостатки. В отличие от ионообменных смол угли обладают достаточной селективностью по отношению к благородным металлам, не подвергаются деструкции при контакте с различными растворами, что исключает наличие в этих растворах органических примесей, и имеют жесткую структуру. Высокая химическая и термическая стойкость активированных углей позволяет при необходимости проводить элюацию сорбированных веществ концентрированными кислотами на холоде и при нагревании; водяным паром при температуре, превышающей 100 °С. Кроме того, активированные угли значительно дешевле ионообменных смол.

Сорбция золота и серебра на активированных углях носит физический характер и обусловлена взаимодействием угля с кислородом воздуха. Если уголь после активирования вступает в контакт с кислородом воздуха при комнатной температуре, то на нем образуются соединения, имеющие основной характер. Кислород в этих соединениях связан относительно не прочно и при соприкосновении с водными растворами переходит в раствор в виде OH⁻ - групп. Поверхность угля заряжается положительно и является электрохимическим анионообменником [396]. Для сорбции комплексных анионов благородных металлов применяют «положительные» угли, в частности торфяной уголь СКТ; камено-угольный АГ - 3, АГ - 5; древесные угли БАУ и ДЯК; битумный уголь САЛ; уголь промежуточного структурного типа КАД; высокотемпературный бакелитовый уголь АУ - 50 [477 – 479]. Изучена кинетика сорбции золота с использованием угля марки ИПИ-Т [47, 49].

Большинство зарубежных предприятий используют уголь, полученный из скорлупы кокосовых орехов, обладающий большой механической прочностью и стойкостью против износа, а также достаточной емкостью по золоту [396]. Для сорбционного выщелачивания лежалых хвостов и рудных пульп фирмой American Cyanamid (США) используется активированный уголь с магнитными свойствами - уголь Magchar [39].

В настоящее время активированные угли применяют для сорбции благородных металлов как из осветленных цианистых растворов (растворы кучного выщелачивания и сливов обогатительных фабрик, перерабатывающих полиметаллические руды), так и непосредственно из пульп.

При относительно высокой концентрации примесей в растворах и пульпах применение углей, благодаря их высокой селективности, более целесообразно, чем использование ионообменных смол.

В случае малой механической прочности и невозможности повторного использования насыщенный активированный уголь перерабатывают озолением с последующей плавкой на черновой металл [480].

Более рациональным способом переработки углей является проведение элюации золота и серебра различными десорбентами - горячими цианидными растворами, жидким (безводным) аммиаком, водными растворами сернистого натрия или щелочи с последующей регенерацией углей для их повторного использования. С целью увеличения скорости элюирования благородных металлов, процесс ведут при повышенных температурах (120 - 130 °С) и давлении (400 - 500 кПа) [39, 481, 482].

Для элюации благородных металлов из насыщенных углей в основном применяются горячие цианидные растворы [483]. Процесс ведут в динамических условиях растворами с концентрацией 0,1 - 0,2 % NaCN и 1 - 2 % NaOH при 115 - 125 °С соблюдая режим противотока.

На золотоизвлекательных фабриках США и Канады широко применяется способ десорбции золота из насыщенного угля горячими (93 °С) щелочно-цианистым раствором, содержащим 1,0 % едкого натрия и 0,1 % цианистого натрия. При весовом соотношении раствора к древесному углю равному 200:1, десорбция золота составляет 99 %. Из богатого десорбента золото может быть извлечено цинковой пылью или электролизом [396, 437].

Другой способ десорбции золота заключается в обработке угля 0,4 % раствором едкого натрия в автоклаве при температуре 150 °С, с последующим выделением золота из охлажденного раствора электролизом. Насыщенный уголь может содержать золота до 16,5 кг/т. После съема золота активированный уголь может быть снова использован 3-4 раза без реактивации. С целью регенерации угли обрабатывают разбавленным раствором соляной или азотной кислот, а затем прокаливают при 600 - 800 °С без доступа воздуха.

Практика использования угольно-сорбционных процессов. Угольно-сорбционная технология стала применяться с 1916 года на золотоизвлекательной фабрике в Австралии, где для сорбции золота цинк был заменен древесным углем, и затем этот метод применили на ряде небольших

золотоизвлекающих фабрик США. На заводе Карлтон в США, для извлечения золота из бедных хвостов флотации используют активированный уголь. Насыщенный золотом уголь подвергают обработке горячим раствором едкого натра и цианида с последующим выделением золота электролизом [477].

В Канаде, на предприятии Джайент Иеллоунайф используют гранулированный уголь при сорбционном цианировании котловых пылей от окислительного обжига флотационного концентрата. Насыщенный уголь направляют непосредственно на плавку на металлургический завод [477, 396].

Довольно широкое распространение в настоящее время получил процесс сорбции благородных металлов, называемый «уголь в пульпе» [396, 437], позволяющий совместить выщелачивание с сорбцией благородных металлов. Преимуществом процесса является исключение дорогостоящих операций фильтрации пульпы и повышение степени извлечения благородных металлов из исходного сырья.

Процесс «уголь в пульпе» применяют в настоящее время на заводе Масбате фирмы «Атлаас Консолидейтед Майнинг энд Девелопмент», комбинате Меркур фирмы «Гетти Майнинг» [484], в Казахстане на заводе Доре Акбакайского горно-обогатительного комбината.

В золотоизвлекающей промышленности Советского Союза активированные угли стали применять с 1939 - 1940 годов на фабриках трестов «Балейзолото» и «Башзолото», где были смонтированы установки для извлечения золота из осветленных растворов хвостохранилищ. Для извлечения, растворенного золота использовали древесный (березовый) уголь. Раствор самотеком подавался на мешочные фильтры, заполненные предварительно обожженным и измельченным углем. 1 килограмм такого угля сорбировал не менее 1 грамма золота [485]. В настоящее время внедрены различные схемы сорбции золота активными углями на обогатительных фабриках: Лениногорской, Белоусовской, Зыряновской и Майкаинской.

На Лениногорской обогатительной фабрике испытаны зернистые угли БАУ, СКТ, КАД - йодный на сливах сгустителей, с содержанием золота 0,04 - 0,05 мг/дм. Сорбционная емкость углей по золоту составила: для БАУ - $0,6 * 0,7$ г/кг; для СКТ - $0,3 * 0,5$ г/кг; для КАД - $0,2 * 0,4$ г/кг [403, 486].

На Зыряновской и Белоусовской обогатительных фабриках сорбцию золота проводят углями из пульпы медного концентрата. При этом достигается извлечение золота из жидкой фазы пульпы концентрата до 87 % [440, 488].

Сорбция золота на активных углях широко применяется для переработки бедных забалансовых руд, вскрышных пород, отвальных хвостов обогатительных фабрик. Насыщение угля золотом достигает 9,3-10 кг/т. Извлечение золота в процессе кучного выщелачивания составляет от 70 до 90 % [439, 440, 487-490].

Основными недостатками активных углей является: низкая сорбционная емкость углей; замедленная кинетика поглощения; забивание пор углей тонкими шламами и осадками солей кальция и других металлов; значительные (до 100 -200 г/т руды) механические потери углей, что увеличивает эксплуатационные расходы; сложная схема элюирования, включающая

обработку углей при повышенных температуре, а в большинстве случаев и давлении, что увеличивает капитальные затраты; необходимость в высокотемпературной реактивации углей; отсутствие в ряде стран (в том числе и на территории Казахстана) сырьевых источников для получения механически прочных, с хорошо развитой поверхностью и адсорбирующей способностью углей (скорлупы коксовых орехов).

Сорбционная технология позволяет преимущественно извлекать золото и серебро из цианистых растворов ионообменными смолами в условиях подавляющей конкуренции ионов других металлов (железа, меди, цинка, никеля, кобальта), присутствующих в перерабатываемых рудах [491-495].

При цианидном выщелачивании золотосодержащих руд и концентратов в раствор наряду с золотом переходит целый ряд примесей в виде цианидных комплексных анионов [5]. К числу таких элементов в первую очередь относятся металлы - медь, цинк, никель, кобальт, железо. Депрессирующее влияние оказывают также анионы роданида, цианида, тиосульфата, сульфата. Концентрация этих элементов - примесей в десятки раз превышает содержание золота в растворах. При последующем проведении операции сорбции цианидные комплексы металлов способны проявлять сродство к иониту и сорбироваться наряду с золотом, емкость смолы по золоту при этом значительно снижается вследствие того, что часть активных групп ионита оказывается занятой анионами примесей. При достаточно высокой концентрации примесей в составе ионита возможно даже полное прекращение сорбирования золота [496].

Количественно сродство цианидных комплексов металлов к аниониту зависит от энергии гидратации аниона, которая, в свою очередь, определяется их зарядом и радиусом. С уменьшением энергии гидратации сродство аниона к сорбенту возрастает. В соответствии с величиной энергии гидратации цианидных анионов металлов последние могут быть расположены в следующий ряд по способности сорбироваться: $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- > [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- > [\text{Cu}(\text{CN})_3]^- > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ [497].

Таким образом, в зависимости от состава и способов переработки, руд и концентратов золота, концентрации и соотношения примесей в растворах, поступающих на сорбцию, насыщенные золотом аниониты содержат и различное количество примесных компонентов, что, в свою очередь, определяет и дальнейшую технологию переработки с целью получения богатых по золоту растворов и вывода примесных компонентов с восстановлением сорбционной способности смолы.

Характерной особенностью растворов кучного выщелачивания является многокомпонентность растворов, а также низкая концентрация содержащихся в них металлов. Дальнейшее извлечение золота из подобных растворов основано на процессе ионообменного извлечения благородных металлов, то есть на реакции обмена анионов на противоионы, содержащиеся в сорбенте.

Синтетические ионообменные смолы имеют бесспорные преимущества по сравнению с активированными углями, так как обладают более высокой

сорбционной емкостью, механической прочностью и могут использоваться многократно [495].

В промышленных растворах золото чаще всего присутствует в виде анионов $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, поэтому для их извлечения известны анионообменные смолы различной основности - сильноосновные, слабоосновные и смешанные аниониты на основе сополимеров стирола и дивинилбензола (АМ, АМП, АВ-17, АН-18, АП-2, АП-3). В настоящее время используют смолы: АМ-2Б, Россион-12, Amberlite JRA-400, Purolite A - 100, Lewatit HP 64 и др [494-499, 500].

Установлено, что сильноосновные аниониты, такие как - Амберлит JRA-400, АВ-16, АВ-17, АВ-18, АМ, АМП - содержащие в качестве ионогенных групп хорошо диссоциирующие группы четвертичных аммониевых оснований, пиридиновых оснований или их солей, способны к обмену анионами в широком интервале рН (от кислого до щелочного), обладают достаточно большой сорбционной емкостью по золоту, которая может составлять 50 % из чистого синтетического раствора [501]. Наибольшей емкостью обладают аниониты АВ-17, АВ-18. Однако, из рудных растворов и пульп золотоцианистый комплекс сорбируется не селективно. Проблема усугубляется наличием в растворе значительного количества примесей, особенно ионов цинка, меди, никеля, которые резко снижают (в 15 - 20 раз) сорбционную обменную емкость анионита по целевому металлу. Основным недостатком сильноосновных анионитов является их низкая селективность к цианидным комплексам золота, не обеспечивающая полного разделения золота и примесных элементов.

Успешное внедрение ионообменной технологии в гидрометаллургию золота возможно, только в том случае, если анионный обмен проводить селективно относительно золотосинеродистых комплексов.

В отличие от сильноосновных анионитов слабоосновные сорбенты - АН-1, АН-2Ф, АН-2ФГ, АН-9, АН-18, Н-О, ЭДЭ-10П - содержащие первичные, вторичные и третичные аминогруппы в качестве ионогенных групп, менее чувствительны к примесным металлам и обеспечивают избирательную сорбцию золота. В то же время отмечается их слабая кинетика сорбции, малую поглотительную способность этих анионитов по золоту, и возможность работы только в средах с рН, не превышающей 10 [501].

Для извлечения золота из цианидных растворов перспективными считаются смешанные бифункциональные аниониты [498, 499, 501, 73] - АП-2, АП-3, АМ-2Б, Россион-12, - со слабоосновными и сильноосновными группами в количестве от 6 до 10 %, обладающие наибольшей селективностью и емкостью по целевому металлу. Наличие в анионитах двух видов функциональных групп повышает их селективность по золоту и увеличивает сорбционную емкость. Дальнейшее уменьшение сильноосновных групп в сорбенте приводит к резкому снижению общей обменной емкости смол, в том числе по золоту.

Синтезированные бифункциональные аниониты, пригодны для извлечения золота из пульп и растворов с удовлетворительной емкостью и

селективностью по золоту, высокими кинетическими свойствами и способностью к регенерации [498, 504].

Необходимым условием в полной мере, как установлено, отвечает широко применяемый в золотодобывающей промышленности анионит АМ-2Б [488 – 506].

Данный сорбент был синтезирован сотрудниками ВНИИХТА под руководством академика Ласкорина Б.Н. в 1967 году для нужд урановой промышленности, но хорошо зарекомендовал себя и в гидрометаллургии благородных металлов для извлечения, разделения и концентрирования золота в процессах сорбции из пульп и богатых растворов. Селективность ионита АМ-2Б к золотоцианидному комплексу обусловлена определенным размером пор матрицы. Ценным свойством сорбента АМ-2Б является широкий спектр микропор. Значительный объем занимают субмикропоры. Область субмикропор прослеживается вплоть до пор с радиусом 20 А. Пористость улучшает кинетические характеристики сорбента по золоту и одновременно препятствует проникновению ионов октаэдрической и тетраэдрической структуры, таких как $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, внутрь смолы. Четвертичные сильноосновные группы сорбента, равномерно распределенные по объему гранул, имеют повышенное сродство к однозарядным анионам $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, CNS^- , CN^- и слабо удерживают многозарядные [500, 507].

Предлагаемые на рынке в настоящее время модифицированные новые аналоги анионита АМ-2Б, такие как Россион-01, Россион-115 Ап-1, Россион-115 Ап-2, обладают приблизительно такой же рабочей емкостью и более высокой селективностью по золоту. Россион-12 и АМБХ имеют примерно в два раза большую рабочую емкость по золоту, что обуславливает соизвлечение большего количества примесных компонентов [485, 486]. Однако относительно высокая селективность данных смол по отношению к ионам благородных металлов, как и анионита АМ-2Б, обеспечивается только при переработке пульп с богатым содержанием золота [76].

При сорбционном выщелачивании, смола контактирует с пульпой золотосодержащих руд и концентратов без отделения твердой фазы, и процесс выщелачивания металлов совмещают с процессом сорбции их на анионите. Процесс проводят в непрерывном противоточном режиме - в каскадах из нескольких последовательно соединенных аппаратов [41, 39, 505, 508].

Сорбцию из осветленных растворов обычно используют при переработке золотосодержащих растворов кучного выщелачивания [496, 509] сливов сгустителей и обедненных сбросных цианистых стоков обогатительных фабрик [496, 501, 512, 515]. Однако, ионный обмен на анионитах более чувствителен к примесям неблагородных металлов, чем угольно-сорбционный. Практически все металлы - примеси (медь, цинк, железо, кобальт, никель, свинец и др.), а также свободные цианид-ионы, роданид-ионы способны сорбироваться на анионитах, что значительно снижает их обменную емкость по основному металлу.

Высокая стоимость анионитов делает возможным использование ионообменной технологии для извлечения золота в цианидном процессе лишь при условии относительно простой и дешевой регенерации сорбентов с целью многократного повторного их использования в цикле сорбции.

Многочисленные данные по исследованию различных способов регенерации золотосодержащих ионитов [512 – 523] свидетельствуют о тех значительных затруднениях, которые возникают при отработке режимов десорбции цианистых комплексов золота и неблагородных металлов.

Ряд работ по десорбции золота из смол после их насыщения цианидами предлагает применение тиоцианата калия, причем для усовершенствования тиоцианатной схемы возможно применение солей трехвалентного железа. Показано, что образующиеся катионные и нейтральные тиоцианатные комплексы железа (III) электростатически не связаны со смолой и могут быть легко вымыты [238].

Другим эффективным десорбентом золота является щелочной раствор роданистого аммония NH_4CNS [39, 510]. Сущность процесса элюирования золота сводится к вытеснению аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и замене его в составе смолы анионом CNS^- . Оптимальный состав раствора роданида аммония для элюирования $-150 - 380 \text{ г/дм}^3 \text{ NH}_4\text{CNS}$ и $5 - 20 \text{ г/дм}^3 \text{ NaOH}$. Основными преимуществами данного способа является щелочной характер, что предотвращает выделение токсичных паров синильной кислоты, примеси вытесняются более полно из смолы, устраняет необходимость использовать кислотостойкую аппаратуру. Однако, большой расход реагента NH_4CNS , обусловленный непроизводительными затратами на зарядку смолы ионами CNS^- , ограничивает применение его в качестве десорбента золота в промышленных условиях.

Из всех изученных к настоящему времени десорбентов золота наилучшим признан раствор тиомочевины в соляной или серной кислоте [39, 510, 516, 517] Тиомочевина (ТМ) способна образовывать с золотом прочный комплекс катионного типа $[\text{Au}(\text{ThiO})_2]^+$, который не удерживается анионитами. Оптимальный состав раствора соответствует $80 - 90 \text{ г/дм}^3 \text{ ТМ}$ и $20-30 \text{ г/дм}^3$ кислоты.

Для интенсификации процесса десорбции золота растворами тиомочевины в последние годы разработаны способы электроэлюирования, то есть проведения процесса с наложением электрического тока [524]. Наложение электрополей на процесс десорбции позволяет сократить продолжительность процесса и объем необходимого элюента, а также повысить извлечение золота и серебра из смолы.

Из насыщенного ионита примеси последовательно удаляют путем обработки цианидом, кислотой, раствором тиомочевины и лишь на последней стадии проводят десорбцию золота тиомочевинной. Такая последовательность операций позволяет использовать тиомочевинный раствор после выделения из него золота в качестве оборотного, что сокращает расход дорогостоящего реагента. Завершающей стадией регенерации является щелочная обработка и

водная отмывка регенерированного анионита. Большинство операций регенерации проводят при температуре 40 - 60 °С, что связано с ограниченной термической стойкостью смолы. Однако применение кислотно-щелочных процессов для регенерации ионитов, не исключает выделения вредных веществ в процессе десорбции, в отдельных случаях стадийный переход из щелочной области в кислую, может способствовать выделению малорастворимых веществ в составе смолы, и способствует ее отравлению.

Разработанные на настоящий момент схемы регенерации и элюирования как золота, так и других металлов, достаточно сложны и малоэффективны.

Практика использования сорбционных процессов. Потенциальными объектами использования ионообменной технологии для извлечения благородных металлов из пульп и растворов могут являться все золото-извлекающие предприятия, применяющие цианирование [495, 521, 522].

Применение ионообменного процесса для извлечения золота на золотоизвлекающих предприятиях, целесообразно, в основном, в варианте пульпового процесса, так как позволяет ускорить растворение золота, полностью исключить из общей схемы трудоемкие и дорогостоящие операции фильтрации и отмывки растворенного золота, снизить капитальные затраты. Во многих случаях, особенно при переработке сильноглинистых, углистых, труднофильтруемых руд, сорбционный процесс позволяет получать более высокое извлечение золота по сравнению с классическим цианидным процессом. При этом имеет место высокая концентрация ценного металла на анионите, превышающая содержание золота в исходном сырье в тысячи раз [39, 508, 509, 238, 519].

Исследования по сорбционному выщелачиванию золота из глинистых руд месторождений Казахстана [505 – 507] показали возможность осуществления такого процесса с использованием анионитов АП-3, АП-3х8П, АП-2х8П, АМ-2Б. Наилучшим сорбентом для проведения процесса «смола в пульпе» признан макропористый анионит АМ-2Б [500, 507]. Анионит АМ-2Б обладает помимо высоких сорбционных характеристик, комплексом свойств, необходимых для проведения процесса «смола в пульпе» - крупным размером гранул (0,8-3 мм в набухшем состоянии) и стойкостью к механическим воздействиям - истиранию, раздавливанию [506].

Эти качества обеспечивают легкость отделения насыщенного сорбента от пульпы с высоким содержанием (до 40 %) твердых компонентов и уменьшают эксплуатационные потери сорбента, а, следовательно, и золота [507].

Первое и самое крупное в мировой практике золотодобывающее предприятие, работающее по схеме сорбционного выщелачивания с использованием сорбента АМ-2Б, было построено в 1967 году в Кызыл-Кумах на основе месторождения Мурун-Тау, для руд с содержанием золота меньше 3 г/т [428, 487]. Способ сорбции на анионите АМ-2Б внедрен на ряде предприятий, в том числе на Куранахской ЗИФ (Якутия), Араратской ЗИФ (Армения), в Магаданской области на фабрике им. Матросова, на комбинате «Макмал-золото» (Киргизия) [389].

Сорбция из осветленных растворов нашла широкое промышленное применение по извлечению золота из сливов сгустителей полиметаллических фабрик. На Белоусовской фабрике проведены испытания по очистке медных и цинковых сливов сгустителей от цианидов, меди, цинка и золота анионитом АВ-17х6. Извлечение составило, %: 96,8 меди, 91,7 цинка, 83,3 золота и 95,7 цианиона. Обменная емкость по цианистому золоту составила 1,5 - 3,5 мг/г анионита [514,517,525].

Применение ионообменных смол для переработки цианидных растворов кучного выщелачивания осуществляется в Казахстане на одном из крупнейшем Васильковском месторождении. Установка кучного выщелачивания стала показательным предприятием для выполнения всех технологических операций выщелачивания: выщелачивание, сорбция на анионите АМ-2Б, десорбция, электролиз [390].

Однако сложность солевого состава продуктивных растворов кучного выщелачивания, определяемая повышенной концентрацией металлов - примесей, наличием значительного количества серосодержащих ионов при весьма низком содержании золота (от 0,5 до 2,5 Мг/дм⁵) обуславливает трудность разделения данных элементов.

Применение анионита АМ-2Б для извлечения золота из растворов кучного выщелачивания по существующей технологической схеме малоэффективно из-за несовершенства способов извлечения и отделения золота от примесных элементов, регенерации сорбента и выводом примесей из цикла производства золота. При чрезвычайно низкой всего 1 - 5 мг/г концентрации золота в фазе сорбента суммарное количество примесей превышает содержание драгоценного металла более чем в 6 раз. Сорбционная технология Васильковского ГОКа характеризуется не только безвозвратными потерями ценного металла и дорогостоящего сорбента, но и сложностью, трудоемкостью, многореагентностью и значительными энергозатратами.

Таким образом, анализ литературных данных и патентных исследований показывает, что решение проблемы извлечения и разделения золота и примесных элементов из весьма сложных цианидно-щелочных растворов, прежде всего, должно быть основано на комплексе мероприятий по снижению концентрации примесных элементов как в исходных растворах выщелачивания, так и в фазе сорбента.

Разделение золота и примесных элементов целесообразно проводить из - цианидно-щелочных растворов путем селективного концентрирования золота с помощью бифункциональных сорбентов смешанной основности. Для достижения эффективности процесса необходимо разработать способ глубокого разделения золота и примесных элементов на стадии сорбции, повышающего селективность и рабочую емкость сорбента, снижающего потери ценного металла, сокращающего расход сорбента и расход реагентов.

В связи с этим необходимо проведение детальных исследований по разработке принципиально новой технологической схемы селективной сорбции золота из щелочно-цианидных растворов кучного выщелачивания.

1.6 Проблемы очистки золотосодержащих цианидных растворов от примесных металлов

Основными процессами в гидрометаллургии золота являются: перевод металла из руды и концентратов в растворы и выделение его из растворов.

В настоящее время извлечение золота из разного вида сырья осуществляется методом цианидного выщелачивания. На способность водных растворов цианидов щелочных металлов растворять металлическое золото впервые обратил внимание Шееле (1783 г.), а затем русский инженер Багратион (1843 г.) [8]. Однако практическая ценность этого открытия стала очевидной лишь после проведенных в 1866 г МакАртуром и Форрестом испытаний этого метода [8, 138]. С тех пор цианидный процесс получил широкое распространение во всем мире [170,16, 528 -531].

Эффективность сорбционных процессов в значительной мере зависит от состава цианидных растворов и пульп. Наличие повышенного содержания сорбирующихся совместно с ионами золота цианокомплексных ионов тяжелых цветных металлов и железа в растворах кучного выщелачивания бедных по золоту труднообогатимых полиметаллических руд приводит к резкому снижению рабочей емкости и кинетических свойств любых синтетических смол и угольных сорбентов.

Комплексные соединения металлов составляют наиболее обширный и разнообразный класс неорганической химии [532-535]. Наиболее удачно свойства и строение комплексных соединений объясняет координационная теория, предложенная в 1893 г. А. Вернером [601]. Образование многих комплексных соединений, по мнению автора, можно объяснить, в первом приближении, электростатическим притяжением между центральным катионом металла и анионами или полярными молекулами лигандов. Наряду с силами притяжения действуют и силы электростатического отталкивания между одноименно заряженными лигандами. В результате образуется наиболее устойчивая группировка атомов (ионов), обладающая минимальной потенциальной энергией [483, 536].

Внутренняя и внешняя сферы комплексных соединений отличаются разной степенью устойчивости. Частицы, находящиеся во внешней сфере связаны с комплексным ионом преимущественно электростатическими силами и легко отщепляются в водном растворе; лиганды, находящиеся во внутренней сфере, связаны с центральным атомом значительно прочнее и отщепляются лишь в небольшой степени.

Золото, серебро и медь, являющиеся элементами побочной группы первой группы периодической системы, как и щелочные металлы (элементы главной подгруппы), способны образовывать соединения в одновалентном состоянии [138]. Элементы подгруппы меди в своих соединениях могут проявлять и более высокую валентность. Это касается, прежде всего, меди, присутствующей в соединениях, в основном, в степени окисления (II) и золота (III). Серебро в исключительных случаях образует соединения со степенью

окисления (II) и совсем редко - (III). Все соединения меди (I) и золота (I) либо очень трудно растворимы, либо образуют прочные комплексы. Медь, серебро и золото являются ярко выраженными комплексообразователями [536].

Медь (II) при недостатке цианид-ионов образует нерастворимый в воде и разбавленных растворах сильных кислот дицианид – $\text{Cu}(\text{CN})_2$. При обычной температуре вследствие отщепления цианид-ионов довольно быстро образуется $2\text{CuCN} \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2$. При нагревании смеси дицианид меди переходит в моноцианид:



Моноцианиды золота, серебра и меди легко растворяясь в цианидных растворах щелочных металлов, образуют диссоциирующие в воде комплексные цианидные соединения: $\text{Me}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ – цианоаураты; $\text{Me}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ – цианоаргентаты; $\text{Me}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ и $\text{Me}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ – цианокупраты.

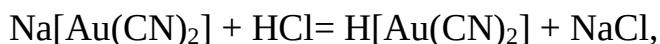
Поскольку комплексные соли серебра имеют высокую прочность, концентрация его ионов в цианистых растворах крайне мала.

Цианиды золота (III), как и его производные – цианоаураты, например, тетрацианоаурат калия – $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ или аммония – $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ из-за малоустойчивости не имеют практического значения.

Среди комплексных солей золота: $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, $\text{Ca}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$, $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{CN})_2]$, $\text{Zn}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, $\text{Ag}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ наибольший интерес представляют первые два соединения, так как с их образованием связан процесс извлечения золота из руд.

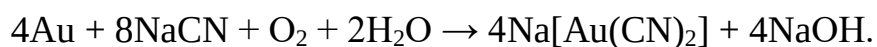
При взаимодействии моноцианида или металлического золота с растворами щелочных металлов, в частности с раствором цианида натрия, образуются чрезвычайно прочные цианокомплексные анионы $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

Комплексные цианидные соединения золота при взаимодействии с соляной и серной кислотами и нагревании свыше 50°C разлагаются с выделением цианида водорода и выпадением в осадок моноцианида золота:

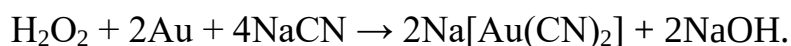
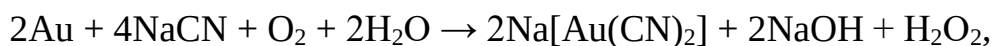


Существует несколько теорий, объясняющих механизм растворения золота в цианидных растворах [8, 497]. Многочисленными исследованиями доказано, что растворение золота в таких растворах протекает с участием кислорода.

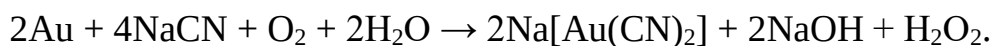
Эльснер первым установил, что для растворения золота в цианидном растворе необходим кислород:



Бондлер, обнаруживший в растворе пероксид водорода, считал, что процесс растворения золота протекает в две стадии с образованием в качестве промежуточного продукта H_2O_2 :



Хабаша [8] показал, что процесс растворения золота протекает в основном по следующей суммарной реакции:



В процессе цианидного выщелачивания золото может окисляться даже кислородом воздуха, что обеспечивает лучшую его растворимость, чем при хлоринации. Золото имеет сильное сродство к электрону, поэтому окислительные процессы его ионизации требуют большой затраты энергии. Для перевода золота (I) цианированием необходима $\Delta F_{298}^0 = +38,76$ Ккал, при хлоринации - $\Delta F_{298}^0 = +103,8$ Ккал.

Процесс цианидного растворения серебра протекает также с участием кислорода по аналогии с реакциями [528, 238].

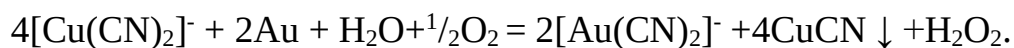
Металлическая медь, оксиды меди (I, II), гидроксиды, сульфаты и основные карбонаты (малахит и азурит) полно и довольно быстро растворяются в цианидных растворах. Простые сульфиды, как халькозин - Cu_2S , ковеллин - CuS и другие медные минералы: борнит, энаргит и тетраэдрит, взаимодействуя с цианидными растворами, также образуют растворимые соединения.

В золотосодержащих растворах, получаемых при цианировании, обычно присутствует ион $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, в растворах с низкой концентрацией цианида – ион $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$.

При содержании в растворах $\sim 10^{-5}$ г-моль/дм³ свободных CN^- -ионов концентрации этих комплексных ионов равны между собой. Константа диссоциации (K_d) для $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ составляет $3,4 \cdot 10^{-24}$, для $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ – $5,4 \cdot 10^{-29}$.

Комплексный ион меди $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ менее устойчив, чем комплексная соль золота. При понижении концентрации свободных цианид-ионов он переходит в ион $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, отдавая свободный цианид на растворение золота.

Комплексный анион меди $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ более устойчив (константа нестойкости K_n составляет $1,6 \cdot 10^{-24}$), чем $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$. Тем не менее этот комплексный анион также способен взаимодействовать с золотом и серебром с образованием моноцианида меди:



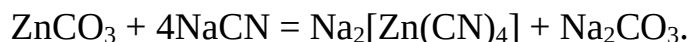
Поэтому при недостатке свободного цианида растворение золота в диффузионном слое может происходить за счет отщепления цианид-ионов как от $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$, так $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{-}$. анионов меди. Однако, выпадающий в осадок моноцианид меди, экранируя поверхность золота, затрудняет дальнейшее его растворение.

Характерным свойством медных минералов является резкое уменьшение взаимодействия их с цианидными растворами при пониженной концентрации последних.

Цинк, являющийся элементом побочной группы второй группы периодической системы, в отличие от всех элементов подгруппы меди, а также элементов группы железа, кроме никеля, во всех своих соединениях проявляет степень окисления II [138]. По сравнению с медью цинк с большинством анионов обладает менее выраженной склонностью к комплексообразованию. С цианид-ионами он образует простую и комплексную формы соединений. Дицианид цинка – $\text{Zn}(\text{CN})_2$, нерастворимый в воде и спирте, склонен к образованию коллоидных осадков. Он хорошо растворяется в растворах цианидов щелочных металлов с образованием легкорастворимых в воде комплексных солей – цианоцинкатов. Большинство из них соответствуют комплексным соединениям типа $\text{Me}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$, некоторые – $\text{Me}[\text{Zn}(\text{CN})_3]$.

Отличительным свойством цинка от других элементов является способность его связывать избыточные гидроксид-ионы с образованием гидроксида. Причем тенденция гидроксида к образованию солей с сильными щелочами у цинка значительно больше, чем у меди. Гидроксид цинка имеет ярко выраженный амфотерный характер: при взаимодействии с раствором щелочи образуется цинкат-ион - $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^{-}$.

Минералы цинка сравнительно редко встречаются в золотосодержащих рудах. Окисленные минералы весьма легко растворяются в цианидном растворе [17]:



Сульфид цинка (сфалерит) в руде, не подвергшийся окислению, слабо взаимодействует с цианидным раствором, образуя комплексное соединение цинка и роданистую соль. Частично окисленный сфалерит значительно сильнее взаимодействует с цианидным раствором, повышая расход реагентов.

Железо, кобальт и никель – элементы восьмой группы периодической системы чрезвычайно близки между собой по основным физическим и химическим свойствам [138]. К общим свойствам, присущим для всех элементов восьмой группы, относятся:

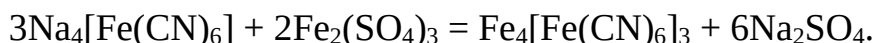
- способность проявлять в соединениях различные степени окисления и легко переходить из одного состояния в другое;
- сильное сродство к сере и слабое к кислороду, что особенно характерно для меди и серебра;

– склонность к образованию комплексных соединений, исключительно высокое сродство к CN.

Как и предыдущие элементы, железо, кобальт и никель образуют как простую (дицианиды), так и комплексную формы цианидных соединений. Дицианиды железа – $\text{Fe}(\text{CN})_2$, кобальта – $\text{Co}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и никеля – $\text{Ni}(\text{CN})_2$ растворяются при избытке цианидов щелочных металлов, с образованием диссоциирующих в воде комплексных соединений.

Координационное число железа (II и III), образующего особо прочные ферро- $\text{Me}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и феррицианиды $\text{Me}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ равно шести. Анионы синеродистого железа $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ характеризуются большой устойчивостью; анионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – легкостью отщепления цианид-ионов. Среди большого числа гексацианоферратов, кристаллизующихся обычно в виде гидратов, важнейшими является желтая – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, красная кровяная соль – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Красная кровяная соль менее устойчива, чем желтая и в щелочных растворах обладает сильными окислительными свойствами. При взаимодействии, например, с пероксидом водорода снова переходит в устойчивую в щелочных растворах желтую кровяную соль. Нормальный потенциал системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ равен +0,36 В.

Среди реакций взаимодействия цианидных растворов с рудными минералами первое место принадлежит реакциям с железом. В процессе цианирования золотосодержащей руды образуется железосинеродистая соль – $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, то есть гексацианоферрат натрия. При отсутствии защитной (избытка) щелочи может образоваться берлинская лазурь:



Координационное число кобальта (II и III) в цианокомплексных соединениях равно шести. Гексацианокобальтаты кобальта (III) получают, как упоминалось выше, обработкой водного раствора солей кобальта (II) избытком цианида калия. Образующийся гексацианокобальтат (II) калия при доступе воздуха или при полном отсутствии воздуха переходит в соответствующую соль кобальта (III) – $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

Комплексные цианидные соли никеля разлагаются сильными кислотами с образованием дицианида никеля $\text{Ni}(\text{CN})_2$ [2, 21].

Существует связь между стабильностью наиболее устойчивых комплексных соединений металлов группы железа и степенью окисления центрального атома. Комплексный ион железа (II) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ является более стабильным, чем комплексный ион железа (III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Кобальт (III) склонен к образованию наиболее прочных комплексов: то есть комплексный ион $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ прочнее иона $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, поскольку в присутствии веществ, образующих с ним прочные комплексы, кобальт исключительно легко окисляется до состояния III.

Детальные исследования по изучению форм нахождения металлов в цианидных растворах, условий, в которых они способны образовывать комплексные ионы различного состава, основных свойств ряда цианидов металлов (Ag, Cu, Zn, Ni, Co) и свойств растворов (плотности, вязкости, электропроводности), проведены авторами работы [537].

Экспериментально с применением физико-химических методов анализа установлено, что повышение концентрации ионов меди в растворе при сохранении соотношения Cu:CN в пределах 1:2 приводит к образованию достаточно устойчивого в этих условиях аниона трицианокупрата $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, при минимальных концентрациях меди и цианид-ионов присутствует комплексный анион $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$. Образование аниона тетрацианокупрата $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ происходит лишь при очень высоких концентрациях меди и свободных CN^- -ионов.

При низких концентрациях свободных цианид-ионов обнаружено присутствие аниона дицианоаргентата $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; в области высоких концентраций серебра и цианид-ионов – трицианоаргентата $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$.

Цинк в растворах при малых концентрациях цианид-ионов находится только в виде одного комплексного аниона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. Никель, присутствующий при небольших содержаниях CN^- -ионов в виде анионов тетрацианоникелата - $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, образует гексацианоникелаты $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$, чему способствует повышенная концентрация цианид-ионов в растворе.

Кобальт (II и III) в цианидных растворах образует цианокомплексные анионы: при высоких концентрациях цианида натрия комплексный анион $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, при низких концентрациях – $[\text{Co}(\text{CN})_4]^-$; наблюдается образование анионов мостикового типа $[\text{Co}(\text{CN})_4]_2^{2-}$.

Таким образом, золото, серебро, тяжелые цветные металлы и железо способны образовывать простые и комплексные цианидные соединения. Моноцианиды элементов подгруппы меди, дицианиды меди, цинка и элементов группы железа легкорастворимы при избытке цианид-ионов в растворах щелочных металлов. Цинк при избытке гидроксид-ионов переходит в цинкатную форму. Многовалентность примесных металлов (кроме цинка) и способность меди, никеля и кобальта координировать разное число цианид-ионов обуславливает многообразие форм существования их в цианидных растворах и пульпах, что предопределяет трудность извлечения и отделения золота от сопутствующих элементов.

1.7 Сорбция цианокомплексных анионов золота, тяжелых цветных металлов и железа на ионитах

Представления о способности к сорбции цианокомплексных ионов металлов основаны на теории средства анионов к анионитам.

В соответствии с существующими воззрениями сродство анионов к анионитам зависит от их поляризуемости. Указывается, что поляризуемость сорбирующегося комплексного иона это результат ориентации и деформации в электрическом поле, создаваемом активными группами смолы.

Для количественного определения ионообменного сродства в зависимости от свойств обменивающихся ионов и свойств ионита предложено следующее уравнение [541]:

$$\lg K_{\alpha}^{\delta} = \frac{P(V_{\alpha} - V_{\delta})}{RT},$$

где K – сравнительный коэффициент активности ионита к двум ионам α и δ ; P – осмотическое давление внутри иона; V_{α} и V_{δ} – молярные объёмы гидратированных ионов; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Известно, что на процесс ионного обмена влияет целый ряд факторов: физико-химические свойства смолы и обменивающихся ионов, знаки и величины заряда, степень комплексообразования, величина радиусов ионов, рН среды и прочее. В процессе ионного обмена в фазе смолы возможно протекание вторичных процессов: гидролиз и осаждение солей, которые приводят к отклонениям от обычных закономерностей процесса ионного обмена [539, 540].

Приведенное уравнение не учитывает взаимодействия ионов при ионообменных процессах, свойств растворителя, степень диссоциации веществ в жидкой фазе и особенно свойств активных групп, которые могут иметь различную степень ионизации в зависимости от рН среды.

Установленная Грегором линейная зависимость сродства галоидных ионов от поляризуемости [541] показывает, что степень сродства взаимосвязана со значением рефракции (R) ионов:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{I}^{-} & > & \text{Br}^{-} & > & \text{Cl}^{-} & > & \text{F}^{-} \\ \text{R:} 19,22 & & 12,66 & & 9,06 & & 2,6 \end{array}$$

Однако такая зависимость закономерна лишь для однозарядных анионов цианокомплексов металлов (таблица 1, ряд сродства анионов цианокомплексов металлов подгруппы меди) [485]. Но по значению ионной рефракции невозможно реально оценить сорбционное поведение многозарядных цианокомплексных ионов металлов. Например, порядок расположения анионов синеродистого золота и железа в рядах сродства их к анионитам, установленных разными методами исследований, не совпадает со значениями их рефракции (последующие 4 ряда, показанные в табл. 1.1). Экспериментально установлено, что многозарядный анион гексацианоферрата сорбируется намного слабее однозарядного аниона дицианоаурата, хотя и подвергается большей рефракции ($R - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 50,31$; $R - [\text{Au}(\text{CN})_2]^{-} = 37$).

В работе [486] сорбцию разнозарядных анионов сопоставляют с их координатной рефракцией, то есть с ионной рефракцией, отнесенной к одной валентной связи, образуемой комплексным анионом с катионом анионита. Однако координатная или эквивалентная рефракция предполагает допущение о равноудаленности многовалентного аниона от ионогенных групп смолы, что вряд ли имеет место, если принять во внимание разную степень десорбции цианокомплексных ионов тяжелых цветных металлов и железа, косвенно указывающую на разную силу связи их с ионитом.

Авторы работы [513] определили, что для приближенной оценки относительное сродство и сорбцию анионов цианокомплексов металлов можно соизмерять с величиной грамм-эквивалента. Однако они сомневаются в достоверности расположения в ряду сродства анионов трицианокупрата и тетрацианоцинката (табл. 1.1, ряд 3). Основываясь на том, что анион $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ в отличие от аниона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ имеет несимметричное строение, обладает твердым дипольным моментом и большей поляризуемостью, складывающейся из ориентационного и индукционного эффектов, авторы полагают, что анион трицианокупрата в ряду сродства должен располагаться непосредственно сразу перед анионом тетрацианоцинката.

Таблица 1.1 Ряды сродства цианокомплексных ионов металлов к анионитам, определенные на основе данных различных методов

Ряд	Метод определения
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- > [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- > [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	По ионной рефракции (расчетный)
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- > [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- > [\text{Cu}(\text{CN})_n]^{(n-1)-} > [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	По ионной рефракции (расчетный)
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- > [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- > [\text{Cu}(\text{CN})_2]^- > [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-} > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ г-экв.: 249,2 159,9 115,5 84,7 70,8 53	По величине г-экв. комплексных анионов (расчетный)
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- > [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-} > [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Потенциометрическое титрование
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- > [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-} > [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $\nu, \text{см}^{-1}$: 2150 2149 2125 2110 2075 2060	ИК-спектроскопия

Иной по сравнению с выше рассмотренными, но одинаковый порядок расположения анионов цианокомплексов металлов в ряду сорбируемости установлен методом потенциометрического титрования [403] и ИК-спектроскопическим анализом частот валентных колебаний нитрильной группы ($C\equiv N$) цианокомплексных соединений металлов (максимум полосы поглощения $\nu_{C\equiv N}$ зависит от электроотрицательности, степени окисления и координационного числа металла) [404].

Полученные ряды (табл. 1.1, ряд 4 и 5), в отличие от предыдущих, показывают, что по сорбционной способности анионы тетрацианоникелата превосходят анионы тетрацианокупрата. Отсутствие анионов ди- и трицианокупрата в этом ряду объясняется, вероятно, условиями проведения исследований, то есть такими при которых медь существует в координационно насыщенной ионной форме, что возможно только при повышенной концентрации её и цианид-ионов. Последовательность расположения анионов цианокомплексов тяжелых цветных металлов и железа, указывает на то, что анионы тетрацианоцинката обладают наибольшим сродством к анионитам.

В работе [542] представлен ряд сродства металлов, представленный без указания формы нахождения элементов: $Au > Zn > Ni > Ag > Cu > Fe$, который составлен на основе экспериментальных исследований с 50 образцами анионитов (в числе которых и анионит АМ-2Б), отличающихся природой сшивающего и аминирующего агентов, степенью сшивки и пористостью. Необходимо отметить, что ни в одном из рядов сродства анионов к анионитам, приведенных разными исследователями, не указывается место расположения анионов цианидных комплексов кобальта, постепенное накопление которого в фазе ионитов приводит к потерям сорбционных свойств.

Исходя из других представлений, степень сродства обменивающихся ионов к иониту уменьшается с увеличением радиуса гидратированных ионов и возрастает по мере увеличения валентности ионов. При этом в отдельных случаях немалую роль играет химическое сродство отдельных ионов к активным группам ионита, а также взаимодействие ионов по мере увеличения концентрации растворов [538].

Рассматривая обмен ионов между ионитом и растворами как процесс, идущий между двумя электролитами, ряд исследователей объясняют различие в поведении обменивающихся ионов их гидратацией. Поэтому часто при определении обменной емкости ионита большое значение придают радиусам гидратированных ионов. Наход и Вуд [484] установили определенную зависимость между степенью обмена и радиусом гидратированных ионов; найденный ими ряд совпадает с лиотропным рядом, установленным Бойдом, Шубертом и Адамсоном [543].

Селективность анионитов связывают с реакционной способностью анионов, которая определяется их электронным строением и сольватационными эффектами [544-548].

Согласно литературным данным [484] энергия гидратации цианидных анионов составляет, кДж/моль: $[Au(CN)_2]^- - 186$; $[Ag(CN)_2]^- - 190$. Энергии

гидратации анионов цианокмплесков тяжелых цветных металлов и железа, рассчитанные квантово-химическим методом, составляют, кДж/моль: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ – 696; $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{2-}$ – 739; $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{2-}$ – 1450; железа $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – 2610 [542, 543].

Обобщая вышеизложенное, можно заключить, что ионы цианокмплесков золота, тяжелых цветных металлов и железа обладают разной степенью сорбируемости относительно друг друга. Способность к сорбции ионов цианокмплесков металлов обусловлена поляризуемостью, которая в значительной мере зависит от структуры и степени их гидратации. Согласно результатам экспериментальных исследований и расчетным значениям ионной рефракции (в случае сравнения однозарядных цианокмплесковых ионов) и энергии гидратации ионы дицианоаурата в отличие от ионов цианокмплесков тяжелых цветных металлов и железа обладают преимущественным сродством к анионитам. Среди цианокмплесковых ионов примесных металлов, за исключением анионов дицианокупрата, наибольшее сродство к большинству анионитов, в том числе и к широко используемому в промышленности аниониту АМ-2Б, проявляют анионы тетрацианоцинка; наименьшее – ионы гексацианоферрата. Расхождение литературных сведений о сродстве многозарядных цианокмплесковых анионов тяжелых цветных металлов к анионитам связано не только с разной методикой исследований, но и сложностью сорбционного их поведения, в связи с трансформацией структуры и переходом их из одной формы в другую, что невозможно определить по расчетным данным.

Все известные стиролдивинилбензолные монофункциональные аниониты, содержащие в своей структуре только сильноосновные группы, и бифункциональные аниониты со смешанными слабо- и сильноосновными группами сорбируют совместно с ионами благородных металлов анионы комплексов тяжелых цветных металлов и железа.

Сильноосновные аниониты (АВ-17, АМ, IRA-400), имеющие высокую сорбционную емкость и способность к обмену анионов в кислых и щелочных средах, не удовлетворяют требованиям по селективности извлечения ионов благородных металлов [549].

Бифункциональные аниониты АМ-2Б и его аналоги – Россион-12, АМБХ и другие модификации обеспечивают относительную избирательность извлечения ионов золота и серебра лишь при условии подавления сорбции цианокмплесковых ионов цинка, меди, никеля, кобальта, железа и соединений других элементов [550]. При сорбции ионов благородных металлов из цианидных растворов и пульп даже с повышенным их содержанием емкость этих смол в основном занимается ионами тяжелых цветных металлов и железа.

Из присутствующих в цианидных растворах примесных металлов, по одним литературным данным, наибольшее депрессирующее влияние на сорбцию золота оказывает никель, наименьшее – железо [163]. Согласно другим сведениям сорбция золота сильно подавляется цинком [551, 452, 453]. Например, при концентрации цинка в золотосодержащем цианидном растворе

2 мг-экв/дм³ в виде $Zn(CN)_4^{2-}$ емкость сильноосновного анионита АМ по золоту снижается от 0,12 до 0,035 мг-экв/дм³ [408].

Это обуславливает не только нерациональное использование дорогостоящих ионитов, но и невозможность обеспечения полноты их регенерации, повышенный расход реагентов, используемых для десорбции примесных элементов, длительность процессов сорбции и элюации.

Развитию ионообменных процессов, обеспечивающих извлечение золота, как из цианидных растворов, так и из пульп, во всем мире уделяется большое внимание. Несмотря на многочисленные исследования, пока не синтезированы иониты, высокоселективные по отношению к ионам благородных металлов

Другим параллельно развиваемым направлением является поиск путей по созданию условий, предотвращающих сорбцию цианокомплексных ионов примесных металлов. Известные разработки, основаны на предварительной обработке золотосодержащих цианидных растворов и пульп различными по природе реагентами: комплексообразователями [553], минеральными кислотами [509] или окислителями [403, 555].

При введении в цианидные растворы комплексообразующих реагентов: алифатических оксикарбоновых кислот (лимонной, винной, молочной, янтарной), окисульфокислот (салициловой, сульфосалициловой) и их солей образуются легко растворимые органические соединения цианида меди (I), железа (III) и других элементов за счет замещения в их структуре гидроксид-ионов, что усложняет состав растворов. При этом из-за частичного разрушения цианокомплексных ионов металлов выделяется легко летучая синильная кислота, отравляющая окружающую среду [553].

Для связывания образующегося ядовитого цианида водорода в качестве комплексообразователя предлагается использовать формальдегид (муравьиный альдегид CH_2O или $H-CHO$ – вещество с резким удушливым запахом), который в результате разрыва двойной связи альдегидной группы – $C=O$ присоединяет синильную кислоту HCN с образованием циангидрина.

|

H

Последующее сорбционное извлечение золота в этом случае проводят катионообменными смолами, типа амберлит IR-100, IR-120, Доулит С-25 и др.

Обработка цианидных растворов и пульп минеральными кислотами, вследствие деструктуризации цианокомплексных ионов тяжелых цветных металлов, также сопровождается образованием и выделением в атмосферу газообразного цианида водорода, поскольку доля превращения цианид-иона в HCN при понижении рН среды, например ~ с 11,0 до 8,0 возрастает от 10,5 до 96% [509].

Проведение окислительной обработки многокомпонентных цианидных растворов и пульп 3 вес. %-ным раствором гипохлорита кальция до остаточной концентрации цианид-ионов 2,5-28 мг/дм³ приводит к образованию

высокотоксичного хлорциана (ClCN) – газа с сильным запахом, вызывающего обильное слезотечение [554].

Для предотвращения образования хлорциана предварительную обработку цианидных растворов и пульп окислителем до той же остаточной концентрации цианид-ионов рекомендуется проводить при pH среды более 10 с последующей сорбцией золота и серебра анионитами смешанной основности (АМ-2Б, АН-18) [403]. Однако в данных условиях понижается величина коэффициентов распределения благородных металлов, поскольку при pH среды > 10 в сорбционном процессе не участвуют слабоосновные их группы.

Способ обработки цианидных растворов и пульп с применением хлорсодержащего окислителя не исключает образования летучих токсичных веществ. Необходимость соблюдения нижнего и верхнего предела pH растворов (от 8 до 11) обуславливает трудность поддержания электродного потенциала раствора I_{Hg} относительно хлорсеребряного электрода (от +70 до – 30 мВ). Кроме того, наличие ионов хлора в обработанных растворах резко снижает обменную емкость анионитов.

Для обеспечения полноты разрушения цианидных комплексов цинка с частичным или полным выделением цианидных комплексов меди, сохранения в растворенном состоянии благородных металлов, предотвращения образования цианида водорода и хлорциана и исключения окислителя в обработанной среде, предложено обработку цианидных растворов и пульп проводить окислителем при $\text{pH} = 10,5-11,5$; полученную после обработки раствором гипохлорита кальция пульпу подкислять серной кислотой до $\text{pH} = 6-10$. Для сорбции золота и серебра использовать слабоосновные аниониты, не содержащие или содержащие менее 3% сильноосновных групп, например, АН-20А, АН-109П или АН-221, АН-551 [555]. Однако, несмотря на предусмотренные мероприятия, суммарное содержание цинка и меди в фазе анионитов $\sim$ в 2,5 раза превышает содержание золота, что объясняется неполнотой окисления цианидных комплексов примесных металлов. Вследствие низкой сорбционной емкости слабоосновных анионитов содержание золота в них составляет всего 1,8 мг/г, что затрудняет дальнейшую переработку элюатов, в которых содержание целевого металла не превышает 120 мг/дм³.

Рассмотренные способы не нашли широкого промышленного применения в связи со сложностью их проведения, невозможностью обеспечения полноты сорбционного отделения золота от примесных элементов, частичными потерями благородного металла, повышенным расходом реагентов. Поэтому одной из актуальных задач в гидрометаллургии золота является его селективное извлечение из многокомпонентных цианидных растворов.

Известно, что ни один из приемов обезвреживания, подразделяющихся на: реагентный с использованием железного купороса, хлорной извести, гипохлорита кальция или натрия, жидкого [519] или газообразного хлора [409], серной или соляной кислоты с выдувкой и улавливанием

образующегося цианида водорода [410, 411]; биолохимический метод разрушения цианидных соединений под воздействием солнечного света [412, 413] и метод ионного обмена с применением сильноосновных смол [414-429, 556-561] не обеспечивает в достаточной мере очистку цианидных растворов. Поэтому утилизация обеззолоченных цианидных растворов и промышленных стоков является одной из самых актуальных задача в мировой золотодобывающей промышленности. Активированные угли, особенно угли из скорлупы кокосовых орехов, сорбирующие преимущественно золотоцианистые анионы, не могут быть использованы для этой цели.

В последние годы ведутся интенсивные исследования по синтезу и использованию синтетических смол, поскольку активированные угли обладают меньшей емкостью по золоту и замедленной кинетикой поглощения, а для их реактивации (регенерации) требуется сложная схема элюирования и т.д. Работы направлены в основном на модернизацию сорбционных свойств анионита АМ-2Б.

1.8 Десорбция примесных металлов из насыщенных ионообменных смол

В зависимости от состава и способов переработки золотосодержащих руд и концентратов, концентрации и соотношении примесей в растворах, поступающих на сорбцию, насыщенные золотом аниониты содержат различное количество примесных компонентов, что в свою очередь, определяет их дальнейшую технологию переработки с целью получения богатых по золоту растворов и вывода примесных компонентов с восстановлением сорбционной способности смолы.

Многочисленные данные по исследованию различных способов регенерации золотосодержащих ионитов свидетельствуют о значительных трудностях, которые возникают при разработке режимов десорбции цианидных комплексов золота и неблагородных металлов [22].

Образование нерастворимых соединений тяжелых цветных металлов в фазе ионитов в процессе элюации и отравление их прочными полиионами (например, кобальта) в процессе сорбции, определяет трудность и длительность процесса регенерации, и повышенный расход элюентов. Известно, что применение синтетических смол экономически оправдано только в том случае, если они достаточно полно и относительно легко регенерируются. В то же время считается, что регенерация сорбента – одна из самых сложных операций в технологическом цикле сорбции благородных металлов [544].

Теория ионообменной хроматографии предполагает, что для проведения эффективного элюирования необходим подбор элюента с высоким сродством вытесняющего иона к иониту, достаточно высокая его концентрация, повышенная температура и другие не менее важные факторы.

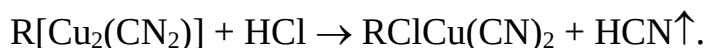
Результаты исследований показали, что единственным преимуществом слабоосновных смол перед сильноосновными является быстрое, эффективное и дешевое элюирование. Поэтому значительное внимание уделяется разработке технологии десорбции и регенерации сильноосновных смол. В ЮАР проводятся интенсивные исследования по десорбции золота из различных видов ионообменных смол [402]. Для десорбции золота из сильноосновной смолы в полупромышленных условиях испытаны следующие элюенты: раствор тиомочевины с концентрацией 1 моль/л в 1 моль/л растворе серной кислоты; 2 моль/л раствор тиоцианата аммония; 0,5 моль/л раствор цианида цинка.

При осуществлении десорбции золота раствором тиомочевины процесс, как правило, проводят в сочетании с другими реагентами, что позволяет отделить примесные металлы от золота и вывести их в отдельные растворы без существенного накопления в цикле: выщелачивание – сорбция – десорбция.

Разработанные в настоящий момент схемы десорбции металлов-примесей из фазы смолы достаточно сложны и малоэффективны.

Десорбцию железа проводят раствором цианида натрия (30-50 г/дм³), вместе с железом такими растворами частично десорбируются Zn, Co и существенно - Cu и Ag, а также небольшое количество Au [37, 562]. Цинк и никель из анионита АМ-2Б десорбируют раствором серной кислоты с концентрацией 20-30 г/дм³, одновременно десорбируются анионы CN⁻ [405, 519, 543]. Кислотную обработку смолы рекомендуется проводить после удаления основной массы железа, так как в присутствии Fe(CN)₆⁴⁻ в фазе смолы возможно образование нерастворимых соединений типа Zn₂[Fe(CN)₆], Fe₄[Fe(CN)₆]₃ и Fe₄Fe₃[Fe(CN)₆]₆, берлинской лазури и зелени. После удаления основного количества цинка его остатки десорбируют раствором щелочи [519, 549, 37].

В работе [529] указывается, что элюирование цианидных комплексных анионов меди растворами минеральных кислот не обеспечивает полной регенерации анионита и это объясняется переходом координационно-насыщенного иона в менее насыщенный, а затем простой нерастворимый цианид меди [Cu₂(CN)₂] по схеме:



По мнению авторов [563], в основе элюирования цианидных анионов минеральными кислотами лежит процесс химического, а не обменного электростатического характера.

Авторами [564] проведены исследования по элюированию меди и цинка из насыщенных слабоосновных и сильноосновных смол. В качестве элюентов использованы гидроксид и хлорид аммония, их смесь, гидроксид натрия, карбонат и хлорид натрия.

Растворами гидроксидов натрия и аммония медь из слабоосновных смол АИ-21-4 и АИ-2Ф извлекается более чем на 90%, из ЭДЭ-10П – на 70%; из сильноосновных смол АВ-17х, АМ и АМП – 30%.

При элюировании хлоридом натрия (180 г/дм³) извлекается 60% меди, цианида натрия – 80%. Растворами гидроксидов аммония и натрия из слабо – и сильноосновных смол извлекается < 90% цинка, 60 меди, 80 цианид-ионов.

Смесью, состоящей из 180 г/л хлорида натрия и 10-30 г/л гидроксида натрия, из анионита АВ-17х4 коллективно десорбируется более 90% цинка и более 70% меди. Для предотвращения перехода координационно-насыщенных цианидных анионов меди в элюент, состоящий из смеси хлорида и гидроксида натрия более низких концентраций, предложено добавлять цианид натрия или калия в количестве от 1 до 50 г/л. Применение так называемого «тройного» элюента обеспечивает высокую степень регенерации ионита.

Известен способ регенерации анионита АМ-2Б, насыщенного золотом и примесными металлами при сорбции из цианидных пульп, основанный на периодической элюации меди и железа по мере их накопления 4-5 вес.%-ным раствором NaCN, водной отмывке смолы от цианидов, кислотной элюации цинка, частично кобальта и цианид-ионов раствором 3 об.% H₂SO₄; сорбции тиомочевины и десорбции золота раствором с содержанием 8-9 масс.% тиомочевины и 2,5-3,0 об.% H₂SO₄; водной отмывке смолы от тиомочевины; щелочной обработке раствором 3-4 масс.% NaOH, предназначенной для удаления кремневой кислоты и перевода смолы перед повторным употреблением в ОН-форму, затем отмывка смолы от избытка щелочи [556, 563]. К основным недостаткам способа относятся: низкая степень элюации примесных металлов, необходимость последовательного проведения процесса элюирования при повышенной температуре, что приводит к деструктуризации и существенным потерям смолы, повышенный расход дорогостоящего цианида и длительность процесса.

В работе [565] приведены данные по десорбции металлов из смолы с использованием растворов цианида с концентрацией 50-100 г/дм³, при температуре 60 °С. Отмечается недостаточная степень очистки смол от примесных металлов при элюации раствором с содержанием 50 г/дм³ NaCN, особенно кобальта, цинка и никеля; полнота извлечения достигается лишь при использовании раствором NaCN 100 г/дм³. Однако в этом случае, теряется 7,5-8,5% золота от содержания в насыщенной смоле.

Использование в качестве элюента NaCN высокой концентрации (50 г/дм³), приводит к значительному его расходу и усложняет переработку получаемых растворов.

Вследствие коллективной сорбции из цианидных растворов золотосинеродистой соли и примесных металлов сильноосновными смолами, была выдвинута гипотеза о селективном элюировании из насыщенной смолы одного или групп сорбированных элементов в различные элюаты [566, 540, 402].

Золотосинеродистая соль растворами хлоридов натрия и аммония, соляной и серной кислот, гидроксидов натрия и аммония частично элюируется

из смолы. Железосинеродистая соль эффективно элюируется 1 моль/л раствором азотнокислого аммония и 0,2 моль/л гидроксида аммония.

Отмечается, что кобальтсинеродистая соль не десорбируется ни одним из упомянутых выше элюентов [497].

В процессе сорбции каждый цианокомплексный анион кобальта занимает несколько активных групп смолы, образуя устойчивый хелатный комплекс. Даже незначительное количество его в фазе ионитов приводит к потерям сорбционных свойств ионообменных смол, что является причиной невозможности их повторного использования.

Известен ряд способов десорбции кобальта из насыщенных смол. Предложен метод [497] регенерации насыщенной кобальтом смолы обработкой ее вначале горячим 5-10 масс. % раствором роданида аммония, затем разбавленным раствором минеральной кислоты. При обработке смолы горячим раствором роданида аммония происходит разрушение кобальтсодержащих комплексов, благодаря чему кобальт легко элюируется раствором минеральной кислоты. Однако при этом происходит и деструкция смолы. Другими недостатками способа являются повышенный расход реагента, необходимость отмывки смолы от кислоты и обработка ее раствором щелочи для перевода в ОН-форму. Кроме того, десорбцию кобальта по этому способу нужно проводить после извлечения золота в связи с его высокими потерями. Дороговизна роданида аммония и быстрая деструкция смолы при повышенной температуре ограничивают практическое применение данного способа.

Известен способ [519] регенерации анионита АМ-2Б, насыщенного золотом и примесными металлами, основанной на периодической элюации меди и железа по мере их накопления 4-5%-ным раствором NaCN с последующей водной отмывкой смолы от цианидов и затем кислотной элюацией цинка, золото десорбируется раствором, содержащим 8-9% тиомочевины и 2,5-3% серной кислоты. Затем производится водная отмывка смолы от тиомочевины 3-4% раствором NaOH для извлечения кремневой кислоты и перевода смолы в ОН- форму. В этих условиях кобальт десорбируется в очень малых количествах, медь – на 80%, железо на 60%; совместно с примесными металлами десорбируется 15% золота. Достаточно полно медь и железо элюируется раствором цианида натрия (100 г/дм³) из смолы АМ-2Б после каждого цикла сорбции. При этом кобальт даже при 60°C десорбируется всего на 73%. Извлечение цинка достигает 46%, никеля всего 25% [528]. Применение этого метода нецелесообразно, как в экономическом, так и в практическом отношении в связи с повышенным расходом дорогостоящего цианида, невозможностью обеспечения полноты элюации всех примесных металлов, необходимостью проведения процесса в изолированном помещении с герметичным оборудованием и мощной вентиляционной системой.

В работе [549] приведены данные по десорбции металлов со смолы с использованием растворов цианида натрия с содержанием 50-100 г/дм³ при температуре 60°C. Отмечается недостаточная степень очистки смол от

примесных металлов при элюации раствором с содержанием 50 г/дм³ NaCN, особенно кобальта, цинка и никеля; полнота извлечения достигается лишь при элюации раствором NaCN 100 г/дм³. Однако в случае использования в качестве элюента раствора цианида таких концентраций приводит к потерям золота в количестве 7,5-8,5% от содержания в насыщенной смоле.

Авторами [567] предложено использовать в качестве десорбента для кобальта раствор перхлората натрия, который проявляет высокую элюирующую способность. Однако, являясь сильным окислителем, перхлорат натрия разрушает смолу, что приводит к ее повышенному расходу. Кроме того, из-за наличия в смоле ионов хлора процесс сопровождается выделением ядовитого газа – хлорциана.

Разработанная авторами [568] технология включает сорбционное извлечение кобальта слабоосновной смолой, десорбцию его растворами серной кислоты, экстракционную очистку кобальтсодержащего элюата и концентрирования кобальта и электролитическое осаждение металлического кобальта; извлечение составляет Co>90%.

Из насыщенной смолы, содержащей Co, Ni, Cu, Fe, Zn, Al и Mg, сначала слабым раствором серной кислоты (pH=3) частично десорбируют Fe, Zn, Al, Mg, затем раствором с концентрации кислоты 30-40 г/л - кобальт и 3,5 – 4 моль/л раствором гидроксида аммония – кобальт и никель.

Элюат, содержащий, г/л: Co 0,9; Cu 0,001; Fe 4,5; Zn 4,5; Al 0,1; Mg 0,03, методом жидкостной экстракцией очищали от Fe, Zn, Al, Mg Cu. В качестве экстрагента используется смесь реагентов (15 об.% Д2ЭГФК+5об.% ТБФ) в керосине. Реэкстракция проводится раствором. Из реэкстракта, содержащего, г/л: Co 70-80; Ni 0,05; Mg 0,1 и <0,001Cu, Fe, Zn, Al, методом электролиза получали металлический кобальт чистотой >99%.

Авторами [569] в качестве десорбента кобальта из насыщенной из производственных растворов смолы АМ-2Б предложен раствор цианида натрия. Показано, что раствором NaCN с концентрацией 50 г/дм³ десорбируется 97% кобальта и 70-80 меди. Высокое извлечение этих металлов объясняется образованием роданидов при взаимодействии сульфасолей и оксисульфасолей с цианидом натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaCN} \rightarrow \text{NaCNS} + \text{Na}_2\text{SO}_4$). Роданиды являются хорошими элюентами кобальта и меди.

Детально исследован [497] процесс элюации металлов из смолы амберлит IRA-400, содержащей комплексные цианиды золота, серебра и кобальта и установлено, что из многих элюентов самым эффективным является раствор роданида калия. Этим реагентом с концентрацией 2 моль/л коллективно десорбируются практически полностью кобальт, золото и серебро. Для удаления кобальта из сорбента и восстановления емкости сорбента его необходимо периодически подвергать обработке растворами роданида аммония или горячим нитрата натрия при температуре. Из элюата золото предложено осаждать электролизом или органическими растворителями. Однако, несмотря на высокие показатели по элюированию, авторы отмечают следующее: так как десорбция роданид-иона, содержащегося в смоле, не

предусмотрена, то при осуществлении очередной стадии сорбции он будет переходить в фильтраты и теряться с ними. По этой причине замена роданида другими не менее эффективными, но более дешевыми реагентами является весьма актуальной задачей.

На основании анализа литературных данных по химии благородных, тяжелых цветных металлов и железа, сорбции и десорбции их и патентной информации можно сделать следующие выводы:

1. Золото, серебро, тяжелые цветные металлы и железо обладают высоким сродством с ионом CN^- , что обуславливает способность их образовывать простую и комплексную формы цианидсодержащих соединений. Нерастворимые в воде и разбавленных растворах сильных кислот простые цианиды благородных и неблагородных металлов легко растворимы при избытке цианид-ионов в растворах щелочных металлов. Комплексные цианидные соли золота, цинка и меди довольно хорошо растворимы в воде. Цинк в отличие от других элементов при избытке гидроксид-ионов переходит в цинкатную форму. Многовалентность сопутствующих золоту элементов (кроме цинка) и способность меди, никеля и кобальта координировать разное число цианид-ионов обуславливает многообразие форм существования их в цианидных растворах и пульпах.

2. Анионы цианокомплексов золота, тяжелых цветных металлов и железа обладают разной сорбционной способностью, однако сорбируются сильноосновными и бифункциональными анионитами. Сродство анионов цианокомплексов металлов к анионитам обусловлено поляризуемостью, которая зависит от природы анионитов и степени гидратации ионов.

3. Среди цианокомплексных ионов примесных металлов, за исключением анионов дицианокупрата, наибольшее сродство к анионитам, в числе которых и широко используемый в промышленности бифункциональный анионит АМ-2Б, проявляют тетрацианоцинкат-ионы; наименьшее – гексацианоферрат-ионы. Расхождение литературных сведений о сродстве многозарядных цианокомплексных анионов тяжелых цветных металлов к анионитам указывает на сложность их сорбционного поведения.

4. Способы, основанные на предварительной обработке золотосодержащих цианидных растворов и пульп комплексообразующими реагентами, минеральными кислотами, окислителями, содержащими активный хлор, низкоэффективные и не обеспечивают полноты сорбционного отделения золота от примесных элементов, характеризуются частичными потерями золота, повышенным расходом реагентов, сложностью проведения процессов, угрозой загрязнения окружающей среды легко летучими высокотоксичными веществами.

5. Разработанные в настоящее время схемы десорбции металлов примесей из смолы достаточно сложны и малоэффективны. Использование в качестве элюента раствора цианида натрия высокой концентрации (100 г/л) позволяет извлечь основное количество примесных элементов, однако полная очистка смолы от кобальта не достигается.

Таким образом, на основании проведенных научно-технических и патентных исследований необходимо решение следующих вопросов:

- изучение структуры и физико-химических свойств новых синтезированных ионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а;
- изучение закономерностей сорбции цианокомплексных ионов золота и тяжелых цветных металлов на ионитах Ионал А-1 и Ионал А-1а в зависимости от различных физико-химических факторов;
- изучение процесса десорбции ионов цианокомплексов золота и примесных тяжелых цветных металлов из фазы ионита и возможности регенерации отработанной смолы.

Ионообменные смолы, в противоположность активированному углю, не требуют термической реактивации для восстановления сорбционной активности. Смолы не отравляются органическими соединениями, их емкость не подавляется карбонатом кальция и глинистыми минералами. Для смолы не требуются повышенная температура и давление, которые необходимы для сокращения продолжительности десорбции золота с угля.

Насыщенный ионит, помимо золота, содержит значительное количество примесей – железа, меди, цинка, никеля, ионов CN^- и т.д. В результате регенерации восстанавливаются его сорбционные свойства, что делает возможным многократное его использование. Введение в процесс свежего ионита сводится при этом к минимуму, необходимому лишь для восполнения механических потерь смолы.

Для извлечения золота из насыщенной смолы применяют коллективное элюирование тиоцианатом с последующим селективным извлечением золота из элюата. Раствор (1-N KSCN+0,1-N NaOH) обеспечивает извлечение золота из смолы Деацитит М, содержащей до 46 % сильноосновных групп, на 95-99 %. При таком же объеме элюирующего раствора извлечение золота из смолы Деацитит FF составило около 80 %.

Необходимое время контакта смолы с KSCN составляет 10 минут. Вместо KSCN может быть применен NH_4SCN , который содержит больше групп SCN на единицу массы.

Для извлечения золота из тиоцианатных растворов применяют следующие методы:

- извлечение золота ртутью. Ртуть извлекает золото из элюата в виде амальгамы, но скорость процесса очень низкая и не может удовлетворить требования промышленного использования;
- извлечение золота активированным углем, 1 г. активированного угля осаждает из элюата до 50 мг золота. В дальнейшем уголь может сжигаться, однако это не рационально с экономической точки зрения.

Избирательное элюирование металлов проводили на смоле Деацитит Н с содержанием 24 % сильноосновных групп. Элюирование проводили в несколько стадий: 1-н NaCN снимали никель, для извлечения цинка через смолу пропускали 1-н NaOH и затем 2-н роданистым аммонием снимали золото. Элюирование золота протекало очень медленно, даже при

пропускании 50 объемов элюента в смоле оставалось большое количество металла. Использование такой смолы в цикле сорбции нарушало процесс и сопровождалось потерей золота.

И. Д. Фридман рекомендует для анионита АП-2 нитратно-тиомочевинную схему регенерации. Схема включает десорбцию цинка, никеля и цианида 5%-ным раствором H_2SO_4 , десорбцию золота, серебра и меди сернокислым раствором тиомочевины в процессе непрерывного электроэлюирования и десорбцию железа щелочными растворами нитрата аммония ($NH_4NO_3 + 4\% NaOH$) [557].

Более успешно проходит процесс элюирования с применением электролиза [558,319]. Насыщенную смолу элюировали растворами $NaOH$ и H_2SO_4 , последовательно удаляя медь и никель. Затем небольшим объемом 5-н. NH_4SCN снимали золото и этот раствор направляли на электролиз. Смола с содержанием 0,5 г/л золота подавалась в цикл сорбции; результаты получались удовлетворительные.

Исследовали также процесс электроэлюирования [559]. С этой целью насыщенную смолу Деацидит Н помещали в электролизер в 5-н раствор NH_4SCN . Электродами являлись углеродный анод и свинцовый катод. Осаждение меди и золота составило около 100 %.

На пилотной установке «Минтек» (ЮАР) проведены испытания по сорбционному извлечению золота из цианистых растворов, полученных по схеме выщелачивание – фильтрация [540]. В качестве сорбентов использованы сильноосновная (IRA 400) и слабоосновная (DU A7) смолы. После пяти ступеней сорбции содержание в перерабатываемых растворах снижалось с 1,5-2,0 до 0,002 г/м³, при этом извлечение составило, %: 99,75 золота, 92,9 серебра. Показано, что элюирование и регенерация обеих смол проходят удовлетворительно, однако в промышленном масштабе целесообразнее использовать слабоосновные смолы, вследствие меньших эксплуатационных затрат.

Горным бюро США для извлечения золота, серебра и ртути из цианистых растворов испытаны сильноосновные смолы (IRA 400, IRA 900, DW 21K, SMA-1, SBR) (XFS-40114, UX-40138, UX-40139) [547]. В случае сильноосновных смол происходила коллективная сорбция металлов и их разделение проводили на стадии элюирования. Десорбцию ртути проводили одномолярным раствором серной кислоты, серебра – одномолярным раствором соляной кислоты с добавкой $NaCl$ (200 г/дм³) и золота 0,75%-ным раствором хлората натрия с добавками $NaCl$ (150 г/дм³) и $NaOH$ (5 г/дм³). Извлечение золота достигало 100 %. Показано, что слабоосновные смолы при большей селективности при разделении данных металлов имеют значительно худшие показатели по извлечению (80-90 %).

Испытан способ извлечения из цианидных растворов с использованием сильноосновных анионитов «Эмберлайт IRA 400» и «Эмберлайт IRA 900» в ОН-форме. Показано, что емкость этих ионообменников по золоту достигает 0,66 г/г сухого анионита. В качестве элюента использовали 4,9 М $KSCN$ в 50

% водном растворе диметилформамида; в результате выпадали кристаллы KAu(CN)_2 чистотой 90-100 %. Достигнута степень извлечения 99,99 %.

Перспективный и сравнительно дешевый метод элюирования сильноосновных смол, испытанный в ЮАР, основан на обработке насыщенной смолы 0,5 М раствором цианида цинка. Комплекс Zn(CN)_4^{2-} замещает в фазе смолы золотоцианистый комплекс Au(CN)_2^- , который, в свою очередь, непрерывно извлекается из раствора элюирования электролизом в замкнутой схеме [560].

По существующей в настоящее время на Зырянской обогатительной фабрике технологии благородные металлы предварительно извлекаются из слива сгустителя медного концентрата сорбцией их на активированном угле.

Регенерацию смолы осуществляют раствором сульфата железа (III), после чего добавляют в раствор щелочь или карбонат для осаждения железа и повторного использования раствора цианата. На примере смолы IRA-400 показана полная восстановимость ее свойств по отношению к золоту после элюирования и регенерации. Предложенная схема испытана в промышленном масштабе при переработке накопившихся нерегенерируемых отходов производства урана – ионообменных смол, содержащих до 1 кг/т золота. Извлечение золота составило 93 %, показано также, что на операциях десорбции и регенерации расходуются только известь и промывная азотная кислота.

Разделение золота от примесных металлов и получение его в чистом виде осуществляют приемами аффинажа. Наибольшее распространение получили хлорный процесс и электролитическое рафинирование [385,561].

Основная масса золота поступает в виде сплавов, черного золота после отпарки амальгамы, шлихового золота, катодного черного золота из тиомочевинных регенераторов. Золотые россыпи в основном выработаны, преобладающим сырьевым источником золота стали упорные руды, характеризующиеся низким содержанием золота и сложным минералогическим составом. В настоящее время переработка золотосодержащего сырья осуществляется с помощью гидрометаллургических процессов. Основным методом извлечения золота является процесс цианирования.

В последние годы интенсивно изучаются и осваиваются микробиологические методы переработки различных бедных руд и концентратов цветных металлов. Бактериальная технология используется в промышленности в сочетании с методами кучного и подземного выщелачивания. Сорбционная переработка золотосодержащих растворов намного эффективнее таких способов, как цементация цинком и др. Ионообменные смолы превосходят все типы гранулированных активных углей по скорости и величине равновесной сорбции ауороцианида. Это определяет использование меньшего количества сорбента в процессе и меньшие размеры оборудования.

Литература

1. Špraček V. Мировая практика извлечения золота из золотоносных руд – технологические и экологические проблемы // Uhli-rudy-geol. pruzk. [Geol. pruzk.], 1996, 3, № 5. С. 139-143. (Чеш.).
2. Благородные металлы – современная технология и применение. Европейская академия поверхностной // Galvanotechnik, 1992, 83, № 2, С. 517-521. (Нем.).
3. Набойченко С.С., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. -М.: Металлургия, 1974. -272 с.
4. Кенжалиев Б.К. Современное состояние и перспектива кучного выщелачивания цветных и благородных металлов // Вестник высшей школы Казахстана. Научно-техническое приложение журнала " Поиск". - 1997. - №.6. - С. 4-15.
5. Технология извлечения золота, алмазов, редких и цветных металлов из руд /Лодейщиков и др. // Исследования по применению тиомочевины в качестве растворителя рудного золота. - Иркутск, 1968. - С. 72-84.
6. Ласкорин Б.Н. Гидрометаллургия. - М.: Металлургия, 1978. - 464 с.
7. Звягинцев О.Е. Геохимия золота. - М.: АН СССР, 1941. - 113 с.
8. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии. -М.: Металлургия, 1975. - Т.I. II. - 392 с.
9. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. - М.: Металлургия, 1975. - 504 с.
10. Кунаев А.М., Бейсембаев Б.Б., Катков Ю.А. Подземное выщелачивание свинцово-цинковых руд. - Алма-Ата: Наука, 1986. - 208 с.
11. Бейсембаев Б.Б., Кунаев А.М., Кенжалиев Б.К. Теория и практика кучного выщелачивания. - Алматы: 1998. - 348 с.
12. Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К., Абсалямов Х.К. и др. Теория и практика кучного выщелачивания золота. - Алматы: 1998. - 199 с.
13. Гелейшвили М.В., Гогоришвили П.В., Олучкина Н.И., Зарнуа Н.П., Дундуа Р.Г. Гидрометаллургическая переработка медного концентрата Меднеульского горнообогатительного комбината // Цветные металлы. - 1976. - № 3. -С.12-13.
14. Цефт А.Л., Васильева В.А., Милютин Н.А. Выщелачивание смешанных руд Джезказгана раствором серной кислоты, содержащим соли трехвалентного железа // Известия АН КазССР. -1961.-№ 2. -С.73-84.
15. Джаппуев Р. К., Соглаев А. В., Залевская К. Н., Радченко Д. Н. Извлечение золота из техногенного сырья: практика АО "ЮГК" // Известия ТулГУ. Науки о Земле. 2020. №4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/izvlechenie-zolota-iz-tehnogennogo-syrya-praktika-ao-yugk>
16. Извлечение золота из упорных руд и концентратов / Лодейщиков В.В. //Тр. Иргиредмет. - М.: Недра, 1968. - Вып. 19. - 383 с.

17. Каковский И.А., Халезов Б.Д., Пирмагомедов Д.А. Исследования по извлечению золота из забалансовой медной руды // Тр. Унипромедь. - 1975. - Т. 18.-С. 204-208.
18. Boonstra B. Korros. The Cyanide process for the Extraction of Gold // Metallsehuts. -1943.-Vol. 19, -Р. 146-151.
19. Каковский И.А. Холманских Ю.Б. Изучение кинетики процесса цианирования серебра / Изв.АН СССР, ОТН, Metallургия и топливо, -1959. - № 5,-С. 97-106.
20. Каковский И.А., Холманских Ю.Б. Изучение кинетики процесса цианирования меди и золота // Изв.АН СССР, ОТН, Metallургия и топливо, - 1960. №5,-С. 207-218.
21. Хабаши Ф. Теория цианирования. Экспресс информация ВИНТИ, - 1967. -№3, реф. Н.
22. Плаксин И.Н. Metallургия благородных металлов. -М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной metallургии, 1958.-366 с.
23. Metallургия благородных металлов / Под ред. Л.В. Чугаева. -М.: Metallургия, 1994. -241 с.
24. Каковский И.А., Черкасов Г.Ф., Панкратова В.Д. Изучение поверхностных пленок в системах Me-KCN-H₂O-O₂ с использованием радиоактивных индикаторов // Изв.АН СССР. Цветная metallургия. -1973. № 2. -С. 102-107.
25. Черкасов Г.Ф., Каковский И.А., Панкратова В.Д. Изучение поверхностных пленок при взаимодействии меди и золота с водными растворами КСИ //Изв. АН СССР. Цветная metallургия. -1973. №4. -С. 51-55.
26. Каковский И.А., Черкасов Г.ф. О механизме взаимодействия Cu, Ag, и Au с водными растворами КСИ // Изв. СССР. Цветная metallургия. - 1974. № 4. -С. 87-91
27. Лебедев А.И., Губайловский В.В., Каковский И.А. Исследование поведения золота в цианистых растворах // Цветная metallургия. -1974. № 1. - С. 64-67.
28. Каковский И.А., Набойченко С.С. Термодинамика и кинетика гидрометallургических процессов. -Алма-Ата: Наука, 1986. -271 с.
29. Лебедев А.И., Каковский И.А. О механизме растворения золота в цианистых растворах // Электрохимия. -1966. -Т. 2, Вып. 9. -С. 1079-1084.
30. Каковский И.А., Лебедев А.И. О пассивировании и депассивировании золота в цианистых растворах // Изв. АН СССР. Цветная metallургия. -1970. № 1. С. 54-56.
31. Светлов В.А., Каковский И.А. Исследование кинетики процесса цианирования палладия и его сплава с серебром // Изв. АН СССР. Цветная metallургия. -1967. №2. -С. 62-74.
32. Балясников А.А., Филимонов Н.В. Гидрометallургия золота. -М: Наука, 1980. -243 с.

33. Каковский И.А., Светлов В.А. О кинетике взаимодействия с цианистыми растворами палладия, серебра и серебропалладиевых сплавов // Изв. АН СССР, Цветная металлургия. 1967, №6. с.36-40.
34. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. -М.: Высш. шк., 1975. -416 с.
35. Лебедев А.Н., Арамян К.Т., Каковский И.А. Кинетика и механизм взаимодействия амальгам золота с цианистыми растворами // Изв. АН СССР. Цветная металлургия. -1971. №6. -С. 65-69.
36. Каковский И.А., Арамян К.Т. Кинетика растворения амальгам золота в цианистых растворах // Изв. АН СССР. Цветная металлургия. -1972. № 2. -С. 52-56.
37. Каковский И.А., Поташников Ю.И. Кинетика процессов растворения. -М.: Металлургия, 1975. -224 с.
38. Масленицкий И.Н. Извлечение тонковкрапленного золота из пиритных и пирротиновых руд // Зап.ЛПИ, Обогащение, металлургия. -М.: 1956. - Т.ХХХП, вып.3. -С. 249-270.
39. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф. и др. Металлургия благородных металлов. -М.: Металлургия, 1987. -432 с.
40. Плаксин И.Н., Шабарин С.К. Форма частиц золота в рудах и влияние ее на процессы извлечения // Советская золотопромышленность. - 1934. -№ 8. - С. 41-43.
41. Теория и практика кучного выщелачивания меди. Бейсембаев Б.Б., Кунаев А.М., Кенжалиев Б.К. –Алматы, «Гылым». -1998. -С. 342.
42. Минеев Г.Г. Современное значение перколяционного выщелачивания золотосодержащих руд / Рукопись Иргиредмета. – Иркутск. - 1984. –С.138-145.
43. Патент 2173723 Россия, МПК7 С 22 в 11/00, 3/10. Гидрометаллургический способ извлечения благородных металлов из мелких и тонкодисперсных песков. /Гаспарян Ю.Б., Сычев В.В., Галич В.М., Павлов Н.А., Петров Г.В.; Опубл. 20.09.2001. Рус.
44. Кучное выщелачивание – перспективный способ переработки техногенного золотосодержащего сырья. Седельникова Г.В., Крылова Г.С., Королев Н.И., Зеленов В.И., Елисеев В.Н., Савари Е.Е. // Руды и металлы, - 2003, -№5. -С. 63-65.
45. Дружина Г.Я., Минеев Г.Г. Кучное выщелачивание золотосодержащего сырья. Дементьев В.Е., Изв. вузов. //Горн. Ж. -2000, -№2, -С. 74-78
46. Дементьев В.Е., Татаринов А.П., Гудков С.С., Рязанов И.И. Перспективы извлечения золота методом кучного выщелачивания в суровых климатических условиях. Колыма -2000. -№3, -С. 353-355.
47. Гудков С.С., Татаринов А.П., Цикунова Г.В., Григорьев С.Г., Дементьева Н.А. Разработка комплексной технологии переработки руд «Бамского» месторождения. Развитие идей И.Н.Плаксона в области обогащения полезных ископаемых и гидрометаллургии //Тезисы докладов

юбил. Плаксин. чтений, Москва, 2000. М: Издательство ННЦ ГП-ИГД. -2000. -С. 177-178.

48. Гудков С.С., Татаринев А.П., Григорьев С.Г., Рязанова И.И. Применение метода кучного выщелачивания для руды месторождения «Утес Колчеданный» Развитие идей И.Н.Плаксона в области обогащения полезных ископаемых и гидрометаллургии //Тезисы докладов юбил. Плаксинские чтений, Москва, 2000. М: Издательство ННЦ ГП-ИГД. -2000. -С.165-176.

49. Татаринев А.П., Гудков С.С., Ращенко А.Ф., Галюков Е.В. Кучное выщелачивание золота из руд Покровского месторождения. Развитие идей И.Н.Плаксона в области обогащения полезных ископаемых и гидрометаллургии// Тезисы докладов юбил. Плаксинские чтений, Москва, 2000. М: Издательство ННЦ ГП-ИГД. -2000. -С. 179-180.

50. Воробьев А.Е., Чекушина Т.В. Группировка рудных штабелей для кучного выщелачивания золота.// Руды и металлы. -2000. -№5, -С.65-76.

51. Дементьев В.Е., Татаринев А.П., Гудков С.С. Основные аспекты технологии кучного выщелачивания золотосодержащего сырья. //Горный журнал. -2001. -№5 -С. 53-55.

52. Петров С.В., Чикин А. Ю., Петров В.Ф. Экологический мониторинг кучного выщелачивания золота на руднике «Чязы-Гол» Развитие идей И.Н.Плаксона в области обогащения полезных ископаемых и гидрометаллургии // Тезисы докладов юбил. Плаксин. чтений, Москва, 2000. М: Издательство ННЦ ГП-ИГД. -2000. -С. 221-223.

53. Крылова Г.С., Седельникова Г.В., Елисеев В.Н., Королев Н. И. Кучное выщелачивание золота из марганец, ртуть- и мышьяксодержащих руд. III-й конгресс обогатителей стран СНГ, Москва, 2001 // Тезисы докладов. М. : Альтекс. -2001. -С. 86

54. Птицын А.Б. Обоснование эффективности технологии кучного выщелачивания золотосодержащих руд. Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых. -2001. -№2. -С. 73-77.

55. Дементьев В.Е., Татаринев А.П., Гудков С.С., Григорьев С.Г., Рязанов И.И. Перспективы извлечения золота методом кучного выщелачивания в холодных климатических регионах России. //Состояние и перспективы развития минерально-сырьевого и горнодобывающего комплексов Республики Бурятия: Материалы конференции. Улан-Удэ, Изд. БНЦ СО РАН. -1999. -С.79-82.

56. Петров В.Ф., Петров С.В., Мурашов С.Г. Экологическая оценка установок кучного выщелачивания золота. //Горный журнал. -2001. -№5. -С. 56-58.

57. Альбрехт В.Г., Ишпахтин В.В. Кучное выщелачивание золота на Воронцовском ГОКе. //Горный журнал. -№4-5. -С. 157-166.

58. Технология кучного выщелачивания золота из высокоглинистых кор выветривания. Горенков Н.Л., Турлычкин В.М., Царев В.В.//Цветные металлы, 2001, №12, с. 12-13.

59. Фазлуллин М.И. Кучное выщелачивание благородных металлов. //М.: Изд. Академия горных наук. -2001. -С. 126-129.
60. Котенко Е.А., Веселов Е.И., Александров С.М. Интенсификация процессов кучного выщелачивания // Горное дело. -1994. -№12, -С.13-14.
61. A cleaner hydrometallurgy route to gold. Eng (USA). -2004. -№2. -С. 14.
62. Воробьев А.Е., Чекушина Г.В. Принципиальная схема кучного выщелачивания золота. Комбинированная геотехнология: проектирование геомеханические основы // Материалы Международной научно-технической конференции. Магнитогорск. -2001. - С. 144-163.
63. Выполнение технической и технико – экономической оценки кучного выщелачивания золотосодержащего сырья: Отчет о НИР (промежут.) / Иргиредмет; Руководитель Минеев Г.Г. – Иркутск. -1981.-С 87-90.
64. Болотова Л.С., Новоселов В.А., Клец А.Н. Развитие технологии кучного выщелачивания золота в Казахстане. (ДГП ГНПОПО «Казмеханобр», Алматы). // Материалы международной конференции «научные основы и практика разведки и переработки руд, и техногенного сырья», - Екатеринбург. -2003. -С.171-176.
65. Выполнение технической и технико-экономической оценки кучного выщелачивания золотосодержащего сырья: Отчет о НИР (промежут.) /Иргиредмет; Руководитель Минеев Г.Г. – Иркутск. -1981. –С. 87-91.
66. Копылов Г.А. Скорости растворения хризоколлы и малахита в условиях агитационного серноокислотного выщелачивания //Известия вузов. Цветная металлургия. -1966. -№ 5. -С.18-20.
67. Патент 2167950 Россия, МПК7 С22 в 11/08. Способ извлечения благородных металлов. ОАО «Иргиредмет» //Войлошников Г.И., Войлошникова Н.С., Берченков В.В.; Опубл. 27.05.2001. Рус.
68. Гиндин Л.М. Применение и перспективы использования в цветной металлургии процессов сорбции и экстракции. -М. -1969. -С.5-19.
69. Пат. GB 2180829 США, МКИ С01G 55/00. Извлечение драгоценных металлов / Worrel D.; опубл. 8.07.94.
70. Божко Г.Г., Корукова В.М., Малышева О.К. Извлечение благородных металлов из цианистых растворов различными ионообменными материалами. - Технология металлов, -2002. -№12. -С. 2-5.
71. Лебедев К.В., Штойк Г.Г., Васильев В.Ф. Цветные металлы. -1976. -№8. –С.23-26.
72. Пунишко А.А., Дементьев В.Е. Разработка ионообменной технологии извлечения благородных металлов и опыт внедрения на золотодобывающих предприятиях. // Цветные металлы. -2001. -№5. -С. 11-14.
73. Патент: 2201983, Россия. Способ извлечения золота из растворов сорбцией. //Дальнова Ю.С., Ковтуненко С.В., Иващенко А.А. Алексов С.В., Хафизова С.Р., Орехов С.В.; Опубл. 10.04.2003.
74. Лобанов В.Г., Радионов Б.К., Скороходов В.И., Додукин Ю.В., Смирнова Н.В., Горяева О.Ю. Сорбция благородных металлов

модифицированными сорбентами. // Материалы международной конференции «Научные основы и практика разведки и переработки руд, и техногенного сырья». – Екатеринбург. -2003. -С.197-198.

75. А.С. 144028. Способ извлечения золота и серебра из цианистых растворов // Синельникова А.И., Плаксин И.Н., Ласкорин Б.Н. Бюл. Изобретений. -1962. -№1. -С. 65.

76. Пат. 5308381 США, МКИ C01G 55/00. Способ экстракции золота и серебра из руд и других материалов с использованием аммиака // Han Kenneth, Mend Xinglout.; опубл. 3.05.94.

77. Пат. GB 2180829. Извлечение драгоценных металлов. Worrel D.;Опубл. 15.12.94.

78. Низамитдинова Р.А., Чевашева Г.Л. Применение активированных углей в гидрометаллургии золота // Тр. ЦНИГРИ. -1969. -Вып. 77. -С. 24-33.

79. Kazakhaltin удваивает производства золота. Металлы Евразии. - 2002. -№ 4, - 39 с.

80. Горлова О. Е., Шадрунова И. В., Жилина В. А., Чекушина Т. В. Повышение полноты извлечения золота из лежалых отходов переработки золотосодержащих руд // Известия ТулГУ. Науки о Земле. 2020. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/povyshenie-polnoty-izvlecheniya-zolota-iz-lezhalyh-othodov-pererabotki-zolotosoderzhaschih-rud>

81. Пат. 5232490 США. Окислительно- восстановительный процесс извлечения благородных металлов из MnO₂ – руд, сульфидных, карбонатных материалов / Bender F; Reynolds J.; Опубл.3.08.93.

82. Пат. 1743200 Россия. Способ извлечения золота из сульфидных руд и продуктов их переработки / Дементьев В.Е., Семенова Л.П., Гудков С.С., Емельянов Ю.Е.; Опубл. 10.04.95.

83. Калпакова Н.А., Поцяпун. Н.П., Буйновский А.С. Выщелачивание тиокарбонидом тонкодисперсного золота из упорных руд, активированных электрическими разрядами в жидкости. //Горный журнал. Россия. Изд. ГУЦМиЗ. -2006. -С 47-49.

84. Крейтер В.М., Аристов В.В. и др. Поведение золота в зоне окисления золотосульфидных месторождений. - М.: Госгеолтехиздат. -1958. - С. 268-269.

85. Свистунов И.Ю. Разработка и исследование технологии извлечения золота, серебра и висмута из промпродуктов обогащения сульфидных молибденовых руд: автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук. Владикавказ. -2003. –С.4-18.

86. Кононов Ю.С., Пашков Г.Л., Холмогоров А.Г. Закономерности ионообменного извлечения цианистых комплексов золота. -М.: Металлургия. -1985. -С. 432-438.

87. Gloria G., Dougal Mc. Gold Bull. -1981. -V. 14. -№4.

88. Кононов Ю.С., Пашков Г.Л., Холмогоров А.Г. Закономерности ионообменного извлечения цианистых комплексов золота, научные основы и практика разведки и переработки руд, и техногенного сырья с извлечением

благородных металлов //Труды Международной Научно-технической конференции. Екатеринбург. -2002. -С. 14-23.

89. Патент: 2214462 Россия, Способ извлечения благородных металлов, преимущественно золота из растворов. / Задорова Н.Г.; опубл. 20.10.2003.

90. Колпаков Н.А. Шарафутдинов У.З.// Цветные металлы. -2000. -№8. -С. 55-60.

91. Пунишко А.А. Анализ, добыча и переработка полезных ископаемых //Сб. науч. трудов. Иркутск. Иргиредмет. -1998. -С.99-103.

92. Wei I., Yan G., Guo B., Gao G. Извлечение золота из продукта обжига пирита ультратонким измельчением и ионным обменом в пульпе (Central South Univ., Changsha 410083, КНР) I.Cent. S. Univ. Technol. -2003. -№1. -С. 27-31

93. Патент: 990005 Республика Казахстан. Устройство для термической обработки дисперсных сульфидных материалов. / Синев Л.А.; опубл. 14.07.2000.

94. Патент: 981208 Республика Казахстан. Способ обжига мышьяковистых сульфидных концентратов. /Синев Л.А.; опубл. 15.12.1999.

95. Технология хлорного и тиосульфатного выщелачивания золото-серебряных концентратов с их предварительным обжигом. Hydrometallurgical technologies of a complex silver-gold concentrate and its calcine by chlorine and thiosulfate. 130th Annual International Meeting and Exhibition of TMS, New Orleans. Hu S., Chi R., Zhu G. //J. Mineral Metals and Mater. Soc. -2000. 52. -№11. -С. 170. Англ.

96. Влияние кислорода на процесс выщелачивания золота. Чубаров А.В., Останова С.В., Дроздов С.В. //Материалы Научной конференции. Иркутск. -2005. -С. 195-200.

97. Пат. 585390 Австралия. Выщелачивание благородных металлов в присутствии окислителя и переменного электрического поля / Бутлер Д.З.; Опубл. 12.03.87.

98. Патент: 990813 Республика Казахстан. Устройство для репульпации горящих огарков. /Синев Л.А., Осадчих В.Н.; опубл. 15.08.2001. Бюл. №8.

99. Патент: 990721 Республика Казахстан. Устройство для диспергирования пульпы. / Синев Л.А., Осадчих В.Н., Соколов В.В.; опубл. 15.08.2001, Бюл. №4.

100. Заявка 1101829 ЕПВ, МПК7 С 22 в 11/08. Извлечения золота из упорных руд и концентратов этих руд цианидным выщелачиванием. //Boliden A.V.; Опубл. 23.05.2001. Англ.

101. Пашков А.А., Лой В.В. Управление концентрацией цианида при выщелачивании золота. // Горный журнал. -2002. - С. 119-121.

102. Каковский И.А. Черкасов Г.Ф. О механизме взаимодействия Cu, Ag, Au с водными растворами KCN // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1974. - №4. - С.87-91.

103. Андреев И.И. К вопросу о растворении золота в цианистых растворах // Изв. Санкт – Петербургского политех. института. -1908. - Т.9. - С.447-485.

104. Nicol M.J., Ritchie I. V., Staunton W.P. Имеется ли настоящее время реальная альтернатива цианидам при извлечении золота. Are there any realistic alternatives to cyanide as a gold lixiviant at the present time? 130th Annual International Meeting and Exhibition of TMS, New Orleans. //J. Mineral Metals and Mater. Soc. -2000. 52. -№11. С. 190-196. Англ.

105. Патент: 6632264 США. Способ извлечения золота из тиосульфатных растворов выщелачивания. /Zhang H., Dreisinger D.E.; опубл. 14.10.2003.

106. Тюрин Н.Г., Каковский И.А. Исследования поведения золота и серебра в тиосульфатных растворах при повышенных температурах и давлениях // Сборник материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и драгоценных металлов: Тр. ЦНИИцветмет. -М. -1960. -С.173-188.

107. Li Juling, Zhang Weng. Развитие процесса аммиачно-тиосульфатного выщелачивания золота и серебра из комплексных сульфидных концентратов // Nonferrous metals. - 1989. 41. -№ 3. -Р. 67-71.

108. Возможная перспектива использования тиосульфата для извлечения золота. Research finds promising role for thiosulfate in gold recovery. Torrisi Yolanda. Austral. Mining. -2000. 92. -№ 96. -С. 44. Англ.

109. Breuer P., Jeffrey M., Choo Wei Li. J. Фундаментальные аспекты процесса тиосульфатного выщелачивания золота. Fundamental aspects of the gold thiosulfate leaching process: abstr. 130th Annual International Meeting and Exhibition of TMS. // New Orleans Mineral Metals and Mater. Soc. -2000. 52. - №11. -С. 197-198. Англ.

110. Gao Chandling, Au Liexue. Выщелачивание золота растворами тиосульфатов с низкой концентрацией // Trans. Nonferrous metals. Sos China. - 1992. -2. -№ 4. -Р.21-25.

111. Пат. 4902345 США. Обработка тугоплавких карбонатных и сульфидных руд при извлечении благородных металлов // Ball Brain, Wan Round.; опубл. 14.10.2003.

112. FR 24 83463, 1981 Способ извлечение золота и/или серебра и, при необходимости, содержащегося сульфидных или сульфидоарсенидных рудах.

113. Навтанович М.Л., Черняк А.С. Органические растворители в процессах переработки руд. - М.: Недра. -1969. –С. 136-139.

114. Пат. RU 2125107 Россия. Гидрометаллургический процесс восстановления содержания драгоценных металлов из руд драгоценных металлов тиосульфатным выщелачиванием / ВАН Рог-Ю Левайер К. Марк (US), Клейтон Ричард Б. (US); Опубл. 20.01.99.

115. Патент: 6632264 США. Способ извлечения золота из тиосульфатных растворов выщелачивания. / Zhang H., Dreisinger D.E.; опубл. 14.10.2003.

116. Puvvada G.V.K., Murthy D.S.R. Selective precious metals leaching from a chalcopyrite concentrate using chloride and hypochlorite media Селективное выщелачивание благородных металлов их халькопиритного концентрата раствором, содержащим хлориды гипохлориты. // Hydrometallurgy. -2000. -№3. -С. 185-191.
117. Скороходов В.И., Горяева О.Ю., Нобайченко С.С. Сорбционное поведение металлов в хлоридных растворах. // Цветные металлы. -2004. -№5. -С. 38-41.
118. Меретуков М.А. Хлоридная гидрометаллургия золота. // Цветные металлы. -2005. -№ 12. -С. 54-61.
119. Панченко А.Ф., Маринюк З.А. Извлечение золота из хлоридных и бромидных растворов ионообменными смолами. // Развитие идей И.Н.Плаксына в области обогащения полезных ископаемых и гидрометаллургии: Тезисы докладов юбил. Плаксинское чтений, Москва. 2000. М: Издательство ННЦ ГП-ИГД. -2000. -С. 174-175.
120. Халезов Б.Д., Пирмагомедов Д.А., Губайловский В.В. Извлечение золота из медных забалансовых руд растворами хлора. // Тр. Унипромедь. - 1974. -Вып. 17. -С. 127-129.
121. Перфильева Н.С., Михнев А.Д., Рюмин А.И. Переработка сульфидных золотосодержащих концентратов методом бромидного выщелачивания. Золото Сибири и Дальнего Востока: Геология, геохимия, технология, экономика, экология. //Тезисы 3-Всероссийского симпозиума с международным участием, Улан-Уде, Изд. БНЦ СО РАН. -2004. -С.399-400.
122. Крылова Г.С., Седельникова Г.В Применение йодных растворителей золота взамен цианидов. // Горный журнал. -2003. -№5. -С. 46-48.
123. Chen J., Zhou Y. Изучение процесса выщелачивание золотосодержащих концентратов синтетическими известково-серным раствором. // Nanfang uejin хиеуен хиебао=J. South Inst. Met. -2005. -26. -№3. -С. 74-77.
124. Михнев А.Д., Перфильева Н.С., Семенов В.Я., Верхотуров М.В. Извлечение золота из упорных руд серощелочными реагентами. //Золото Сибири и Дальнего Востока: Геология, геохимия, технология, экономика, экология6 Тезисы 3 Всероссийского симпозиума с международным участием, Улан-Уде, Изд. БНЦ СО РАН. -2004. -С. 387-388.
125. Лодейщиков и др. Технология извлечения золота, алмазов, редких и цветных металлов из руд. // Исследование по применению тиомочевины в качестве растворителя рудного золота. -Иркутск. -1968. -С 72-84.
126. Legerra C., Huylhues L, Gundiler L. Выщелачивание марганцевых золото- и серебросодержащих руд с помощью тиомочевины // Proc Symp Precious and Rare Metals. Amsterdam. -1989. -P.209-223.
127. Патент 2349876 Великобритания. Извлечение благородных металлов из руд с использованием тиомочевины. Recovering noble metals from ores using thiourea. /Kavanagh P., Foley B. Smalley N.; Оpubл. 15.11.2000. Англ.

128. Hu Yue-hue, Guo Guang-fa, Qio Guan-zhou. Изучение механизма выщелачивания золота тиомочевинной в присутствии сульфита натрия. Study on mechanism of gold leaching by thiourea in the presence of sodium sulphite. //J. Central South University. China. -2000. -7. -№3. -С.113-116.

129. Холмогоров А.Г., Пашков Г.Л., Кононов Ю.С., Васкевич Ю.И., Кононов О.Н., Зотова С.В., Колесниченко Г.В. Тиомочевинное выщелачивание золота из продуктов гидрометаллургической подготовки свёрхупорного углеродсодержащего арсенопиритного концентрата. //Журнал прикладной химии. -2000. -73. -№12. -С. 1924-1928.

130. Hu S. J. Выщелачивание тиомочевинной золота и серебра из углистых серебряных концентратов. Thiourea leaching of gold and silver from a carbonaceous silver concentrate. // 130th Annual International Meeting and Exhibition of TMS, New Orleans. Mineral Metals and Mater. Soc. -2001. -52. -№11. -С.160-167. Англ.

131. Заявка 1666613 ЕПВ, МПК7 С 22 В 3/04, С22 В 11/00. Способ повышения эффективности выщелачивания золота и серебра тиомочевинными растворами. University Autonoma Metropolitana C.P., Lapidus Lavine., Lopez Escutia.; Оpubл. 07.06.2006. Англ.

132. Caldeird, Ciminelli. Тиомочевинное выщелачивание упорного золотосодержащего концентрата // XVIII Int Mineral Processing Congress-Silney. -Parkville. -1993. -Р.1123-1128.

133. Dphis C., Chal E. Устойчивость тиомочевины в процессе выщелачивания золота из халькопиритного концентрата // Proc. Symp. Precious and Rare Metals, Amsterdam. -1989. -Р. 521-525.

134. Xia Gumugvei, Wang Dan. Изучение процесса извлечение золота тиомочевинной в процесс IIL Proc // Ist Conf Hydromet. Beijing. -Р. 521-525.

135. Плаксин И.Н., Кожухов М.А. О растворимости золота и серебра в тиомочевине // ДАН СССР -1941. -Т.31. -№ 7. -С.671-674.

136. Randsepp и др. Выщелачивание золота тиомочевинной в непрерывных условиях на опытном заводе // Proc int Symp. Met. Wininis. -1887. - Р.23-26.

137. Song E., Lan X., Yousejinshu /Серосодержащие реагенты для выщелачивания золота. Nonferrous Metals. -2004. - С. 66-69.

138. Реми Г. Курс неорганической химии. – М.: Мир, 1966. Т. II.– 836 с.

139. Славинский М.П. Физико-химические свойства элементов. – Москва: Металлургиздат, 1952. – 763 с.

140. Бойцов А.В., Бойцова Г.Ф., Авдоница Н.А. Благородные металлы. – Москва: Металлургиздат, 1943.

141. Меретуков М.А. Кластеры золота // Цветные металлы. –2005.– № 8.– С. 24-29.

142. Полывянный И.Р., Лата В.А. Металлургия сурьмы.– Алматы: Наука, 1991. – 207 с.

143. Пыжов С.С. и др. Кучное выщелачивание золотосодержащих руд за рубежом// Цветные металлы. – 1984. – № 11. – С. 25–28.

144. Лодейщиков В.В. и др. Технология извлечения золота, алмазов и цветных металлов из руд // Исследования по применению тиомочевины в качестве растворителя рудного золота. – Иркутск, 1968. С. 72-84.
145. Schore G. Utilization of Radiation Grafted Structures for Electrolytic Recovery of Precious Metals: Mining, extraction and Processing.- Los Angeles, Calif.- Febr. 27-29, 1984-Warrendale, Pa.-1984.-P.295-300.
146. Федотов П. К., Сенченко А. Е., Федотов К. В., Бурдонов А. Е. Переработка хвостов обогащения золотосодержащей руды гидрометаллургическими методами // Известия ТулГУ. Науки о Земле. 2020. №4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/pererabotka-hvostov-obogascheniya-zolotosoderzhashey-rudy-gidrometallurgicheskimi-metodami>
147. Лузин Б.С., Голик В.И. Перспектива развития добычи золота в Казахстане // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2004. – № 3. – С. 11-16.
148. Пат. 2023734 РФ Способ переработки золото- и серебросодержащих руд /Дементьев В.Е., Бывальцев В.Я., Горбунов П.Д.; опубл. 30.11.1994, Бюл. № 22.
149. Сорокин И.П. Изучение растворения золота и серебра в цианистых растворах при низких температурах // Труды ВНИИ-1, вып. 33. -Магадан, 1958. -С. 157-161.
150. Минеев Г.Г. О кучном выщелачивании золотосодержащего сырья // Цветные металлы, 1985, № 1, С. 96-97.
151. Luks Chevitz Ad. Использование кучного выщелачивания на небольших золотоизвлекательных предприятиях и отвалах, содержащих золото // Miner Met., 1984, Vol. 48, № 454. P. 4-16.
152. Пучкова М.В. Экономическая эффективность перколяционного выщелачивания золота из старых отвалов за рубежом // Цветная металлургия, 1985, №2, С. 91-92.
153. Вэн Яфен, Изабаев У.Д., Укубаев А.К., Заварухина Е.А. Внедрение технологии селективного извлечения сульфидов меди из золотосодержащего концентрата // ГИАБ. 2018. №7. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vnedrenie-tehnologii-selektivnogo-izvlecheniya-sulfidov-medi-iz-zolotosoderzhashego-kontsentrata>
154. Whincup P.R., Mc. Donald D.C., Dukc H. In situ leaching of Western Australian palneoihannel gold // Gold Forum Technol and Pract, World 6o1<1, 1989. P. 261-269.
155. Василькова А. О., Бывальцев А. В., Хмельницкая О. Д., Войлошников Г. И. Оценка возможности переработки техногенного сырья с применением ультранизких концентраций цианистого натрия // Вестник ИрГТУ. 2020. №5 (154). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-vozmozhnosti-pererabotki-tehnogennogo-syrya-s-primeneniem-ultranizkih-kontsentratsiy-tsianistogo-natriya>
156. Абсалямов Х.К., Кенжалиев Б.К., Говядовская О.Ю. Исследование кучного выщелачивания золотосодержащих руд бесцианидными растворителями // Вестник высшей школы Казахстана, 1997, № 4, С. 5-9.

157. Sulfur dioxide as a thiourea stabilizer in the Carbon-in-Leach (CIL) process using a hydrodynamic cavitation-reactor for gold recovery from dump tailings. I.R. Boboev, F.S. Tabarova, S. Vorotilo. Dushanbe branch of National University of Science and Technology MISIS, Nazarshoeva 7, Dushanbe 734012, Tajikistan, 4700 King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal 23955-6900, Saudi Arabia <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106261>
158. Кузин А.В. Анализ работы современных предприятий по кучному выщелачиванию золота // Вести. Чит. Политехи. Ин-та, 1996, № 3, С. 157-158.
159. Лавриков М.М. и др. Практика применения кучного выщелачивания золотосодержащих руд // Драгоцен. мет. и драгоцен. камни, 1995, № 12, С. 20-29.
160. Абсалямов Х.К., Кенжалиев Б.К., Танекеева М.Ш., Игнатьев М.М. Электрохимическое поведение золота и сульфидных минералов в цианидных растворах // КИМС, 2001, № 4, С. 23 - 28. '
161. Патент США. № 4645535. Способ извлечения благородных металлов из руд. Опубл. 24.02.87.
162. Патент США. № 5071477. Способ извлечения золота из упорных руд. Опубл. 10.12.91.
163. Лодейщиков В.В., Стахеев И.С., Шубина О.А. Техника и технология извлечения золота из руд за рубежом, Москва, 1973, 288с.
164. Минеев Г.Г., Сыртланова Т.С. Научно-технологические основы выщелачивания золота микробиологическими и химическими растворителями //Цветные металлы, 1984, № 12, С. 74-76.
165. Вериго К.Н. Новые технологические схемы извлечения золота из бедных руд // Цвет, мет., 1975, № 18. С. 12-17.
166. Капбзерр и др. Выщелачивание золота тиомочевцной в непрерывных условиях на опытном заводе. Proc itn Symp. Met. Gol Met, Wininis, 1887, P. 23 - 26.
167. Caldeird, Ciminelli. Тиомочевинное выщелачивание упорного золотосодержащего концентрата. XVIII Lut Mineral Processing Congress-Sidney. -Parkville, 1993, P. 1123-1128.
168. Andersen I.B., Fitzpatrich B.E. Испытания тиомочевинного выщелачивания золотых руд компанией Pleuty River Mining. Delft Progr Rept., 1989, 13, № 3, P. 409-427.
169. Legarra C., Huuhue L, Gundiler L. Выщелачивание марганцевых золото- и серебросодержащих руд с помощью тиомочевины. Proc Symp Prcious and Rage Metals, Amsterdam, 1989, P. 209-223.
170. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд, Иркутск, 1999, Т. I, II. 786 с.
171. Патент США. № 5232490. Окислительно-восстановительный процесс извлечения благородных металлов из МпО2 - руд, сульфидных, карбонатных материалов. Опубл. 3.08.93.
172. Гучетль И.С., Друкер Е.А., Барышников И.Ф. Переработка упорных золотосодержащих руд и концентратов, Москва, 1972, 60 с.

173. Патент США. № 5308381. Способ экстракции золота и серебра из руд и других материалов с использованием аммиака. Оpubл. 3.05.94.
174. Зазубин А.И., Лебедев Б.Н. Исследование по применению метода хлоридовозгонки к полиметаллическим промпродуктам обогатительных фабрик Алтая // Изв. АН Каз.ССР, 1957, Вып. 4, С. 74-83.
175. Адамов Э. В. Чановый процесс бактериального выщелачивания // Цв. Metallургия, 1989, № 3, С. 11-14.
176. Foo Kevin Bath. Перспективы новых технологий в производстве золота. Gold Forum Technol. and Prct Littleton, 1989, P. 233-250.
177. Камалов М.Р. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд Казахстана, Алма-Ата, 1990, 189 с.
178. Патент КП. № 2052518. Способ извлечения благородных металлов из обедненных руд. Оpubл.: 20. 01. 96.
179. Даукеев С.Ж. Золотой потенциал Казахстана // Ж. минеральные ресурсы Казахстана, 1994, № 1, С. 15-20.
180. Беспаяев Х.А., Глоба В.А. и др. Месторождения золота Казахстана. Информационно-аналитический центр геологии, экологии и природных ресурсов Республики Казахстан, Алматы, 1996-1997, 166 с.
181. Живнева А.Б., Рижавская Т.Я., Киселёв Н.М. Применение кучного бактериального выщелачивания для переработки золотомышьяковых руд // Кучное и подземное бактериальное выщелачивание металлов из руд, Москва, 1987, С. 69-70.
182. Хажеева З.И., Савинова Н.С., Антропова И.Г., Золтоев Е.В. Комбинированная схема извлечения золота из золотосодержащей руды. Развитие идей И.Н. Плаксина в области обогащения полезных ископаемых и гидрометаллургии: Тез. докл. юбил. Плаксин, чтений, Москва, 10-14 окт., НИЦ ГП-ИГД, 2000, С. 182-183.
183. Абдурахмонов С.А., Насридинов И.Б., Кунбазаров А.К., Раимжанов Б.Р. Технологические и экологические проблемы в связи с привлечением к переработке упорных золото-мышьяковых руд // Горн. инф. -анал. бюл. Моск, гос. горн. ун-т., 2000, № 11, С. 59-63.
184. Машурьян В.Н. Комплексная технология переработки упорных золотосодержащих концентратов // Руды и мет., 2001, № 2, С. 76-80.
185. Панченко А.Ф., Хмельницкая О.Д., Чикина Т.В. Исследование растворителей золота для подземного выщелачивания. Тез. докл. юбил. Плаксин, чтений Развитие идей И.Н. Плаксина в области обогащения полезных ископаемых и гидрометаллургии, Москва, 10-14 окт., НИЦ ГП-ИГД, 2000, С. 183-184.
186. Петров С.В., Чикин А.Ю., Петров В.Ф. Экологический мониторинг кучного выщелачивания золота на руднике «Чязы-Гол» Развитие идей И.Н. Плаксина в области обогащения полезных ископаемых и гидрометаллургии: Тез. докл. юбил. Плаксин, чтений, Москва, 10-14 окт., НИЦ ГП-ИГД, 2000, С. 221-223.

187. Птицын А.Б. Добыча золота методами геотехнологии ч. 2 Практический опыт кучного и подземного выщелачивания золота // Физ.-техн. пробл. разраб, полез, ископаемых, 2001, № 2, С. 73-77.
188. Чекушина Т.В., Воробьев А.Е. Методические основы разработки технологии кучного выщелачивания золота из труднообогатимого, бедного или техногенного минерального сырья. Труды Международного совещания Научные основы и прогрессивные технологии переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья благородных металлов (Пйаксинские чтения), Екатеринбург, 2001, С. 56-60.
189. Патент США. № 5425800. Извлечение благородных металлов из упорных руд. Оpubл. 20.6.95.
190. Muir D.M., Ritchie I.M., Staunton W.P. Имеется ли в настоящее время реальная альтернатива цианидам при извлечении золота // JOM: J. Miner., Metals and Mater. Soc., 2000, 52, № 11, 197 с.
191. Барышева К.Ф. Исследование упорных руд. -М.: Госметаллургиздат., 1939. -215 с.
192. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. -М.: Металлургия, 1983. - 373 с.
193. Iulian H.F. and Smart E., Cyanidation of Gold and Silver Ores., Ch. VIII. - London: Griffin, 1921. -216 p.
194. Thompson P.F. The Dissolution of Gold in Cyanide Solution // Trans. Electrochem. Soc. -1947. -Vol. 41. -P. 41-71.
195. Фрумкин А.Н., Баюцкой В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. Изд-во Московского университета, Н,1952.
196. Романов В.В. Методы и исследования коррозионных процессов. Изд- во «Металлургия», М. 1965, стр. 172.
197. Чижиков Д.М., Ковелина В.Н. Исследование потенциалов и анодная поляризация сульфидов металлов и их сплавов // Труды 4-го совещания по электрохимии. - М.: Наука, 1959. - С. 715-720.
198. Фригман Л.И., Макаров В.А., Брискин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Изд-во «Химия» Л. 1972.
199. Фокин М.Н., Виноградов А.Ф. Передовой научно-технический и производственный опыт, 1959. Т.39, № П-59-12/1.
200. Cathro K.J. Koch D.F.A. Proc. Australas. Solubility of ZnS concentrate containing pyrite and chalcopyrite in HNO₃ solutions Inst // Mining and Metallurgy. -1963.-Vol. 181, №2.-P.101-107.
201. Газарян Л.М. Практика извлечения благородных металлов из хвостов селективной флотации медно-цинковых руд и пиритного концентрата на канадских фабриках. // Цветные металлы. 1969. - № 11. - С. 88-93.
202. Сариева Л.С., Болотова Л.С., Кузнецов В.И. Извлечение золота из кварцевых хвостов Лениногорской обогатительной фабрики // Труды Н. - и. и проектного ин-та по обогащению руд цветных металлов и “Казмеханобр”, 1973. -Сб. 11. -С. 172-175.

203. Bioleaching for Recovery of Metals from Spent Batteries. July 2022. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 44(2):1-11 Farhad Moosakazemi (Université Laval), Sina Ghassa (University of Tehran), Mohammad Jafari (University of Tehran), Saeed Chehreh Chelgani <http://dx.doi.org/10.1080/08827508.2022.2095376>
204. On the leading edge of mineral recovery technology // Can. Mining J. - 1985.-V. 106.-№3.-P. 15-21.
205. В1оск – Bolten A, Torma A.E. Thiosulfate leaching of gold from sulfid wastes // Metall (W. - Berlin). - 1986. 40. - № 7. - P. 687-689.
206. Заявка 90/10721 РСТ (WO). МКИ C22В 11/04. Способ обогащения руд или отходов / Butzer. - Заявл. 11.03.90; Оpubл. 25.08.91.
207. Извлечение благородных металлов из хвостов обогатительных фабрик Мексики // 2 udo Conyr. Ent. I BEROMET I [met ing. mater.] - Mexico. - №8-14. 1992. -С. 120-138.
208. Переработка хвостов [комбинатов, извлекающих золото] экономически оправдана // Dump treatment justified. “S. Afr Mining and Eng J.” 1975. 88. -№4108,-P. 36-37.
209. Телегина Л.Е., Кофман В.Я. Использование метода кучного выщелачивания для переработки бедных золотосодержащих руд // Цветные металлы. - 1984. - № 7. - С. 44-47.
210. Tibbols Rory L. Agglomeration practice in the treatment of precious metal ores //Proc. Int. Symp. Gold Met., Winniped. Proc. Met. Soc. Can. Unst. Mining and Met. -New. York etc. - 1987. – Vol. 1. -P. 77-78.
211. Janisch P.R. Gold in South Africal // J. S. AfrE. 1пзг. Мт. МеЗaП. - 1986. - V. 86. -№8. -P. 273-316.
212. Mc Clelland G.E., Poo1 D.L., Hunt A.H., Eisele J.A. Agglomeration and heap leaching of finely ground precious - metal – bearing tailings // Inf. Circ. Bur. Mines. US Dep. Inter. - 1985. - № 9034.
213. Zarte Gabriel E., Guzman Juan C. Gold tailings processing by heap leaching // Small Mines Dev Precious Metals: Proc. Conf., Reno, Nev. - 1987. – Littleton Colo. - 1987. - P. 151 - 155.
214. Butwell Jeff W. Heap leaching of fine agglomerated tailin Asamera’s Gooseberry Mine. // Mining Eng (USA). - 1990. - 42. - № 12. - P. 520.
215. Ball S.P., Monhemins A.J., Wyborn P.J. The use of inorganic peroxides as accelerators for gold heap leaching // Precious Metals’ 89: Proc. Int. Symp. TMS Annu Meet., Las Vegas, Nev. – Warrendale (Pa). - 1989. - P. 149-162.
216. Мейерович А.С., Нарсеев А.В. Современная практика извлечения благородных металлов из балансовых руд и отвальных продуктов за рубежом. - М. - 1989.-45 с.
217. Silver recovery from silicon solar cells waste by hydrometallurgical and electrochemical technique. Raffaele Emanuele Russo, Muhammad Awais, Martina Fattobene, Elisa Santoni, Rebecca Cavallera, Silvia Zamponi Paolo Conti, Mario Berrettoni, Gabriele Giuli. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2024.103803>

218. Weriteway P. Saslmague sinnoe Frend by reco vering gold from tailings // Nortbi Min. - 1988. - V. 74. - № 13. - P. 1-2.
219. Canada Tinmins gold tailings project. Progreses // Mining. - 1987. - V. 308. -№ 7910. -P. 231.
220. Cristovice M.A. Recovery of god from ore tailing ponds // CJM. - 1986. - V. 79.-№ 695.-P. 27-33.
221. Wesser I.A., Jone bat not forgotten // Mining. - 1987. V. 301. - № 3923. - P. 18-20.
222. Marcant P.B., Lawrence R.W. Integrated biological processing of complex sulphides for metals extraction and waste treatment // Biohidrometallurgy' 89, Jackson, Wyo. 1989: Abstr. \ EMR Caumet - US BuMines - HSDOE. - S. 1, S. a. - P. 6.
223. Block-Botten Andren, Daita Murthy S, Torma Arpad E. Gold and silver extraction from complex sulfide wastes // Recycle and Secondary Recovery Metals. Proc. Int. Symp. and Fall Extr. and Process Met. Meet. Fort Landerdall, Elci, Warrendale, Pa. - 1985. - P. 715-726.
224. Kai Tahami, Jamasaki Ken-ichi, Takahashi Tavesshige. Влияние железозокисляющих бактерий на выщелачивание золотосодержащих руд тиомочевинной // Res. Repts. Fac. End. Kagoshima univ. - 1991. - № 33. - P. 119-123.
225. Groudeva V.J., Groudev S.N. Microbial leaching of gold rom ores and mineral wastes by meaus of heterotrofic bacteria // Biohidrometalburgy' 89, Jackson, Wyo. 1989: Abstr. /EMR Canmet-HS BuMines - HSDOE. - s. 1., s. a., - P. 9.
226. Morin D., Olliver P. Pilot practice of continuous bioleaching of a refractory gold sulfide concentrate with a high As content // Res. Repts. Fac. End. Kagoshima univ. - 1991. № 33. - P. 28.
227. Morin D., Collinet M.N., Olliver P. Etude de la lixiviation bacterienue de concentre sulfure arsenie d'or refractaire en pilote de laboratoire // Mines et Carrieres. Suppl.; Techn. - 1989. - 71. № 2. P. 61-69.
228. Лодейщиков В.В., Шубина О.А. и др. Обогащение и металлургическая обработка золотосодержащих руд // Труды Иргиредмет. Вып. 23. Исследование по добыче и переработке полезных ископаемых. - 1971. - С. 245-280.
229. Фридман И.Д., Филимонов Н.В. и др. Лабораторные и полупромышленные испытания сорбционно-флотационной схемы извлечения золота из упорного флотационного концентрата // Труды центрального научно- исследовательского Института цветных и благородных металлов. 1974. - Вып. 115. -С. 42-46.
230. Романов А.С., Свистунов Н.В., Нечеталенко В.Ф. Доизвлечение благородных металлов из хвостов сорбционного цианирования руд // Известия высших учебных заведений. - Цветная металлургия. - 1977. - № 5. - С. 68-72.
231. Lucion Ch., De Cuy I. Preprocessing of a cyanided gold calcine // XVII. Inter. Miner. Process. Congu. 23-28 May 1993. / The Austr. Inst. Min and Metall. - Sydney, 1993. - Park-ville, 1993. P. 1129-1135.

232. Andersen I.B., Fitzpatrick B.E. Test of thiourea leaching of gold ores by the Company Pleute River Mining // Delft Progr. Rept. - 1989. - V. 13. - № 3. - P. 409-427.
233. Пат. 4645535 США, МКИ С 22В 11/04 Способ извлечения благородных металлов из руд / Роджер Х. Литтл. Заявл. 15.08.85. Оpubл. 24.02.87.
234. Huyhua J.C., Degarra C.R., Gundilez J.H. A comparative study of oxidants on gold silver dissolution in acidic thionea solutions // Precious Metals 89: Proc. Int. Symp. TMS, Annu Meet - Las Vegas. - 1989. - P. 23-33.
235. Pesic Batric, Seal Thom. Dissolution of silver with thiourea. The rotating disc study // Precious Metals 89: Proc. Int. Symp. TMS, Annu Meet - Las Vegas. - 1989. - P. 261-285.
236. Лодейщиков В.В., Панченко А.Ф., Хмельницкая О.Д. Тиокарбамидное выщелачивание золотых и серебрянных руд // Сб. трудов первого всесоюзного совещания по гидрометаллургии золота. - М., Наука. - 1980. - С. 26-35.
237. Deschenes G., Ghali E. Leaching of gold from a chalcopyrite concentrate by thiourea // Hydrometallurgy. 1988. - 20. - № 2. - P. 179-202.
238. Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт. - М. - 1991. - 415 с.
239. Yen W.T., Wyslouzil D.M. Gold recovery from the thiourea leach solution // Proc. Ist. Int. Conf. Hydromet., Beijing, 1988: ICHM'88. - Beijing; Oxford etc. - 1989. - P. 506-512.
240. Deschenes Guy, Pitcey Cordo M., Chali Edward. Reduction of gold and silver by hydrogen from sulfuric thiourea solutions // Precious Metals' 89: Proc. Int. Symp. TMS Annu Meet. Las Vegas, Nev. 1989. - Warrendale (Pa). - 1989. - P. 341-357.
241. Dupuis C., Chah E. Gold recovery from thiourea solution by direct-electrowinning // Precious Metals 89: Proc. Int. Symp. TMS Annu. Meet. - Las Vegas, Nev. 1989. - Warrendale (Pa). 1989. - P. 359-373.
242. Si Gongmin, Jang Xiaoling. Si Gongmin, Jang Xiaoling. Извлечение золота Кислородным мочевины выщелачиванием из серо содержащих руд и концентратов с применением смолы [марки] 732. // Ханчжоу дасюэ сюэбио. Изыжань кэсюэ бань, J. Hangzhon Univ. Natur. Sci. Ed. ". 1988. - 15. - № 3. - С. 321-326.
243. Tachibana Masashi, Shibata Jungi, Sano Makoto, Nishimura Sanji Recovery and concentration of gold from a thiourea leach solution // Technol. Repts Kausai Univ. 1988. - Ne 30. - P. 61-69.
244. Niinae Masakazu, Oboso Atsuhiko и др. Синергетическая экстракция золота из серно-кислых растворов, содержащих тиомочевину // Нихон киндзоку найкаиси J. Jap. Inst. Metals. — 1991. — 55. № 8. — С. 867-873.
245. Лодейщиков В.В. Состояние исследований и проблемы практического использования гео- и биотехнологических процессов в гидрометаллургии золота. // Сб. научных трудов Иргиредмет "Перспективы

применения гео- и биотехнологии для извлечения золота из нетрадиционного сырья”. - Иркутск. - 1988. - С. 5-19.

246. Сагдиева М.Г., Кулакова С.И., Борминский С.И. Извлечение золота из хвостов золотоизвлекательных фабрик методами бактериального выщелачивания // Сб. научных трудов Иргиредмет “Перспективы применения гео- и биотехнологии для извлечения золота из нетрадиционного сырья”. - Иркутск. - 1988. - С. 84-91.

247. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. - М., Химия. - 1971. - 470 с.

248. Абсалямов Х.К., Кенжалиев Б.К., Райвич И.Д., Шаутенов И.Р., Сажин Ю.Г. Минералого - технологический анализ золотосодержащей руды Васильковского месторождения // КИМС, 2001, № 6, С. 22-25.

249. Телегина Л.Е. Основные направления в технологии извлечения золота за рубежом // Цветная металлургия. – 1986. – № 4. – С. 86–88.

250. Devison I., Rida A. – “Trans. Inst. Min. Met.”, 1960–1961, v. 70, p. 737–739.

251. Лата В.А. Распределение золота по продуктам переработки сурьмяного сырья // Цветные металлы. – 2003. – № 2. – С. 44-46.

252. Пат. 2269581 РФ Способ извлечения благородных металлов из руды, концентратов, отвалов и шламов/ Андреев С.Л., Ермилин В.Н., Литвинов Ю.В. и др.; Опубл. 10.02. 2006.

253. Зеленов В.И. Методика исследования золото- и серебросодержащих руд. – М.: Недра, 1989. – 302 с.

254. Митрофанов С.Н., Барский Л.А., Самыгин В.Д. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. – М.: Недра, 1974. – 352с.

255. Полькин С.И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов. – М.: Недра, 1987. – 428с.

256. Коган Д.И., Панченко Г.М., Щербаков В.И. Особенность переработки золотосодержащей руды месторождения Голец-Высочайший по гравитационной схеме обогащения // Цветные металлы. –2005.– № 7.– С. 63-65

257. Абсалямов Х.К. О составе сульфидной золотосодержащей руды Васильковского месторождения // КИМС.– 2002. –№ 4. – С. 3-9.

258. Андреева Г.С. Горюшкина С.Я., Небера В.П. Переработка и обогащение полезных ископаемых россыпных месторождений. – М.: Недра, 1992. – 338 с.

259. Замятин О.В., Лопатин А.Г., Санникова Н.П., Чугунов А.Д. Обогащение золотосодержащих песков и конгломератов. – М.: Недра, 1975. – 264 с.

260. Шохин В.Н., Лопатин А.Г. Гравитационные методы обогащения. – М.: Недра, 1980. – 400 с.

261. Бергер Г.С., Орел М.А., Попов Е.Л. Полупромышленное испытание руд на обогатимость. – М.: Недра, 1984. – 230 с.

262. Ancia P., Frenay J., Dandois P.// Mozley Mem. Symp.: Innovation in physical separation technologies. Falmouth (UK), 1997, June.

263. Gray A. // AusIMM Bull. 1997. № 4. P. 35-40.
264. Gray A., Katsikaros N. //Proc. Randol Gold Forum – Denver (USA). 1999. May. P.157-161.
265. Campbell J., Watson B.// Proc.8th Mill Operation Conf. – Townnsville, QLD (Austr.). 2003. July 21-23. P. 167-175.
266. Laplante A., Staunton W. // Proc. 5th Int. Symp.: Hydrometallurgy 2003 – Vancouver (Canada). 2003. Aug. P. 24-27.
267. Плеханов К.А., Шевелева Л.Д., Видуецкий М.Г. Разработка технологии извлечения драгоценных металлов из минерального сырья гравитацией // Труды международного совещания Научные основы и прогрессивные технологии переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья благородных металлов (Плаксинские чтения). – Екатеринбург, 2001. – С. 126-128.
268. Видуецкий М.Г., Пургин А.П., Шевелева Л.Д., Применение современного гравитационного оборудования для извлечения золота из коренных золотосодержащих руд //Горный журнал. – 2001. – № 4-5. – С.155-157.
269. Морозов Ю.П. Теоретические основы совершенствования гравитационных методов обогащения руд благородных металлов // Труды международной научно-технической конференции Проблемы разведки, добычи и обогащения руд и благородных металлов и техногенного сырья. – Екатеринбург, 2000. – С. 3-20.
270. Davidson R., Brown G., Schmidt C. // J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 1978. V.79.N I.P. 146-165.
271. Dewhirst R., Moulst S., Coetzee J. // J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 1984. V.84.N 6.P. 159-163.
272. Fleming C.// Hydrometallurgy. 1992. V.30. P. 127-162.
273. Латышев В.Е., Лильбок Л.А. Петухов О.Ф., Думбрава А.А., Иванов Е.Г. Разработка и освоение технологии комплексной переработки магнитной золотосодержащей фракции // Горный журнал. – 2003. – №8. – С. 67-68.
274. Козловский М.Т. Ртуть и амальгамы в электрохимических методах анализа. – Алма-Ата: Наука, 1956. – 186 с.
275. Гавзе М.Н. Взаимодействие ртути с металлами и сплавами. – М.: Наука, 1966. – 158 с.
276. Гавзе М.Н. Коррозия и смачиваемость металлов ртутью. – М.: Наука, 1969. – 246 с.
277. Mehmet A. The recovery of gold from cyanide liquors in a counter-current contactor using ion exchange resin // Ion Exch. Technol.-Chichester 1984.- p 637- 652
278. Palmer G.R. Ion – exchange research in precious metals recovery // Inf. Circ. Bur. Mines. US Dep. Inter.-1986, №9059,- P. 2-9.
279. Зеликман А.Н., Зверев Л.В. Интенсификация и развитие процессов выщелачивания в гидрометаллургии //Известия вузов. Цветная металлургия. – 1975. – №1.– С.19-24.

280. Фазлуллин М.И., Шаталов В.В., Гуров В.А. Перспективы подземного скважинного выщелачивания золота в России // Цветные металлы. – 2002. – №10. – С. 39-46.
281. Татаринов А.П., Гудков С.С. Добыча и переработка золото- и алмазсодержащего сырья. – Иркутск: Иргиредмет, 2001. – 179-182 с.
282. Лаверов Н.П. Подземное выщелачивание полиэлементных руд. – Академии горных наук, 1998. – 446 с.
283. Бахуров В.Г., Руднева И.К. Химическая добыча полезных ископаемых. – М.: Недра, – 1972. – 134 с.
284. Каковский И.А., Губайловский В.В., Пирмагомедов Д.А. Исследования взаимодействия теллурида золота с водными растворами хлора // Цветные металлы. – 1974. – №2. – С. 36 – 39.
285. Andersen I.B., Fitzpatrick B.E. Испытания тиомочевинного выщелачивания золотых руд компанией Pleuty River Mining // Delft Progr Rept. – 1989. – 13. №3 – Р.409 – 427.
286. Башлыкова Т.В., Пахомова Г.А., Амосов Р.А., Кулигин В.Я., Дерябина Н.А. Новые перспективные методы извлечения тонкого свободного золота. // Материалы международной научно-технической конференции Научные основы и практика разведки и переработки руд, и техногенного сырья. – Екатеринбург, 2003. – С. 124-126.
287. Авдюков В.И., Беккулова Ш.Б. Растворение благородных металлов в тиомочевинных растворах при измельчении. // Материалы международной научно-технической конференции Научные основы и практика разведки и переработки руд, и техногенного сырья. – Екатеринбург, 2003. – С. 230-231.
288. Пинигин С.А., Фатьянов А.В. Кучное выщелачивание золотосодержащих руд с применением окомкования. // Обогащение руд. – 2003. – №1. – С. 20-24.
289. Воробьев А.Е., Каргинов К.Г., Чекушина Т.В. Получение золота в условиях севера методами физико-химической геотехнологии. // Материалы Всероссийского симпозиума. Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов. – Москва, 2002. – С. 348-354.
290. Пат. 6551378 США Извлечение благородных металлов из бедного сырья. / Farone W.A.; опубл. 22.04.2003.
291. Лузин Б.С., Ляшенко В.И. Совершенствование технологии добычи золота из техногенных месторождений // Цветная металлургия. – 2005. – № 6. – С. 2-8.
292. Провалов С.А., Докукин Ю.В., Морозов Ю.П. Технология гидрометаллургической переработки хвостов Семеновской золотоизвлекательной фабрики. // Материалы X Юбилейной научно-технической конференции Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. – Екатеринбург, 2005. С. 130-135.
293. Шаталов В.В. Фазлуллин М.И., Пеганов В.А., Балановский А.В., Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов. – М.: Руда и металлы, 2005. – с. 130-135.

294. Koster G., Schmucler G. *Anal. Chim. Acta*”, 1967, v. 38, №1-2 p.179-184.
295. Пат. 57287 № 2002075770; Украина, Способ извлечения золота из золотосодержащих руд или из продуктов их обогащения/ Сидякина Г.Г., Брагин Ю.М.; опубл. 16.06.2003.
296. Мамонов С.Н., Иванов Л.В. Новые возможности технологии производства золота в ОАО «Красцветмет». Золото Сибири и Дальнего Востока: геология, геохимия, технология, экономика, экология // Тезисы III Всероссийского симпозиума с международным участием. – Улан-Удэ, 2004. – С. 380-381.
297. Кучное выщелачивание золота – зарубежный опыт и перспективы развития. Справочник. Под редакцией Караганова В.В., Ужkenова Б.С., Москва – Алматы, 2002, с.288.
298. Сычева Е.А. Особенности переработки упорных золотосодержащих полиметаллических материалов. Благородные и редкие металлы. // Труды IV международной конференции «БРМ-2003». – Донецк, 2003. – С. 204-206.
299. Поле Г.П. и др. Применение кучного выщелачивания при переработке некондиционных золотосодержащих руд // Цветные металлы. – 1989. – №7. – С. 129-131.
300. Parkhurst D. The heap leach-carbon adsorbition method for processing gold ores // *California mining*. – 1982. – Vol. 51, №10. – P. 34-42.
301. Пат. 5100631 США Способ кучного выщелачивания серебряных и золотых руд / Gross A.E.; опубл. 30.03.92.
302. Пат. 4084889 США. Simultaneous leachiny and cementation of precions metals/ Wiwiorowski T.K., Molleve P.D.; опубл. 24.05.83.
303. Дружина Г.Я., Татаринов А.П., Гудков С.С. Опыт освоения технологии кучного выщелачивания благородных металлов // Цветные металлы. – 2003.– № 2. – С. 37-40.
304. Ванюков А.В. Исследование процессов получения тяжелых цветных и благородных металлов. – Научные труды № 91 Москва: Металлургия, 1976. – 127с.
305. Фазлуллин М.И. Кучное выщелачивание благородных металлов. –М.: Академия горных наук, 2001. – 647 с.
306. Пат. РФ 2033444. Способ переработки упорного золотосодержащего сырья / Горбунов П.Д., Семенов Л.П., Емельянов Ю.Е.; опубл. 20.04.95, Бюл. № 11.
307. Адамсон Р.Ж. Металлургия золота в Южной Африке. – Иркутск: Иргиредмет, 1975. – 573 с.
308. Аренс В.Ж. Геотехнические методы добычи полезных ископаемых. – М.: Академия горных наук, 1975. – 263 с.
309. Товмасын Д.Л., Саргсян Л.Е., Мартиросян М.В., Влияние материала анода на эффективность электроизвлечения золота из цианистых растворов // Цветные металлы. – 2004. – № 10.– С. 46-47.

310. Григорьев С.Г., Гудков С.С., Татаринов А.П. Применение в промышленном масштабе метода кучного выщелачивания благородных металлов на месторождении Березняковское // Цветные металлы. – 2004. – №10– С. 44- 45.

311. Применение бактериального метода выщелачивания цветных металлов из забалансовых руд // Сб. статей. – М.: 1968.– 95 с.

312. Биогеотехнология металлов. // Труды международного семинара и международных курсов. – Москва, 1985. – 435 С.

313. Минеев Г.Г., Семенова Л.П. Осаждение золота из кислых растворов с помощью плесневых грибов. // Матер. конф. Научная и техническая молодежь – Восточной Сибири. Секция металлургии и машиностроения, 1969. – С. 7-8.

314. Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голомзик А.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. – М.: Наука, 1972. – 245 с.

315. Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. –М.: Недра, 1982. –288 с.

316. Башлыкова Т.В., Живаева А.Б., Башлыкова Н.В., Царев В.В., Власюк В.И. Применение новых бактериальных комплексов в обогащении упорных сульфидных золотосодержащих руд.

317. Паре И. Бактериальное выщелачивание золота. Биологическое исследование этого явления. Проблема практического применения // VIII международный конгресс по обогащению полезных ископаемых. – Ленинград, 1968. – С. 53-60.

318. Жуков А.Н. Золото и микроорганизмы// Цветные металлы. – 1966. – № 10. – С. 18-19.

319. Ионный обмен в гидрометаллургии и очистке сточных вод. Алма-Ата, 1972 («Казмеханобр». Сб.№10) с. 52.

320. Кенжалиев Б.К., Абсалямов Х.К., Райвич И.Д. и др. О технологии переработки упорной золотосодержащей руды// КИМС. – 2001.–№ 6. – С. 26-31.

321. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.

322. Каравайко Г.И. Биогеотехнология переработки металлсодержащих руд и концентратов // Вестник АН СССР. – 1985. – №1. – С. 72-83.

323. Rojas-Chapana I.A., Tributsch H. Biochemistry of sulfur extraction in biocorrosion of pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. Hydrometallurgy. -2001. -59. - N 2-3. -P.291-300.

324. Deng T., Liao. Gold recovery enhancement from a refractory flotation concentrate by sequential bioleaching and thiourea leach. Hydrometallurgy. -2002. -№63. -С. 249-255.

325. Патент: 2228963 Россия. Способ извлечения золота / Молчанова Т.В., Шаталов В.В., Пеганов В.А., Смирнов Д.И., Адосик Г.М., Курсинов И.И., Тюменцев А.И.; опубл. 20.05.2004.

326. Lawrence R.W. Bruynesteyn A. Biological pre-oxidation to enhance gold and silver recovery from refractory pyretic and concentrates // C.M. Ball. - 1983. -№ 8. С.50-57.

327. Холмогоров А.Г., Пашков Г.Л., Михлин Ю.Л., Шипин Д.Н. и др. Экологические проблемы и новые технологии комплексной переработки минерального сырья: //Материалы Международного совещания «Плаксинские чтения - 2002». Чита. -2002. -С.30-39.

328. Sasaki K., Tsunekwa M., Konno H., et.a Shigen to sozai = J.Mining and Mater. Process. Inst. Jap. – 1993. -109, -№1. - P. 29-35.

329. Pinka J. Bakterielle Pirit – und Pyrrhotioxidation // Erzmetall. -1991. - 44. -№ 11. P. 571-575.

330. Каравайко Г.И., Полькин С.И., Адамов Э.В. Основы микробиологического выщелачивания и перспективы его использования // Гидрометаллургия. Автоклавное выщелачивания, сорбция, экстракция. –М. : Наука. -1976. -С. 37-47.

331. Лодейщиков В.В. Панченко А.Ф., Семенова Л.Д. и др. Работы института «Иргиредмет» в области биогидрометаллургической переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов //Анализ, добыча и переработка полезных ископаемых: Сб. науч. тр., посвященный 125-летию института «Иргиредмет». - Иркутск: ОАО «Иргиредмет». -1998.-С.318-322.

332. Полькин С.И., Юдина И.Н., Панин В.В. Безобжиговая схема извлечения золота из упорных мышьяксоодержащих руд и концентратов с применением бактериального выщелачивания //Гидрометаллургия золота. – М. :Наука. -1980. -С. 67-71.

333. Панченко А.Ф., Хмельницкая О.Д.и др. Экологическая оценка технологии бактериального выщелачивания мышьяковистых золотосодержащих концентратов // 1-й Междунар. симп. Проблемы комплекс. испол. руд, Санкт-Петербург. -1994. -С. 350-355.

334. Micro-organism in metals and mining Biooxidation. //Mining J. -2001. № 8. -Р.310

335. Патент 5332559 США. Biooxidation process for recovery of metal values brom sulphur- containing ore materials. /James B., David H.; Оpubл. 26.07.94

336. Патент 5246486 США. Биоокисление при кучном выщелачивании золота из бедных сульфидных и карбонатно-сульфидных руд. /V.James, H.David.; Оpubл. 21.09.1993.

337. Минеев Г.Г., Коробушкина Е.Д., Черняк А.С. Роль микроорганизмов в растворении и осаждении золота // Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов: Тез. докл. Всесоюзн. конф. - Пушино. -1974. –С.65-74.

338. Коробушкина Е.Д., Черняк А.С., Минеев Г.Г., Родченко Л.К. Исследование биохимического состава продуктов метаболизма золоторастворяющих штаммов бактерий //Межвуз. Сборник: Биология

микроорганизмов и их использование в народном хозяйстве. Иркутск. -1976. – С.25-31.

339. Минеев Г.Г. Участие организмов в геохимическом цикле миграции и концентрировании золота // Геохимия. -1976. -№ 4. –С.6-9.

340. Патент: 5036072. Способ извлечение благородных металлов из обедненных руд. /Грудев С.Н., Генчев Ф.Н., Гредева В.И., Бырзева Г.И., Николова И.И., Ненова С.Т., Дойчева А.С., Давидов Е.Р.; опуб. 09.04.92.

341. Патент: 97110752 Россия. Способ извлечение драгоценных металлов / Крылов И.А., Красноштанова А.А., Маноков М.Н., Богдановская В.А., Тарасович М.Р.; опубл. 26.06.97.

342. Bioliberation of gold. Torma A.E., Oolman T. Int. Mater. Rev. -1992. - 37. -№ 4, -P.187-193

343. Wadsworth M.E., Zhu X., Thompson J.S., Pereira C.J. Gold dissolution and activation in cyanide solution: kinetics and mechanism. Hydrometallurgy. - 2001. 59. -№ 2-3. -P.147-157;

344. Bang S.S., Deshpande S.S., Han K.N. The oxidation of galena using *Thiobacillus ferrooxidans* // Hydrometallurgy. -1995. -№ 2. - P. 181-182.

345. Патент США 5022088. Biohydrometallurgical processing of ores, and microorganisms therefore /J.P. Ralpf.; Опубл. 04.06.91.

346. Патент США 5127942. Microbial consortium treatment of refractory precious metal ores /J.A.Bruley, C.F. Kulpa; Опубл. 07.07.92.

347. Пат. 2235140 Россия. Способ извлечения благородных металлов: МПК7 C22 В 11/00 /Синегрибов В.А. Юдина Т.Б. Сметанников А. Ф., Красноштейн А.Е.; Опубл. 27.08.2004.

348. Elzeky M., Attia Y.A. Coal Slurries Desulfisation by Flotation Using Thiofilic Bacteria for Pyrite Depression //Coal Prep. -1988. -5. -№1-2. -P.15-37.

349. Лодейщиков В.В. Панченко А.Ф. Хмельницкая О.Д., Семенова Л.Д. Влияние минерального состава упорных золото- и серебросодержащих руд на возможности переработки их биогидрометаллургическим способом/ Обогащение руд: Сб. науч. тр. Иркутск. -1994. -Вып. 5. -С. 15-25.

350. Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В. Современное состояние и перспективы развития процессов микробиологического выщелачивания // СЭВ-1980, -№ 9. -С. 20-26.

351. Хиггинса И., Беста Д., Дж. Джонса. Биотехнология. Принципы и применение. М. Мир. -1988. –С.455-462.

352. Мостовской А. И., Шпайхер Е.Д., Епифанцев О.Г. Новые технологии в старых золотодобывающих районах Материалы Международной научно-технической конференции «Горно-геологическое образование в Сибири. 100 лет на службе науки и производства». Томск. -2001. -С. 277-279.

353. Звягинцев Д.Г. Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями. М."Наука" -1973.-С.130-142.

354. Пустошилов П.П., Белый А.В., Гуревич Ю.Л. Бактериальное окисление сульфидов в концентратах золотомышьяковистых руд. //Труды 2 Международного симпозиума «Золото Сибири: геология, геохимия,

технология, экономика», Красноярск: Изд-во КНИИГ и МС. -2001. - С.115-116.

355. Воробьев А.Е., Чекушина Е. В., Каргинов К.Г. Бесцианидное растворение золота. //Материалы Конгресса Т.2 М: Алтекс. -2003. - С.40-43.

356. Павлова Л.М., Куимова Н.Г., Катола В.М. Биовыщелачивание золоторудного сырья – метод новой технологии. // Материалы Международной научной конференций, посвященной 300-летию геологической службы России, Благовещенск. Изд. Амур КНИИ Амур НЦДВО РАН. -2001. -С.217-218.

357. Min X., Chai L., Chen W., Zhang Chuatn-fu, Zhong Hai-yun, Kuang Zhong //Trans. Nonferrous Metalls Soc. China. -2002. -12. -№ 1. -С. 142-146.

358. Laby R.H. The adsorption of amino acids peptides by montmorillonite and illite. J. Austral. Agric. Sci. -1967. -v 33.-N 2. -P.105-112.

359. Ahonen L., Tuovinen O.H. Mineral transformations during bacterial leaching of complex sulfide ore //Water -Rock Interact. Simp. –Brookfield. -1992. -P. 253-256.

360. Минеев Г.Г., Сыртланова Т.С., Скобеев И.К. Биохимическое вскрытие и выщелачивания золота из упорного сульфидного концентрата сверхтонкого измельчения.

361. Иванов В.Н, Угодчиков Г.А.. Клеточный цикл микроорганизмов и гетерогенность их популяций. Киев, «Наукова думка». -1984.-С.50-58.

362. Лодейщиков В.В., Панченко А.Ф., Биогидрометаллургическая переработка упорных золотосодержащих руд // Цв. металлы. -1993. -№4. -С.4-7.

363. Бернатонис П. В., Кныш С.К. Минералого-химические особенности продуктов переработки руд золота Зун-Холбинского месторождения. Региональная геология. Геология месторождений полезных ископаемых. // Материалы Международной научно-технической конференции «Горно-геологическое образование в Сибири. 100 лет на службе науки и производства», Томск. -2001. -С.188-193.

364. Гидрометаллургическая технология переработки упорных золотосодержащих концентратов. Росовский С.Н. //Цветная металлургия. - 2000. -№7. -С. 21-23.

365. Патент: 2224806 Россия. Линия переработки золота и серебросодержащих флотационных концентратов /Пунишко А., Айсенов А.В., Минеев Г.Г.; опубл. 27.02.2004.

366. Метель Н.Л. Растворимость и комплексообразование золота в реальных геохимических и технологических системах при параметрах гидротермального процесса. //Плаксинские чтения 2006 «Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд, цветных, редких и платиновых металлов»: материалы Международного совещания, Красноярск. -2006. -С.163-164.

367. Патент 2164257 России. Способ извлечения золота из руд, концентратов шламов. /Толстов Е.А., Михин О.А., Дмитриев Г.М., Лильбок

Л.А., Пашков А.А., Зорина А.И., Мещеряков Н.М., Никитин Н.В., Волков В.П., Ломоносов А.В.; Оpubл. 20.03.2001. Рус.

368. Патент 2291909 Россия. Способ извлечения золота из упорных золотомышьяковых руд. /Совмен Х.М., Аслануков Р.Я., Воронина О.Б.; Оpubл. 20.01.2007. Рус.

369. Пат. 5071477 США. Способ извлечения золота из упорных руд / Kennetol G.; Оpubл. 10.12.91.

370. Агеенков В. Проблема переработки золотосодержащих концентратов. //В кн.: Сорокин И.П., Югова Е.Д. Магадан, -1958. - С 12-22.

371. Пат. 2890 KZ. Способ переработки сульфидного золото- и серебросодержащего сырья / Иохим Г.В., Болотова Л.С., Пилат Б.В.; Оpubл. 15.12.95.

372. Пат. RU 1743200. Способ извлечения золота из руд и продуктов их переработки /Дементьев В.Е., Семенова Л.П., Гудков С.С., Бывальцев В.Я., Емельянов Ю.Е.; Оpubл. 10.04.05.

373. Сажин Ю. К вопросу комплексной переработки золотомышьяковистых концентратов: автореф. канд. тех. Наук. Алматы. - 1962. -С.16-18.

374. Пат. 5279802 США. Precious metal recovery process from sulfide ore / Clouyh Thomas J.; Оpubл.18.01.94.

375. The chemistry of gold extraction / John O. Marsden and C. Iain House littleton, Colorada, USA 80127. -2006 e, -P. 652.

376. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. // М.: Руда и металлы. -2005. -Т. 1. С. 400-430.

377. Каковский И.А. К теории гидрометаллургии благородных металлов // Изв. АН СССР. ОТН. -1957. - №7. -С.29-34.

378. Денисова О. Разработка и практика применения новых процессов извлечения золота за рубежом. // М.: Цветметинформация. -1976. -С.20-26.

379. Патент США №09/470313. Способ извлечения золота из тонких углеродсодержащих пылей с использованием активированного угля. Method of recovering gold from the fine carbon residue from a coarse carbon gold recovery process. / Hill Erik M., Lin Hsing K.; Оpubл. 08.05.2001.

380. Старобинца Г.Л. Сорбция из растворов высокополимерами и углями. Минск, -1961. -С.156-160.

381. Голодков Ю.Э., Елшин В.В., Дударев В.И., Ознобихин Л.М. Исследование сорбции благородных металлов на углеродных сорбентах. //Журнал прикладная химия. -2001. -№1. -С. 22-24.

382. Меретуков М. А. О механизме адсорбции цианистого комплекса золота на активном угле. Цветные металлы. -2004. -№ 7. -С.32-36.

383. Войлошников Г.И., Чернов В.К. Опыт и перспективы промышленного использования активных углей в схемах извлечения золота. // Развитие идей И.Н.Плаксона в области обогащения полезных ископаемых и гидрометаллургии: Тезисы докладов юбил. Плаксин. чтений, Москва, 2000. М: Издательство ННЦ ГП-ИГД. -2000. -С.173-174.

384. Войлошников Г.И., Войлошникова Н.С., Григорьева И.И., Мухин В.М. Термическая регенерация активных углей, используемых для извлечения благородных металлов. //Цветные металлы. -2001. -№5. -С. 43-46.

385. Пунишко А.А. Развитие научных разработок, создание и опыт внедрения сорбционной технологий извлечения благородных металлов из руд и продуктов их обогащения. //Анализ, добыча и переработка полезных ископаемых: Сборник научных трудов. Иркутск. -1998. -С. 271-290.

386. Дементьева Н.А., Чернов В.К., Коган Д.И., Леонов С.Б. Противоточная сорбционно-флотационная технология извлечения золота с применением порошкообразного модифицированного угля. // Анализ, добыча и переработка полезных ископаемых: Сборник научных трудов. Иркутск. - 1998. -С.251-253.

387. Чернов В.К., Войлошников Г.И., Елшин В.В., Ращенко А. Ф. Разработка и опыт внедрения угольно-сорбционной технологий извлечения золота из растворов и пульп. //Анализ, добыча и переработка полезных ископаемых: Сборник научных трудов. Иркутск. -1998. -С. 290-298.

388. Меретуков М.А. О механизме от сорбции цианистого комплекса золота (1) на активном угле. Цв. Мет. 2004, № 7, -С. 32-36.

389. Толстов Е.А., Прохоренко Г.А., Дж. Браунли. Кучное выщелачивание золота из забалансовой руды карьера Мурунтау на совместном предприятии «Зарафшан-Ньюмонт» //Цветные металлы. – 1999. – №7. – С. 53-56.

390. Дементьев В.Е., Строганов Г.А., Татаринев А.П. и др. Промышленные испытания сорбционного метода извлечения золота из продуктивных растворов кучного выщелачивания //Цветные металлы. – 1967. – №3. – С. 13-18.

391. Кенжалиев Б.К., Абсалямов Х.К., Рахимова С.Д. и др. Технология переработки золотосодержащих сульфидных руд Васильковского месторождения //Тр. Республиканской научно-технической конференции «Теория и практика интенсификации, ресурсоэнергосбережения в химической технологии и металлургии». – Шымкент-Алматы. – 2002, Т. 2. – С. 18-22.

392. Демидов В.Н., Егоров К.Г., Иванова М.И., Карташова А.С. Сорбция растворенного золота из цианистых пульп и растворов на активированном угле //Бюлл. Цветная металлургия. – 1969. – №13. – С.24-26.

393. Грабовский А.И., Иванова Л.С., Коростышевский Н.Б. Сорбционное извлечение золота и серебра активированными углями из промышленных цианистых растворов //ЖПХ. – 1976. – Т. 49. – №6. – С.1379-1381.

394. Грабовский А.И., Иванова Л.С., Мацкевич Е.С., Сторожук Р.К., Ширшов В.М. Исследование процесса сорбции золота и серебра из цианистых растворов на активированных углях //ЖПХ. – Т. LI, 1978, Вып. 7. – С.1515-1518.

395. Елешин В.В. и др. Регенерация активных углей в процессах извлечения благородных металлов из пульп и неосветленных растворов //Обогащение руд.: сб. науч. тр. – Иркутск, 1980. – С.198-211.

396. Телегина Л.Е., Кофман В.Я., Мазур К.В. Использование процесса «уголь в пульпе» на зарубежных золотоизвлекательных предприятиях //Цветные металлы. – 1983. – №2. – С.96-99.
397. Пат. 2109828 РФ. Способ регенерации активированных углей / опубл. 27.04.98.
398. Пат. 493148 США. Активированный уголь для извлечения золота / опубл. 28.05.91.
399. Брайсон А.В. Адсорбция золота активированным углем //Цветные металлы. – 1995. – №12. – С. 20-22.
400. Черков В.К., Волошников Г.Н., Елешин В.В., Ращенко А.Ф. Разработка и опыт внедрения угольно-сорбционной технологии извлечения золота из растворов и пульп //Анализ, добыча и переработка полезных ископаемых.: сб. науч. тр. – Иркутск: Иргиредмет, 1998. – С.290-298.
401. Rees K.J., Deventer J.S. The mechanism of enhanced gold extraction from ores in the presence of activated carbon (Univ. of Melbourne, Melbourne 3010, Австралия) //Hydrometallurg. – 2000, 58. – №2. – С. 151-157.
402. Койжанова А.К., Арыстанова, Г.А., Седельникова Г.В., Есимова Д.М. Исследование биогидрометаллургической технологии извлечения золота из хвостов сорбции золотоизвлекательной фабрики // Цветные металлы. 2016. № 9(885). 52-56. DOI: <http://dx.doi.org/10.17580/tsm.2016.09.07>.
403. Дементьев В.Е., Пунишко А.А., Головных Н.В., Завьялова Л.А. Некоторые физико-химические закономерности сорбции золота и серебра анионитами из цианистых растворов //Гидрометаллургия золота. – М.: Металлургия, 1980. – С. 102-110.
404. Даймонд Р.М., Уитней Д.Н. Ионный обмен. – М.: Мир, 1968. – С.174-275.
405. Полетаев Э.В. и др. Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов. – Алма-Ата: Наука, 1975. – С. 80-84.
406. Лебедев К.Б., Дубнянская А.С., Пятницкая Л.Ф., Долматова А.И. Десорбция цианидов меди и цинка из ионообменных смол //Сб. научн. тр. Института Казмеханобр. – Алма-Ата, 1971. – №3. – 238 с.
407. Ласкорин Б.Н., Витковская А.П., Лебедев Е.Д. и др. Десорбция примесей с золотосодержащей смолы растворами цианидов //Цветные металлы. – 1971. – №11. – С. 71-75.
408. Горбачева Н.А., Салдадзе К.М. Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. – Изд-во АН СССР. – 1959. – 143 с
409. Krajevski S., Kiezkowski M. Prace Inst. mech. precyz. – 1966. – V. 14, № 53. – Р. 68-78.
410. Золотодобывающая промышленность капиталистических стран. Техничко-экономический обзор. – М.: Цветметинформация, 1963.
411. Новое в технике обогащения руд цветных металлов в капиталистических странах. – М.: Цветметинформация, 1966.
412. Core L.W. Enging. and Min. J. – 1965. – V. 166, № 11. – Р. 102.

413. Кофман В.Я. Обезвреживание цианистых стоков на золотоизвлекательных фабриках Канады //Цветные металлы. – 1986. – № 11. – С.91-94.
414. Фридман И.Д., Здорова Э.П., Почкина Л.Е. и др. Полупромышленные испытания извлечения золота и серебра из цианистых пульп анионитом АП-2 с использованием метода непрерывного электроэлюирования //Цветные металлы. – 1978. – №10. – С. 68-77.
415. Фридман И.Д., Здорова Э.П., Почкина Л.Е., Ключева Н.Д. исследование процесса регенерации анионита АП-2 в ионообменной технологии извлечения золота //Цветные металлы. – 1971. – №2. – С. 62-66.
416. Демидов В.И., Крейнис Р.З., Леписа В.И. Извлечение золота из цианистых растворов обогатительных фабрик сорбционным методом //Цветные металлы. – 1964. – №1. – С. 12-19.
417. Демидов В.И., Крейнис Р.З. и др. Полупромышленные испытания сорбционного способа извлечения золота из сбросных цианистых вод //Цветные металлы. – 1967. – №8. – С. 44-49.
418. Ахметова К.Ш., Абсалямов Х.К., Рахимова С.Д. и др. Закономерности сорбционного поведения золота и примесных компонентов в зависимости от различных факторов //КИМС. – 2001. – №4. – С. 45-48.
419. Демидов В.И. Очистка сточных вод и регенерация цианида анионом АВ-17 на Белоусовской фабрике //Цветные металлы. – 1971. – №4. – С. 83-86.
420. Плаксин И.Н., Синельникова А.И., Бейлин А.Н. О сорбционном выщелачивании в некоторых гидрометаллургических процессов //ДАН СССР. – 1959. – Т. 129, №6. – С. 1359-1361.
421. Плаксин И.Н., Солнышкина В.И. Инфракрасные спектры некоторых флотореагентов //ДАН СССР. – 1959. –Т. 124, №1. – С. 153-154.
422. Васильев Б.Ф. Технология ионообменного обезвреживания сточных вод Зыряновской обогатительной фабрики //Цветные металлы. – 1966. – №10. – С. 5-9.
423. Васильев Б.Ф. Совершенствование технологии очистки промстоков Зыряновского свинцового комбината //Цветная металлургия: бюл. Института Цветметинформация. – 1968. – №12. – С. 18-22.
424. Теория и практика ионного обмена. – Алма-Ата: Изд.- во АН КазССР. – 1963. – 140 с.
425. Металлургия благородных металлов /Под ред. Чугаева Л.В. – М.: Металлургия, 1987. – 432 с.
426. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). – М.: Химия, 1980. – 336 с.
427. Тусупбаев С.Н., Полтабекова Г.П., Кенжалиев Б.К. Влияние сольватации на электронное строение цианидных комплексных анионов подгруппы IV //КИМС – 2004. – № 3. – С. 56-61.

428. Kautzman R.M., Sampaio C.H. и др. The use of fibrous ion exchangers in gold Hydrometallurgy /Univ. Federal Rio Grande do Sue in Porto Allegro, Бразилия). *Jam J. Mines., Metals and Mater. Soc.* – 2002. – 54, №10. – С. 47-51.
429. Ионообменные материалы и их применение. – Алма-Ата, ЦИНТИ. – 1968. – 256 с.
430. Барченков В.В. Основы сорбционной технологии извлечения золота и серебра из руд. М. -1982. -С.200-213.
431. Фридман И.Д., Почкина Е. Л., Здорова Э.П. Сорбционное выщелачивание золотосодержащих руд с использованием ионообменных смол //Технология обработки и вещественный состав золотосодержащих руд и песков Тр. ЦНИГРИ. -1969. -Вып. 82. -С.40-47.
432. Hill S.D. The carbon-ip-pulp process// *Inf. Circ. Bur. Mines. U.S. Dep/ Inter.* -1986. -№9059. -Р. 40-43.
433. Муллов В.М., Бескровный В.Е., Синичкин А.Г., Евтушевич И.И. Промышленный опыт использования аппаратов колонного типа в технологии сорбционного выщелачиваия золота. // Развитие идей И.Н.Плаксона в области обогащения полезных ископаемых и гидрометаллургии: Тезисы докладов юбил. Плаксинское чтений, Москва, 2000. М: Издательство ННЦ ГП-ИГД. - 2000. -С. 171-172.
434. Войлошников Г.И., Войлошникова Н.С., Дудник В.А., Лопатюк В.А., Милов Б.С., Горбунов Н.Т. Результаты промышленных испытаний технологии «уголь в пульпе» на золотоизвлекательной фабрике рудника «Рябиновой». //III-й конгресс обогатителей стран СНГ, Москва, 2001. Тезисы докладов. М.: Альтекс. -2001. -С. 191-192.
435. Черкасов В.Ю., Базаров У.М. Исследование параметров сорбционного выщелачивания при различной единовременной загрузке ионообменной смолы. //Цветные металлы. -2004. -№6. -С. 65-68.
436. Патент 2268318 Россия. МПК7 С 22 в 11/00, С 22 В 3/04. Способ сорбционного выщелачивания металлов с сокращенной реагентной обработкой. /Секисов А.Г., Авилов О. П., Королев В.С., Мазуркевич С.А., Новиков А.И., Шамин В.Ю., Еремин А.М., Пронин Н.И., Березников В.М., Крюков Ю.М. № 20055101388/02. Оpubл. 20.01.2006. Рус.
437. Пыжков С.С., Макарова С.Н. Применение угольно-сорбционных технологий извлечения золота за рубежом. // Цветная металлургия. -1985. -№ 4. -С. 35-38.
438. Демидов В.И., Егоров К.Г., Иванова М.И., Карташова А.С. Сорбция растворенного золота из цианистых пульп на активированном угле. // Цветная металлургия. -1968. -№3. -С. 24-26.
439. Лебедев К.Б., Штойко Г.Г., Васильев Б.Ф. Извлечение золота из сливов сгустителей обогатительных фабрик активированным углем в неподвижном слое //Цветные металлы.- 1976. - № 8, С. 81-83.
440. Васильев В.Ф. Освоение сорбционной технологии очистки циансодержащих стоков на Зырянской обогатительной фабрике //Цветные металлы. - 1980.-№ Ю, С. 129-131.

441. Ласкорин Б.Н. Гидрометаллургия золота. - Москва: Metallurgy, 1980.-464 с.
442. Лебедев Б.Н. Хлоридовозгонка - новый метод извлечения благородных и цветных металлов и железа из пиритных огарков // Советская золотопромышленность. - 1936, № 6. С. 45 - 49.
443. Зырянов М.Н., Губейдуллина А.В., Валянин Ю.В. Хлоридная металлургия в решении проблемы комплексной переработки упорных золотосодержащих концентратов // Основные направления и меры по ускорению научно-технического прогресса в золото- и алмазодобывающей промышленности на период до 2000 г. // Всес. Научно-техническая конференция.: Тезисы докл. - М. 1985.-С. 42.
444. Исакова Р.А. К проблеме переработки золотомышьяковистого сырья и охраны окружающей среды // Вестн. АН КазССР. -1979.- №11. С. 4-6.
445. Исакова Р.А., Челохсаев Л.С., Храпунов В.Е. и др. Переработка мышьяксодержащих золотых концентратов с применением вакуума // Основные направления и меры по ускорению научно-технического прогресса в золото- и алмазодобывающей промышленности на период до 2000 г. // Всес. Научно-техническая конференция.: Тезисы докл. - М., 1985. - С. 44.
446. Челохсаев Л.С., Тарасенко Б.З., Исакова Р.А. О вакуумной отгонке мышьяка из упорных золотосодержащих концентратов // Комплексное использование минерального сырья. - 1983. - № 4. С. 59 - 61.
447. Brown Antony J. Economics of recovering gold from refractory sulfide concentrates // The first Inst. Symp. On Precious metals Recovery, Reno, Nevada.: 1984. Reno, 1984. P. X - 1 - X - 20.
448. Mackiw V.N. Recent advances in Sherritt 's pressure hydrometallurgical technology // Проспект фирмы Sherritt Gordon, 1982.
449. Новоселов Л.С., Чучалин Л.Е., Макотченко Е.В. и др. О возможности переработки упорных золото-мышьяковых концентратов с выводом мышьяка путем окисления арсенопирита в водных пульпах кислорода воздуха в присутствии катализаторов // Основные направления и меры по ускорению научно-технического прогресса в золото- и алмазодобывающей промышленности на период до 2000 г. // Всес. Научно-техническая конференция.: Тезисы докл. - М., 1985.-С. 43-44.
450. Фридман И.Д. Оценка биотехнологии при переработке упорных золото-мышьяковых руд в зависимости от их вещественного состава //Геол. изуч. и использ. недр. - 1995. - № 3. С. 71 - 75.
451. Патент США. № 920187. Способ извлечения золота из руд. Оpubл. 03.01.95.
452. Патент США. № 778521. Биоокисление при кучном выщелачивании золота из бедных сульфидных и карбонатно-сульфидных руд. Оpubл. 21.09.93.
453. Лодейщиков В.В., Бывальцев В.Я. Кучное выщелачивание упорных золотосодержащих руд и концентратов // ЦВ. металлургия. - 1994. - № 6. С. 10 -13.

454. Пономарев В.Д., Космачев В.Н. К теории процесса цементации благородных металлов из цианистых растворов // Горное дело и металлургия//Сб.науч. тр. -Алма-Ата., 1953. - С. 110-115.
455. Татаринов А.П., Бывальцев В.Я., Дементьев В.Е. и др. Цементационное извлечение благородных металлов из цианистых растворов алюминиевой стружкой // Цв. мет. - 1993. - № 3. С. 28 - 30.
456. А.С. № 2083703. РФ. Способ извлечения золота из медьсодержащих цианистых растворов // Бывальцев В.Я., Гудков С.С. и др Оpubл. 07.12.94.
457. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение. - Москва: Наука, 1984. - 144 с.
458. Меретуков М.А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии. - Москва: Металлургия, 1985. - 120 с.
459. Ласкорин Б.Н. Сорбционные, экстракционные и мембранные процессы. - Фундаментальные основы новой технологии // Цветные металлы. -1996 -№ 12.-С. 36-37.
460. Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии. - Москва: Металлургия. - 1983. - 480 с.
461. Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. и др. Основы жидкостной экстракции. - Москва: Химия, 1981.- 400 с.
462. Якшин В.В., Вилкова О.М., Макарова Л.Т. и др. Экстракция золота краун-эфирами и подандами // Докл. РАН. - 1992. - № 4. С. 322.
463. Звягинцев О.Е., Захаров, - Нарциссов О.И. Изучение распределения золота, цианистой кислоты между водными растворами и некоторыми спиртами и кетонами//ЖНХ. - 1960. - V, 1. С. 131.
464. Золотов Ю.А. Об экстракционных реагентах для гидрометаллургии // Цветные металлы. - 1975. - № 6. С.21-26.
465. Кузнецов В.А. Жидкостная экстракция в производстве цветных металлов // Итоги науки и техники. Сер. Металлургия цветных и редких металлов //Сб.науч. тр. - М, 1987.-Т. 17. - С. 137 - 138. "
466. Гиндин Л.М., Бобиков П.И. и др. Разделение металлов методом обменной экстракции // Доклады АН СССР. - 1958. - Т. 122. - № 3. - С. 445-447.
467. Плаксин И.Н., Лопатин Г.С. Экстракция золота, платины и палладия изоамиловым спиртом // Избранные труды. Гидрометаллургия. - Москва: Недра, 1972.- С.183-186.
468. Ласкорин Б.Н., Яшкин В.В. Успехи химии комплексонов с переносом заряда // Всес. Совещ. КОМИС - 5 II Ногинск., 1981. - Черноголовка, 1986. - С. 4-22.
469. Патент СССР. № 578746. Способ извлечения золота из цианистых растворов экстракцией. Оpubл. 07.03.88.
470. Muir D. Жидкостная экстракция благородных металлов // Chem. Austral. - 1992. - Vol. 59, № 7. С. 348 - 350.
471. Патент США. № 975504. Экстракция благородных металлов растворителем с применением оксихинолина и их последующим извлечением из растворителя подкисленной тиомочевинной. Оpubл. 08.02.94.

472. Плаксин И.Н., Ласкорин Б.Н., Шиврин Г.Н. Жидкостная экстракция цианистых комплексов золота и серебра из цианистых растворов // Цветные металлы. - 1961.- №9. С. 20-23.
473. Плаксин И.Н., Шиврин Г. Н. О механизме экстракции аминами в щелочной среде // Докл. АН. СССР. - 1963. - Т. 150. № 4. С. 870 - 873.
474. Патент РФ. № 2052271. Экстракционная система для выделения из группы: золото, серебро, медь и цинк. Оpubл. 30.08.90.
475. Caravaca C, Alguacil FJ. Экстракция золота (1) из цианид водных растворов экстрагентом Primene JMT.// Hydrometallurgy. - 1994. - Vol. 35, № 1.p. 67-68.
476. Wenfei Y., Gang M., Chunhua Y. Механизм экстракции золота из щелочного цианидного раствора с использованием ПАВ // Spectrosc. And Spectral Anal. - 1999. - Vol. 19, № 6. P. 806 - 810.
477. Гросс Д., Скотт В. Осаждение золота и серебра древесным углем. - Москва: ГОИТИ, 1938. - 129 с.
478. Елишин В.В. и др. Регенерация активных углей в процессах извлечения благородных металлов из пульп и неосветленных растворов // Обогащение руд // Сб.науч. тр. - Иркутск, 1980. - С. 198-211.
479. Патент РФ. № 2026389. Способ извлечения золота из цианистых растворов и пульп. Оpubл. 10.10.91.
480. Коростышевский Н.Б. Металлургия золота и серебра // Итоги науки и техники. Сер. Металлургия цветных и редких металлов //Сб. науч. тр. - М., 1987.-Т. 17, С. 14-15.
481. Патент США № 4209378. Способ десорбции золота с активированного угля. Оpubл. 17.06.80.
482. Патент США № 3935006. Процесс извлечения адсорбированного золота и/или серебра из активированного угля. Оpubл. 27.01.76.
483. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. – М.: Мир, 1969. – 667 с.
484. Nachod F.C., Wood //J. Am. Chem. Soc. – 1944. – 66. – P. 136.
485. Aveston J., Everest D., Wells R. //J. Chem. Soc. – 1958. – № 231. – P.9.
486. Бауанов С.С. Структурные рефрактометры. – М.: МГУ, 1959. – 202 с.
487. Кузин И.А. Применение активных углей для очистки неорганических соединений // Журн. Всесоюз. Хим. Общ. Им. Д.И. Менделеева. - 1968. - Т. 13, №5. С. 551-557.
488. Таскин Н.И., Баймаханов М.Т., Романенко А.Г. Современное состояние и перспективы применения угольно-сорбционной технологии в гидрометаллургии золота // КазНИИТИ. Алма-Ата, 1979. - 51 с.
489. Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Современное состояние производства золота за рубежом // ЦНИИцветметэконом. и инф. - 1985ю - Вып. 5, № 58. 78 с.
490. Кинле Х. Валер Э. Активные угли и их применение. - Ленинград: Химия, 1984.-216 с.

491. А.С. № 1438258. СССР. Способ переработки цианистых растворов и пульп, содержащих золото // Чернов В.К., Вотлошников Г.И. и др. Опубл. 10.01.95.
492. Таскин Н.И., Полетаев Э.В., Романенко А.Г. и др. Исследование комплексных цианидов золота и серебра при их сорбции активным углем с использованием РЖ-спектроскопии // Ионный обмен в гидрометаллургии и очистки сточных вод // Сб. науч. тр. Казмеханобра. - 1972. - № 10. С. 31-33.
493. Ласкорин Б.Н., Москвичева Г.И., Скитяева Е.И. Сорбционное извлечение золота активированными углями из растворов сложного солевого состава // Цветные металлы. - 1978. - № 3. С. 15-17.
494. Механизм адсорбции цианида золота на активированном угле // J.S. Afr. Inst. Mining and Met. - 1980. - Vol. 80, № 9. P. 344-356.
495. Пивоваров А.А., Сергеева О.В. Сорбционные технологии на основе ионообменных смол в гидрометаллургии золота и серебра // Экотехнил. И ресурсосбер. - 1998. - № 5. С. 23 - 38.
496. Демидов В.И., Крайнее Р.З., Иванова М.И., Карташова А.С. Промышленные испытания сорбционного извлечения золота из сбросных цианистых вод // Цветные металлы. - 1967. - № 8. С. 44-50.
497. Плаксин И.Н., Тэтару С.А. Гидрометаллургия с применением ионитов.- Москва: Металлургия, 1964.- 282 с.
498. Пашков А.А., Антипов А.Д., Коротовских Г.А. Поиск оптимальной марки ионообменной смолы и ее содержания в аппаратах сорбции золота // Цветные металлы. - 1999. - № 7. С. 46 - 49.
499. Дмитриев Г.М., Лильбок Л.А. и др. Физико-химические и сорбционные свойства анионитов для гидрометаллургического извлечения золота // Цветные металлы. - 1999. - № 7. С. 43 - 45.
500. Ласкорин Б.Н., Садовникова Г.И. и др. Селективные по золоту иониты // ЖПХ. - 1974. - № 8. С. 1747 - 1750.
501. Лебедев К.Б., Казанцев Е.И. и др. Иониты в цветной металлургии. - Москва: Металлургия, 1975. - 353 с.
502. Современное состояние и перспективы сорбционных процессов в гидрометаллургии золота. М.: Цветметинформация, 1974. С.5 - 8.
503. Почкина Л.Е., Ильчев С.Н. К вопросу об изучении механизма сорбционной способности анионита АП-2 // Тр. ЦНИИГИ. - 1974. - Вып. 115. С. 47-50.
504. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки.- Москва: ВНИИХТ, 1982. 75 с.
505. Пунишко А.А., Ласкорин Б.Н. и др. Промышленное освоение сорбционной технологии извлечения золота из глинистых руд // Цветные металлы. -1975.-№3. С. 15-19.
506. Жукова Н.Г., Москвичева Г.И. Новые ионообменные смолы для извлечения золота и серебра из цианистых сред. // Цветные металлы. - 1993. - № 4. С. 8-9.

507. Ласкорин Б.Н., Садовникова Г.И. Сорбция золота на анионите АМ-2Б // Цветные металлы. -1971.- № 6. С. 76-78.
508. Фридман Н.Д., Почкина Л.Е. Использование ионного обмена для осаждения золота из цианистых пульп // Тр.ЦНИГРИ. - 1969. - Вып.82. С. 27-40.
509. Патент Великобритании. № 2242422. Удаление неблагородных металлов из цианистых растворов, обедненных золотом. Опубл. 02.10.91.
510. Фридман И.Д., Сорбционные процессы извлечения золота из цианистых пульп II Геол. изуч. и использ. недр. - 1995. - № 3. С. 75 - 79.
511. Ласкорин Б.Н., Токарев Н.Н., Вялков В.И. и др. Применение ионообменного процесса при обработке золотосодержащих руд Куранахского рудного поля // Цветные металлы. - 1967. - № 3. С. 13-18.
512. Плаксин И.Н., Гидрасов М.С. Извлечение золота из цианистых растворов ионообменными смолами // Избранные труды. Гидрометаллургия. М.: Наука, 1972. С. 146-152.
513. Плаксин И.Н., Бейлин А.Ю. К теории сорбции цианистых анионов на некоторых анионитах // Избранные труды. Гидрометаллургия. М.: Наука, 1972. С. 153-156.
514. Новикова Т.Д., Ивановский М.Д. и др. Извлечение цианистых соединений цветных и благородных металлов из растворов флотационных фабрик сорбцией на анионите АВ-17хЮП. //Сб. науч. тр. МИСиС, 1976. - № 91. С. 71-78.
515. Ахметгалиев Н.М. Регенерация анионитов в процессе очистки сточных вод золотоизвлекательных фабрик // Колыма. - 1976. - № 6, С. 24-27.
516. Строганов А.С. Электродесорбция золота в кислых растворах тиомочевины из анионита, насыщенного в цианистых пульпах. //Сб. науч. тр.. научно-исследовательского геологоразведочного института цветных и благородных металлов. - 1975.- Вып. 121. С. 71-74.
517. Ахметгалиев Н.Н., Зубченко Г.В., Исаков Г.Х. Ионообменная очистка сточных вод золотоизвлекательных фабрик. //Сб. науч. тр. ВНИИ золота и редких металлов, 1976, Т. 36, разд. 2. С. 249-258.
518. Предпатент РК. № 5771. Способ извлечения благородных металлов из растворов // Кудайбергенов С.Е., Сигитов В.Б., Оспанова Г.Ш. и др. Опубл. 15.01.98.
519. Барченков В.В. Основы сорбционной технологии извлечения золота и серебра из руд. - Москва: Металлургия, 1982.-213 с.
520. Фридман И.Д., Здорова Э.П. Некоторые параметры электролитического способа извлечения золота из насыщенных анионитов // Сб. науч. тр. ЦНИИГРИ. - 1969. - Вып. 82. С. 47 - 54.
521. Строганов Г.А., Дементьев В.Е., Татаринов А.П. и др. Извлечение золота низкоосновными анионитами // Цветные металлы. - 1991. - № 6. С. 68-69.
522. Сорбция золота из цианистых растворов ионообменными смолами / Имангазиева Г.К., Любман Н.Н., Свядоц Ю.Н. и др.// Тр. ин-та Казмеханобр. -1971.- №5. С. 113-128.

523. Тедеев М.Н., Толстов Е.А., Кустов Л.А. Переработка золотосодержащих углеродистых руд карьера Мурунтау методом кучного выщелачивания. // Цветные металлы. - 1999. - № 7, С. 56-58.
524. Кононов Ю.С. Исследование механизма сорбции цианистых комплексов золота ионитами // Гидрометаллургия золота. – М.: Металлургия, 1980. – С.110-114.
525. Патент РФ. № 2006506. Способ извлечения благородных металлов. Оpubл. 30.01.94.
526. Болотова Л.С., Гладышев В.П. Особенности поведения металлов при ионообменном извлечении золота и серебра из цианидных растворов // КИМС, 1982, № 3, с. 29-33.
527. Патент РФ № 2040561. Способ регенерации ионообменных смол, насыщенных благородными металлами // Хомутов В.В., Червонин В.М., Садохина Е.Г. Оpubл. 27.07.95. Б.и. № 21.
528. Анисимов С.М., Романов А.С. Способ извлечения золота и сопутствующих примесей из упорных руд и концентратов // Анализ и технологии благородных металлов: сб. науч. тр. – М.: Металлургия, 1971. – С. 349-358.
529. Costa M.C. Гидрометаллургия золота: новые разработки и переработка сульфидных руд // *Firyo Kochem. probl. mineraling.* – 1997. – №31. – С. 63-72.
530. Spacek Vaclav. Мировая практика извлечения золота из золотосодержащих руд – технологические и экологические проблемы // *Uhli-rudy-geol. pruzk [Geol. pruzk]*. – 1996. – 3, №5. – С. 139-143.
531. Некрасов Б.Н. Курс общей химии. – М.: Геохимиздат, 1954. – 427 с.
532. Гринберг А.А. Физическая химия комплексных соединений // Избранные труды. – Л.: Наука. – 1972. – с.
533. Накимота Кадуо. ИК-спектры и спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
534. Сергеева А.Н. Координационные цианиды переходных металлов с однофазными и смешанными лигандами. – Львов, 1983. – с.
535. Черняев И.И. Комплексные соединения переходных металлов. – М.: Наука, 1973. – с.
536. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1984. – 702 с.
537. Кенжалиев Б.К., Сафонов А.В., Абсалямов Х.К., Салахова Р.Х.. Исследование состава и свойств цианидных комплексов металлов // КИМС. – 2003. – №5. – С. 33-38.
538. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные наномолекулярные соединения. – М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. – 356 с.
539. Богатырев В.Л. Иониты в смешанном слое. Л.: Химия, 1968. 208 с.
540. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елкин Г.Е. Ионный обмен. – Л.: Наука, 1969. – 156 с.
541. Gregor H.P. // *Ind. Ehghg. Chem.* – 1952. – 48, 2834.

542. Атанова О.В., Кенжалиев Б.К., Ахметова К.Ш., Захарова Н.А., Ерденова М.Б. Кинетика процесса сорбции тяжелых цветных металлов из цианистых растворов анионитом Ионал А-1 //КИМС. – 2005. – №5. – С.
543. Boyd G.E., Schubert J, Adamson A. //J. Am. Chem. – 1947. – 50 с. 69.
544. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 490 с.
545. Ионный обмен /Под ред. Маринского Я.– М.: Мир, 1968. – 566 с.
546. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л.: Химия, 1984. – 272 с.
547. Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.Н. //Журнал физ. хим. – 1990. – Т. 64. – С. 1837-1839.
548. Тусупбаев С.Н., Полтабекова Г.П., Кенжалиев Б.К. Влияние сольватации на электронные и геометрические характеристики смешанных анионов цианидных комплексных металлов Fe, Co, Ni, Zn //КИМС. – 2004. – № 4. – С. 66-72.
549. Ласкорин Б.Н., Витковская А.П., Лебедев Е.Д., Садовникова Г.И., Новиков Ю.П. Десорбция цинка и других сопутствующих примесей с золотосодержащей смолы АМ растворами едкого натра //Цветные металлы. – 1971. – № 4. – С. 30-34.
550. Бейсембаев Б.Б. Кенжалиев Б.К., Говядовская О.Ю., Койжанова А.К. Исследование электрохимического поведения золота и сульфидных минералов в щелочных цианистых растворах // Труды ИМиО. Теория и практика геотехнологических процессов извлечения цветных и благородных металлов. Алматы, -1998. -С. 164-170
551. Койжанова А.К., Кенжалиев Б.К., Игнатъев М.М. Влияние гальванопар сульфидных минералов-золото на его растворение // Вестник КазНУ. Серия химическая. -2006. -№ 4 (44). -С. 393-396.
552. Жукова Н.Г., Моквичева Г.И. Новые ионогенные смолы для извлечения золота и серебра из цианистых сред //Цветные металлы – 1993. – № 4.– С. 8-9.
553. Kenzhaliyev B., Surkova T., Koizhanova A., Yessimova D., Amanzholova L., Dosymbayeva Z. Study of the Cyanide Leaching of Gold from Low-Grade Raw Materials in the Presence of Amino Acids. // Inorganics (MDPI) 2023, 11(12), 461. <https://doi.org/10.3390/inorganics11120461>
554. Пат. 599555 РФ. Способ извлечения золота и серебра из цианистых растворов и пульп сорбцией /авторы; опубл. 30.10. 94, Бюл. № – с.: ил.
555. Пат. 2023733 РФ. Способ извлечения благородных металлов из цианистых растворов и пульп, содержащих цветные металлы; опубл. 30.11.94.
556. Фридман И.Д., Здорова Э.П., Почкина Л.Е. и др. Ионообменная технология в гидрометаллургии золота //Цветные металлы. – 1970. – № 3.– С.70-74.
557. Синтез и применение ионообменных материалов и сорбентов в цветной металлургии //Тр. Института «Казмеханобр»: сб. № 3. – Алма-Ата, 1970. – С.221-229.

558. Современное состояние и основные направления очистки сточных и оборотных вод предприятий цветной металлургии //Тр. Института «Казмеханобр»: сб. № 7. – Алма-Ата, 1971. – С.92.

559. Ионообменные процессы в гидрометаллургии цветных и редких металлов //Тр. Института металлургии и обогащения АН КазССР. – Алма-Ата, год. – Т. 48. – с.

560. Лебедев К.Б., Дубянская А.С., Квятковский А.Н. и др. Усовершенствование ионообменной установки Зыряновской обогатительной фабрики //Цветные металлы. – 1972. – № 3. – С. 56-58.

561. Дубянская А.С. Исследование процессов ионообменной очистки цианистых стоков с попутной утилизацией меди, цинка и цианидов: автореф. ... канд. техн. наук: число, месяц, 75. – Алма-Ата: Казмеханобр, 1975. – 27 с.

562. Горбачева С.В.. Практикум по физической химии. М. -1974. - С.412-496.

563. Бабич О.И., Нурманова Ш.Г., Даутов З.П. Применение железистого штейна для цементационного осаждения меди из растворов выщелачивания // Цветная металлургия. -1980. -№ 12. -С. 14-15.

564. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. /Пер. с англ., Под ред. Некрасова И.Я. –М. -1981. -С. 165-188.

565. Минеев Н.Н. Биометаллургия золота. Издательство «Металлургия». -1989. -С.100-159.

566. Копылова Г.А., Орлова М.А. Изучение кинетики растворения малахита. Переработка рудного сырья Казахстана. //Труды Института металлургии и обогащения АН Каз ССР. -1964. -Т. 11. -С 83-89.

567. Доливо-Добровольский В.В. Некоторые закономерности процессов растворения дисперсного твердого вещества //Записки Ленинградского горного института. Химия, металлургия, обогащение. -1963. -Т. 42. -Вып. 3 - С. 12-28.

568. Барам И.И. Макрокинетика гетерогенных процессов. -Алма-Ата: Наука. -1986. -С. 19-27.

569. Оспанов Х.К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов. –Недра. -1993. -С 175.

Глава 2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ФЛОТАЦИОННОГО КОНЦЕНТРАТА В ЩЕЛОЧНО-ЦИАНИДНЫХ И БАКТЕРИАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

2.1. Кинетические параметры процесса выщелачивания флотационного золотосодержащего концентрата Акбакайского ГМКа.

Для проведения исследования использовались представительные средние пробы флотационного золотосодержащего концентрата Акбакайского Горно-обогатительного комбината (ГОК). Аналитический контроль по золоту и примесным элементам проводили атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре фирмы «Hitachi» (Япония), модель 180-50 (чувствительность метода 0,002 мг/дм³, ошибка анализа 2-4 %) и объемными методами.

Спектральный анализ показал, что содержание меди, цинка, кобальта и никеля незначительно (табл. 2.1). Химический состав флотационного концентрата характеризуется наличием большого количества железа, оксида алюминия, оксида кремния, магния, мышьяка содержится 2,6 % (табл. 2.2). Минеральный состав флотационного концентрата: пирит (FeS₂) - 5 – 25 %, арсенопирит (FeAsS) - 5 – 9 %, антимонит (Sb₂S₃) - 0,3 – 0,7 %, сфалерит (ZnS) - 0,3 – 0,7 %, галенит (PbS) - 0,1 %, халькопирит (CuFeS₂) - 0,3-0,5 %, глинозем (Al₂O₃) - 7 – 11%, кремнезем (SiO₂) -55 – 60 %, золото (Au) - 70 г/т, серебро (Ag) -18 – 20 г/т.

Таблица 2.1. Спектральный анализ Акбакайского флотационного концентрата

Содержание элементов, г/т, %														
Au	Ag	As	Al	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Na	Ni	Pb	Si	Ti	Zn
25	18,6	мно го	мно го	0,1	0,01	мно го	мно го	мно го	мно го	0,01	мно го	мно го	0,1	0,01

Таблица 2.2. Химический состав Акбакайского флотационного концентрата

Содержание элементов, г/т, %														
Au	Fe	Cu	Na	Zn	Al ₂ O ₃	Ca	Co	Sb	Ni	Ag	MgO	As	S	SiO ₂
25	14,4	0,13	0,67	0,06	10,3	0,26	0,01	0,51	0,02	0,0018	7,0	2,67	11,2	49,8

Золото в концентрате находятся в следующих формах: свободное – 21 %, в сростках - 22,7 %, ассоциированное в сульфидах - 52,4 %, ассоциированное в породах минералов – 3,9 %.

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 2.1) минеральный состав пустой породы акбакайского флотационного концентрата: SiO_2 (1,539; 1,629; 1,811; 3,314; 4,230); $(\text{Mn}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (1,498; 1,539; 1,561; 2,206; 2,542; 2,659; 3,511; 4,438; 7,003); $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ альбит (1,539; 1,811; 1,989; 2,118; 2,488; 2,542; 2,659; 2,822; 3,179; 3,647; 3,82); Na_3AsS_3 (1,866; 1,908; 2,272; 2,701; 3,071; 3,511; 3,82; 4,230; 4,955); $\alpha\text{-Na}_3\text{PO}_4$ (2,081; 2,272; 2,416; 2,542; 2,701; 3,114; 3,82; 4,230).

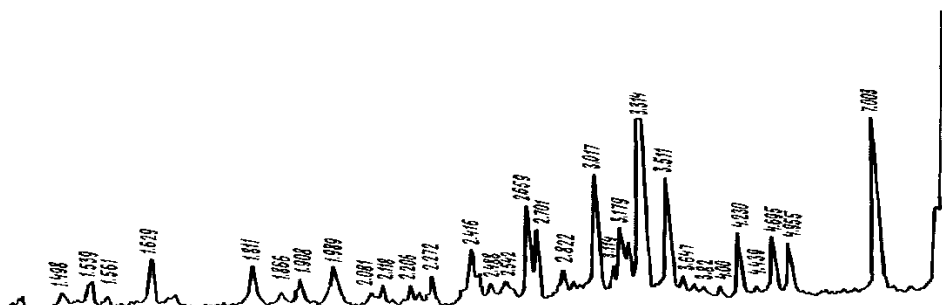


Рис. 2.1. Рентгенограмма флотационного концентрата

По результатам [1] ИКС анализа (рис. 2.2, 2.3) в составе акбакайского флотационного концентрата присутствуют: альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ -1163 1014, 989, 778, 762, 746, 725, 647, 587, 535, 473, 462, 428 см^{-1} ; мусковит $\text{KAl}_2[(\text{OH}, \text{F})_2 / \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ - 3625, 1027, 827, 746, 535, 473, 428, 417 см^{-1} ; кальцит CaCO_3 - 1798, 1429, 876, 713 см^{-1} ; кварц α - SiO_2 - 1086, 798, 778, 694, 516, 462, 396, 372. В низкочастотном диапазоне проявляются связи Me-O ; Me-S : 353, 333, 317, 288, 273, 265 см^{-1} . Связи $\text{Fe}^{3+} - \text{O}$ в изолированных октаэдрах отмечены в диапазоне 400-300 см^{-1} . Связи $\text{Fe}^{2+} - \text{O}$ в полимеризованных антизурах $<320 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2.2, 2.3).

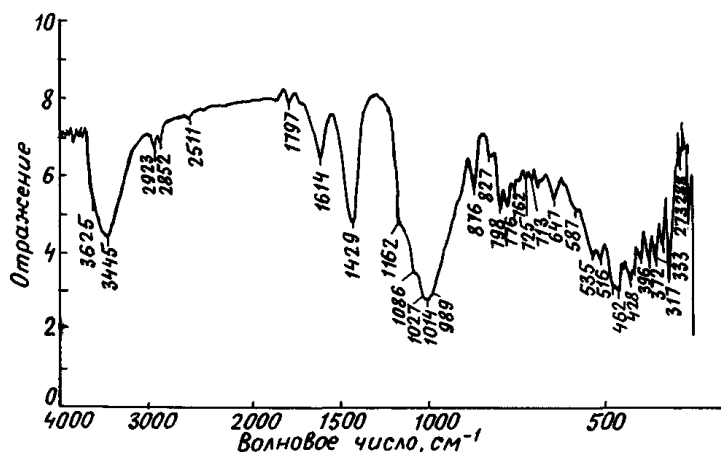


Рис. 2.2. ИК-спектр акбакайского флотационного концентрата

Гранулометрический состав концентрата для проведения исследования составлял: $-0,16+0,074 \text{ мм}$ - 0,4 %; $-0,074+0,038 \text{ мм}$ - 4,6 %; $-0,038+0 \text{ мм}$ - 95 %. Проведенный физико-химический анализ исходного концентрата позволяет судить о пригодности сырья для биохимического выщелачивания, так как в нем имеется достаточное количество минеральных солей для питания гетеротрофных бактерий (Mg , P , S и др.).

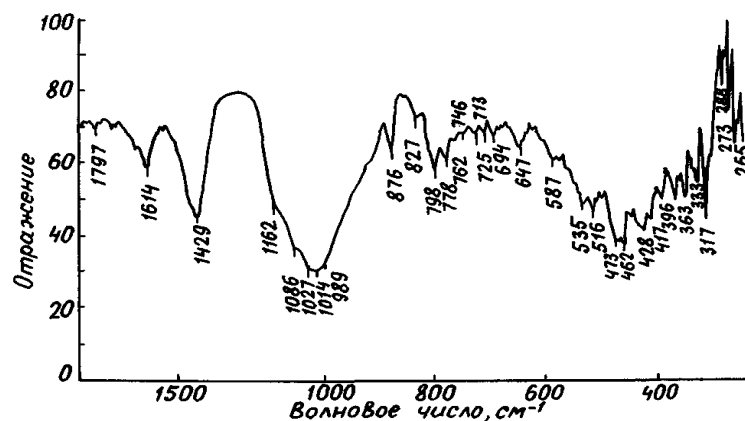


Рис. 2.3. Участок инфракрасного спектра флотационного концентрата после автоматической коррекции базовой линии

В задачу исследований входило определение кинетических характеристик процесса растворения золота из флотационного концентрата биохимическими и химическими методами в зависимости от условия эксперимента т.е. влияние константы скорости (K), удельной скорости (W) и энергии активации (E_a), которые позволяют дать количественную оценку в зависимости от условия проведения процесса выщелачивания.

Удельная скорость растворения золота является количественной мерой оценки процесса. Данные об отличиях в скоростях растворения золота в различных условиях и средах являются важнейшими ориентирами в выборе оптимальных условия процесса выщелачивания. Причем разница в скоростях растворения золота из флотационного концентрата в данных условиях позволяет определить эффективное и селективное растворение целевого металла [2, 3]. Как известно, скорость процесса растворения металлов зависит от многих факторов: химического, минералогического и фазового состава концентрата, величины поверхности растворяемого вещества, природы и концентрации используемого растворителя, температуры, времени контакта твердой фазы с растворителями, присутствие примесных элементов, соотношения между количеством твердой и жидкой фазы [4-11].

Известны различные методы исследования кинетики растворения твердых тел, отличающиеся высокими требованиями подготовки поверхности до идеального состояния, так как образующиеся при растворении дефекты резко снижали достоверность результатов [5-10]. Предложенная в работе [12, 13] методика обеспечивает условия, близкие к условиям выщелачивания концентратов различной дисперсности в растворителях различного состава.

В соответствии с выбранной методикой значения порядка реакции на границе раздела фаз рассчитывали по уравнению прямой линии:

$$\lg (C/t) = n \lg C_0 + \lg (K_i S/\sigma),$$

где n – порядок реакции; σ - стехиометрический коэффициент; C_0 - концентрация растворителя;

Порядок реакции n определяли на начальном участке кинетических кривых, когда извлечение золота в раствор низкое и изменением поверхности можно пренебречь.

Скорость растворения рассчитывали по уравнению:

$$W = \frac{\Delta C}{S \Delta \tau},$$

где ΔC – количество вещества, перешедшего в раствор из твердой фазы за время $\Delta \tau$; S – площадь поверхность твердой фазы.

Константу скорости растворения золота определяли по формуле:

$$K = \frac{\sigma}{S_i C_0^n} \cdot \frac{C}{\tau},$$

где, S_i – удельная поверхность твердого вещества в момент времени t .

σ – стехиометрический коэффициент; τ – время контакта твердой фазы с растворителем; n – порядок химической реакции на границе раздела фаз; C_0 – концентрация растворителя

Энергию активации рассчитывали по формуле (уравнение Арриенуса):

$$K = a e^{-E/RT}; \ln k = -\frac{E}{RT} + B,$$

где, $a = E/R$, R – универсальная газовая постоянная.

В работе использовали фракцию монодисперсного материала флотационного золотосодержащего концентрата крупностью $-0,044+0,03$ мм (95%), с удельной поверхностью $4,5 \text{ м}^2$, которое определяли методом БЭТ. Эксперименты проводили в термостатированной качалке (Water bath shaker type 357) реакционной ячейке (амплитуда перемешивания 250 колебаний в минуту), отдельные опыты проводились термостатированной ячейке (термостат, U-8). Реакционный сосуд объемом 200 мл нагревали до достижения необходимой температуры (термостатирование проводилось с точностью $\pm 0,2$), затем в сосуд помещали навеску концентрата массой 50 г. По окончании опыта раствор отфильтровывали, после чего атомно-адсорбционным методом определяли количество золота, серебра и других элементов, перешедших из твердой фазы в раствор и оставшегося в кеках. Эксперименты проводили с отдельными навесками концентрата в каждом опыте, опыты дублировались 3 раза, для расчета использовались средние значения извлечения.

2.2 Кинетика процесса выщелачивания флотационных концентратов

Для исследования кинетики широко применяют методы, основанные на растворении компактных образцов определенной геометрической формы, рабочая поверхность которых может быть измерена [14]. Эти методы можно разделить на четыре группы, в зависимости от того, как осуществляется относительное движение жидкости и кристалла. К первой группе относятся

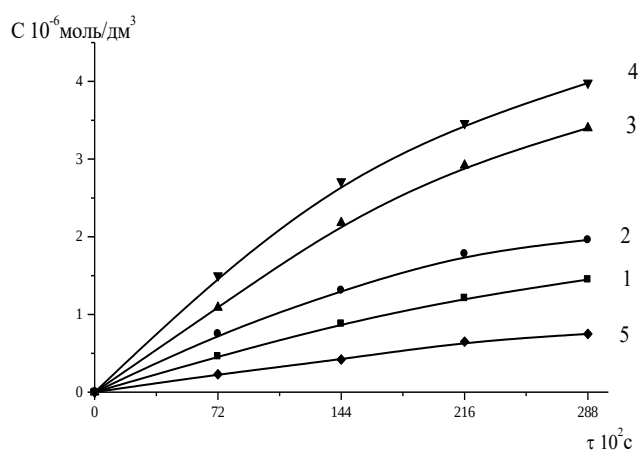
методы, в которых не предусмотрено перемешивание раствора образец в течение опыта остается неподвижным [15]. Ко второй группе относятся методы [4], в которых также используется неподвижный образец, движение жидкости относительно рабочей поверхности осуществляется с помощью мешалки, расположенной под образцом или сбоку от него. Третью группу составляют методы [8] основанные на растворении ограниченного числа кристаллов правильной формы при перемешивании и мешалкой, вращении или встряхивании закрытого сосуда с кристаллами или на растворении в восходящем потоке растворителя (метод «витающего кристалла»). В четвертую группу входят методы [15] с вращающимся образцом, имеющим форму какой-либо из фигур вращения (цилиндр, диск, кольцо и т.п.).

Уравнения гидродинамики имеют наиболее простой вид в том случае, когда поверхностью реакции служит поверхность вращающегося тела (диска). Вращающийся диск как поверхность реакции обладает одной особенностью, отличающей его от других поверхностей реакции в движущейся жидкости: условия переноса реагирующих частиц в любой точке диска, независимо от расстояния ее до оси вращения, совершенно идентичны. Первая группа методов наиболее приемлема для изучения кучного выщелачивания [16].

Скорости взаимодействия флотационного концентрата с биохимическими (в присутствии бактерий) и химическими (в отсутствии бактерий) растворами изучали в зависимости от следующих факторов: концентрации бактерии, цианида натрия, температуры, отношения твердого к жидкой фазе, скорости перемешивания [17].

При изучении влияния концентрации бактерий на процесс растворения золота использовали выщелачивающий раствор с концентрацией цианида (C_{CN-}) $0,6 \text{ г/дм}^3$, который перемешивали со скоростью (ν) 200 об/мин, при отношении твердого вещества к жидкому (Т:Ж) 1:2, в течение времени (τ) 8 часов, при температуре (t) 20°C . Представленные на кинетических кривых результаты процесса взаимодействия флотационного концентрата и скорости растворения золота биохимическими растворами в зависимости от различной концентрации бактерий ($10^2 - 10^8 \text{ кл./см}^3$) показали, что с повышением концентрации бактерий от 10^2 до 10^8 кл./см^3 концентрация золота увеличивается, соответственно, от $1,41 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$ до $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$ (рис. 2.4). Повышение концентрации бактерий до 10^{10} кл./см^3 приводит к резкому снижению концентрации золота до $0,73 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$, т.е. более чем в пять раз меньше, чем при концентрации бактерий 10^8 кл./см^3 .

Результаты скорости растворения золота (табл. 2.3) показывает, что в начальной стадий продолжительности выщелачивания до 3600 с для концентрации бактерий 10^8 кл./см^3 скорость растворения имеет максимальное значение ($5,07 \cdot 10^{-12} \text{ моль/м}^2 \cdot \text{с}$), дальнейшее увеличение времени (до 28800 с) выщелачивания приводит к снижению удельной скорости растворения золота до $1,6 \cdot 10^{-12} \text{ моль/м}^2 \cdot \text{с}$. В начальной стадии выщелачивания для всех концентрации бактерии замечены самые высокие скорости растворения золота.



1 - $C_{\text{бак}} - 10^2$ кл./см³; 2 - $C_{\text{бак}} - 10^4$ кл./см³; 3 - $C_{\text{бак}} - 10^6$ кл./см³; 4 - $C_{\text{бак}} - 10^8$ кл./см³; 5 - 10^{10} кл./см³

Рис. 2.4. Влияние концентрации бактерий на извлечение золота из флотационного концентрата

Таблица 2.3 Удельные скорости процессов взаимодействия флотационного концентрата с растворами в зависимости от различной концентрации бактерий

Концентрация бактерий, кл./см ³	Время 10 ² , с	W, моль/(м ² хс)
10 ²	0-189	1,23·10 ⁻¹²
	189-245	0,63·10 ⁻¹²
	145-288	0,59·10 ⁻¹²
10 ⁴	0-98	2,02·10 ⁻¹²
	98-188	1,48·10 ⁻¹²
	188-244	0,79·10 ⁻¹²
	244-288	0,6·10 ⁻¹²
10 ⁶	0-132	3,19·10 ⁻¹²
	132-173	2,59·10 ⁻¹²
	173-237	2,1·10 ⁻¹²
	237-288	1,36·10 ⁻¹²
10 ⁸	0-36	5,07·10 ⁻¹²
	36-144	3,09·10 ⁻¹²
	144-216	2,6·10 ⁻¹²
	216-288	1,6·10 ⁻¹²
10 ¹⁰	0-87	0,86·10 ⁻¹²
	87-176	0,59·10 ⁻¹²
	176-288	0,25·10 ⁻¹²

Полученные данные показывают, что повышение концентрации бактерии до 10^{10} кл./см³ наблюдаются самые низкие скорости растворения золота (от $0,87 \times 10^{-12}$ до $0,25 \times 10^{-12}$ моль/м²хс) - почти 5-6 раза ниже, чем при концентрации бактерии 10^8 кл./см³. В связи с этим при выщелачивании флотационного концентрата концентрация бактерий в растворе выше 10^8 кл./см³ нежелательна. Как известно, при высокой плотности бактерий синтезируемые ими метаболиты могут затруднять процесс растворения золота, это возможно из-за склеивания частиц концентрата [496]. При концентрации бактерий выше 10^8 кл./см³ возможны также внутрипопуляционные дегенеративные изменения, в результате которых снижается активность культуры.

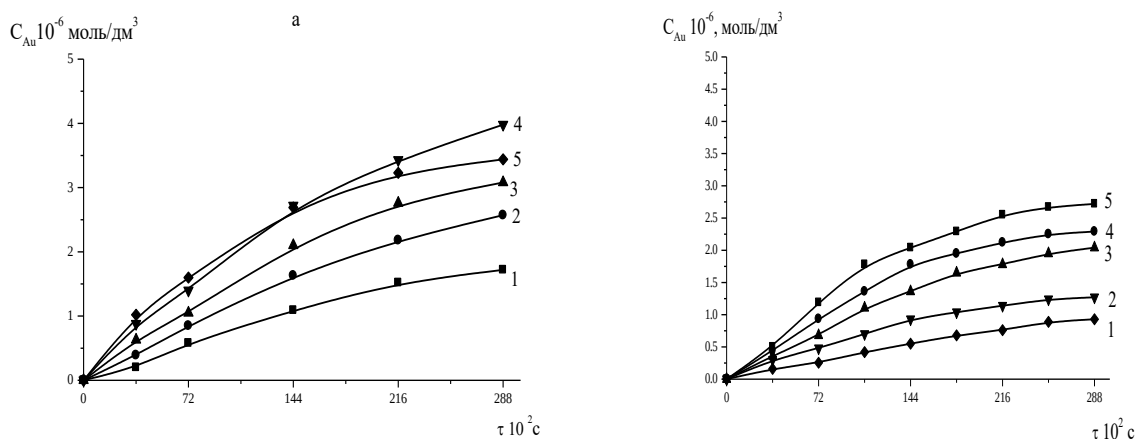
Следует отметить, что в производственных условиях происходит адаптация бактерий к выбранным технологическим параметрам и в результате автоселекции культуры резко возрастает ее активность, что дает возможность вести процесс при меньших концентрациях бактерий 10^5 - 10^6 кл./см³ почти с тем же эффектом. Для проведения исследования в дальнейшем использовали оптимальную концентрацию бактерий 10^8 кл./см³.

Для определения порядка реакции было изучено влияние концентрации цианида натрия как для биохимического (рис. 2.5, а), так и для химического (рис. 2.5, б) выщелачивания золота из флотационного концентрата. Условия проведения экспериментов: концентрация цианида (C_{CN-}) от 0,1 до 1,0 г/дм³, амплитуда перемешивания (ν) 200 об/мин, отношение твердого вещества к жидкому (Т:Ж) 1:2, продолжительность выщелачивания (τ) 28800 с, температура (t) 20 °С. Значение порядка реакции при взаимодействии флотационного концентрата с биохимическими и химическими растворами в цианидной среде, соответственно, равняется 0,71 и 0,47. В обоих процессах оно дробное, что отражает наличие протекания параллельных реакции, при которых растворитель может расходоваться на растворение золота и сопутствующих металлов. При биохимическом процессе порядок реакции несколько выше, чем при химическом. Это показывает более селективное растворение золота из флотационного концентрата в биохимическом варианте, что подтверждается химическим анализом растворов после выщелачивания.

На рис. 2.5, (а) и (б) представлены кинетические кривые процесса взаимодействия флотационного золотосодержащего концентрата биохимическими и химическими растворами в зависимости от различной концентрации цианида (0,1 - 1,0 г/дм³). Из результатов эксперимента видно, что с повышением концентрации цианида натрия как в биохимических так и в химических растворах концентрация растворенного золота увеличивается. Так, при биохимическом выщелачивании с увеличением концентрации цианида с 0,1 до 0,6 г/дм³ концентрация золота увеличивается от $1,64 \times 10^{-6}$ до $4,0 \times 10^{-6}$ моль/дм³, при химическом - от $0,90 \times 10^{-6}$ до $2,26 \times 10^{-6}$ моль/дм³.

При выщелачивании биохимическим раствором за 8 часов содержание золота в растворе повышается при концентрации цианида $0,1 \text{ г/дм}^3$ до $1,64 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$, $0,2 \text{ г/дм}^3$ – $2,54 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$, $0,4 \text{ г/дм}^3$ – $2,96 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$, $0,6 \text{ г/дм}^3$ – $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$, $1,0 \text{ г/дм}^3$ – $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$.

В процессе выщелачивания цианидным раствором (отсутствие бактерий), эти показатели значительно ниже, и соответственно составляют: при концентрации цианида $0,1 \text{ г/дм}^3$ – $0,90 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$, $0,2 \text{ г/дм}^3$ – $1,24 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$, $0,4 \text{ г/дм}^3$ – $2,03 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$, $0,6 \text{ г/дм}^3$ – $2,26 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$, $1,0 \text{ г/дм}^3$ – $2,71 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$. Если сопоставить результаты биохимического и химического выщелачивания флотационного концентрата при одинаковых условиях проведения процесса, то при концентрации цианида $0,6 \text{ г/дм}^3$ скорость растворения золота в биохимических растворах в 1,08 раза выше, чем в химических. При концентрации цианида $1,0 \text{ г/дм}^3$ в присутствии бактерий скорость растворения золота из флотационного концентрата в начальной стадий выщелачивания на $1,02 \cdot 10^{-12} \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{с)}$ ниже по сравнению со скоростью при концентрации цианида $0,6 \text{ г/дм}^3$ и составляет $4,2 \cdot 10^{-12} \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{с)}$ против $5,07 \cdot 10^{-12} \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{с)}$ при концентрации растворителя $0,6 \text{ г/дм}^3$.



1 - C_{CN} - $0,1 \text{ г/дм}^3$; 2 - C_{CN} - $0,2 \text{ г/дм}^3$; 3- C_{CN} - $0,4 \text{ г/дм}^3$; 4- C_{CN} - $0,6 \text{ г/дм}^3$; 5- C_{CN} - $1,0 \text{ г/дм}^3$;

Рис. 2.5 Кинетические кривые зависимости процесса взаимодействия флотационного золотосодержащего концентрата с биохимическими (а) и химическими (б) растворами от концентрации цианида натрия

Снижения скорости растворения и содержания в растворе золота при концентрации цианида $1,0 \text{ г/дм}^3$ по сравнению с $0,6 \text{ г/дм}^3$, видимо, связано со снижением плотности популяции бактерий при высокой концентрации цианида в растворах.

В обоих случаях скорость процесса растворения золота возрастает почти в 3,6 раза при бактериальном и 3,7 раза при химическом при увеличении

концентрации цианида от 0,1 до 1,0 г/дм³. В оптимальных условиях скорость растворения золота в бактериальном растворе цианида натрия почти в два раза выше, чем в химическом (без участия бактерий) (табл. 2.4).

Таблица 2.4. Удельные скорости процессов взаимодействия флотационного концентрата с биохимическими и химическими растворами в зависимости от концентрации цианида

Концентрация цианида, г/дм ³	Время 10 ² , с	W, моль/(м ² · с) Биохимическое	Время 10 ² , с	W, моль/(м ² · с) Химическое
0,1	0-96	$1,7 \cdot 10^{-12}$	0-180	$0,95 \cdot 10^{-12}$
	96-182	$1,35 \cdot 10^{-12}$	180-266	$0,095 \cdot 10^{-12}$
	182-215	$1,05 \cdot 10^{-12}$	266-288	$0,4 \cdot 10^{-12}$
	215-263	$0,45 \cdot 10^{-12}$		
	263-288	$0,45 \cdot 10^{-12}$		
0,2	0-91	$2,55 \cdot 10^{-12}$	0-144	$1,085 \cdot 10^{-12}$
	91-177	$1,9 \cdot 10^{-12}$	144-255	$0,55 \cdot 10^{-12}$
	177-212	$1,45 \cdot 10^{-12}$	255-288	$0,445 \cdot 10^{-12}$
	212-288	$1,2 \cdot 10^{-12}$		
0,4	0-57	$2,85 \cdot 10^{-12}$	0-127	$2,15 \cdot 10^{-12}$
	57-119	$3,0 \cdot 10^{-12}$	127-190	$1,55 \cdot 10^{-12}$
	119-181	$2,25 \cdot 10^{-12}$	190-288	$0,74 \cdot 10^{-12}$
	181-248	$1,4 \cdot 10^{-12}$		
	248-288	$0,55 \cdot 10^{-12}$		
0,6	0-36	$5,07 \cdot 10^{-12}$	0-108	$2,75 \cdot 10^{-12}$
	36-144	$3,09 \cdot 10^{-12}$	108-144	$2,4 \cdot 10^{-12}$
	144-216	$2,6 \cdot 10^{-12}$	144-152	$1,045 \cdot 10^{-12}$
	216-288	$1,6 \cdot 10^{-12}$	152-288	$0,2 \cdot 10^{-12}$
1,0	0-36	$6,15 \cdot 10^{-12}$	0-108	$3,6 \cdot 10^{-12}$
	36-88	$3,55 \cdot 10^{-12}$	108-129	$1,55 \cdot 10^{-12}$
	88-142	$3,05 \cdot 10^{-12}$	129-216	$1,25 \cdot 10^{-12}$
	142-194	$1,3 \cdot 10^{-12}$	216-252	$1,015 \cdot 10^{-12}$
	194-237	$1,05 \cdot 10^{-12}$	252-288	$0,1 \cdot 10^{-12}$
	237-288	$0,45 \cdot 10^{-12}$		

При концентрации цианида 0,6 г/дм³ в бактериальном растворе, скорость растворения золота равна $5,07 \cdot 10^{-12}$ моль/(м²·с). При отсутствие бактерий в цианидных растворах она значительно ниже ($2,8 \cdot 10^{-12}$ моль/(м²·с) (табл. 2.4) При начальной концентрации цианида 0,6 г/дм³ скорость растворения достигает

значения $5,07 \times 10^{-12}$ моль/(м²·с). Для обоих процессов в начальный момент скорость увеличивается линейно пропорционально концентрации цианида. Характер кривой типичен для гетерогенных реакций с окислителем – комплексообразователем.

Скорость растворения золота с увеличением продолжительности выщелачивания через определенное время при всех концентрациях цианида падает, видимо, вследствие образования пленки продуктов реакции на поверхности золота. В результате скорости реакции снижаются примерно в два раза, тем не менее в присутствии бактерий скорость растворения золота значительно выше.

Повышение скорости растворения золота в присутствии бактерий, по сравнению с химическим раствором, где в качестве растворителя использовали только раствор цианида натрия, связано с участием в этом процессе метаболитов бактерий.

На следующем этапе было изучено влияние скорости перемешивания на скорость растворения золота из флотационных золотосодержащих концентратов. Условия эксперимента: концентрация цианида 0,6 г/дм³, в биохимическом растворе концентрация бактерий 10^8 кл./см³, скорость перемешивания варьировали от 100 до 400 об/мин, Т: Ж=1:2, температура 20 °С.

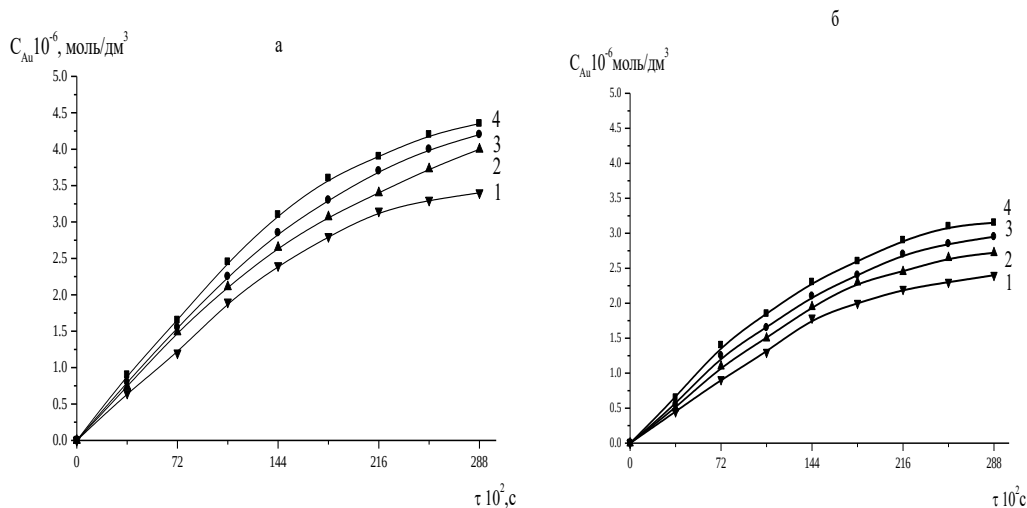
Как показали исследования биохимического процесса выщелачивания, при интенсивности перемешивания 100 об/мин за 8 часов концентрация золота имеет самое низкое значение ($3,4 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³), с увеличением скорости перемешивания с 100 до 200 об/мин. концентрация золота увеличивается до $4,0 \cdot 10^{-6}$ моль /дм³, при 300 об./мин она достигает $4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, при 400 об./мин – $4,35 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (рис. 2.6, а).

Наибольшее увеличение извлечения металла путем интенсификации перемешивания эффективно только в первые 2 часа, в дальнейшем, чем выше удастся поднять скоростные характеристики процесса выщелачивания золота, тем ощутимее потери в интенсивности извлечения при продолжительном выщелачивании.

При химическом выщелачивании со скоростью перемешивания 100 об/мин. концентрация золота в растворе имеет также самое низкое значение – $2,4 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ за 8 часов выщелачивания. С увеличением скорости перемешивания до 400 об/мин. концентрация благородного металла в растворе за тот же период выщелачивания повышается до $3,15 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, при 200 и 300 об/мин она имеет, соответственно, промежуточные значения, в первом случае – $2,72 \cdot 10^{-6}$, во втором – $2,95 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Характер изменения кинетических кривых выхода золота в раствор линейный, увеличение численного значения изученного параметра происходит пропорционально времени выщелачивания, что отражает исследование наиболее активной области процесса (рис. 2.6, б).

Полученные результаты позволили определить оптимальную скорость перемешивания, которые составляет 200 об./мин. Как видно, в случае

биохимического выщелачивания интенсификация перемешивания не всегда приводит к желаемым результатам, поскольку бактерии способны в достаточной мере мигрировать и тем самым способствовать перемешиванию пульпы. В случае принудительного сильного потока среды естественные функции бактерий подавляются, происходит их дезориентация, ослабление метаболизма и, как следствие, частичное нивелирование положительного эффекта при выщелачивании.



п об/мин: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300; 4 – 400

Рис. 2.6 Кинетические кривые зависимости взаимодействия биохимических (а) и химических (б) растворов с флотационным концентратом от скорости перемешивания

Удельная скорость растворения золота для всех исследованных вариантов биохимического и химического выщелачивания имела максимальное значение в первый час выщелачивания, по мере увеличения времени выщелачивания она снижалась, что связано со снижением реагирующей поверхности из-за накопления промежуточных продуктов реакций в виде пленок, затрудняющих доступ растворителя к металлам. При интенсивности перемешивания 400 об./мин были отмечены наивысшие значения удельной скорости растворения золота – $5,7 \times 10^{-12}$ моль/(м²·хс) для биохимического и $4,41 \times 10^{-12}$ моль/(м²·хс) для химического выщелачивания. Как видно, область, в которой скорость процесса не зависит от скорости перемешивания для цианирования акбакайского флотационного концентрата в описанных условиях составляет 100 – 200 об./мин., начиная с 300 об./мин наблюдается интенсификация процесса, которая достигает своего максимума при 400 об./мин. Для биохимического выщелачивания характерно постепенное увеличение удельной скорости выхода золота с повышением скорости перемешивания пульпы (табл. 2.5).

Таким образом, в результате проведенных экспериментов определены области, где скорость выхода золота в раствор при химическом выщелачивании акбакайского флотоконцентрата в основном не зависит от скорости перемешивания (100 – 200 об./мин) и область интенсификации процесса (300 – 400 об./мин). Для биохимического процесса наиболее значимая интенсификация отмечена при 200 об./мин.

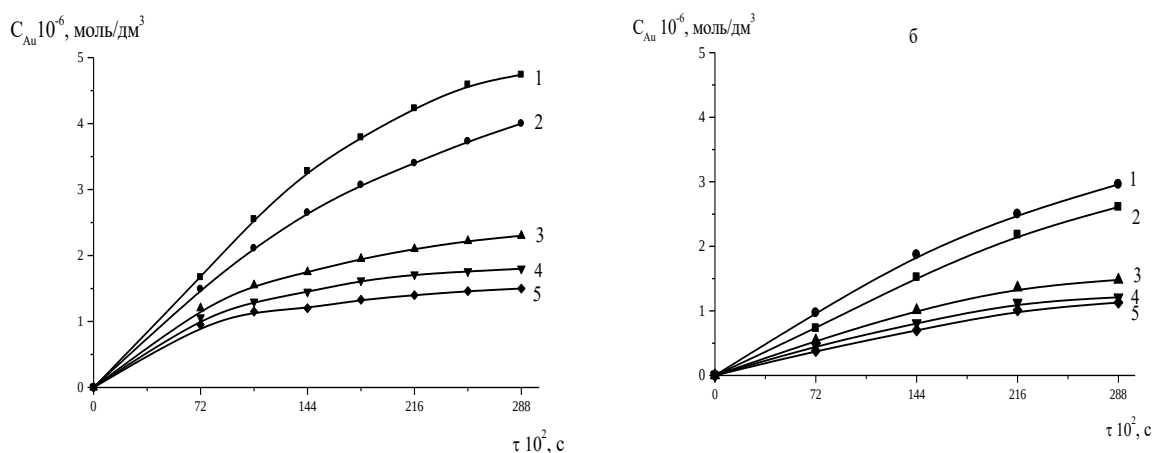
Таблица 2.5. Удельные скорости процессов взаимодействия флотационного концентрата с биохимическими и химическими растворами от различной интенсивности перемешивания

Скорость перемеш., об./мин.	Время · 10 ² , с	W, моль/(м ² · с) Биохимическое	Время, с	W, моль/(м ² · с) Химическое
100	0-139	3,53 · 10 ⁻¹²	0-94	2,225 · 10 ⁻¹²
	139-195	2,43 · 10 ⁻¹²	94-158	1,57 · 10 ⁻¹²
	195-232	1,6 · 10 ⁻¹²	158-202	1,48 · 10 ⁻¹²
	232-264	1,19 · 10 ⁻¹²	202-251	0,96 · 10 ⁻¹²
	264-288	1,03 · 10 ⁻¹²	251-288	0,96 · 10 ⁻¹²
200	0-36	5,07 · 10 ⁻¹²	0-108	2,75 · 10 ⁻¹²
	36-144	3,09 · 10 ⁻¹²	108-144	2,4 · 10 ⁻¹²
	144-216	2,6 · 10 ⁻¹²	144-152	1,045 · 10 ⁻¹²
	216-288	1,6 · 10 ⁻¹²	152-288	0,2 · 10 ⁻¹²
300	0-37	5,205 · 10 ⁻¹²	0-84	3,85 · 10 ⁻¹²
	37-78	4,35 · 10 ⁻¹²	84-133	1,9 · 10 ⁻¹²
	78-133	3,45 · 10 ⁻¹²	133-187	1,4 · 10 ⁻¹²
	133-193	2,39 · 10 ⁻¹²	187-231	1,25 · 10 ⁻¹²
	193-253	1,6 · 10 ⁻¹²	131-288	0,38 · 10 ⁻¹²
	253-288	1,15 · 10 ⁻¹²		
400	0-60	5,7 · 10 ⁻¹²	0-79	4,41 · 10 ⁻¹²
	60-129	4,4 · 10 ⁻¹²	79-123	2,55 · 10 ⁻¹²
	129-180	3,03 · 10 ⁻¹²	123-157	1,65 · 10 ⁻¹²
	180-258	1,7 · 10 ⁻¹²	157-231	1,54 · 10 ⁻¹²
	258-288	0,65 · 10 ⁻¹²	231-288	0,95 · 10 ⁻¹²

Результаты исследования влияния отношения твердой фазы к жидкому (Т:Ж) от 1:1 до 1:6 (рис. 2.7, б и табл. 2.6) показывают, что в химическом варианте с увеличением влажности пульпы концентрации золота снижается от 2,61 · 10⁻⁶ моль/дм³ до 1,13 · 10⁻⁶ моль/дм³, а в бактериальном от 4,74 · 10⁻⁶ моль/дм³ до 1,8 · 10⁻⁶ моль/дм³, а скорость растворения при химическом повышается от 1,69 · 10⁻¹² до 3,46 · 10⁻¹² моль/м² · с, в биохимическом варианте скорость растворения золота (табл. 2.6,) меняется от 2,62 · 10⁻¹² до 8,6 · 10⁻¹² моль/м² · с, т.е. в обоих случаях скорости процесса увеличиваются, причем высокое извлечение зафиксировано в бактериально-химическом процессе. Как

было отмечено ранее, увеличение влажности пульпы интенсифицирует извлечение золота при взаимодействии с биохимическим раствором, однако, в данном случае нужно учитывать энергозатраты для перекачки жидкой пульпы. Разжижение пульпы может быть необходимо на первоначальном этапе адаптации бактерий к технологическому процессу. В дальнейшем метаболиты бактерий легко приспосабливаются к повышенной плотности концентрата.

Влияние температуры на скорость растворения золота из флотационного концентрата изучали в пределах от 10 до 40 °С с интервалом изменения 10 °С. Условия опыта принимались оптимальными по результатам предыдущих исследований: концентрация цианида 0,6 г/дм³, отношение твердого к жидкому Т:Ж=1:2, температура 20 °С. Результаты исследований, приведенные на рис. 2.7 (а) и (б), свидетельствует о том, что при повышении температуры от 10 до 40 °С скорость процесса в начальный момент времени увеличивается, затем с течением времени этот показатель постепенно снижается, по мере снижения содержания золота в исходном продукте.



1 - Т:Ж=1:1; 2 - Т:Ж=1:2; 3 - Т:Ж=1:4; 4 - Т:Ж=1:5; 5 - Т:Ж=1:6

Рис. 2.7 Кинетические кривые зависимости взаимодействия флотационного концентрата с биохимическими (а) и химическими (б) растворами от отношения фаз

При 10 °С как при химическом, так и при биохимическом выщелачивании наблюдается самая низкая скорость растворения золота из флотационного концентрата. Следует отметить, что при биохимическом процессе при температуре 40 °С отмечено снижение скорости растворения золота после двух часов выщелачивания по сравнению температурными режимами при 20 и при 30 °С снижения скорости растворения наблюдается после трех часов.

Таким образом, при взаимодействии флотационного концентрата с бактериями и без них растворение золота из концентрата при различных температурах протекает без особых кинетических осложнений, и имеет один и тот же порядок.

Рассчитанные значения энергии активации в химическом процессе равняются 13,68 кДж/ моль, в биохимическом – 10,18 кДж/ моль, позволяющие предположить, что в обоих случаях процесс протекает в диффузионном режиме. Эксперименты по определению влияния температуры на извлечения золота проводили при концентрации цианида натрия 0,6 г/дм³, отношения фаз твердого к жидкому Т:Ж=1:2. Установлено, что в обоих процессах выщелачивание протекает равномерно (рис. 2.8, табл. 2.7).

Таблица 2.6 Удельные скорости процессов взаимодействия флотационного концентрата с биохимическими и химическими растворами от различной соотношения Т:Ж

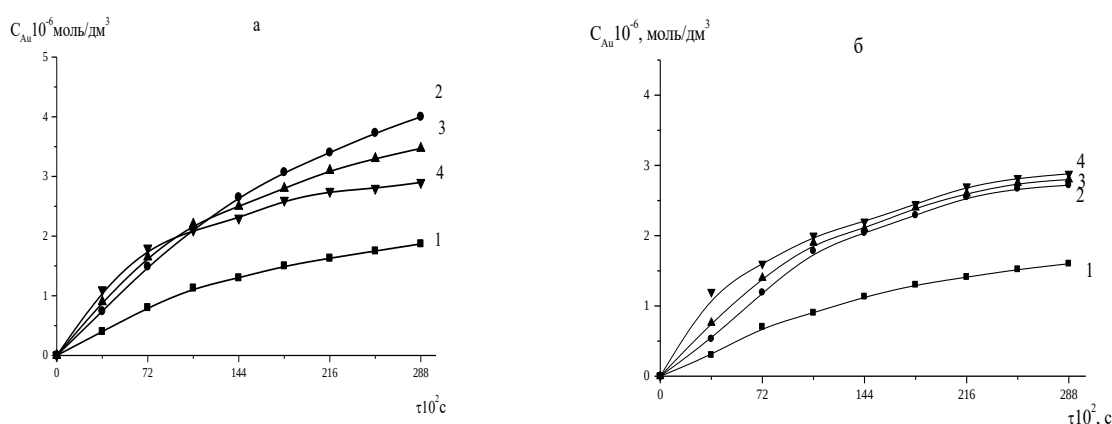
Т:Ж	Время 10 ² , с	W, моль/(м ² · с) (биохимическое выщелачивание)	Время 10 ² , с	W, моль/(м ² · с) (химическое выщелачивание)
1:1	0-116	2,62 · 10 ⁻¹²	0-69	1,69 · 10 ⁻¹²
	116-148	1,77 · 10 ⁻¹²	69-145	1,14 · 10 ⁻¹²
	148-208	1,5 · 10 ⁻¹²	145-194	0,94 · 10 ⁻¹²
	208-259	0,9 · 10 ⁻¹²	194-288	0,74 · 10 ⁻¹²
	259-288	0,4 · 10 ⁻¹²		
1:2	0-36	5,07 · 10 ⁻¹²	0-108	2,75 · 10 ⁻¹²
	36-144	3,09 · 10 ⁻¹²	108-144	2,4 · 10 ⁻¹²
	144-216	2,6 · 10 ⁻¹²	144-152	1,045 · 10 ⁻¹²
	216-288	1,6 · 10 ⁻¹²	152-288	0,2 · 10 ⁻¹²
1:4	0-81	6,9 · 10 ⁻¹²	0-144	2,9 · 10 ⁻¹²
	81-113	2,1 · 10 ⁻¹²	144-198	1,79 · 10 ⁻¹²
	113-168	1,69 · 10 ⁻¹²	198-288	0,49 · 10 ⁻¹²
	168-237	1,3 · 10 ⁻¹²		
	237-288	1,2 · 10 ⁻¹²		
1:5	0-83	7,05 · 10 ⁻¹²	0-144	3,05 · 10 ⁻¹²
	83-110	4,2 · 10 ⁻¹²	144-214	1,84 · 10 ⁻¹²
	110-179	1,6 · 10 ⁻¹²	214-288	0,81 · 10 ⁻¹²
	179-288	0,5 · 10 ⁻¹²		
1:6	0-78	8,6 · 10 ⁻¹²	0-163	3,46 · 10 ⁻¹²
	78-110	4,3 · 10 ⁻¹²	163-232	2,03 · 10 ⁻¹²
	110-184	1,4 · 10 ⁻¹²	232-288	1,9 · 10 ⁻¹²

Снижение скорости растворения золота в зависимости от времени выщелачивания можно объяснить, видимо, тормозящим влиянием образующихся на поверхности золотосодержащих минералов пленок продуктов окисления сульфидов, в которых золото на 52 % находится в ассоциированном виде (табл. 2.8).

Сравнительное изучение содержания кислорода, электропроводности и ОВП растворов химического и биохимического выщелачивания проводили при

Таблица 2.7 Кинетические параметры процессов биохимического и химического выщелачивания Акбакайского флотационного концентрата

Т,К	283	293	303	313
Биохимическое выщелачивание				
К	0,71 10 ⁻⁸	1.3 10 ⁻⁸	1.6 10 ⁻⁸	1.9 10 ⁻⁸
Е _{акт} , кДж/моль	10.18			
Химическое выщелачивание				
К	1.81 10 ⁻⁸	3.19 10 ⁻⁸	4.57 10 ⁻⁸	6.74 10 ⁻⁸
Е _{акт} , кДж/моль	13.68			



1 – 10 °C; 2– 20 °C; 3 – 30 °C; 4 – 40 °C

Рис. 2.8. Кинетические кривые процесса взаимодействия флотационного концентрата с биохимическими (а) и химическими (б) растворами в зависимости от температуры

длительном выщелачивании (64 часа) Акбакайского флотационного концентрата (табл. 2.9). Условия опыта для биохимического выщелачивания: концентрация бактерий 10^8 кл./см³, цианида ($C_{\text{CN-}}$) – 0,6 г/дм³, который перемешивали со скоростью (ν) 200 об/мин, при отношении твердого вещества к жидкому (Т:Ж) 1:2, время (τ) 64 часов, при температуре (t) 20 °C. Как показали исследования, в биохимических растворах выщелачивания содержание кислорода и показатели электропроводности значительно превышают таковые при химическом выщелачивании (цианида ($C_{\text{CN-}}$) 0,6 г/дм³, который перемешивали со скоростью (ν) 200 об/мин, при отношении твердого вещества к жидкому (Т:Ж) 1:2, время (τ) 64 часов, при температуре (t) 20 °C). Причем, в биохимическом варианте по мере вывода элементов из реакционной зоны электропроводность уменьшается, а содержание кислорода возрастает. В растворах химического выщелачивания, наоборот, электропроводность нарастает, а содержание кислорода наивысшее – в первые 8 часов выщелачивания, затем не превышает 3-4 мг/дм³, что значительно ниже, чем в биохимическом варианте.

Таблица 2.8 Удельные скорости процессов взаимодействия флотационного концентрата с биохимическими и химическими растворами при различной температуре

Температура, °C	Время 10 ² , с	W, моль/(м ² ·с) (биохимическое выщелачивание)	Время 10 ² , с	W, моль/(м ² ·с) (химическое выщелачивание)
10	0-115	2,2·10 ⁻¹²	0-72	2,0·10 ⁻¹²
	115-212	1,06·10 ⁻¹²	72-158	1,19·10 ⁻¹²
	212-268	0,72·10 ⁻¹²	158-253	0,86·10 ⁻¹²
	268-288	0,34·10 ⁻¹²	253-288	0,75·10 ⁻¹²
20	0-36	5,07·10 ⁻¹²	0-108	2,75·10 ⁻¹²
	36-144	3,09·10 ⁻¹²	108-144	2,4·10 ⁻¹²
	144-216	2,6·10 ⁻¹²	144-152	1,045·10 ⁻¹²
	216-288	1,6·10 ⁻¹²	152-288	0,2·10 ⁻¹²
30	0-57	5,2·10 ⁻¹²	0-63	4,1·10 ⁻¹²
	57-126	3,0·10 ⁻¹²	63-104	3,51·10 ⁻¹²
	126-246	1,8·10 ⁻¹²	104-209	1,57·10 ⁻¹²
	246-288	1,2·10 ⁻¹²	209-288	1,0·10 ⁻¹²
40	0-57	5,6·10 ⁻¹²	0-45	5,4·10 ⁻¹²
	57-126	2,3·10 ⁻¹²	45-81	2,26·10 ⁻¹²
	126-218	0,75·10 ⁻¹²	81-122	2,20·10 ⁻¹²
	218-288	0,60·10 ⁻¹²	122-204	1,12·10 ⁻¹²
			204-288	0,34·10 ⁻¹²

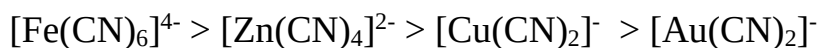
Таблица 2.9. Характеристика растворов биохимического и химического выщелачивания флотоконцентрата Акбакайского ГМК.

Время, Час.	pH	Химическое			Биохимическое		
		DO, мг/дм ³	TDS, мS/см	Au, мг/дм ³	DO, мг/дм ³	TDS, мS/см	Au, мг/дм ³
8	9,7	6,04	0,08	12,5	9,53	5,92	13,3
16	10,05	4,3	0,24	3,4	10,3	18,82	4,7
24	10,12	4,4	1,07	1,3	13,13	16,4	1,8
32	10,21	4,2	1,80	0,4	14,2	8,76	1,3
40	9,91	3,28	2,10	0,3	11,56	9,88	0,9
48	10,5	3,5	2,7	0,1	9,52	9,28	0,5
56	10,9	4,7	3,5	0,1	12,52	9,62	0,4
64	10,3	4,31	4,01	н.о	15,6	8,45	н.о

Это, видимо, связано с высокими окислительно-восстановительными свойствами, которые способствуют увеличению скорости растворения. Характер изменения электродного потенциала флотоконцентрата показал, что его растворение в щелочно-цианидных растворах протекает стадийно.

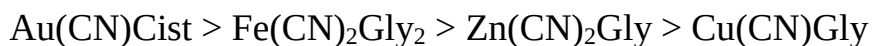
Как известно [4], в присутствии ионов цианида окислительный потенциал золота резко снижается от 1,68 до 0,54 В, что делает теоретически возможным окисление золота. Кроме того, присутствие в бактериальных растворах достаточного количества ионов $S_2O_3^{2-}$ способствует образованию комплекса $Au(S_2O_3)^{3-}$, константа диссоциации которого равна $1 \cdot 10^{-26}$, что связано со снижением стандартного потенциала до +0,14 В и окислением золота кислородом, в результате чего растворение его становится термодинамически возможным.

Квантово-химические исследования показали [8, 21], что наиболее устойчивые соединения золота и цветных металлов возможны в гетерокомплексах аминокислот с металлом (Аминокислота-Au-CN) по сравнению с цианидными комплексами, о чем свидетельствуют такие расчетные показатели как энергия образования и заряд на металле. В цианидных комплексах эти показатели характеризовали ряд стабильности следующего вида:



Энергия образования, кДж/моль	-3426,67	-3272,3	-1405,36	-1346,45
Заряд на металле,	1,29	0,862	0,74	-0,124

В комплексах с аминокислотами смешанного состава ряд стабильности имеет вид:



Энергия образования, кДж/моль	-3975,84	-3667,77	-3320,78	-3196,91
Заряд на металле,	0,024	1,57	0,763	0,148

Таким образом, можно предположить, что роль гетеротрофных бактерий в окислительно-восстановительных процессах, происходящих при растворении рудных металлов заключается в интенсификации процесса за счет улучшения кислородного режима и электропроводности в реакционной зоне. Немаловажное значение при этом имеют отдельные метаболиты из числа аминокислот, способные создавать дополнительное напряжение на золотовмещающих минералах и образовывать устойчивые гетерокомплексы с выходящими в раствор ионами металлов. Ионы цианида, связывая ионы золота в прочные комплексы, резко снижают окислительные потенциалы благородных металлов и тем самым создают термодинамические предпосылки для их окисления и перевода в раствор в форме комплексных анионов $[A - AuCN]^-$.

Таким образом, установлено, что в отношении флотационного концентрата гетеротрофные бактерии стимулируют растворение кислорода и выход металлов в раствор, в отношении химического выщелачивания флотационного концентрата показатели содержания растворенного кислорода и электропроводности ниже, что может быть связано с высокой проникающей способностью бактерий внутрь частиц минерала, что было подтверждено исследованиями коллоидно-химических свойств растворов.

Анализ кинетических характеристик описанных процессов выщелачивания акбакайского флотационного концентрата позволил оценить положительное влияние метаболитов бактерий (аминокислот). В результате эффективность извлечения золота возрастает на 20 - 30 %.

При изучении влияния различных факторов на скорость растворения золота установлено, что в начальный период выщелачивания процесс идет интенсивно, затем значения скорости растворения золота постепенно снижаются. Эти значения характерны для каждого фактора и связаны с природой образовавшихся поверхностных пленок. Сопоставив результаты исследования взаимодействия флотационного концентрата с растворами цианида натрия в присутствии и в отсутствии бактерий можно заключить следующее: при биохимическом выщелачивании флотационного концентрата с концентрацией клеток 10^8 кл./см³, скоростью перемешивания 200 об/мин., концентрацией цианида 0,6 г/дм³, температурой 20 °С и отношением фаз Т:Ж=1:2 можно достичь достаточно высокой скорости растворения золота по сравнению с при обычном цианировании.

2.3 Физико-химические исследования процесса разделения золота и примесных компонентов при элюации

Наиболее важная и ответственная часть сорбционного процесса – дальнейшая переработка насыщенной смолы в отделении регенерации. Из-за отсутствия селективных по золоту сорбентов, технологический процесс его извлечения усложняется введением множества дополнительных операций по очистке от примесей и регенерации сорбентов. Для более успешного использования ионитов в обороте, необходимо достаточно полное удаление из фазы смолы всех сорбированных примесей.

Однако следует отметить, что сложность регенерации анионитов, использующихся для сорбции золота, обусловленную повышенным сродством к ионогенным группам сорбента цианидных комплексов неблагородных металлов: особенно кобальта, в меньшей степени цинка, меди и железа [14]. Необратимая сорбция кобальтцианидных комплексов приводит к уменьшению сорбционной способности и дальнейшему отравлению смолы.

Исследованием известных способов элюации установлено, что при применении в качестве элюентов растворов кислот и щелочей золото достаточно эффективно отделяется от многих примесных компонентов: железа, меди, никеля, цинка, алюминия, кремния, серосодержащих

соединений, кроме кобальта. Кобальт является наиболее трудноудаляемой примесью в процессе регенерации сорбентов, так как не вымывается ни одним из вышеупомянутых элюентов.

Ранее указывалось, что кобальт, сорбирующийся из технологических растворов кучного выщелачивания в виде многозарядных цианидных комплексов, трансформируясь в фазе смолы, образует прочно удерживаемые полиионы. При многократной циркуляции смолы постепенное накопление кобальта в процессе сорбции приводит к существенному снижению рабочей емкости смолы и снижению селективности извлечения золота, невозможности повторного использования и повышенному расходу ионита. Известные способы элюации кобальта отличаются существенными недостатками.

Из всех испытанных для этого аниона элюентов самым эффективным оказался раствор роданистого калия (160 г/дм^3). Однако применение высококонцентрированных растворов роданида аммония или натрия, сопровождается соизвлечением большого количества золота, вследствие вытеснения их роданид-ионами из фазы смолы. Повышенное сродство роданид-ионов к ионогенным группам сорбента обуславливает необходимость дополнительной очистки сорбентов от самих роданидов. Для очистки сорбента от кобальта в работе [18] предложено использовать в качестве десорбента растворы перхлората натрия, которые проявляют высокую элюирующую способность. Основным недостатком данного способа заключается в деструкции и повышенному расходу смолы, так как перхлорат-анионы являются сильными окислителями. Другим недостатком способа является образование ядовитого газа - хлорциана - вследствие применения в цианидном процессе ионов хлора.

Трудности элюирования кобальтцианидных соединений, прочно закрепляющихся в объеме сорбента от цикла к циклу, свидетельствуют об их высоком сродстве к ионогенным группам сорбента и обуславливают необходимость глубокой очистки смолы от поглощенных анионов кобальта.

Из вышеизложенного следует, что еще не предложено комплексного решения задачи удаления кобальтцианидных анионов из фазы сорбента. Применяемая на Васильковском ГОКе схема элюации и регенерации сорбента не позволяет полно очистить его от накопившегося кобальта. Содержание кобальта в элюатах всех стадий составило менее $0,5 \text{ мг/дм}^3$, хотя содержание его в смоле, насыщенной по технологической схеме Васильковского ГОКа довольно значительное – около 6 мг/г . Суммарное извлечение кобальта в процессе десорбции и регенерации составляет не более 14-18 %. Накопление кобальта в объеме ионита происходит за счет постепенного образования полиионов кобальта, прочно удерживаемых ионогенными группами анионита и является основной причиной отравления сорбента.

В связи с необходимостью наиболее полной регенерации сорбента и его возвращения в технологический цикл сорбции, нами на основании теоретических разработок и проведенных исследований была предложена методика по предварительному разрушению комплекса кобальта в фазе смолы и очистке ионита от кобальта, меди и других примесных компонентов [19-23].

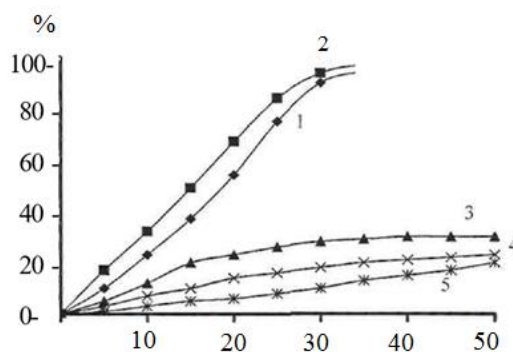
2.4 Влияние цианид- и гидроксил-ионов на элюацию золота и примесных компонентов

Повышение концентрации цианид- и гидроксил-ионов в исходных растворах способствует трансформации соединений кобальта, меди и цинка в многозарядные, трудносорбируемые и не-сорбируемые соединения. Для определения оптимальных концентраций цианид- и гидроксил-ионов, исследована, в статических условиях, цианидно-щелочная десорбция золота и примесных компонентов со смолы, насыщенной из технологических растворов кучного выщелачивания, содержащая, мг/г: Au - 3,36; Cu - 4,6; Co - 3,1; Zn - 2,5; Ni - 0,6; Fe - 8,1. Десорбцию проводили при объемном соотношении смолы и раствора равном 1:20 в течение 20 часов в интервале температур 283 - 313 К. В качестве элюента использовались цианидно-щелочные растворы с концентрацией, г/дм³: CN⁻ - 5 - 50 и OH⁻-ионов - 2-15.

Полученные результаты представлены в табл. 2.10 и 2.11, из которых видно, что цианидно-щелочные растворы с концентрацией не менее 25 г/дм³ CN⁻ - и 10 г/дм³ OH⁻ - ионов, хорошо вымывают из фазы сорбента кобальт, медь, частично цинк, никель и серу содержащие соединения. При этом золото десорбируется незначительно, не более 0,9 - 1,5 %. Степень десорбции примесных компонентов из объема анионита увеличивается с ростом концентрации цианид-ионов в элюирующих растворах. Так, при увеличении содержания CN⁻ -ионов от 20 до 50 г/дм³, степень элюации кобальта возрастает в два раза (с 55 % до 95 %) (рис. 2.9, кривая 1), меди в 1,4 раз (с 65 % до 98 %) (кривая 2).

Предыдущими ИК-спектроскопическими исследованиями установлено, что в зависимости от концентрации цианид-ионов медь в фазе смолы перестраивается в координационно-насыщенный анион - тетрацианокупрат, который слабо удерживается анионитом и легко вытесняется свободными цианид-ионами. При температуре 294 К максимальное извлечение кобальта составляет 95,0 % и меди - 98,2 % при концентрации цианид-ионов равной 50 г/дм³. Однако достаточно высокая степень очистки анионита, особенно от меди (не менее 85 %), достигается при содержании в растворах 25-35 г/дм CN⁻ - ионов. При данной концентрации в раствор попутно соизвлекаются до 30 % никеля и 30 % серу содержащих соединений. Суммарная степень очистки ионита от примесей достигает 70 - 80 %.

Увеличение концентрации гидроксил-ионов в промывном растворе обуславливает достаточно высокую степень элюации цинка и серосодержащих соединений. Из табл. 2.11 видно, что чисто щелочные растворы хорошо десорбируют из фазы сорбента цинк, вероятно, за счет образования цинкат-ионов, неудерживаемых в фазе смолы.



Ось абсцисс - концентрация цианид-ионов, г/дм³, ось ординат - степень десорбции металлов из фазы анионита, %. Обозначения кривых: кобальт (1); медь (2); никель (3); цинк (4); железо (5)

Рис. 2.9 Влияние концентрации цианид-ионов на степень десорбции примесных металлов

Поэтому увеличение концентрации гидроксил-ионов в цианидном элюате от 2 до 15 г/дм³, повышает степень десорбции цинка на 17 % (с 13 % до 30 %).

Следовательно, с повышением концентрации цианид-ионов при постоянной концентрации в растворах защитной щелочи - 4 г/дм³ элюируемость примесных металлов, особенно меди и кобальта, значительно увеличивается. Повышение концентрации гидроксил-ионов в элюентах способствует повышению степени извлечения цинка и серосодержащих соединений.

Повышение температуры цианидной десорбции не оказывает существенного влияния на степень элюации примесных компонентов, однако, способствует вымыванию золота из объема смолы (табл. 2.12). Поэтому цианидно-щелочную элюацию следует проводить без подогрева, что позволяет значительно сократить степень износа сорбента и упростить технологический процесс.

Таблица 2.12 Влияние температуры на степень извлечения примесных компонентов

Т, К	Степень элюации, %					
	кобальт	медь	никель	цинк	железо	золото
283	47,2	60,0	21,0	5,0	9,0	-
294	55,0	65,0	23,0	5,0	14,0	-
313	57,0	65,0	23,0	6,3	16,0	0,8
323	55,0	68,0	22,0	5,8	15,2	1,0

Таблица 2.10 Влияние концентрации цианид-ионов в элюирующих растворах на степень извлечения золота и примесных компонентов

Концентрация, г/дм ³		Извлечение, %							Остаточное содержание металлов на смоле, мг/г				
CN*	OH"	Co	Си	Ni	Zn	Fe	Аи	Co	Си	Ni	Zn	Fe	Аи
Исходная смола		-	-	-	-	-	-	3,1	4,6	0,6	2,5	8,1	3,36
5	2	10,0	15,0	5,0	2,0	3,0	-	2,8	3,9	0,57	2,45	7,9	3,36
10	2	23,0	30,0	10,0	3,0	7,0	-	2,4	3,2	0,54	2,43	7,5	3,36
20	2	55,0	65,0	23,0	5,0	14,0	-	1,4	1,6	0,46	2,38	6,9	3,36
25	2	74,0	83,0	26,0	7,0	17,0	0,9	0,8	0,78	0,44	2,33	6,7	3,33
35	2	91,0	91,0	29,0	11,0	19,0	1,0	0,3	0,41	0,43	2,23	6,5	3,32
50	2	95,0	98,2	30,0	13,0	23,0	3,0	0,16	0,08	0,43	2,18	6,2	3,20

Таблица 2.11 Влияние концентрации гидроксил-ионов в элюирующих растворах на степень извлечения золота и примесных компонентов

Концентрация, г/дм ³		Извлечение, %							Остаточное содержание металлов на смоле, мг/г				
CN"	OH-	Co	Си	Ni	Zn	Fe	Аи	Co	Си	Ni	Zn	Fe	Аи
Исходная смола		-	-	-	-	-	-	3,1	4,6	0,6	2,5	8,1	3,36
-	2	-	16,0	-	52,0	-	-	3,1	3,8	0,6	1,2	8,1	3,36
25	4	73,0	80,2	25,0	17,3	7,0	0,8	0,9	0,9	0,44	2,07	6,64	3,33
25	6	75,0	84,5	23,0	22,7	14,0	0,9	0,82	0,71	0,46	1,93	6,7	3,33
25	10	74,0	87,2	25,0	32,0	17,0	0,9	0,80	0,58	0,44	1,7	6,6	3,33
25	15	74,0	89,0	25,0	33,5	19,0	0,9	0,80	0,46	0,44	1,66	6,5	3,33

Таким образом, по результатам исследований была определена оптимальная концентрация цианидно-щелочного раствора для элюирования примесей из фазы анионита, равная 25 г/дм³ CN⁻ и 10 г/дм³ OH⁻-ионов. Процесс элюации примесей ведут без подогрева.

В динамических условиях элюирование примесных металлов осуществлялось путем непрерывного прохождения промывного раствора через слой ионита с объемной скоростью 15 м³/1 м³ смолы в час при температуре 294 К в течение 0,5 - 2,0 часа. Исследование проводились на анионите АМ-2Б вышеприведенного состава. Концентрация цианида -ионов в элюирующих растворах составила, г/дм³: 10, 20, 25.

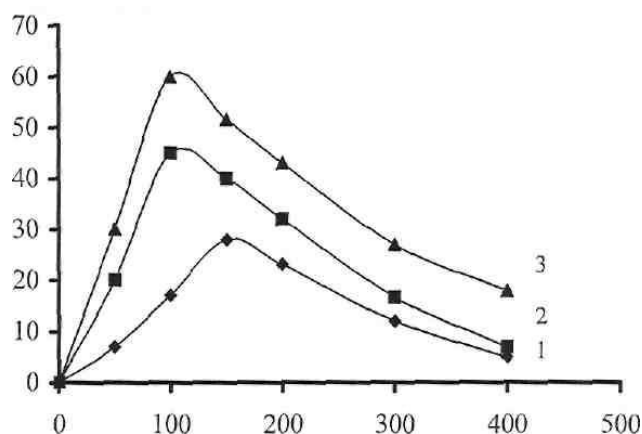
В динамических условиях наблюдается более полная и глубокая степень отмывки сорбента от примесей, особенно от кобальта, меди и серосодержащих соединений, за счет постоянного отвода раствора из реакционной зоны (табл. 2.13).

Максимальная степень очистки сорбента от кобальта, в динамических условиях, достигается при концентрации цианид-ионов равной 25 г/дм³, при этом элюируется до 90 % кобальта (рис. 2.10). При снижении заданной концентрации в промывном растворе до 10 г/дм³, уменьшается извлечение кобальта в 2 раза, меди в 3 раза, никеля в 4 раза, цинка в 2,4, серосодержащих соединений в 2 раза.

Таблица 2.13 Влияние концентрации цианид-ионов на степень десорбции примесных компонентов в динамических условиях

Концентрация CN ⁻ , г/дм ³	Степень десорбции, %						
	Au	Co	Cu	Ni	Zn	Fe	S
10	-	45,0	30,0	12,0	19,0	9,0	40,0
20	-	74,0	78,0	22,5	22,0	11,0	60,0
25	-	90,0	91,0	47,0	46,0	17,2	80,0

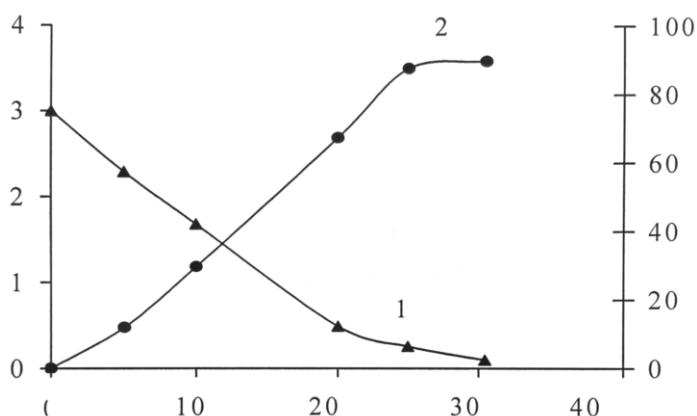
Таким образом, установлено, что при скорости подачи раствора цианида натрия 15 м на м свеженасыщенной смолы в час с содержанием 25 г/дм³ CN⁻ и 10 г/дм³ OH⁻ - ионов кобальт извлекается на 90 - 95 %. При этом одновременно обеспечивается практически полная элюация меди и частичная элюация цинка на 20 - 46 %, никеля на 12-47 %, железа на 9 -18 % и серосодержащих соединений до 80 %. Предварительная обработка смолы цианидно-щелочными растворами указанной концентрации позволяет достигать высокой степени очистки сорбента от примесей - до 90 %, в частности, от кобальта - на 88 -90 % (рис. 2.11).



Ось абсцисс - объем пропущенного раствора, см³, ось ординат - концентрация кобальта в элюате, мг/дм³. Обозначения кривых: концентрация цианид-ионов, г/дм³: 10,0 (1); 20,0 (2); 25,0 (3).

Рис. 2.10 Выходные кривые элюирования кобальта цианидно-щелочными растворами при температуре 294 К

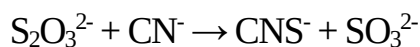
В процессе обработки насыщенной смолы цианидно-щелочным раствором сорбирующиеся цианид- и гидроксил-ионы способствуют трансформации цианидных комплексов меди и цинка с образованием слабоудерживаемых тетра-цианocupратов и цинкат-ионов и вымыванию серосодержащих соединений в виде сульфат- и тиосульфат-ионов. Установлено, что цианидно-щелочные элюаты десорбируют за 1,5 часа с 1 грамма смолы до 1000 мг/дм³ соединений серы, из них 110 - 150 мг/дм³ приходится на тиосульфат-ионы.



Ось абсцисс - концентрация цианид-ионов, г/дм³, ось ординат (левая) - концентрация кобальта, мг/г, (правая) - степень извлечения кобальта, %. Обозначения кривых: остаточное содержание кобальта в сорбенте (1); степень элюации кобальта из фазы сорбента (2).

Рис. 2.11 Влияние концентрации цианидно-щелочного раствора на степень очистки сорбента от кобальта

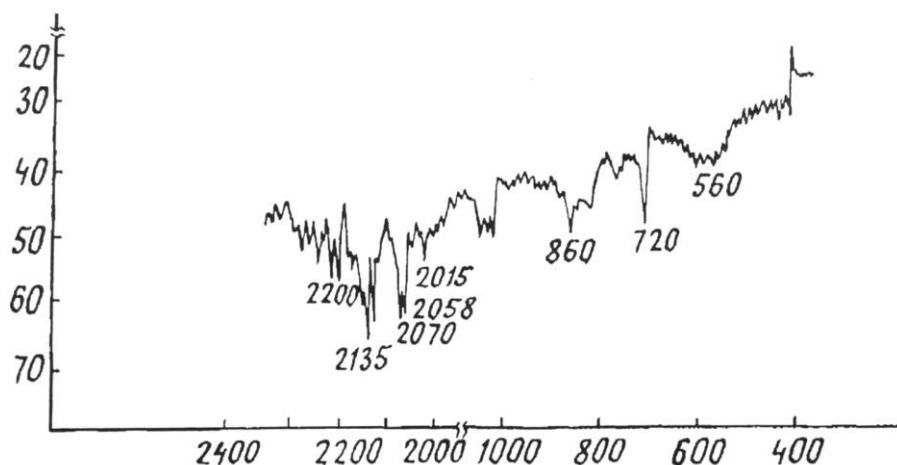
Наличие тиосолей в элюате ведет к образованию в цианидно-щелочных растворах роданистых соединений, обладающих значительно большим сродством к ионогенным группам сорбента, чем цианид-, гидроксил-ионы и цианидные комплексы примесных металлов по реакции:



Роданид-ионы, очевидно, могут образовываться и в фазе сорбента за счет взаимодействия сорбирующихся цианид-ионов и присутствующих серосодержащих соединений.

Обнаружено, что при обработке в тех же условиях насыщенной смолы, выдержанной в течение длительного времени, степень извлечения кобальта резко снижается (~в 2 раза). Полнота извлечения кобальта достигается введением в цианидно-щелочной раствор тиосульфата натрия. Максимальная степень извлечения кобальта составляет 70 — 80 %.

ИК-спектроскопическими исследованиями смолы после обработки крепким цианидно-щелочным раствором найдено, что в спектре анионита (рис. 2.12) появилась широкая интенсивная полоса поглощения в области 2070 см⁻¹, принадлежащая свободному цианид-иону.



Ось абсцисс - длина волны, см⁻¹; ось ординат – поглощение, %.

Рис. 2.12 ИК-спектр анионита АМ-2Б после цианидно-щелочной элюации, %.

Исчезли полосы поглощения при 2094 см⁻¹ и 2126 см⁻¹ свидетельствующие о достаточно глубокой десорбции анионов цианидных комплексов кобальта и меди. Интенсивность оставшихся полос поглощения, принадлежащих цианидным комплексам цинка, железа и никеля значительно понизилась, изменилось взаимное соотношение их интенсивностей, что указывает на частичное их вымывание из фазы сорбента. Кроме того, в спектре сорбента уменьшилась интенсивность полос серосодержащих анионов. Увеличение концентрации щелочи до 20 г/дм³ в цианидном растворе приводит

к практически полной десорбции сульфат- и роданид-ионов, о чем свидетельствует исчезновение полос при 11120 см^{-1} , 620 см^{-1} , 1020 см^{-1} , 1174 см^{-1} , и 2064 см^{-1} . Наряду с этим в элюате обнаруживается значительное количество тиосолей, реагирующих с цианидом с получением роданидов. Образовавшиеся роданид-ионы в элюате и в фазе сорбента взаимодействуют с кобальтом с образованием элюирующихся роданидных его комплексов. Первоначальный переход роданид-иона и тиосолей в элюат при наличии в последних высоких концентраций цианид-иона способствует увеличению роданистых соединений, в частности, роданида натрия. Второй этап определяется как непосредственная десорбция металлов в результате действия на насыщенную смолу АМ-2Б элюента, представляющего собой смесь концентрированных растворов цианида, роданида и гидроксида натрия. Десорбция протекает в соответствии с установленным экспериментальным рядом для смолы АМ-2Б: $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Au}$ [22, 23].

Появление новых полос поглощения в области 2115 см^{-1} , 2135 см^{-1} свидетельствует о наличии в отмытом анионите различных модификаций роданида золота.

Механизм элюации кобальта при обработке смолы щелочным цианидным раствором обусловлен таутомерной изоформой образующихся роданид-ионов. Известно, что роданид-ион или тиоциано-группа (NCS), находясь в двух таутомерных формах $\text{N}=\text{C}-\text{S}$ или $\text{N}=\text{C}=\text{S}$, может координироваться с металлом через азот или серу. Металлы первого переходного периода (Co , Cu , Zn , Ni , V , Cr) образуют связи $\text{Me}-\text{N}$, в то время как металлы Ag , Au , Pt , Hg образуют с тиоциано-группой связь $\text{Me}-\text{S}$. Значение частоты валентного колебания $\text{C}=\text{N}$ увеличивается в ряду $\text{Me}-\text{N}=\text{C}=\text{S} \leq \text{Me}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$, что свидетельствует о большей прочности связи роданид-иона с благородными металлами по сравнению с цветными металлами. Таким образом, при элюировании, в первую очередь, вымываются менее прочные роданиды примесных цветных металлов, а более прочные тиоциано-комплексы благородных металлов остаются в фазе сорбента. Кроме того, тиоциано-группа в образующемся роданиде золота способна образовывать мостик между двумя атомами металла, и по сравнению с концевой связью SCN -группы, поглощается при более высоких частотах. Мостиковый роданид-ион, поглощается в области 2135 см^{-1} , тогда как концевой - при 2115 см^{-1} .

Более высокой прочностью мостиковых связей объясняется поглощение в области $2200 - 2240\text{ см}^{-1}$, соответствующее валентным колебаниям $\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}$ простых цианидов.

Полоса поглощения при 2143 см^{-1} , принадлежащая цианидному комплексу золота $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, остается достаточно интенсивной. Незначительное вымывание золота из фазы сорбента при цианидно-щелочной элюации связано, вероятно, с образованием роданидной формы золота.

Таким образом, установлено, что цианид- и гидроксил-ионы играют важную роль не только при сорбции, но и элюации примесных компонентов. Десорбция трудноэлюируемой примеси - кобальта - осуществляется

таутомерной изоформой образующихся роданид-ионов. Весьма слабая элюируемость золота при высокой элюируемости кобальта и меди свидетельствует об устойчивости и более прочной силе связи цианидных комплексов золота с ионогенными группами сорбента по сравнению с цианидными комплексами примесных металлов.

Установлен механизм десорбции кобальта из сферы анионита при обработке сорбента цианидно-щелочными растворами с концентрацией цианид-ионов не менее 25 г/дм^3 и гидроксил-ионов 10 г/дм^3 . Десорбция кобальта осуществляется таутомерной изоформой роданид-иона, образующегося в элюате в результате взаимодействия вымывающихся из смолы серусодержащих соединений с цианидами щелочных металлов обрабатывающего раствора.

2.5 Кинетические закономерности процесса сорбции и степень сродства ионов цианокомплексов тяжелых цветных металлов к аниониту Ионал А-1

Изучение кинетических характеристик необходимо для обоснования режима сорбционного извлечения металлов из золотосодержащих цианидных растворов.

Известно, что процесс ионного обмена протекает в несколько стадий: диффузия ионов в растворе к поверхности зерна ионита, диффузия ионов внутри зерна, протекание реакции обмена, диффузия вытесняемого противоиона изнутри к поверхности иона, диффузия противоиона в объеме раствора. Из литературных источников [24-26] известно, что в кинетике ионного обмена решающую роль играют диффузионные процессы, потому что химическая реакция протекает очень быстро.

Проведенными исследованиями, установлено, что сорбция ионов цианокомплексов цинка, кобальта, никеля и меди осуществляется за счёт поляризующей способности слабоосновных групп ионита и поляризуемости ионов металлов. Проведены исследования кинетики процесса сорбции на анионите Ионал А-1.

Методика исследований и анализа. Опыты по кинетике сорбции ионов тяжелых цветных металлов проводили в статическом режиме при постоянном объемном соотношении смолы (V_c) и растворов (V_p), равном 1:500, и температуре $20 \pm 22,5^\circ\text{C}$ в зависимости от концентрации из монокомпонентных растворов цинка, кобальта, никеля и меди; из многокомпонентных – при разном сочетании металлов и их концентрации и интенсивности перемешивания фаз.

Кинетические параметры процесса сорбции примесных элементов в зависимости от их концентрации исследовались при средней скорости перемешивания фаз, составившей 500 об/мин; в зависимости от интенсивности перемешивания – при одинаковой концентрации металлов, равной 5 мг/дм^3 , в разных по составу модельных растворах. Скорость

перемешивания изменялась от 200 до 750 оборотов в минуту. В течение опыта через заданное время проводился отбор проб раствора.

Приготовление модельных растворов цианоккомплексов металлов и определение их концентрации в исходных растворах и фильтратах проводилось по методикам, описанным в предыдущих главах.

Содержание цинка, кобальта и никеля в модельных растворах изменялось от 1 до 10 мг/дм³, то есть выше предельной их концентрации в технологических растворах кучного выщелачивания; меди от 1 до 40 мг/дм³.

2.6 Зависимость скорости сорбции металлов от различных физико-химических факторов

Определение скорости сорбции тяжелых цветных металлов в зависимости от различных факторов проводилось с учетом формы нахождения их в цианидно-щелочных растворах, присутствующих в наиболее устойчивом состоянии в виде $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$.

Анализ экспериментальных данных показал, что из индивидуальных растворов цинк и кобальт сорбируются с высокой скоростью. Причём изменение концентрации этих элементов в изученных пределах практически не отражается на скорости их поглощения. Сорбция цинка и кобальта в отсутствии других элементов протекает настолько быстро, что полнота их извлечения даже при относительно повышенной концентрации (~10 мг/дм³) достигается всего за 1 ч контакта фаз, что наглядно видно из рис. 2.13.

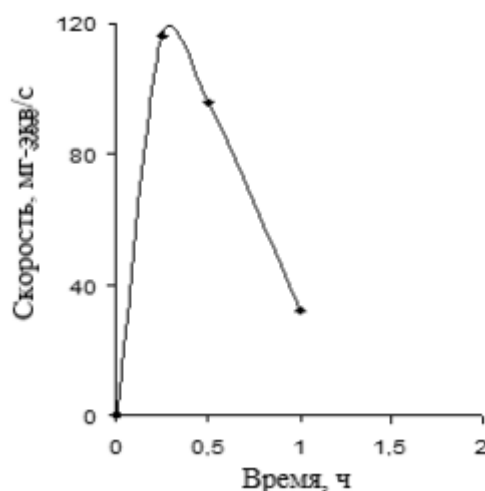


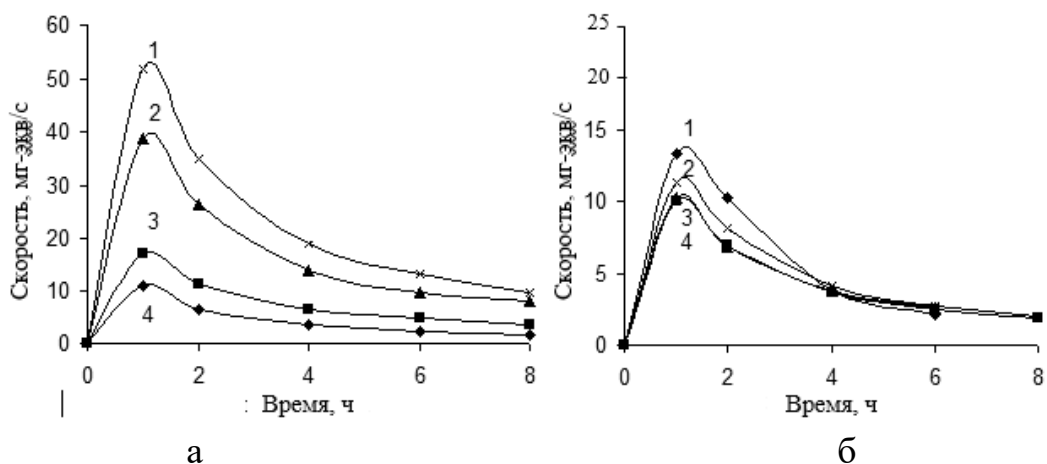
Рис. 2.13 Изменение скорости сорбции цинка из индивидуального его раствора во времени

В отличие от двух предыдущих элементов, сорбция меди и никеля протекает намного медленнее, например, при той же концентрации в индивидуальных их растворах более чем в 8 раз (рис. 2.14).

Судя по крутизне кинетических кривых, сорбция меди и никеля при любой их концентрации протекает наиболее активно в начальный период

сорбции, в первые 2 часа. Увеличение концентрации металлов в исходных растворах более заметно сказывается на скоростях их извлечения.

Следует отметить, что скорость сорбции всех элементов в отличие от их извлечения закономерно замедляется с увеличением продолжительности контакта фаз, что объясняется уменьшением их концентрации в растворах.



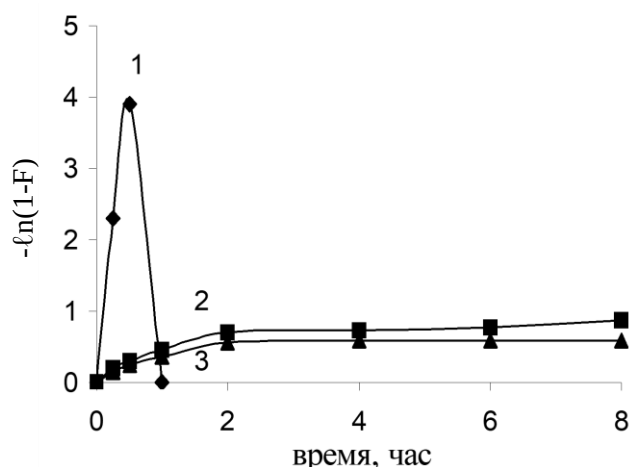
Концентрация, мг/дм³: 1– 40,0; 2 – 27,1; 3 – 8,0; 4 – 4,0 Cu; 1– 10,0; 2 – 6,5; 3 – 5,3; 4 – 3,9,0 Ni.

Рис. 2.14 Зависимость скорости сорбции меди (а) и никеля (б) от концентрации в индивидуальных растворах и продолжительности процесса

Построение логарифмической зависимости показало, что сорбция ионов тетрацианидного комплекса цинка из индивидуального раствора протекает в две стадии, быстро переходя из внешне - диффузионной во внутри диффузионную область. Это обуславливает полноту его поглощения за очень короткий промежуток времени (рис. 2.15, кривая 1).

Сорбция меди и никеля также протекает в две стадии, на что указывает незначительный изгиб кинетических кривых (рис. 2.15, кривые 2, 3), и которые весьма растянуты во времени.

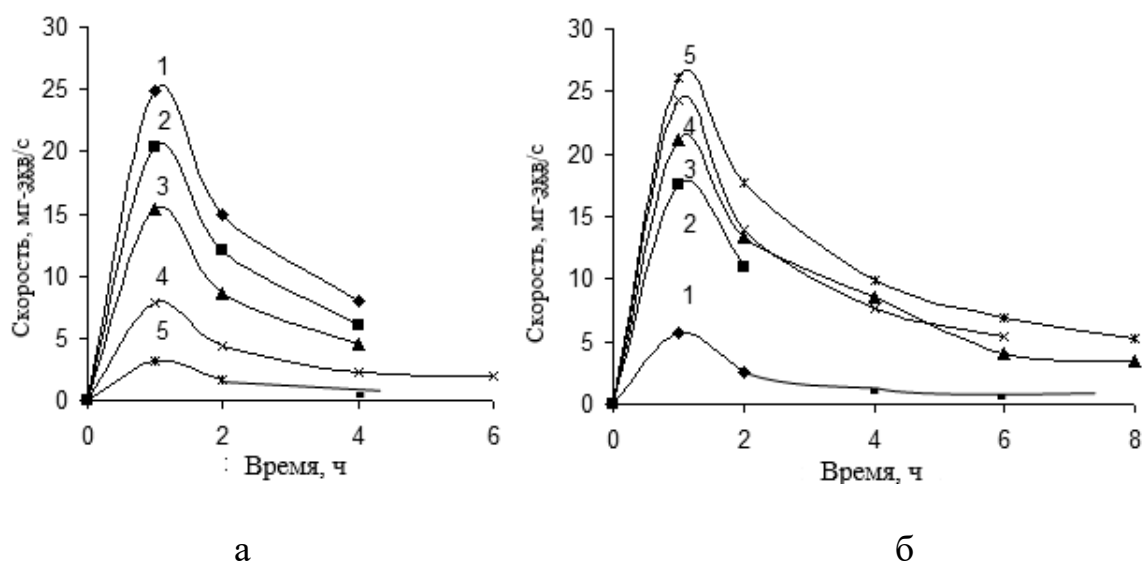
Изменением соотношения концентрации металлов в разной комбинации их друг с другом установлено, что усложнение состава растворов приводит к снижению скорости их поглощения. Скорость сорбции металлов из многокомпонентных растворов, как и из монокомпонентных, возрастает с повышением их концентрации, протекает наиболее интенсивно в начальный период процесса сорбции и замедляется по мере увеличения времени контакта фаз. При этом скорость сорбции каждого элемента существенно зависит не только от формы нахождения его в растворах, но и от природы присутствующих совместно с ним ионов цианок комплексов других металлов.



Концентрация, мг/дм³: 1 – Zn 9,5; 2 – 40,0 Cu; 3 – Ni 10,0.

Рис. 2.15 Логарифмическая зависимость скорости сорбции цинка (1), меди (2), никеля (3) от времени контакта фаз

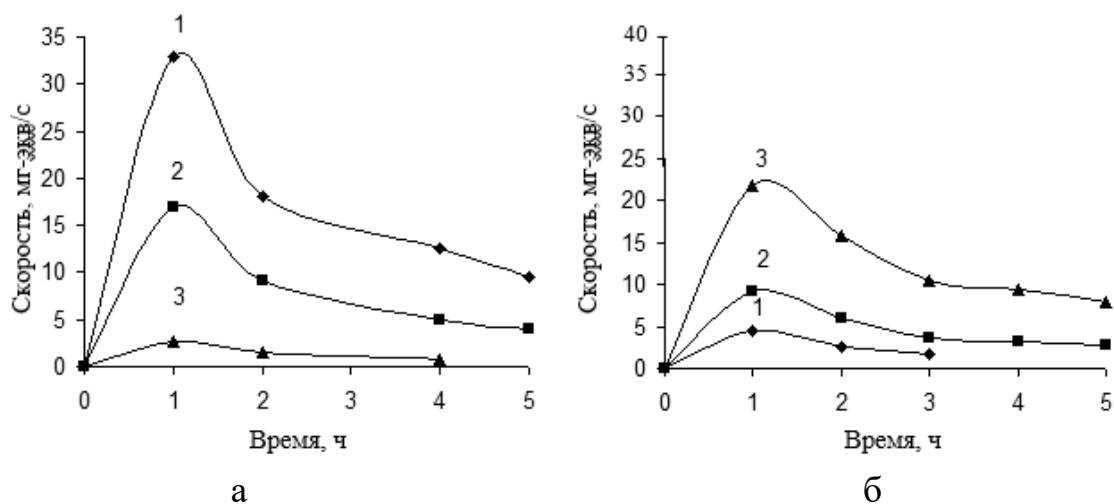
Установлено, что скорость сорбции цинка и кобальта из цинк-, кобальтсодержащих растворов при меньшем содержании одного из них и большем другого и, наоборот, изменяется примерно одинаково и сопоставима по величине при равной их концентрации. Это позволяет сделать вывод о том, что эти металлы оказывают примерно одинаковое влияние на сорбцию друг друга (рис. 2.16).



Концентрация, мг/дм³: 1 – 8,6 Zn и 1,0 Co; 2 – 6,5 Zn и 3,1 Co; 3 – 5,4 Zn и 4,8 Co; 4 – 2,7 Zn и 6,7 Co; 5 – 0,9 Zn и 8,7 Co.

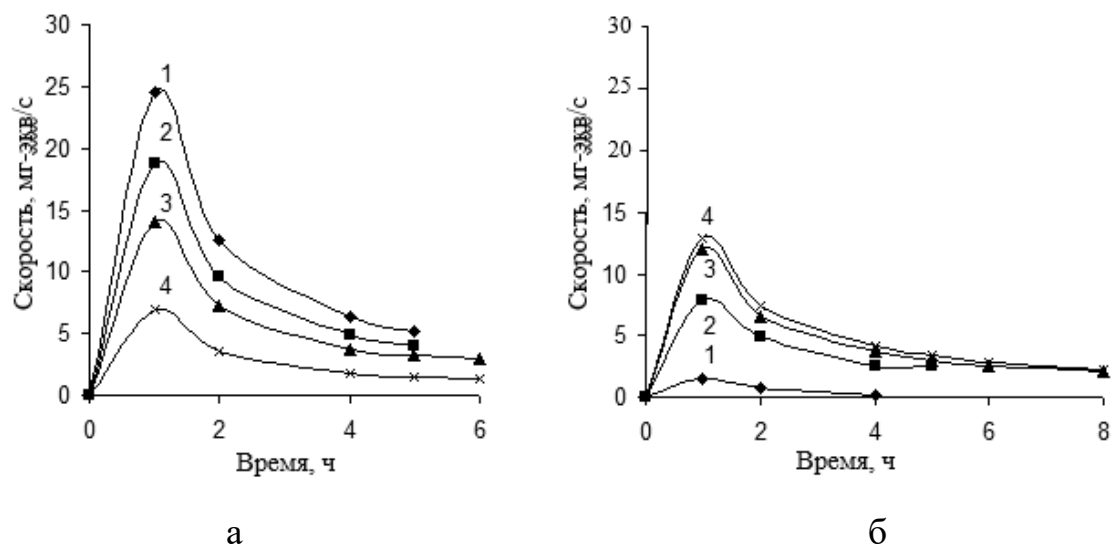
Рис. 2.16 Зависимость скорости сорбции цинка (а) и кобальта (б) из цинк-, кобальтсодержащих растворов от концентрации и времени контакта фаз

Присутствие никеля (рис. 2.17 б) или меди (рис. 2.18 б) в растворах, также, как и кобальта, замедляет сорбцию цинка (рис. 2.17 а, 2.18 а). Однако скорость сорбции цинка при любом соотношении концентрации металлов при их совместном присутствии растворов намного превосходит по величине скорость сорбции никеля и меди.



Концентрация, мг/дм³: 1 – 11,3 Zn и 1,4 Ni; 2 – 5,9 Zn и 3,7 Ni; 3 – 0,9 Zn и 10,5 Ni.

Рис. 2.17 Зависимость скорости сорбции цинка (а) и никеля (б) из цинк-, никельсодержащих растворов от концентрации и времени контакта фаз

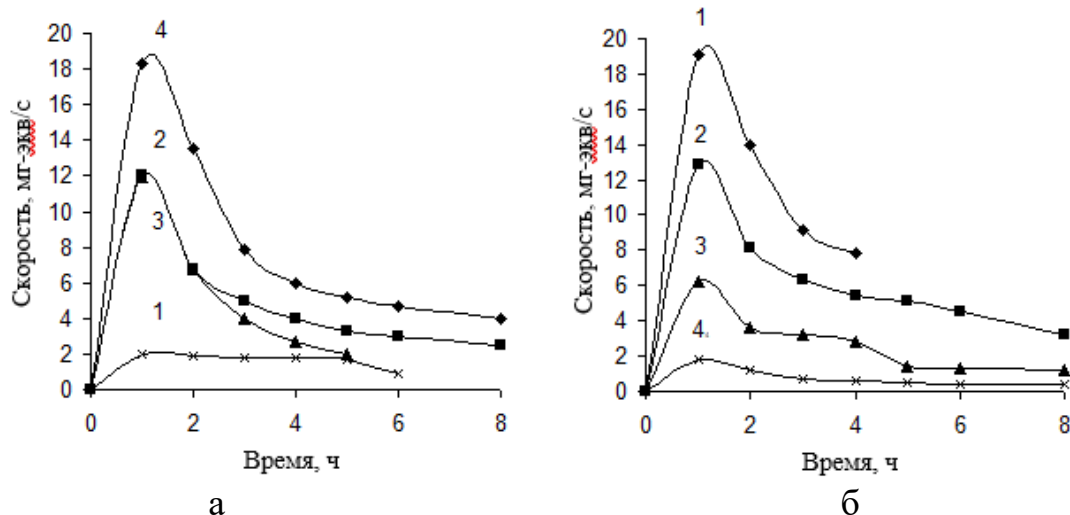


Концентрация, мг/дм³: 1 – 7,7 Zn и 0,5 Cu; 2 – 5,9 Zn и 3,2 Cu; 3 – 4,4 Zn и 4,8 Cu; 4 – 2,2 Zn и 6,7 Cu.

Рис. 2.18 Зависимость скорости сорбции цинка (а) и меди (б) из цинк-, медьсодержащих растворов от концентрации и времени контакта фаз

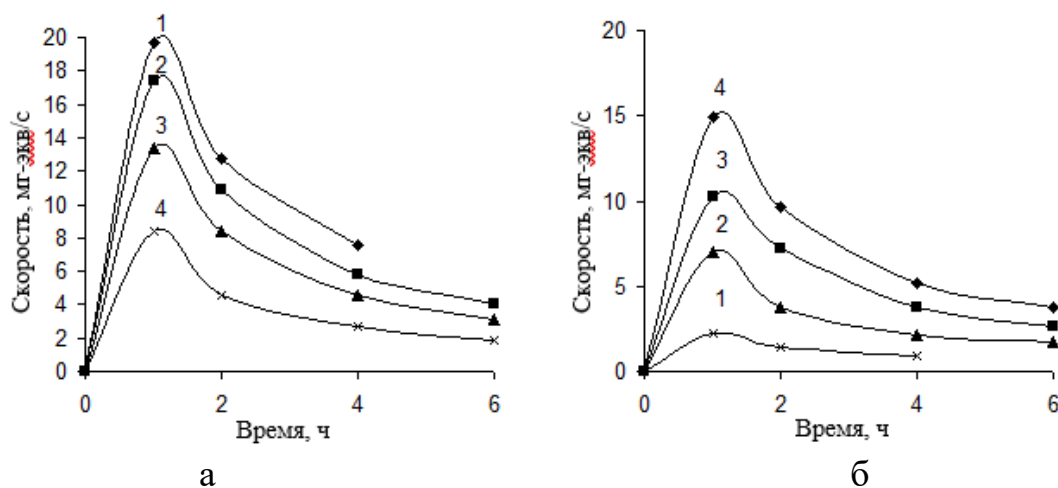
По скорости сорбции кобальт и никель могут конкурировать друг с другом только при условии повышенной концентрации в растворах одного из них и низком содержании другого (рис. 2.19 а, кривая 4 и рис. 2.19 б, кривая 1). При равных концентрациях металлов (4,6 и 4,7 мг/дм³) скорость сорбции кобальта в 2 раза выше скорости сорбции никеля (кривые 3).

Никель (рис. 2.20 а) по скорости сорбции опережает медь (рис. 2.20 б) при любом соотношении их концентраций в изучаемых пределах.



Концентрация, мг/дм³: 1 – 1,0 Со и 9,2 Ni; 2 – 3,1 Со и 7,1 Ni; 3 – 4,6 Со и 4,7 Ni; 4 – 8,4 Со и 1,4 Ni.

Рис. 2.19 Зависимость скорости сорбции кобальта (а) и никеля (б) из кобальт-, никельсодержащих растворов от концентрации и времени контакта фаз

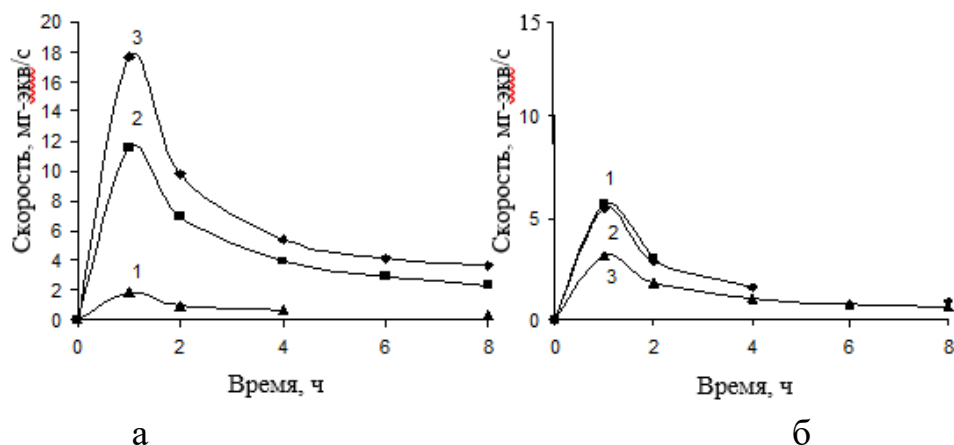


Концентрация в растворах, мг/дм³: 1 – 8,0 Ni и 1,0 Cu; 2 – 6,4 Ni и 3,1 Cu; 3 – 4,9 Ni и 4,9 Cu; 4 – 3,0 Ni и 6,9 Cu

Рис. 2.20 Зависимость скорости сорбции никеля (а) и меди (б) из никель-, медьсодержащих растворов от концентрации и времени контакта фаз

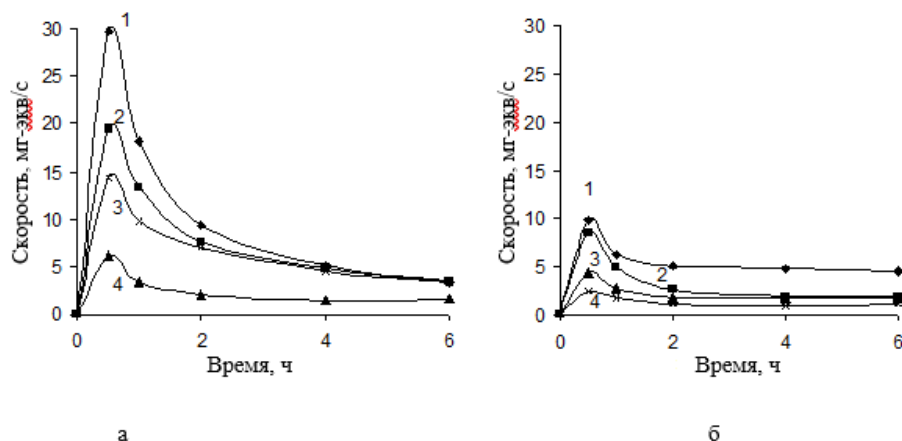
Кобальт (рис. 2.21 а, б) при любом соотношении их концентраций в изучаемых пределах.

Исследования по кинетике сорбции из трехкомпонентных растворов с равной концентрацией металлов показали, что присутствие двух металлов меньше влияет на скорость поглощения цинка (рис. 2.22 а) и в значительно больше отражается на сорбции меди (рис. 2.23 а). Скорость извлечения кобальта (рис. 2.22 б), соперничающего с цинком при их присутствии в растворах, замедляется в большей степени, особенно из растворов с цинком и никелем (кривая 3) и никелем и медью (кривая 4).



Концентрация, мг/дм³: 1 – 0,5 Со и 7,1 Си; 2 – 5,1 Со и 5,8 Си; 3 – 8,7 Со и 3,0 Си.

Рис. 2.21 Зависимость скорости сорбции кобальта (а) и меди (б) из кобальт, медьсодержащих растворов от концентрации и времени контакта фаз



Кинетические кривые сорбции из: 1 – моно, 2 – 4 двухкомпонентных растворов: 2 – Ni и Cu; 3 – Ni и Co; 4 – Co и Cu первый; 2 – Zn и Cu; 3 – Zn и Ni; 4 – Ni и Cu второй элемент

Рис. 2.22 Зависимость скорости сорбции цинка (а) и кобальта (б) из трехкомпонентных растворов различного сочетания металлов от времени контакта фаз

Наиболее сильное тормозящее действие на сорбцию цинка (рис. 2.22 а, кривая 4) и никеля (рис. 2.23 б, кривая 4) оказывает наличие в растворах одновременно кобальта и меди; кобальта – никеля и меди (рис. 2.22 б, кривая 4); меди – никеля и кобальта (рис. 2.23 б, кривая 4).

По степени отрицательного влияния на скорость сорбции тяжелые цветные металлы в сочетании друг с другом располагаются в следующей последовательности:

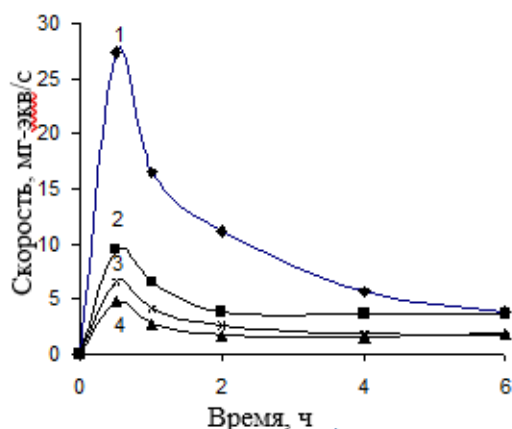
Co и Cu > Ni и Co > Ni и Cu на сорбцию цинка;

Ni и Cu > Zn и Ni > Zn и Cu – кобальта;

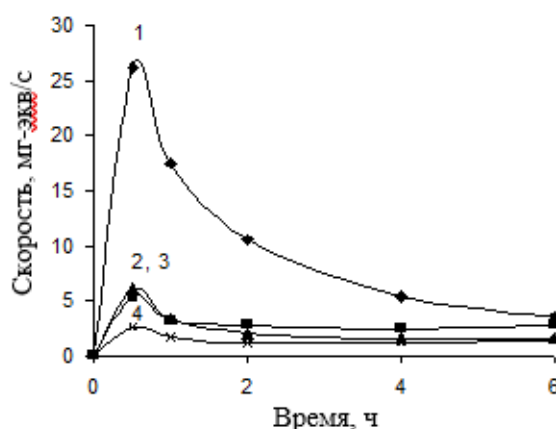
Co и Cu > Zn и Co > Zn и Cu – никеля;

Ni и Co $\approx$ Zn и Ni > Zn и Co – меди.

Скорость сорбции всех металлов ещё больше понижается с увеличением их количества в растворах. Сравнением показателей процесса установлено, что наиболее активно сорбирующимся элементом является цинк, опережающий с большим отрывом по скорости сорбции рассматриваемые металлы, о чём наглядно свидетельствует уровень расположения кинетических кривых, показанных на рис. 2.24.



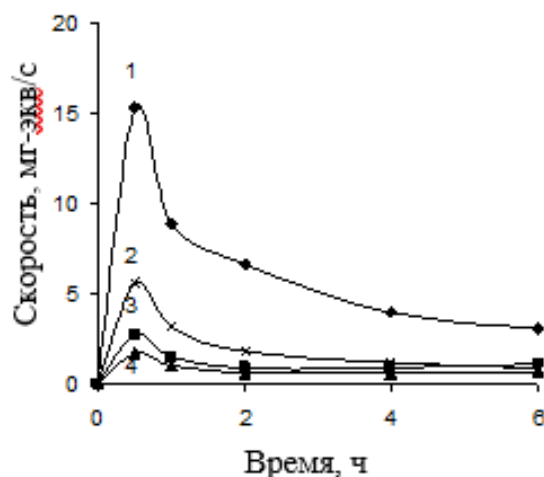
а



б

Кинетические кривые сорбции из: 1 – монокомпонентных и 2 – 4 многокомпонентных растворов в присутствии: 2 – Zn и Cu; 3 – Zn и Co; 4 – Co и Cu первый; 2 – Zn и Co; 3 – Zn и Ni; 4 – Ni и Co второй элемент.

Рис. 2.23 Зависимость скорости сорбции никеля (а) и меди (б) из трехкомпонентных растворов различного сочетания металлов от времени контакта фаз



1 – Zn; 2 – Co; 3 – Ni; 4 – Cu.

Рис. 2.24 Зависимость скорости сорбции цинка, кобальта, никеля, меди из растворов при их совместном присутствии от времени контакта фаз

2.7 Влияние перемешивания на скорость сорбции металлов

Оценкой влияния интенсивности перемешивания фаз установлено, что степень извлечения всех металлов из индивидуальных растворов возрастает с увеличением скорости перемешивания и продолжительности контакта фаз. Скорость сорбции металлов при любой интенсивности перемешивания закономерно понижается с увеличением времени контакта (табл. 2.14). С увеличением интенсивности перемешивания в начальный период процесса особенно заметно улучшается скорость сорбции кобальта. Наиболее активно сорбция цинка протекает при скорости перемешивания 500 об/мин.; остальных примесных металлов при предельно высокой скорости перемешивания – 750 об/мин.

Таблица 2.14 Влияние интенсивности перемешивания и времени контакта на скорость сорбции металлов из индивидуальных их растворов

Цианидные растворы	ω , об./мин.	τ , с	E, %	$\Delta\Phi/\Delta\tau \cdot 10^{-6}$, мг-экв/с
Цинка	200	1800	57,1	23,7
		3600	73,5	15,3
		7200	89,8	9,3
		14400	97,9	5,1
		21600	99,4	3,4
	500	1800	73,5	30,6
		3600	87,7	18,2
		7200	87,7	9,1
		14400	97,9	5,1
		21600	98,8	3,4

Продолжение таблицы 2.14

	750	1800	71,4	29,7
		3600	89,8	18,7
		7200	95,9	10,0
		14400	95,9	5,0
		21600	97,9	3,4
Кобальта	200	1800	4,2	2,8
		3600	8,0	2,6
		7200	14,9	2,5
		14400	27,6	2,3
		21600	38,3	2,1
	500	1800	14,9	9,9
		3600	19,1	6,3
		7200	30,7	5,1
		14400	57,4	4,8
		21600	83,0	4,6
	750	1800	19,1	12,7
		3600	27,6	9,2
		7200	40,4	6,7
		14400	78,7	6,5
		21600	80,8	4,5
Никеля	200	1800	53,1	24,6
		3600	63,3	14,7
		7200	81,6	9,5
		14400	97,9	5,7
		21600	98,5	3,8
	500	1800	59,2	27,4
		3600	71,4	16,5
		7200	95,9	11,1
		14400	98,0	5,7
		21600	99,0	3,8
	750	1800	71,4	33,1
		3600	97,9	22,7
		7200	99,0	11,5
		14400	99,5	5,8
		21600	99,8	3,8
Меди	200	1800	46,9	20,1
		3600	65,3	14,0
		7200	85,7	9,2
		14400	97,9	5,2
		21600	99,0	3,5

Продолжение таблицы 2.14

	500	1800	61,2	26,2
		3600	81,6	17,5
		7200	97,9	10,5
		14400	99,0	5,3
		21600	99,4	3,5
	750	1800	64,0	27,4
		3600	89,8	19,2
		7200	97,9	10,5
		14400	99,2	5,3
		21600	99,6	3,5

Такая же зависимость степени и скорости извлечения металлов от интенсивности перемешивания наблюдаются при сорбции металлов из многокомпонентных растворов.

При совместном присутствии в растворе 2-х металлов в начальный период процесса кобальт способен опережать сорбцию цинка при относительно низких оборотах механической мешалки (табл. 2.15). При большей интенсивности перемешивания цинк по скорости сорбции превосходит кобальт.

Таблица 2.15 Взаимное влияние двух элементов на скорость сорбции друг друга при разной интенсивности перемешивания и времени контакта

Цианидные растворы	ω , об./мин.	τ , с	Е, %		$\Delta\Phi/\Delta\tau \cdot 10^{-6}$, мг-экв/с	
			Zn	Co	Zn	Co
Цинка и кобальта	200	1800	17,6	16,0	7,6	11,3
		3600	37,2	18,0	8,0	6,3
		7200	64,7	24,0	7,0	4,2
		14400	80,4	32,0	4,3	2,8
		21600	93,1	48,0	3,4	2,8
	500	1800	37,2	16,0	16,1	11,3
		3600	43,1	19,5	9,3	6,9
		7200	58,8	26,0	6,4	4,6
		14400	86,3	48,0	4,7	4,2
		21600	94,1	72,0	3,4	4,2
	750	1800	47,1	16,0	20,4	11,3
		3600	66,7	24,0	14,4	8,5
		7200	86,3	46,0	9,3	8,1
		14400	92,0	72,5	5,0	6,4
		21600	96,5	98,0	3,5	5,8

Продолжение таблицы 2.15

Цинка и никеля	200		Zn	Ni	Zn	Ni
		1800	50,0	20,7	21,2	10,3
		3600	62,0	28,3	13,2	7,1
		7200	70,0	35,8	7,4	4,5
		14400	78,0	62,3	4,1	3,9
		21600	96,0	77,4	3,4	3,2
	500	1800	50,0	22,6	21,2	11,3
		3600	64,0	30,2	13,6	7,6
		7200	80,0	47,2	8,5	5,9
		14400	96,0	86,8	5,1	4,7
		21600	99,0	99,0	3,5	4,1
	750	1800	62,0	30,2	26,3	15,1
		3600	74,0	43,4	15,7	10,9
		7200	92,0	86,8	9,8	10,9
		14400	99,0	99,0	5,2	6,2
		21600	99,6	99,9	3,5	4,2
Цинка и меди	200		Zn	Cu	Zn	Cu
		1800	50,0	17,6	21,2	7,8
		3600	56,0	25,5	11,9	5,7
		7200	78,0	35,3	8,3	3,9
		14400	92,0	54,9	4,9	3,1
		21600	96,0	72,5	3,4	2,7
Цинка и меди	500	1800	60,0	25,5	25,5	11,4
		3600	66,0	31,4	14,0	7,0
		7200	88,0	51,0	9,3	5,7
		14400	94,3	80,7	5,0	4,5
		21600	98,0	98,0	3,5	3,6
	750	1800	62,0	25,5	26,3	11,4
		3600	72,0	39,2	15,3	8,7
		7200	96,0	63,0	10,2	7,0
		14400	98,0	96,1	5,2	5,3
		21600	99,1	98,0	3,5	3,6
Никеля и меди	200		Ni	Cu	Ni	Cu
		1800	28,3	20,0	14,2	8,7
		3600	34,0	22,0	8,5	4,8
		7200	43,4	30,0	5,4	3,3
		14400	62,3	48,0	3,9	2,6
		21600	73,6	60,0	3,1	2,2

Продолжение таблицы 2.15

	500	1800	34,0	20,0	17,0	8,7
		3600	41,5	26,0	10,4	5,7
		7200	56,6	45,7	7,1	5,0
		14400	86,8	82,0	5,4	4,5
		21600	96,2	94,0	4,0	3,4
	750	1800	34,0	20,0	17,0	8,7
		3600	49,0	34,0	12,3	7,4
		7200	75,5	60,0	9,5	6,5
		14400	96,2	90,0	6,0	4,9
		21600	98,1	98,0	4,1	3,6
Никеля и кобальта	200		Ni	Co	Ni	Co
		1800	12,0	10,0	5,7	7,1
		3600	14,0	12,0	3,3	4,2
		7200	16,0	18,0	1,9	3,2
		14400	18,0	32,0	1,1	2,8
		21600	26,0	44,0	1,0	2,6
	500	1800	14,0	10,0	6,6	7,1
		3600	18,0	12,0	4,3	4,2
		7200	24,0	20,0	2,8	3,5
		14400	42,0	34,0	2,5	3,0
		21600	74,0	47,0	3,1	2,8
	750	1800	18,0	10,0	8,5	7,1
		3600	22,0	13,0	5,2	4,6
		7200	43,5	22,0	5,1	3,8
		14400	86,0	60,0	5,1	5,3
		21600	96,0	86,0	3,8	5,0
Кобальта и меди	200		Cu	Co	Cu	Co
		1800	9,6	7,4	4,4	5,6
		3600	11,5	10,0	2,6	4,0
		7200	15,0	16,7	1,7	3,2
		14400	23,1	20,4	1,3	1,9
		21600	30,8	24,1	1,2	1,5
Кобальта и меди	500	1800	7,7	9,2	3,5	7,0
		3600	13,5	12,0	3,1	4,6
		7200	25,0	20,4	2,8	3,9
		14400	37,5	25,0	2,1	2,4
		21600	51,9	33,3	2,0	2,1
	750	1800	7,7	9,2	3,5	7,0
		3600	13,5	14,8	3,1	5,6
		7200	22,0	28,0	2,5	5,3
		14400	78,8	55,0	4,4	5,2
		21600	96,1	87,0	3,6	5,5

Из никель-, медь-, цинксодержащих растворов сорбция цинка при любом числе оборотов мешалки протекает с большей, примерно в 2-3 раза, скоростью. Судя по показателям скорости сорбции, кобальт оказывает большее тормозящее влияние на диффузию ионов тетрацианидного комплекса цинка, чем никель и, тем более медь. Никель при любой интенсивности перемешивания сорбируется быстрее меди и по скорости извлечения при относительно низком и среднем обороте мешалки, немного уступает кобальту, но при скорости 750 об/мин сорбируется даже чуть быстрее, чем кобальт.

Низкая по сравнению с другими металлами скорость извлечения кобальта и меди при их присутствии, несмотря на высокую скорость перемешивания, указывает на сильное депрессирующее влияние этих элементов на сорбцию друг друга. Это, вероятно, происходит в связи со стремлением кобальта и меди при совместном нахождении присоединять большее число свободных цианид-ионов, что обуславливает переход их в координационно-насыщенную форму, то есть увеличение количества в растворах гексацианокобальтатов и тетрацианокупратов, обладающих очень высокой энергией гидратации. Кобальт при наличии в растворах третьего элемента не способен конкурировать с цинком, занимающим лидирующее положение по скорости сорбции из растворов с любыми двумя металлами даже при сравнительно слабой интенсивности перемешивания фаз (табл. 2.16). Сорбция цинка из растворов с никелем и медью протекает быстрее, чем из растворов с никелем и кобальтом. Это подтверждает результаты предыдущих исследований, позволивших определить, что наличие кобальта в растворах в большей степени замедляет сорбцию цинка. Влияние кобальта на сорбцию цинка ослабевает в присутствии меди. Кобальт при разной интенсивности перемешивания сорбируется с более высокой скоростью извлечения из растворов с цинком и медью. Наличие в растворах способного к конкуренции никеля с цинком или медью понижает скорость сорбции кобальта. В свою очередь, из растворов с цинком и медью никель сорбируется с большей скоростью, чем в присутствии одного из этих элементов с кобальтом.

Таблица 2.16 Взаимное влияние трех элементов на скорость сорбции друг друга при разной интенсивности перемешивания и времени контакта фаз

Цианидные растворы	ω , об./мин.	τ , с	Е, %			$\Delta\Phi/\Delta\tau \cdot 10^{-6}$, мг-экв/с		
			Zn	Ni	Cu	Zn	Ni	Cu
Цинка, никеля и меди	200	1800	45,1	18,9	9,8	19,5	9,5	4,4
		3600	60,8	20,7	14,5	13,2	5,2	3,2
		7200	74,5	28,3	17,6	8,1	3,5	2,0
		14400	84,3	47,2	27,4	4,6	3,0	1,5
		21600	90,2	56,6	37,2	3,3	2,8	1,4

Продолжение таблицы 2.16

	500	1800	45,1	18,9	11,8	19,5	9,5	5,3
		3600	62,7	26,4	15,7	13,6	6,6	3,2
		7200	70,6	30,2	25,5	7,6	3,8	2,8
		14400	88,2	59,0	45,3	4,8	3,7	2,5
		21600	98,2	86,8	74,5	3,5	3,6	2,7
	750	1800	45,1	18,9	12,5	19,5	9,5	5,6
		3600	62,7	32,1	19,6	13,6	8,0	4,4
		7200	88,2	64,1	52,9	9,5	8,0	5,9
		14400	98,6	96,2	92,1	5,3	6,0	5,1
		21600	99,0	98,1	98,0	3,6	4,1	3,5
Цинка, никеля и кобальта	200		Zn	Ni	Co	Zn	Ni	Co
		1800	33,3	9,8	2,0	14,4	4,7	1,3
		3600	39,2	9,8	5,1	8,5	2,4	1,6
		7200	51,0	9,8	6,7	5,5	1,2	1,0
		14400	66,7	17,6	8,9	3,6	1,1	0,7
		21600	72,5	23,5	11,1	2,6	1,0	0,6
	500	1800	33,3	13,7	6,7	14,4	6,6	4,3
		3600	45,1	17,6	8,9	9,8	4,2	2,8
		7200	64,7	21,6	11,1	7,0	2,6	1,8
		14400	82,3	29,4	15,5	4,5	1,8	1,7
		21600	92,1	41,2	33,3	3,3	1,7	1,8
	750	1800	37,2	13,7	11,1	16,1	6,6	7,1
		3600	52,9	19,6	13,5	11,5	4,7	4,3
		7200	70,6	35,3	20,0	7,6	4,3	3,2
		14400	96,1	84,3	70,0	5,2	4,2	4,9
		21600	98,0	94,1	84,4	3,5	3,8	4,5
Цинка, меди и кобальта	200		Zn	Cu	Co	Zn	Cu	Co
		1800	37,0	11,1	10,6	17,0	5,2	7,0
		3600	45,0	13,0	12,8	10,3	3,1	4,2
		7200	63,0	14,8	14,9	7,2	1,7	2,5
		14400	83,3	18,5	21,3	4,8	1,1	1,8
		21600	88,9	25,9	25,5	3,4	1,0	1,4
	500	1800	48,1	13,0	12,8	22,1	6,1	8,5
		3600	57,4	14,5	14,9	13,2	3,4	4,9
		7200	66,7	16,7	16,0	7,6	2,0	2,6
		14400	84,5	25,9	23,4	4,8	1,5	1,9
		21600	90,7	40,7	34,0	3,5	1,6	1,9
	750	1800	48,1	13,0	12,8	22,1	6,1	8,5
		3600	57,4	14,8	14,9	13,2	3,5	4,9
		7200	75,9	24,1	21,3	8,7	2,8	3,5
		14400	94,4	64,8	53,2	5,4	3,8	4,4
		21600	98,7	90,7	85,1	3,8	3,6	4,7

Продолжение таблицы 2.16

Никеля, меди и кобальта	200		Ni	Cu	Co	Ni	Cu	Co
		1800	4,0	3,8	2,2	1,9	1,8	1,4
		3600	8,0	5,7	5,1	1,9	1,3	1,6
		7200	12,0	9,4	6,5	1,4	1,1	1,0
		14400	18,0	15,1	7,5	1,1	0,9	0,6
		21600	22,0	20,7	8,9	0,9	0,8	0,5
	500	1800	10,0	5,7	4,0	4,7	2,6	2,5
		3600	12,0	7,5	5,5	2,8	1,7	1,7
		7200	14,0	9,4	6,7	1,7	1,1	1,1
		14400	26,0	20,7	11,1	1,5	1,2	0,9
		21600	46,0	37,7	20,0	1,8	1,4	1,1
	750	1800	12,0	5,7	6,7	5,7	2,6	4,3
		3600	14,0	9,4	8,0	3,3	2,2	2,5
		7200	26,0	17,0	15,0	3,1	2,0	2,4
		14400	68,0	56,6	40,0	4,0	3,3	3,2
		21600	92,0	86,8	73,3	3,6	3,3	3,9

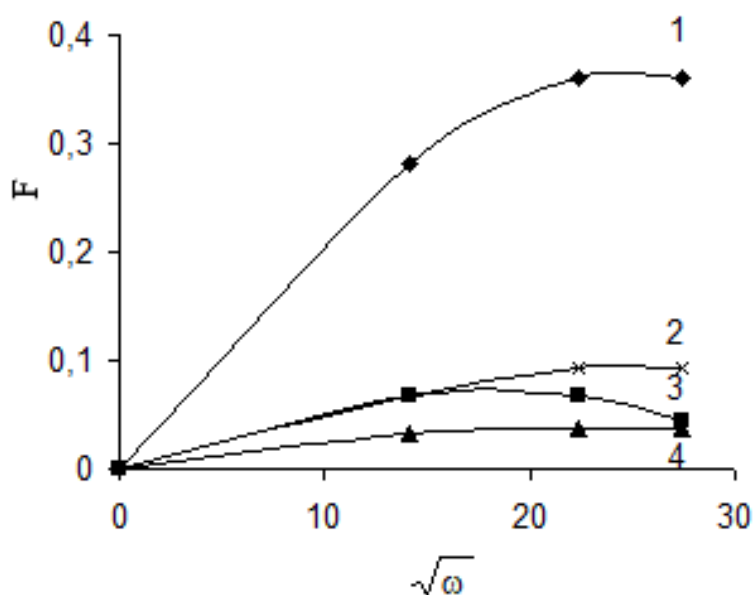
Изменение интенсивности перемешивания слабо отражается на сорбции меди, извлекающейся с примерно одинаковой скоростью из растворов с цинком и никелем, цинком и кобальтом. Сорбция никеля, меди и кобальта резко замедляется при совместном нахождении их в растворе. С увеличением интенсивности перемешивания до 750 об/мин скорость сорбции никеля и кобальта в течение 30 минут возрастает в 3 раза, меди в 1,4 раза.

Анализ результатов исследований по сорбции металлов их четырехкомпонентных растворов показал, что увеличение интенсивности перемешивания способствует улучшению скорости сорбции цинка и практически мало влияет на скорость сорбции кобальта, никеля и меди (табл. 2.17). Благодаря более высокой скорости сорбции извлечение цинка при перемешивании - 750 об/мин за 6 ч достигает 96%. Извлечение других элементов при тех же условиях составило, %: 75,0 – Ni; 65,4 – Cu; 48,8 – Co. Установлено, что при равных условиях проведения процесса кобальт сорбируется хотя и с большей скоростью, но извлекается в меньшей степени, чем никель и медь.

Результаты исследования кинетических закономерностей в координатах $F=f(\sqrt{\omega})$ при 30 минутном времени контакта фаз, показанных на рис. 2.25, свидетельствуют о гелевом характере лимитирующей стадии сорбции цинка (кривая 1) и никеля (кривая 3). При том же отрезке времени сорбция кобальта (кривая 2) и меди (4) лимитируется пленочной кинетикой.

Таблица 2.17 Взаимное влияние четырех элементов на скорость сорбции друг друга при разной интенсивности перемешивания и времени контакта фаз

ω , об./мин.	τ , сек.	Е, %				$\Delta\Phi/\Delta\tau \cdot 10^{-6}$, мг-экв/с			
		Zn	Ni	Cu	Co	Zn	Ni	Cu	Co
200	1800	28,0	6,8	3,2	6,9	11,9	2,8	1,4	4,2
	3600	42,0	9,1	5,8	7,3	8,9	1,9	1,3	2,2
	7200	54,0	11,4	7,7	8,5	5,7	1,2	0,9	1,3
	14400	70,0	18,2	10,0	9,3	3,7	0,9	0,5	0,7
	21600	82,0	27,3	13,5	11,6	2,9	0,9	0,5	0,6
500	1800	36,0	6,8	3,8	9,3	15,3	2,8	1,7	5,6
	3600	42,0	7,1	4,5	10,5	8,9	1,5	1,0	3,2
	7200	62,0	9,1	5,8	12,0	6,6	0,9	0,6	1,8
	14400	76,0	18,2	11,5	16,3	4,0	0,9	0,6	1,2
	21600	88,0	31,8	19,2	18,6	3,1	1,1	0,7	0,9
750	1800	38,0	4,5	3,8	9,3	16,1	1,9	1,7	5,6
	3600	46,0	9,1	6,0	11,6	9,8	1,9	1,4	3,5
	7200	64,0	18,2	11,5	15,0	6,8	1,9	1,3	2,3
	14400	86,0	40,9	26,9	23,2	4,5	2,1	1,5	1,8
	21600	96,0	75,0	65,4	48,8	3,4	2,6	2,5	2,5



Кинетические кривые сорбции: 1– Zn; 2 – Co; 3 – Ni; 4 – Cu

Рис. 2.25 Зависимость степени сорбции тяжелых цветных металлов при совместном их присутствии в растворе от корня квадратного скорости перемешивания

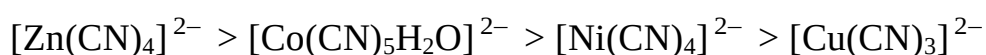
Из вышеизложенного можно сделать вывод, что одним из важнейших факторов, оказывающих влияние на кинетику сорбции тяжелых цветных

металлов (Zn, Cu, Ni, Co) помимо их концентрации, интенсивности перемешивания, времени контакта фаз, является взаимное влияние примесных элементов на сорбцию друг друга.

Форма нахождения тяжелых цветных металлов обуславливает разный механизм сорбции цианокомплексов. Сорбция цианокомплексов ионов кобальта и меди в начальной стадии сорбции при любой интенсивности перемешивания фаз протекает во внешне диффузионной области. Пленочная кинетика сорбция кобальта объясняется способностью каждого аниона кобальтцианидных соединений связывать три активные группы смолы, что препятствует проникновению их в глубь зерна; взаимодействие ионов меди с сорбируемыми свободными цианид-ионами приводит к образованию не удерживаемых функциональными группами смолы сильно гидратированных ионов тетрацианокупрата. Данные сорбции цинка и никеля свидетельствуют о внутридиффузионном характере лимитирующей стадии процесса.

Довольно быстрый переход сорбции цинка и никеля из внешне диффузионной области во внутри диффузионную область указывает на большую подвижность ионов тетрацианокомплексов этих элементов. Благодаря устранению структурно-барьерных преград за короткий промежуток времени достигается переход кинетики сорбции цинка и никеля от пленочной диффузии к гелевой.

Исследованиями по кинетике установлено, что механизм поглощения тяжелых цветных металлов, обусловленный геометрическими, электронными и энергетическими особенностями ионов цианокомплексов цинка, никеля, кобальта и меди определяет разное сорбционное их поведение. По скорости сорбции анионитом Ионал А-1 тяжелые цветные металлы в соответствии с формой нахождения их в растворах и относительной энергией гидратации ионов цианокомплексов располагаются в следующей последовательности:



2.8 Сорбционное поведение кобальта, марганца, анионов мышьяка, сурьмы и серы в растворах цианидного выщелачивания золотосодержащих руд и концентратов

2.8.1 Методика исследований и анализа.

Исследования процессов сорбции цианокомплексных анионов кобальта, марганца, анионов мышьяка, сурьмы, роданид- и тиосульфат-ионов проводили на модельных и технологических цианидных растворах в статическом режиме, при температуре $22 \div 25^\circ\text{C}$ в зависимости от различных факторов: концентраций исследуемых ионов, соотношения объемов растворов и анионитов, времени контакта фаз. Ионообменные смолы использовали в OH^- форме.

Модельный раствор марганца готовили растворением навески сульфата марганца марки «ЧДА» в дистиллированной воде, из полученного раствора марганец осаждали в виде простого цианида марганца расчетным количеством цианида натрия. Осадок цианида марганца после промывки водой растворяли в избытке цианида натрия, после чего разведением готовили растворы гексацианоманганата натрия для сорбции. Модельные растворы арсената натрия готовили из триоксида мышьяка квалификации «ЧДА» с его предварительным растворением в растворе гидроксида натрия и окислением 10%-ным раствором пероксида водорода до степени окисления +5, степень окисления мышьяка контролировали по результатам химического анализа. Из полученного раствора арсената натрия разведением готовили растворы для сорбции. Модельные растворы сурьмы готовили выщелачиванием сульфида сурьмы Sb_2S_3 раствором цианида натрия.

Продуктивные технологические растворы цианидного выщелачивания получали орошением сульфидных руд Акбакайского и окисленного участка Васильковского месторождений раствором цианида натрия на опытной перколяционной установке лаборатории спецметодов гидрометаллургии в режиме, соответствующем технологическому регламенту. Выщелачивание акбакайского флотоконцентрата проводили 0,15 % раствором цианида натрия при Т:Ж=1:1,5. Концентрации металлов в исходных растворах, сорбционных фильтрах и образцах смол определяли атомно-адсорбционным методом на спектрофотометре «OPTIMA □ 2000». Аниониты, насыщенные исследуемыми компонентами, и некоторые растворы анализировали методом ИК-спектроскопии. Инфракрасные спектры образцов анионитов получены на приставке диффузионного отражения «Avatar 370 CsI» ИК-Фурье спектрометра в спектральном диапазоне 4000-225 $см^{-1}$. Спектры растворов получены на ИК-Фурье спектрометре «Avatar 370 CsI» в спектральном диапазоне 4000-250 $см^{-1}$ от капиллярных слоев растворов в окнах KRS-5 с использованием приставки «Transmission E.S.P».

2.8.2 Сорбция анионов цианидных комплексов кобальта и марганца

Проведены исследования по сорбции цианокомплексного аниона кобальта анионитом АМ-2Б из модельных растворов в зависимости от его исходной концентрации в пределах 1,1–51,0 $мг/дм^3$, свободных цианид-ионов в диапазоне 2,6–26,5 $мг/дм^3$ и времени контакта ионита с раствором, необходимого для установления равновесия. Полученные экспериментальные данные представлены в виде графических зависимостей степени сорбции кобальта из растворов разной концентрации от времени контакта фаз и изотермы сорбции кобальта на рис. 2.26.

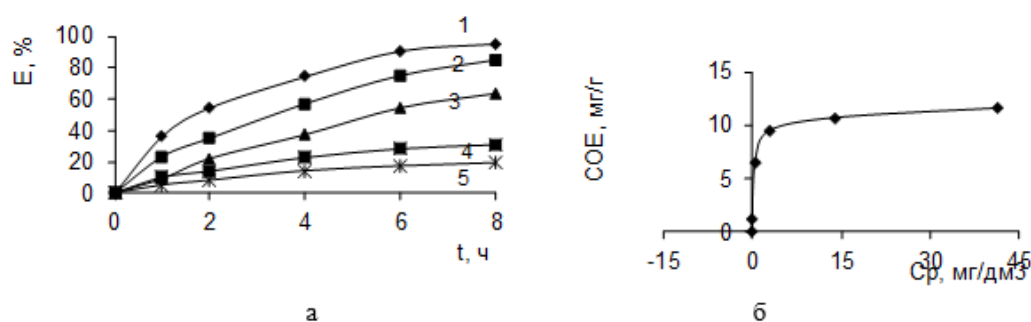


Рис. 2.26 Зависимость степени сорбции кобальта анионитом АМ-2Б от времени контакта фаз (а) и изотерма сорбции кобальта из модельных растворов с концентрацией, мг/дм³: 1 – 1,1; 2 – 6,0; 3 – 11,0; 4 – 22,9; 5 – 51,0

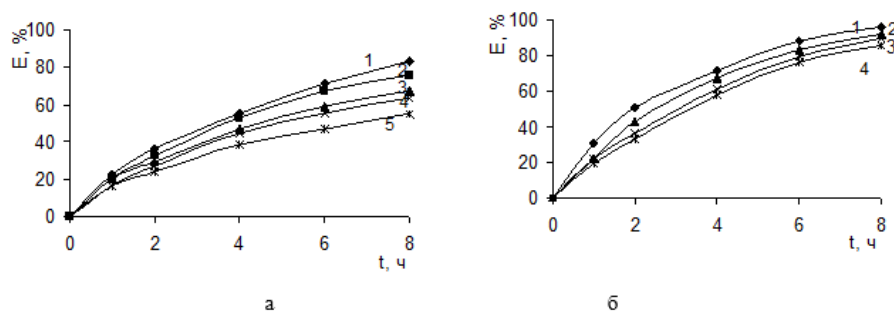
Степень сорбции кобальта с увеличением времени контакта растет, однако кривые сорбционного извлечения при всех исходных концентрациях имеют пологий вид. Изотерма сорбции кобальта, наоборот, имеет крутой изгиб, но максимальная величина статической обменной емкости по кобальту анионита АМ-2Б находится в пределах 11-12 мг/г. В табл. 2.18 приведены равновесные концентрации кобальта (C_p), рассчитанные величины констант распределения (K_p) и логарифмов K_p . Максимальное значение $\lg K_p = 4,0$ свидетельствует о невысокой сорбционной способности анионита АМ-2Б по отношению к цианокислотным анионам кобальта.

Таблица 2.18 Сорбционные показатели анионита АМ-2Б по кобальту

Сисх., мг/дм ³		C_p , мг/дм ³	Е, %	COE, мг/г	COE, мг/мл	$K_p \cdot 10^3$	$\lg K_p$
Со	CN ⁻						
1,1	2,6	0,05	95,5	1,2	0,50	10,0	4,0
6,0	3,9	0,5	91,7	6,5	2,7	5,4	3,7
11,0	7,4	3,0	72,7	9,5	4,0	1,3	3,1
22,9	11,7	13,9	39,3	10,7	4,5	0,3	2,5
51,0	26,5	41,3	19,1	11,6	4,9	0,1	2,0

Исследовано влияние концентрации свободных цианид-ионов и pH растворов на сорбцию кобальта анионитом АМ-2Б из модельных растворов с концентрацией кобальта 5,0 мг/дм³. Варьирование концентраций цианид-ионов и величины pH в исходных растворах проводили разбавленными растворами цианида и гидроксида натрия (рис. 2.27).

Как видно из рис. 2.27, с ростом концентрации свободных цианид-ионов от 20 до 1000 мг/дм³ степень сорбции анионов цианидных комплексов кобальта снижается примерно на 30 %, а увеличение pH растворов от 7,8 до 11,0 приводит к незначительному снижению степени сорбционного извлечения кобальта.



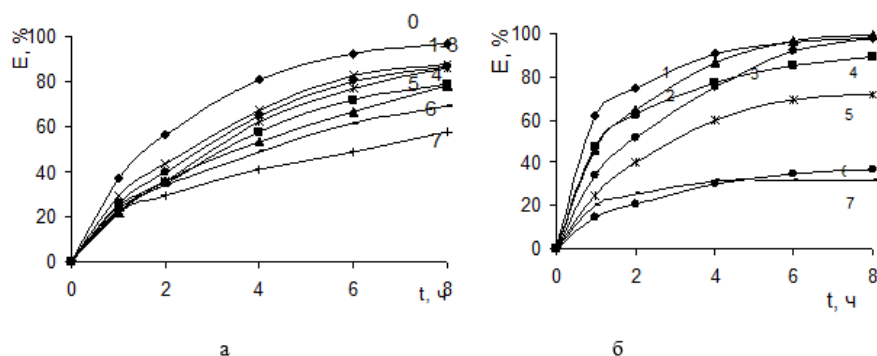
Обозначение кривых: (а) CN^- , мг/дм^3 : 1 – 20; 2 – 50; 3 – 150; 4 – 370; 5 – 1000; (б) pH: 1 – 7,8; 2 – 9,5; 3 – 10,0; 4 – 11,0

Рис. 2.27 Зависимость степени сорбции кобальта от концентрации свободных цианид-ионов (а) и pH растворов (б)

Исследовано взаимное сорбционное влияние анионов цианидных комплексов металлов, роданид-иона и кобальта из бинарных модельных растворов с концентрацией металлов по 10^{-4} г-атом/ дм^3 (соответственно, мг/дм^3 : Au – 20; Ag – 10; Cu, Zn, Ni, Co, Fe по 6), а SCN^- – 100 мг/дм^3 , для сравнения приводится кривая сорбции кобальта из с той же концентрацией из индивидуального раствора.

Как видно из рис. 2.28, степень сорбции кобальта в присутствии цианокомплексных анионов металлов несколько снижается: при сорбции в паре с медью, цинком, никелем ~ на 8-10 %, с серебром и золотом ~ на 12-15 %. В паре с роданид-ионом и железом степень сорбции кобальта падает значительно – на 25 и 40 % соответственно.

При сорбции цианокомплексных анионов золота, серебра, меди, цинка, никеля, кобальта и железа в паре с кобальтом степень их сорбционного извлечения за 8 ч контакта достаточно сильно снижается по сравнению со степенью их сорбции из соответствующих индивидуальных 10^{-4} М растворов, достигающих величин 97 % и более. Отрицательное влияние кобальта на сорбцию конкурентоспособных анионов возрастает в ряду: $\text{Cu} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Ag} < \text{Au} < \text{SCN}^- < \text{Fe}$.



Обозначение кривых: 0 – Co; 1 – Co и Cu; 2 – Co и Zn; 3 – Co и Ni; 4 – Co и Ag; 5 – Co и Au; 6 – Co и SCN^- ; 7 – Co и Fe

Рис. 2.28 Взаимное влияние цианокомплексных анионов кобальта, сопутствующих металлов и роданид-иона на степень сорбции анионов в двухкомпонентных системах

На рис. 2.29 представлены фрагменты ИК-спектров проб анионита АМ-2Б, насыщенного кобальта в зависимости от концентрации цианид-ионов, рН растворов и в присутствии роданид-иона.

Полученные ИК-спектры являются подтверждением того, что кобальт, независимо от концентрации свободных цианид-ионов и значения рН растворов сорбируется в виде анионного комплекса $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ с полосой поглощения $2117 - 2118 \text{ см}^{-1}$. При минимальной концентрации цианид-ионов и нейтральном значении рН фиксируется наибольший пик кобальта (5) при данной исходной концентрации, с увеличением концентрации цианид-ионов и рН растворов величина пика кобальта снижается. При сорбции анионитом цианокомплекса кобальта в паре с роданид-ионом на ИК-спектре присутствуют полосы поглощения роданид-иона $2065, 2054 \text{ см}^{-1}$ и наблюдается небольшой сдвиг полосы кобальта (2120 см^{-1}), возможно, за счет образования мостиковых цианид-роданидных комплексов кобальта.

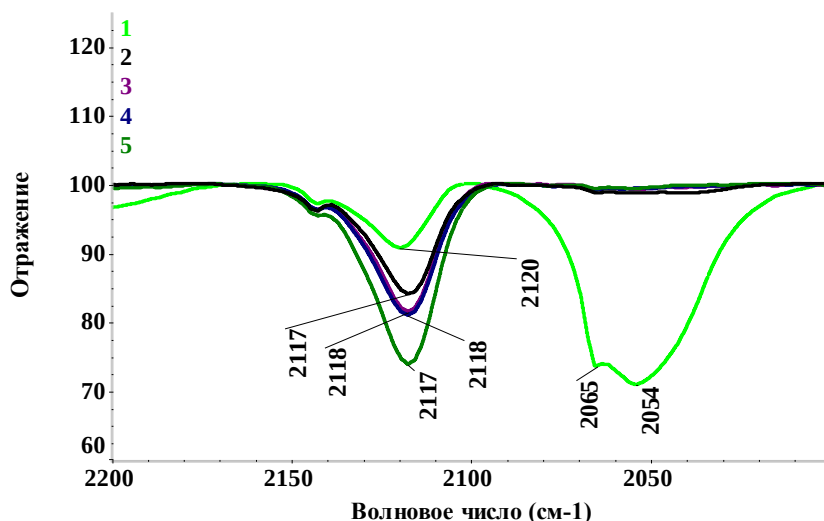


Рис. 2.29 Фрагменты ИК-спектров анионита АМ-2Б, насыщенного кобальтом из модельных растворов, мг/дм³: 1 – CN^- 20; SCN^- 100; 2 – CN^- 1000; 3 – CN^- 20; рН 9,5; 4 – CN^- 50; рН 9,5; 5 – CN^- 20; рН 7,8

Известно, что сложность десорбции цианокомплексных ионов кобальта приводит к накоплению его в фазе анионита в процессе многоциклового использования сорбента. Для исследования влияния остаточного содержания кобальта в анионите на сорбцию золота и других металлов проведены эксперименты по сорбции из технологического раствора выщелачивания васьковской руды на анионите АМ-2Б, предварительно насыщенном кобальтом от 2,5 до 11,6 мг/г; для сравнения приводятся данные по сорбции анионитом без кобальта. Сорбцию проводили в статическом режиме при $V_c:V_p=1:500$; $\tau=16$ ч из технологического раствора состава, мг/дм³: Au 2,3; Ag 0,2; Cu 27,2; Zn 3,1; Ni 0,3; Co 0,4; Fe 2,1. В пробах фильтратов определяли концентрации металлов, по которым рассчитывали степень сорбции (рис. 2.30).

По результатам, представленным в табл. 2.19 и на рис. 2.30, видно, что даже небольшое содержание кобальта в фазе ионита приводит к снижению степени сорбции благородных и сопутствующих металлов. Так, при исходном содержании кобальта в смоле 5,3 мг/г степень сорбции золота и серебра снижается на 4 и 8 %, соответственно, а примесных металлов – еще более: меди на 45,6, цинка – 48,5; железа – 88,3%.

При цианидном выщелачивании руд наряду с железом в раствор переходит марганец в виде цианидных комплексов, которые могут сорбироваться анионитом. Так, содержание марганца в анионите АМ-2Б, насыщенном из растворов цианидного выщелачивания лежалых хвостов Васильковского ГОКа, составило 1,2 мг/г (на уровне железа). С целью изучения сорбционного поведения цианокомплексных анионов марганца был приготовлен модельный раствор с концентрацией марганца 300, цианид-ионов 1500 мг/дм³, из которого разведением приготовили исходный раствор для экспериментов по сорбции марганца.

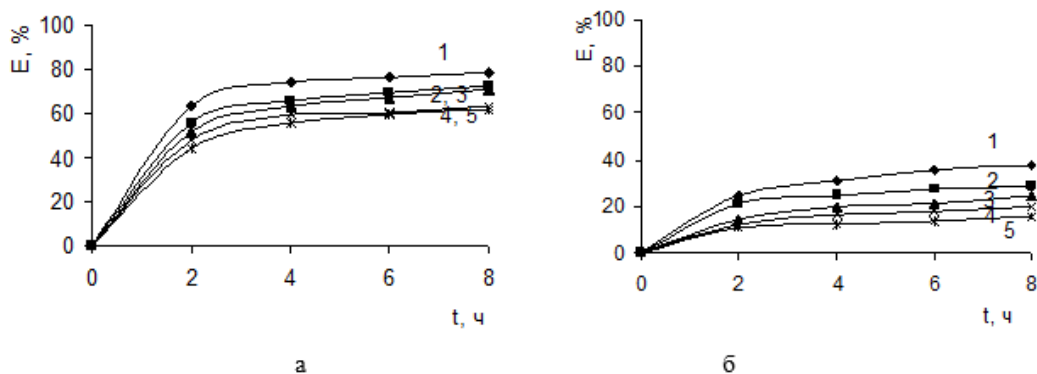


Рис. 2.30 Влияние кобальта на сорбцию золота (а) и меди (б) из технологического раствора анионитом АМ-2Б при исходном содержании кобальта в анионите, мг/г: 1 – 0; 2 – 2,5; 3 – 5,3; 4 – 9,0; 5 – 11,6

В процессе разведения большая часть марганца выпадала в осадок, после фильтрации раствора концентрация марганца составила 4,2 мг/дм³. На полученном растворе проведен эксперимент по сорбции марганца на анионите АМ-2Б при соотношении $V_c:V_p$, равном 1:100; 1:200; 1:250; 1:500; 1:1000. На рис. 2.31, табл. 2.20 представлены графики зависимости степени сорбционного извлечения марганца от времени контакта (а) и изотерма сорбции марганца (б), а на рис. 2.32 – ИК-спектр насыщенного марганцем анион АМ-2Б.

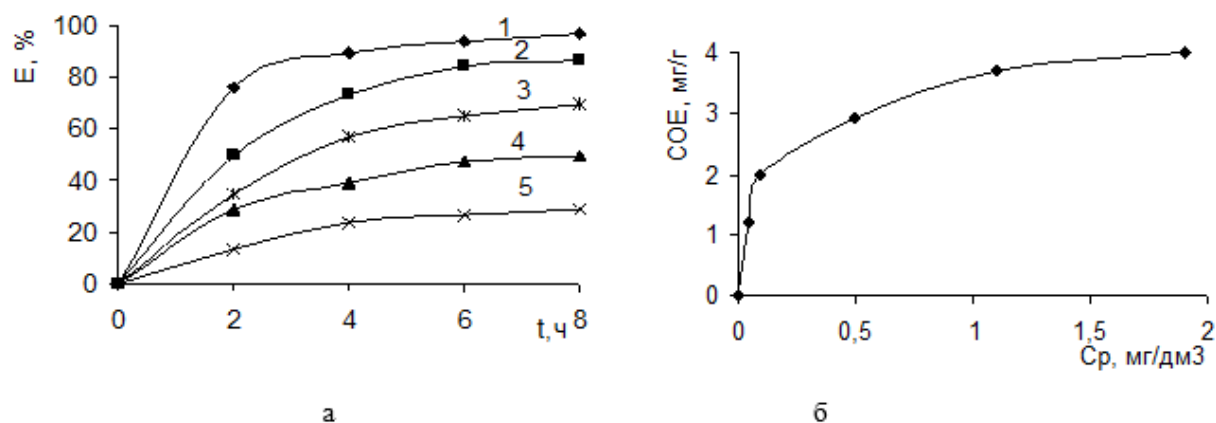
На рис. 2.32 на фоне собственного поглощения анионита АМ-2Б проявились слабые полосы $Mn(CN)_6^{4-}$ – 2053 см⁻¹, $Mn(CN)_6^{3-}$ – 2116 см⁻¹. Расщепление полос 2144, 2116; 2084, 2053 см⁻¹ свидетельствует о более низкой симметрии цианокомплексов марганца, сорбированных ионообменником.

Таблица 2.19 COE по металлам анионита АМ-2Б, насыщенного кобальтом

Содержание Со в ионите, мг/г	COE анионита по металлам, мг/г					
	Au	Ag	Cu	Zn	Ni	Fe
-	2,4	0,09	14,9	3,3	0,29	2,3
2,5	2,3	0,09	9,5	1,7	0,28	0,39
5,3	2,3	0,08	8,1	1,7	0,25	0,27
9,0	2,2	0,08	4,9	1,5	0,19	0,21
11,6	2,2	0,07	4,7	1,5	0,17	0,18

Таблица 2.20 Сорбционные показатели анионита АМ-2Б по марганцу

$V_p:V_c$	C_p , мг/дм ³	E , %	COE, мг/г	COE, мг/мл	$K_p \cdot 10^3$	$\lg K_p$
100	0,05	97,4	1,2	0,50	10,0	4,0
200	0,1	86,8	2,0	0,84	8,4	3,9
250	0,5	70,0	2,9	1,22	2,4	3,4
500	1,1	50,0	3,7	1,55	1,4	3,1
1000	1,9	28,9	4,0	1,68	0,9	2,9



Обозначение кривых при $V_p:V_c$: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 250; 4 – 500; 5 – 1000

Рис. 2.31 Зависимость степени сорбции анионов цианокмплеса марганца во времени от соотношения объемов раствора к сорбенту (а) и изотерма сорбции марганца (б) анионитом АМ-2Б

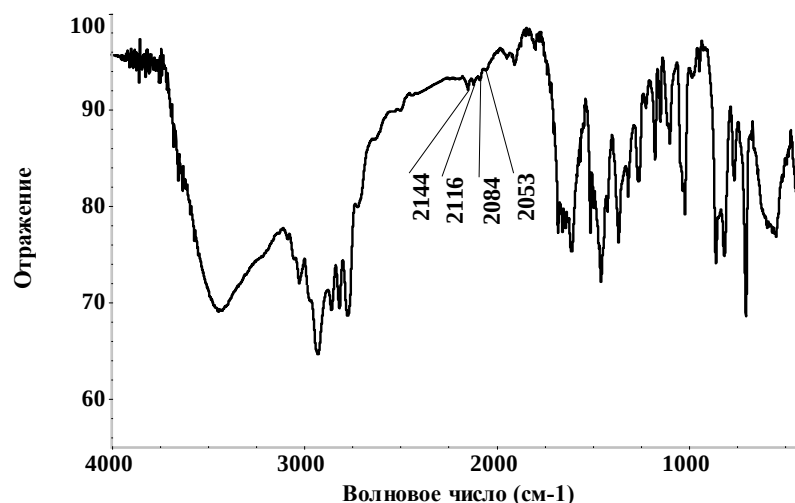


Рис. 2.32 ИК-спектр анионита АМ-2Б, насыщенного цианокмплесными анионами марганца

2.8.3 Сорбция анионов мышьяка и сурьмы из цианидных растворов

Как известно, частичное растворение минералов мышьяка происходит как в процессе цианирования за счет повышенной щелочности цианидных пульп, так и во время длительного хранения под воздействием природных факторов, способствующих переходу мышьяка в водорастворимые формы. Нами проведены исследования по сорбционному поведению мышьяка на модельных растворах арсената натрия и технологических растворах цианидного выщелачивания золотосодержащих руд месторождений Акбакай и Васильковское в статическом режиме, при объемном соотношении анионитов и растворов, равном 1:500, 8 ч времени контакта фаз и температуре $22 \div 25$ °С.

В качестве сорбентов использовали анионит АМ-2Б, поликонденсационные слабоосновные аниониты Ионал А-1, Ионал А-1а и среднеосновный Ионал А-7. Как уже указывалось ранее, инертные по отношению к благородным металлам аниониты Ионал А-1 и Ионал А-1а перспективны для очистки золотосодержащих растворов от анионов цианидных комплексов тяжелых цветных металлов и железа, а Ионал А-7 обладает высокими сорбционными и кинетическими характеристиками по золоту.

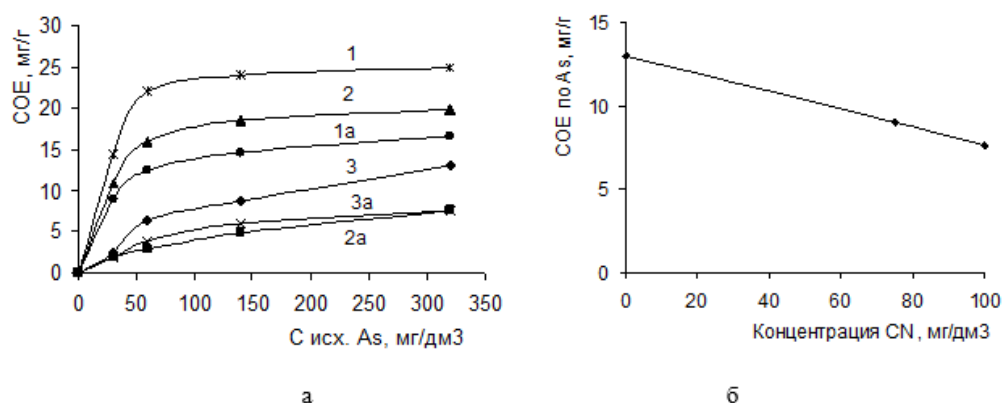
В табл. 2.21 даны показатели сорбции мышьяка из модельных растворов арсената натрия на анионитах АМ-2Б, Ионал А-1а и Ионал А-7 в зависимости от его концентрации в индивидуальных растворах в интервале рН 7,7 – 8,5 и в присутствии цианид-ионов при рН 9,7 – 10,9. Степень сорбции мышьяка даже из индивидуальных модельных растворов с нейтральным рН для исследуемых ионитов невысока и составляет $\sim 7 - 40\%$. С увеличением концентрации мышьяка в исходном растворе СОЕ по мышьяку растет, достигая величин для анионитов АМ-2Б, Ионал А-1а и Ионал А-7 – 13,0; 19,8 и 25,0 мг/г соответственно.

Таблица 2.21 Показатели сорбции мышьяка из модельных растворов на анионитах

Марка ионита	Состав растворов, мг/дм ³		pH	COE		Е, %	Ср, мг/дм ³	Kp	lg Kp
	As	CN ⁻		мг/г	мг/мл				
АМ-2Б	30	-	7,70	2,5	1,05	7,0	27,9	37,6	1,57
	64	-	7,85	6,5	2,73	8,5	58,6	46,6	1,67
	80	-	7,90	7,5	3,15	7,9	73,7	42,7	1,63
	140	-	8,15	8,8	3,70	5,3	132,6	27,9	1,44
	230	-	8,40	10,9	4,58	4,0	220,8	20,7	1,31
	320	-	8,50	13,0	5,46	3,4	309,1	17,7	1,25
АМ-2Б	30	100	9,70	2,0	0,84	5,7	28,3	33,7	1,53
	64	100	9,98	3,0	1,26	3,9	61,5	20,5	1,31
	80	100	10,00	3,2	1,34	3,4	77,3	17,3	1,24
	140	100	10,30	4,9	2,06	2,9	135,9	15,1	1,18
	230	100	10,45	6,4	2,69	2,3	224,7	12,0	1,08
	320	75	10,55	9,0	3,78	2,4	312,4	12,1	1,08
	320	100	10,80	7,6	3,19	2,0	313,6	10,2	1,01
Ионал А-1а	30	-	7,70	11,0	3,30	22,1	23,4	141,0	2,15
	64	-	7,85	16,0	4,80	15,0	54,4	88,2	1,94
	140	-	8,15	18,5	5,55	7,9	128,9	43,0	1,63
	320	-	8,50	19,8	5,94	2,6	311,8	19,0	1,28
Ионал А-1а	30	100	9,70	2,0	0,60	4,0	28,8	20,8	1,32
	64	100	9,98	3,8	1,14	3,6	61,7	18,5	1,26
	140	100	10,30	6,0	1,80	2,6	136,4	13,2	1,12
	320	100	10,80	7,6	2,28	1,4	315,5	7,2	0,86
Ионал А-7	30	-	7,70	14,4	5,90	39,7	18,2	148,6	2,17
	64	-	7,85	22,0	9,02	28,2	45,9	196,5	2,29
	140	-	8,15	24,0	9,84	14,1	120,3	81,8	1,91
	320	-	8,50	25,0	10,25	6,4	299,5	34,2	1,53
Ионал А-7	30	100	9,70	9,0	3,69	24,6	22,6	163,3	2,21
	64	100	9,98	12,5	5,12	16,0	53,8	95,2	1,98
	140	100	10,30	14,6	6,00	8,5	128,0	46,9	1,67
	320	100	10,80	16,5	6,76	4,2	306,5	22,0	1,34

Присутствие в растворах конкурентноспособных цианид-ионов приводит к значительному снижению сорбционных показателей анионитов по мышьяку. Низкие значения констант распределения Kp для 3-х анионитов свидетельствуют о слабой сорбционной способности анионитов независимо от их основности и строения по отношению к анионам мышьяка.

На рис. 2.33 представлены графики зависимости СОЕ от концентрации мышьяка в исходных растворах для трех анионитов (а) и зависимости СОЕ анионита АМ-2Б по мышьяку от концентрации цианид-ионов в исходных растворах (б).



Обозначение кривых: 1 и 1а – Ионал А-7; 2 и 2а – Ионал А-1а, 3 и 3а – АМ-2Б

Рис. 2.33 Зависимость СОЕ анионитов по мышьяку от исходной концентрации его в растворах без цианид-иона и в его присутствии

Как видно из рисунка, с увеличением концентрации цианид-ионов емкость анионита АМ-2Б пропорционально снижается. Поскольку добавление цианид-ионов к модельному раствору мышьяка приводит к повышению pH растворов, исследовано влияние pH в диапазоне 7–11 на сорбцию мышьяка анионитом АМ-2Б из растворов арсената натрия с концентрацией мышьяка 290 мг/дм³ (табл. 2.22).

Таблица 2.22 Влияние pH растворов на сорбцию мышьяка

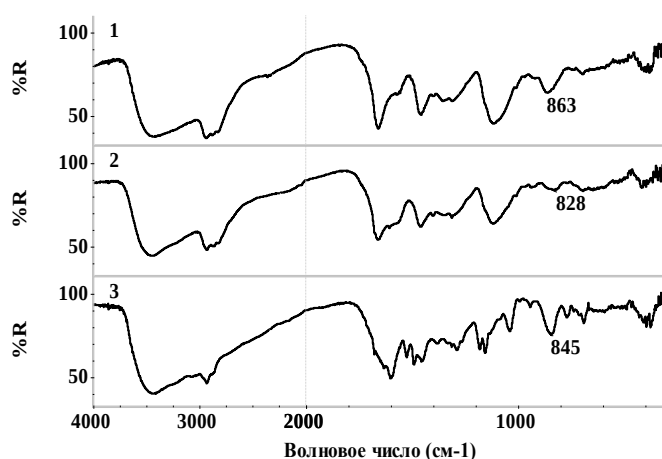
pH	СОЕ		Е, %	Ср, мг/дм³	Кр	lg Кр
	мг/г	мг/мл				
7,31	13,5	5,67	3,9	278,7	20,3	1,31
8,08	13,0	5,46	3,8	279,0	19,6	1,29
9,34	12,5	5,25	3,6	279,5	18,8	1,27
10,67	12,0	5,04	3,4	280,1	18,0	1,25
10,96	11,5	4,83	3,3	280,4	17,2	1,23

Данные, приведенные в табл. 2.22, показывают, что с увеличением pH растворов в диапазоне 7,3 – 11,0 сорбционные показатели анионита АМ-2Б по мышьяку снижаются незначительно. Так, при граничных значениях pH, равных 7,31 и 10,96, снижение СОЕ составило 15 %.

На ИК-спектрах образцов анионитов Ионал А-1а (1) и Ионал А-7 (3), насыщенных мышьяком из раствора с pH=7,85, выявлены полосы поглощения при волновых числах 863 см⁻¹ и 845 см⁻¹ и полоса поглощения 828 см⁻¹ в образце анионита Ионал А-1а (2) при насыщении из цианидно-щелочного раствора мышьяка с pH=10,3 (рис. 2.34).

Для образца 2 отмечается уменьшение интенсивности полосы поглощения по сравнению с образцом 1, что согласуется с данными химического анализа. Сдвиг волнового числа в низкочастотную область в образце 2, вероятно, объясняется сорбцией мышьяка из щелочных растворов в виде двухзарядных гидроарсенат-ионов HAsO_4^{2-} , в то время, как при pH, близких к нейтральным, в виде однозарядных дигидроарсенат-ионов H_2AsO_4^- . Возможно, на сдвиг полос поглощения ионов мышьяка оказывает влияние и основность смол. ИК-спектр насыщенного АМ-2Б не приводится, поскольку область поглощения мышьяка перекрывается полосами поглощения анионита.

Основанием для такого предположения являются сведения, приведенные в работе [24], по синтезу арсенатов марганца, никеля и меди (гидро-, нормальных и основных) при стехиометрическом соотношении сульфатов этих металлов к пентоксиду мышьяка и разных значениях pH растворов. Полученные образцы солей анализировали с применением химического, рентгенофазового и ИК-спектроскопического методов. Данные ИКС показали, что в спектрах образцов гидроарсенатов металлов полосы поглощения смещены в низкочастотную область.



Обозначение спектров: 1 и 2 – Ионал А-1а; 3 – Ионал А-7

Рис. 2.34 ИК–спектры образцов анионитов, насыщенных мышьяком

По данным [25-26] состояние ионов в растворах мышьяковой кислот в зависимости от величины pH следующее: при $\text{pH}=0\div2$ H_3AsO_4 ; $\text{pH}=3\div6$ H_2AsO_4^- ; $\text{pH}=7\div11$ HAsO_4^{2-} ; $\text{pH}=12\div14$ AsO_4^{3-} . Приведенная схема условна, в определенной области pH в соответствии с константой диссоциации будут находиться два или три вида ионов и недиссоциированные молекулы.

Влияние мышьяка на сорбцию золота исследовали на модельных растворах с концентрацией компонентов, мг/дм³: Au 2,0; CN^- 13 – 140; As 0 – 585. Данные табл. 2.23 показывают, что увеличение содержания мышьяка в исходном растворе от 0 до 585 мг/дм³ не влияет на показатели сорбции золота. Золото сорбируется анионитом АМ-2Б за 8 до остаточной концентрации 0,03 мг/дм³, степень сорбции золота за 8 ч контакта составляет 98,5 %, а емкость по

золоту 2,34 мг/г. Степень сорбции мышьяка из этих растворов так же, как и в предыдущих экспериментах, зависит от концентрации мышьяка, цианид-ионов и pH растворов. Чем выше концентрация мышьяка в исходном растворе, тем больше емкость смолы по мышьяку, но с увеличением концентрации цианид-ионов и pH растворов емкость падает. Таким образом, присутствие в растворах мышьяка не отражается на сорбционных свойствах анионита АМ-2Б по отношению к цианокомплексным анионам золота.

Как известно, сульфиды сурьмы, не реагируя непосредственно с цианидом, растворяются в щелочных растворах с образованием, соответствующих окси- и тио-анионов: SbO_3^{3-} ; SbS_3^{3-} . Тиосоли частично взаимодействуют со щелочью с образованием ионов SbO_3^{3-} и S^{2-} , а частично разлагается с образованием оксисоли и роданида [23].

Для проведения исследований по сорбции сурьмы из цианид-содержащих растворов сульфид сурьмы Sb_2S_3 подвергли выщелачиванию 0,04% раствором цианида натрия в течение 48 ч.

На рис. 2.35 приводится инфракрасный спектр раствора цианидного выщелачивания сульфида сурьмы (III). При получении дифференциального спектра раствора в качестве спектра сравнения снят спектр воды.

Таблица 2.23 Сорбция золота и мышьяка из модельных цианидных растворов

Концентрация компонентов в исходных растворах, мг/дм ³			pH	Концентрация компонентов в фильтратах, мг/дм ³			COE, мг/г		E, %	
Au	As	CN ⁻		Au	As	CN ⁻	Au	As	Au	As
2,0	-	13	7,3	0,03	-	8	2,34	-	98,5	-
-//-	66	17	9,3	-//-	58	10	-//-	9,0	-//-	11,4
-//-	130	28	9,5	-//-	121	14	-//-	10,8	-//-	7,0
-//-	260	62	9,8	-//-	250	33	-//-	12,0	-//-	3,9
-//-	390	84	9,9	-//-	382	62	-//-	10,0	-//-	2,1
-//-	585	140	10,8	-//-	577	95	-//-	7,6	-//-	1,1

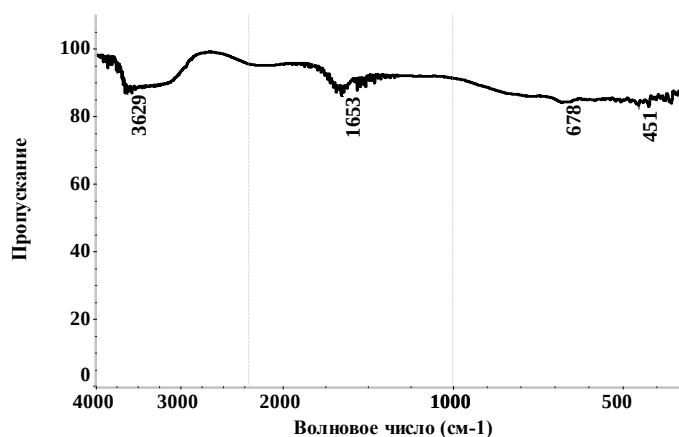
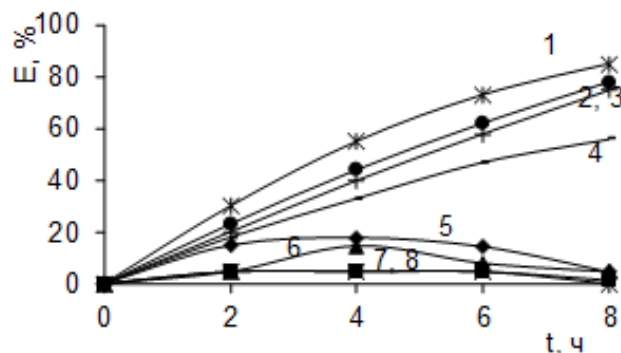


Рис. 2.35 Инфракрасный спектр раствора выщелачивания Sb_2S_3 раствором цианида натрия

На спектре в диапазоне $3800-3000\text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса поглощения $\nu(\text{OH})$ воды, на фоне которой присутствует полоса валентных колебаний гидроксид-иона - 3629 см^{-1} соединения NaOH [24], деформационные колебания молекул воды $\delta\text{ HON}$ - 1653 см^{-1} . В спектре зафиксированы полосы поглощения валентных колебаний связи $\text{Sb} - \text{O}$: ν_3 - 678 см^{-1} , ν_4 - 451 см^{-1} . По данным [25-26] для SbO_3 - группы с атомами трехвалентной сурьмы максимум валентных колебаний ν_3 находится в пределах $640-670\text{ см}^{-1}$, а для соединений с атомами пентавалентной сурьмы полоса поглощения, отвечающая максимуму валентных колебаний ν_3 , расположена в диапазоне $720-630\text{ см}^{-1}$.

Из раствора выщелачивания после разведения водой получили исходный раствор для сорбции состава, мг/дм^3 : Sb 7,6; CN^- 36,8; $\text{pH}=10,11$. На полученном модельном растворе сурьмы проведены эксперименты по сорбции анионитом АМ-2Б в статическом режиме, при соотношении $V_p:V_c = 100; 200; 500; 1000$ и времени контакта 8 ч. Полученные данные представлены на рис. 2.36 в виде кривых сорбции сурьмы и цианид-ионов.

Как видно из результатов, представленных на рис. 2.36, цианид-ион не очень активно, но сорбируется анионитом АМ-2Б, сурьма сорбируется только в начальный период и незначительно до 5-10%, а затем снова вытесняется в раствор.



Обозначение кривых: 1-4 - CN^- ; 5-8 - Sb

Рис. 2.36 Степень сорбции сурьмы и цианид-ионов при разном соотношении $V_p:V_c$: 100 (5 и 1), 200 (6 и 2), 500 (7 и 3), 1000 (8 и 4)

2.8.4 Сорбция роданид- и тиосульфат-ионов из цианидных растворов

Как известно, в растворах выщелачивания сульфидных руд присутствуют роданид- и тиосульфат-ионы, которые в дальнейшем сорбируются, занимая определенную емкость анионитов. При этом роданид-ион трудно десорбируется из смол. В этой связи нами исследовано сорбционное поведение указанных серосодержащих анионов в модельных растворах на анионитах АМ-2Б и Ионал А-1. Сорбцию проводили в статическом режиме при соотношении $V_c:V_p=1:500$, времени контакта 12 ч. Величины СОЕ даны по результатам химического анализа проб насыщенных анионитов. На рис.

2.37 даны графические зависимости степени сорбции роданид-иона от времени контакта из модельных растворов с концентрацией SCN^- от 10 до 200 мг/дм³ на анионитах АМ-2Б и Ионал А-1, а на рис. 2.38 и 2.39 даны изотермы сорбции роданид-иона и зависимость статической обменной емкости от исходной концентрации, полученные для двух исследуемых анионитов.

Как видно из графиков рис. 2.37-2.39, при равных условиях степень сорбции роданид-ионов анионитом АМ-2Б значительно выше, чем Ионалом А-1. Так, при концентрации роданид-иона 10 и 20 мг/дм³ степень сорбции анионитом АМ-2Б составляет более 90%, Ионалом А-1 – около 40 %. Изотерма сорбции анионитом АМ-2Б имеет крутой, а Ионалом А-1 – более пологий вид, максимальные величины СОЕ по роданид-иону для этих анионитов составляют 32 и 11 мг/г соответственно.

На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты распределения роданид-иона при сорбции анионитами АМ-2Б и Ионал А-1, представленные в табл. 2.24 и 2.25.

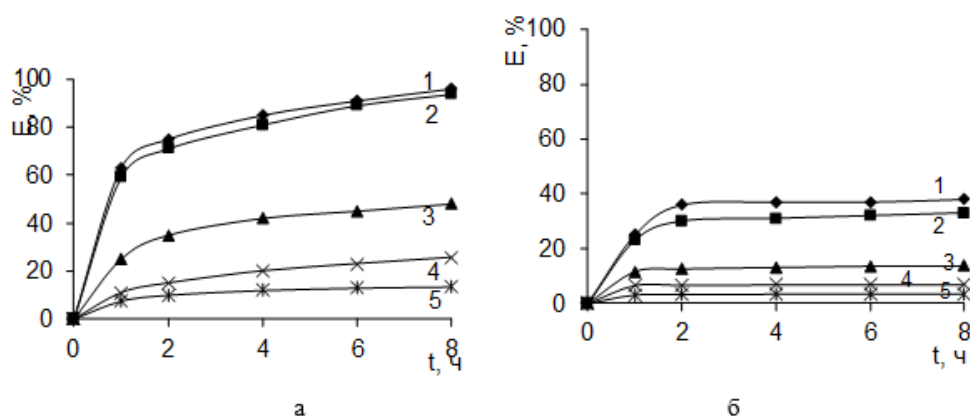


Рис. 2.37 Зависимость степени сорбции роданид-иона от времени контакта на анионитах АМ-2Б (а) и Ионал А-1 (б) из растворов с концентрацией SCN^- , мг/дм³: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 100; 5 – 200

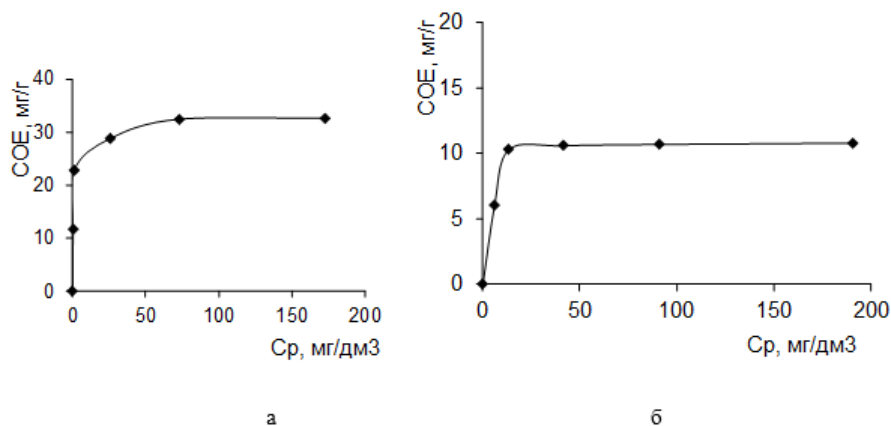


Рис. 2.38 Изотермы сорбции роданид-иона на анионитах АМ-2Б (а) и Ионал А-1 (б)

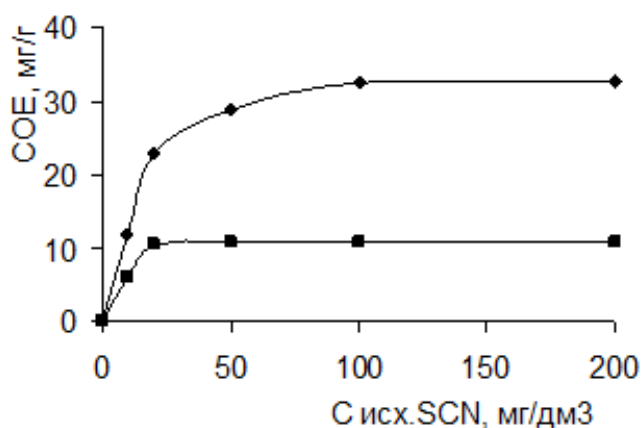


Рис. 2.39 Зависимость COE от исходной концентрации роданид-иона на анионитах АМ-2Б (1) и Ионал А-1 (2)

Таблица 2.24 Сорбционные показатели анионита АМ-2Б по роданид-иону

Сисх., мг/дм³		Cp, мг/дм³	E, %	COE, мг/г	COE, мг/мл	Kp·10³	lgKp
SCN⁻	CN⁻						
10	50	0,2	98,0	11,7	4,9	24,5	4,4
20	-//-	0,88	95,6	22,8	9,6	10,9	4,0
50	-//-	25,8	48,4	28,8	12,1	0,5	2,7
100	-//-	72,8	27,2	32,4	13,6	0,2	2,3
200	-//-	172,6	13,7	32,6	13,7	0,08	1,9

Несмотря на более низкие сорбционные показатели анионита Ионал А-1 по сравнению с АМ-2Б, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности использования анионита Ионал А-1 для очистки технологических растворов от роданид-ионов и тиосульфат-ионов (табл. 2.26).

В табл. 2.26 приведены данные по сорбции тиосульфат-иона из модельных растворов в присутствии и в отсутствие цианид-ионов на анионитах АМ-2Б и Ионал А-1.

Таблица 2.25 Сорбционные показатели анионита Ионал А-1 по роданид-иону

Сисх., мг/дм³		Cp, мг/дм³	E, %	COE, мг/г	COE, мг/мл	Kp·10³	lgKp
SCN⁻	CN⁻						
10	50	6,2	38,0	6,0	1,92	0,31	2,5
20	-//-	13,4	33,0	10,3	3,30	0,25	2,4
50	-//-	43,2	13,6	10,6	3,39	0,08	1,9
100	-//-	93,2	6,8	10,7	3,42	0,04	1,6
200	-//-	193,2	3,4	10,8	3,45	0,02	1,3

Таблица 2.26 Сорбционные показатели анионитов АМ-2Б и Ионал А-1 по тиосульфат-иону

Исходный раствор			АМ-2Б			Ионал А-1		
$S_2O_3^{2-}$, мг/дм ³	CN^- , мг/дм ³	pH	E, %	$COE_{S_2O_3}$, мг/г	COE_S , мг/г	E, %	$COE_{S_2O_3}$, мг/г	COE_S , мг/г
100	-	5,64	51,8	61,7	35,3	53,8	84,2	48,1
200	50	9,96	16,5	39,3	22,4	17,1	53,4	30,5
200	500	10,80	11,8	28,1	16,0	1,4	4,4	2,5

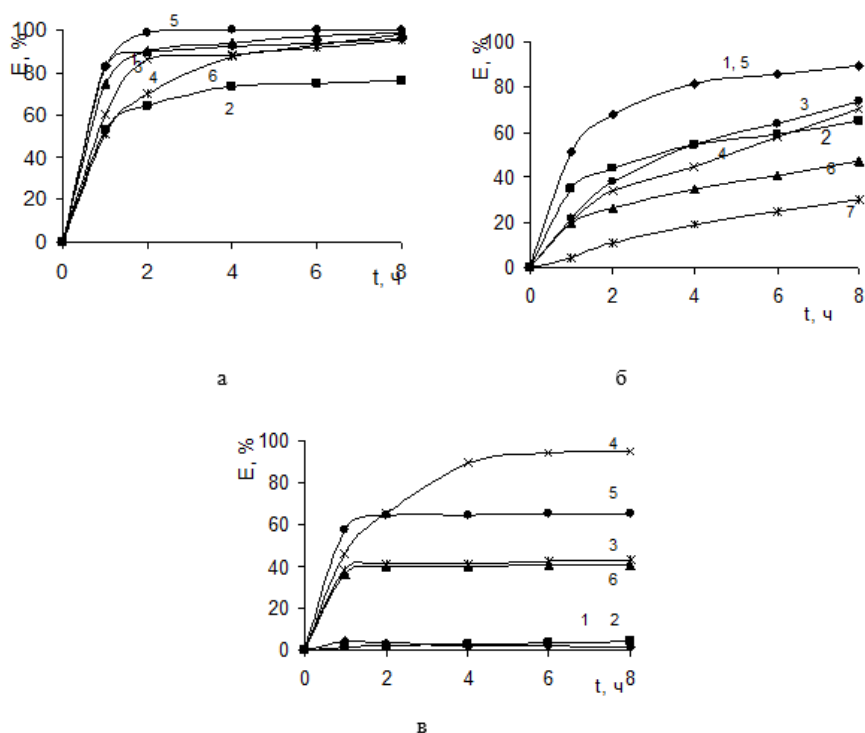
2.8.5 Сорбция благородных металлов и примесных элементов из растворов цианидного выщелачивания золотосодержащих руд и флотоконцентратов

На исследуемых анионитах проведены эксперименты по сорбции цианокомплексных анионов благородных и сопутствующих металлов, мышьяка, сурьмы и серосодержащих анионов из технологических растворов перколяционного выщелачивания руд Васильковского (окисленного участка) и Акбакайского месторождений при соотношении $V_p:V_c=1:500$.

В табл. 2.27 приведен состав технологических растворов выщелачивания акбакайской (1) и васильковской (2) руд и акбакайского флотоконцентрата (3), а на рис. 2.40 и 2.41 – зависимость степени сорбции цианокомплексов металлов от времени контакта анионитов с технологическими растворами выщелачивания руд.

Таблица 2.27 Химический состав технологических растворов

Раствор выщелачивания	Концентрации компонентов в технологических растворах, мг/дм ³											
	Au	Ag	Cu	Zn	Co	Ni	Fe	Mn	$As_{общ}$	As^{III}	Sb	$S_{общ}$
Акбакай- ской руды (1)	2,0	0,21	9,0	2,4	0,46	0,35	0,35	0,02	14,4	1,3	2,1	365
Васильков- ской руды (2)	2,0	0,22	32,6	3,1	0,50	0,32	1,2	1,2	390	4,2	3,25	430
Акбакай- ского флотокон- центрата (3)	10,0	6,4	10,4	2,1	1,3	0,40	5,3	0,1	6,1	4,3	16,4	185

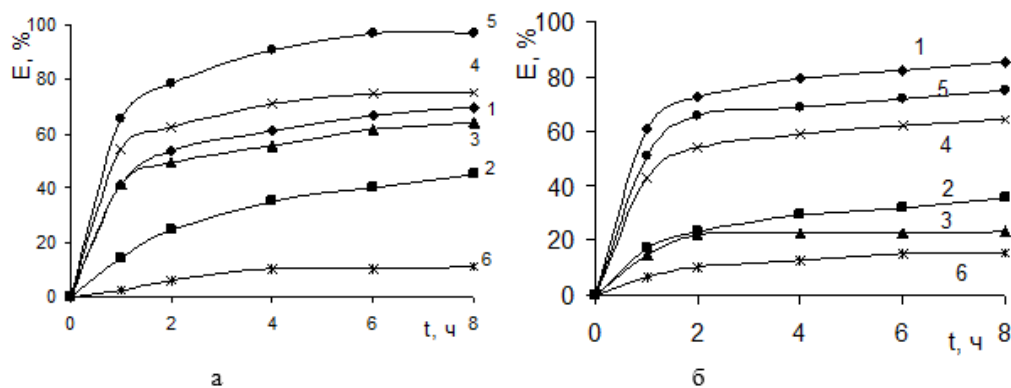


Обозначение кривых: 1 – Au; 2 – Ag; 3 – Cu; 4 – Zn; 5 – Ni; 6 – Co; 7 – Fe

Рис. 2.40 Степень сорбции цианидных комплексов металлов из акбакайского технологического раствора на анионитах Ионал А-7 (а), АМ-2Б (б) и Ионал А-1 (в)

Концентрация цианид-ионов в обоих растворах выщелачивания руд составляет 50 мг/дм^3 , $\text{pH}=10,0$. Концентрации большинства компонентов в растворах имеют близкие значения, кроме меди и мышьяка, концентрация которого в растворе выщелачивания акбакайской руды составляет $14,4$, а в растворе выщелачивания васьковской руды значительно выше – 390 мг/дм^3 вследствие выщелачивания окисленных форм мышьяка в виде арсенат-ионов.

Как видно из представленных данных на рис. 2.40, из раствора выщелачивания акбакайской руды благородные металлы хорошо сорбируются анионитами Ионал А-7 и АМ-2Б; за 8 ч контакта степень сорбции золота составила 95 и 90 %, серебра 76 и 65 %, соответственно. Сорбция благородных металлов среднеосновными анионитами сопровождается высоким извлечением в сорбент анионов цианидных комплексов сопутствующих металлов: Ионал А-7 сорбирует свыше 90 % цветных металлов, АМ-2Б – более 70 % никеля, цинка, меди и 30 % кобальта. Низкоосновный анионит Ионал А-1 слабо сорбирует как золото, так и серебро (1,6 и 4,4 %, соответственно), в то время как степень сорбции цианидных комплексов примесных металлов составляет, %: цинка 90, никеля и железа около 70, меди и кобальта свыше 40.



Обозначение кривых: 1 – Au; 2 – Ag; 3 – Cu; 4 – Zn; 5 – Ni; 6 – Co

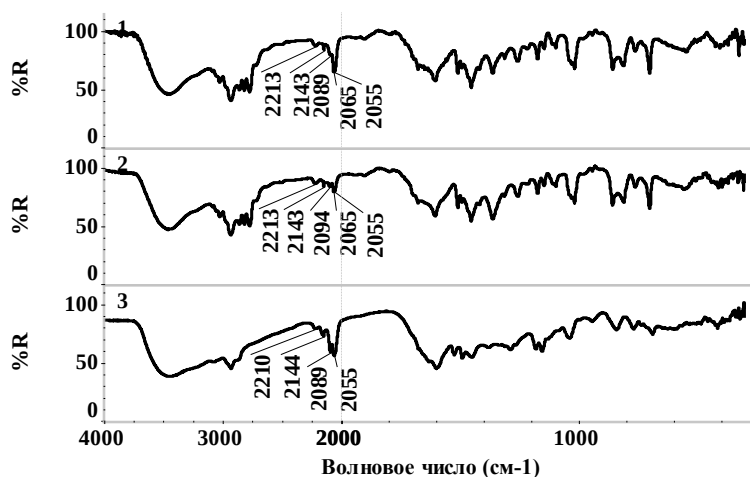
Рис. 2.41 Степень сорбции анионов цианидных комплексов металлов на анионитах Ионал А-7 (а) и АМ-2Б (б) из технологического раствора выщелачивания васьковской руды

При сорбции из технологического раствора выщелачивания васьковской руды степень сорбции серебра среднеосновными анионитами несколько ниже по сравнению с раствором выщелачивания акбайской руды из-за более высокой концентрации конкурентоспособных цианокомплексов меди по отношению к серебру (рис. 2.42). Ионы мышьяка и сурьмы слабо сорбируются всеми исследуемыми ионитами. Содержание мышьяка в пробах насыщенного АМ-2Б из акбайского и васьковского технологических растворов составило 0,8 и 2,9 мг/г, что соответствует степени сорбции мышьяка 4,6 % и 0,6 %. Для сурьмы этот показатель еще ниже. Емкость анионита АМ-2Б по сере при сорбции из раствора выщелачивания васьковской руды составила 22,5 мг/г.

Результаты, представленные в табл. 2.28, показывают, что емкость анионитов по благородным металлам при сорбции из акбайского технологического раствора составляет, мг/г: АМ-2Б – 2,17; Ионал А-7 – 2,45; Ионал А-1 – 0,05, или в процентном отношении от суммарной емкости данных анионитов по металлам: АМ-2Б – 29,4; Ионал А-7 – 14,1 и Ионал А-1 – 0,7%.

Таблица 2.28 СОЕ анионитов, насыщенных из технологических растворов выщелачивания руд

Р-р	Марка ионита	СОЕ анионитов по компонентам, мг/г									
		Au	Ag	Cu	Zn	Ni	Co	Fe	As _{общ}	Sb	S _{общ}
1	Ионал А-7	2,26	0,19	10,8	2,87	0,43	0,53	0,23	1,8	0,03	22,6
	Ионал А-1	0,048	0,01	4,44	3,36	0,28	0,24	0,20	1,4	0,02	15,3
	АМ-2Б	2,01	0,16	2,56	2,06	0,36	0,17	0,07	0,8	0,01	21,4
2	АМ-2Б	2,14	0,17	7,25	2,02	0,28	0,14	0,10	2,9	0,01	22,5



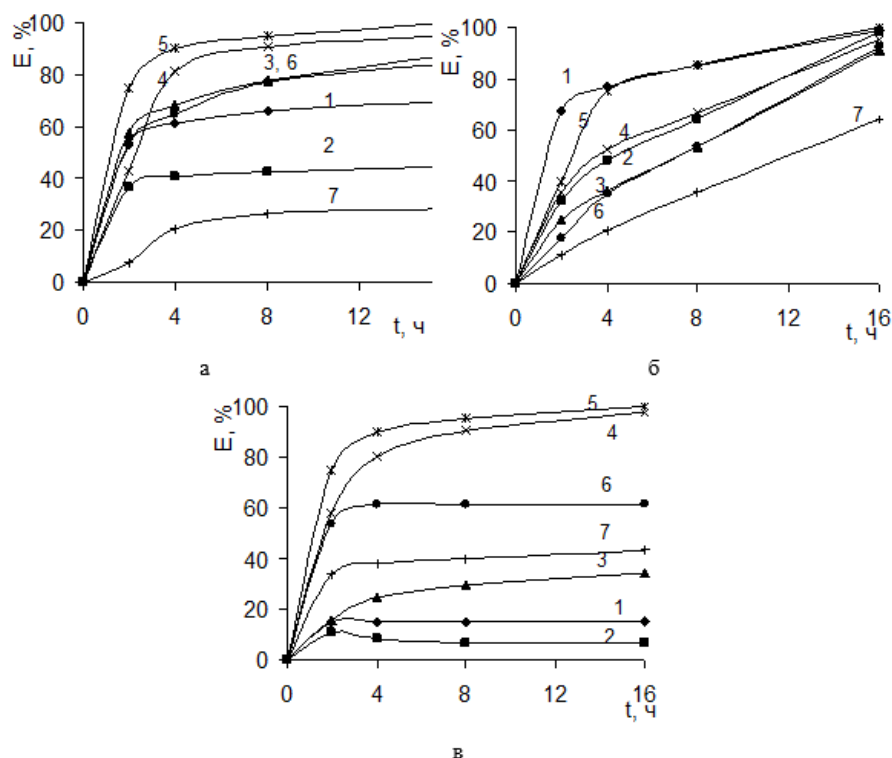
Обозначение спектров анионитов: 1– АМ-2Б (раствор 2); 2 – АМ-2Б (раствор 1); 3 – Ионал А-7 (раствор 2)

Рис. 2.42 ИК-спектры образцов анионитов, насыщенных из технологических растворов выщелачивания руд

Емкость по благородным металлам анионита АМ-2Б, насыщенного из васьковскийского технологического раствора, составила 2,31 мг/г или 19,1 % от суммарной емкости по металлам из-за более высокой концентрации меди в растворе. Емкость слабоосновного анионита Ионал А-1 по благородным металлам составила 0,06 мг/г, или 2,5 % от емкости среднеосновных анионитов по золоту и серебру, суммарная емкость Ионала А-1 по примесным металлам, мышьяку и сурьме без учета серы – 9,9 мг/г.

Проведены эксперименты по сорбции благородных и сопутствующих металлов из раствора цианидного выщелачивания акбакайского флотоконцентрата. Состав флотоконцентрата, %: Au – 28,5 г/т; Ag – 19,4 г/т; Cu – 0,074; Fe – 8,1; As – 2,95; Sb – 0,19; S – 5,6. Состав раствора выщелачивания акбакайского флотоконцентрата приведен в таблице 3.27. Условия проведения эксперимента: режим статический, $V_c:V_p = 1:500; 1:250; 1:125; \tau=16$ ч.

На рис. 2.43 приведены графические зависимости степени сорбции металлов от времени контакта анионитов Ионал А-7, АМ-2Б и Ионал А-1 с раствором выщелачивания акбакайского флотоконцентрата при $V_p:V_c=500$, а в табл. 2.28 – величины СОЕ данных анионитов по металлам.



Обозначение кривых: 1 – Au; 2 – Ag; 3 – Cu; 4 – Zn; 5 – Ni; 6 – Co; 7 – Fe

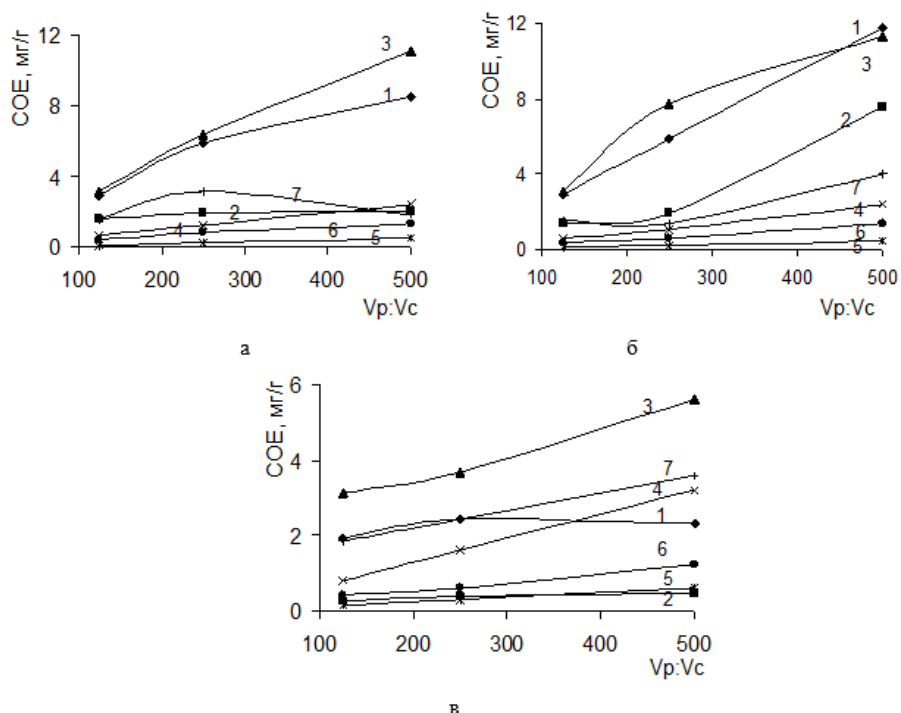
Рис. 2.43 Зависимость степени сорбции металлов от времени контакта раствора выщелачивания акбакайского флотоконцентрата с анионитами Ионал А-7 (а), АМ-2Б (б) и Ионал А-1 (в)

Как видно на рис. 2.43, сорбционное поведение цианокомплексных анионов металлов в растворе выщелачивания флотоконцентрата и в технологических растворах выщелачивания руд при сорбции исследуемыми анионитами идентично. Сорбция металлов на анионите АМ-2Б более растянута во времени, чем на Ионале А-7, который вместе с золотом активно сорбирует и примесные металлы. В то же время на анионите АМ-2Б кривая сорбции золота значительно опережает примесные металлы. Ионал А-1 активно сорбирует примесные металлы и очень мало – золото и серебро, которые в процессе дальнейшей сорбции вытесняются цианокомплексными анионами сопутствующих металлов. Емкость анионитов по благородным металлам составила, мг/г: АМ-2Б – 19,4; Ионал А-7 – 10,1; Ионал А-1 – 2,58; или соответственно 49,6; 37,0 и 15,4 % от суммарной емкости данных анионитов по металлам (табл. 2.29).

На рис. 2.44 даны графические зависимости величин статической обменной емкости анионитов Ионал А-7, АМ-2Б и Ионал А-1 по каждому металлу в зависимости от соотношения $V_p:V_c$.

Таблица 2.29 СОЕ анионитов, насыщенных из растворов выщелачивания акбакайского флотоконцентрата

Марка ионита	СОЕ анионитов по компонентам, мг/г									
	Au	Ag	Cu	Zn	Ni	Co	Fe	As _{общ}	Sb	S _{общ}
Ионал А-7	8,5	1,6	11,1	2,4	0,5	1,4	1,8	1,8	<0,5	15,0
Ионал А-1	2,4	0,28	5,6	3,2	0,6	1,2	3,6	1,4	<0,5	10,2
АМ-2Б	11,8	7,6	11,3	2,4	0,5	1,4	4,1	0,8	<0,5	13,6



Обозначение кривых: 1 – Au; 2 – Ag; 3 – Cu; 4 – Zn; 5 – Ni; 6 – Co; 7 – Fe

Рис. 2.44 Зависимость СОЕ анионитов АМ-2Б (а), Ионал А-7 (б) и Ионал А-1 (в) по металлам от соотношении Vp:Vc при сорбции из раствора выщелачивания акбакайского флотоконцентрата

Как видно из рис. 2.44, для сорбции благородных металлов в присутствии значительного количества примесных металлов наиболее приемлемым соотношением является Vp:Vc, равное 500.

На среднеосновных анионитах рост величин СОЕ по благородным металлам, особенно по золоту, намного опережает те же величины по примесным металлам. Емкость низкоосновного анионита Ионал А-1 по золоту и серебру с увеличением Vp:Vc практически не меняется, а по примесным – растет, что является важным моментом при использовании Ионала А-1 в целях предварительной очистки золото-, серебросодержащих растворов от примесных компонентов.

По результатам исследования процесса сорбционного извлечения кобальта анионитом АМ-2Б, максимальная величина СОВ по кобальту составляет 12 мг/г. Остаточное содержание кобальта в фазе ионита приводит к снижению степени сорбции благородных металлов в следующем цикле. Установлены сорбционные показатели по цианокомплексным анионам марганца анионита АМ-2Б. Анионы мышьяка и сурьмы слабо сорбируются анионитами. Получены сорбционные показатели по роданид- и тиосульфат-ионам анионитов Ионал А-1 и АМ-2Б. На технологических растворах цианидного выщелачивания золотосодержащих руд и акбакайского флотоконцентрата показано, что Ионал А-1, активно сорбируя примесные элементы, проявляет инертность по отношению к золоту и серебру, и может применяться для предварительной очистки серебро- и золотосодержащих растворов.

2.9 Особенности поведения металлов в системе ионит-раствор и кинетика сорбции золота

2.9.1 Методика исследования и анализа

Сорбционные свойства анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 по отношению к золоту и примесным металлам изучались на технологических и модельных растворах в статическом режиме при соотношении смолы (V_c) и растворов (V_p), равном 1:500- 1:1000, и температуре 15 ± 40 °С в зависимости от концентрации отдельно цинка, кобальта, никеля и меди, соотношения концентрации металлов в растворах в разной вариации их друг с другом и интенсивности перемешивания фаз.

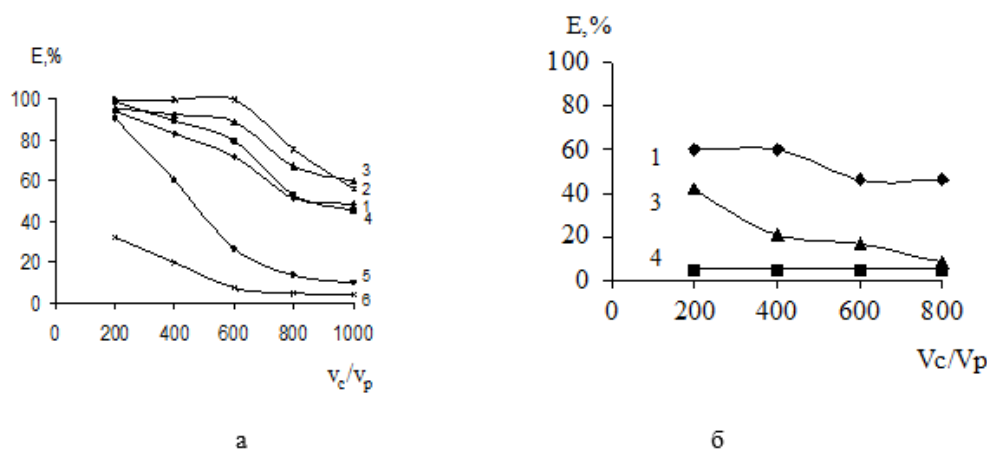
Изучение влияния температуры на сорбцию золота анионитами проводили в термостатируемых емкостях. Скорость перемешивания фаз изменялась от 250 до 750 оборотов в минуту. Изучение сорбционного поведения золота и примесных металлов в зависимости от различных факторов проводились с использованием анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 в ОН-форме.

Приготовление модельных растворов цианокомплексов металлов и определение их концентрации в исходных растворах и сорбционных фильтратах проводилось по методикам, описанным в предыдущих главах.

2.9.2 Сорбционные свойства анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 по отношению к цианокомплексным ионам золота и примесным металлам

Изменением объемного соотношения смол и технологического раствора (V_c/V_p) обнаружено, что при равной продолжительности времени контакта фаз (6 часов) понижение расхода ионитов приводит к снижению степени извлечения золота и конкурентоспособных примесных металлов из технологических растворов (рисунок 3.45 а, б).

Из рис. 2.45 а видно, что снижение расхода анионита Ионал А-7 наиболее отрицательно сказывается на степени извлечения кобальта (кривая 5) и железа (кривая 6).



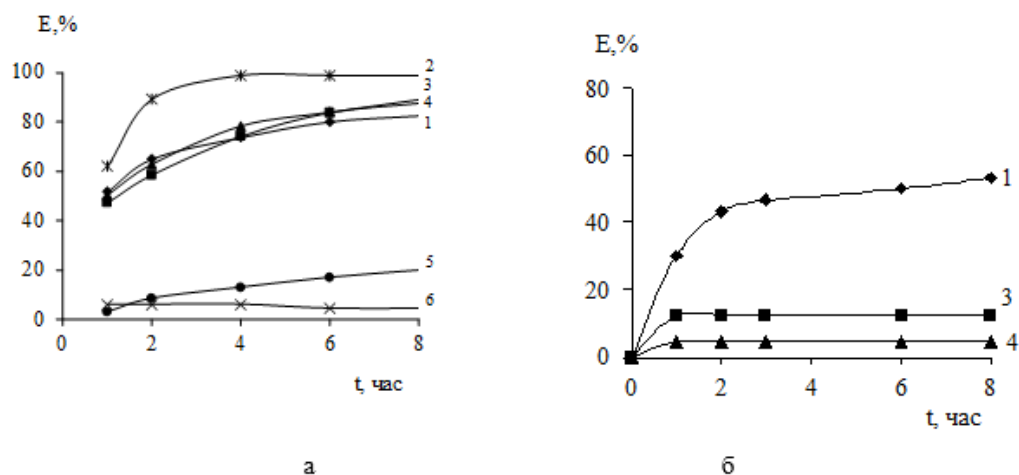
1 – Au; 2 – Ni; 3– Zn; 4– Cu; 5– Co; 6– Fe

Рис. 2.45 Влияние объемного соотношения фаз на сорбируемость золота и примесных металлов анионитами Ионал А-7 (а) и Ионал А-13 (б)

Полнота извлечения золота обеспечивается только при низком объемном соотношении анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 и исходного раствора, равном 1:200 (кривые 1). Отличительной особенностью анионита Ионал А-7 являются более высокие кинетические его характеристики. В частности, при равных условиях проведения процесса сорбции ($V_c/V_p = 1:600$, $\tau=6$ часов) степень извлечения золота анионитом Ионал А-7 составляет 71,7 %; анионитом Ионал А-13 – 46,0 %. Преимуществом анионита Ионал А-13 является его относительная селективность сорбционных свойств к цианокомплексным ионам благородного металла по сравнению с примесными металлами.

Среди примесных металлов наибольшее сродство к аниониту Ионал А-7 проявляет цианокомплексный анион никеля (кривая 2), наименьшее – анион железа (кривая 6). При объемном соотношении фаз, равном 1:600, наибольшая величина коэффициента разделения золота и железа ($K=31,6$) обеспечивается анионитом Ионал А-7.

Характер кривых сорбционного поведения золота и примесных металлов во времени, показанных на рис. 2.46 а и б, также указывает на схожесть и различие сорбционных свойств анионитов. Например, при одном и том же объемном соотношении фаз, равном 1:500, увеличение времени контакта фаз приводит к повышению извлечения золота и примесных металлов как тем, так и другим ионитом. Цинк и медь, в отличие от золота, сорбируются анионитом Ионал А-13 только в первый час времени контакта фаз, тогда как степень извлечения благородного металла возрастает с 30,0 до 56,0 %.

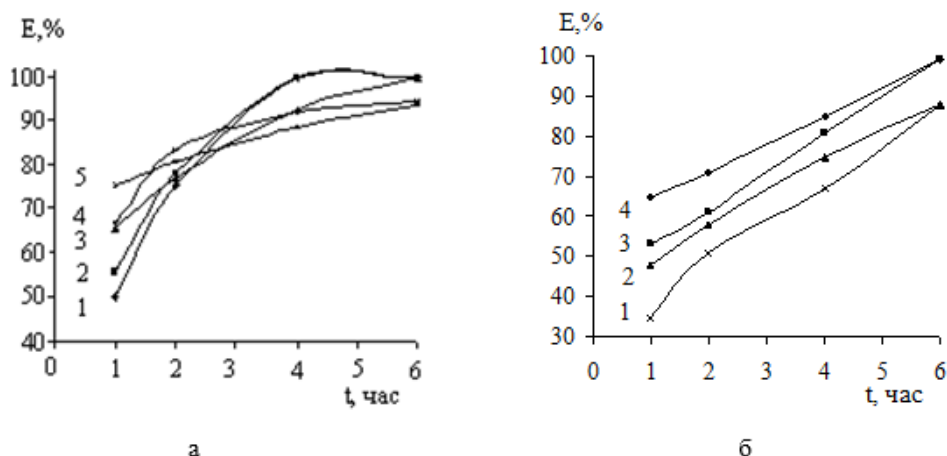


1—Au; 2—Ni; 3—Zn; 4—Cu; 5—Co; 6—Fe

Рис. 2.46 Влияние времени контакта фаз на сорбируемость золота и примесных металлов анионитами Ионал А-7(а) и Ионал А-13 (б)

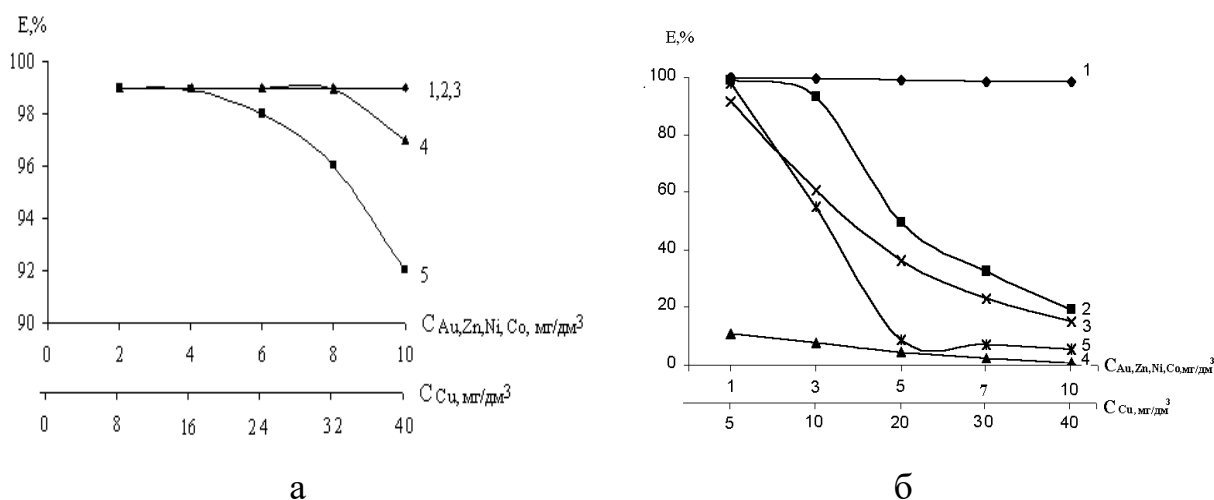
Из рис. 2.46 а можно видеть, что анионит Ионал А-7 в начальный период процесса сорбции, в отличие от анионита Ионал А-13 (30,0 % за то же время), достаточно быстро поглощает золото (51,8% за 1 час времени контакта фаз), что свидетельствует о его высоких кинетических характеристиках. Однако при этом, анионит Ионал А-7 наиболее полно и быстро (за три часа времени контакта фаз) сорбирует никель. Сорбция золота, цинка и меди во времени протекает практически одинаково. Извлечение железа при любом времени контакта фаз составляет всего 5,4 %.

Поскольку сорбционные свойства ионитов в значительной мере зависят от состава исходных растворов, исследования сорбционных свойств анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 проводились отдельно по золоту, никелю, цинку, меди и кобальту в зависимости от концентрации металлов в индивидуальных растворах. Исследованиями закономерности сорбции золота установлено, что с увеличением концентрации благородного металла в исходных растворах возрастает степень его извлечения (рис. 2.47 а, б). Так, например, при сорбции из растворов с содержанием золота от 0,8 до 6,0 мг/дм³ за 1 час времени контакта фаз скорость извлечения благородного металла возрастает в 1,5 (анионитом Ионал А-7) и 1,85 раза (анионитом Ионал А-13). Полнота извлечения золота при содержании его в исходных растворах до 3,6 мг/дм³ обеспечивается всего за 4–6 часов времени контакта фаз. На основании этого можно заключить, что данные аниониты обладают повышенным сродством к цианокомплексным ионам золота. Следует отметить, что содержание золота в растворах кучного выщелачивания труднообогатимого низкосортного полиметаллического сырья колеблется в пределах 0,6 – 2,0 мг/дм³.



Содержание золота в растворах, мг/дм^3 : 1–0,8; 2–1,8; 3–2,6; 4–3,6; 5–6,0

Рис. 2.47 Влияние концентрации золота на его сорбируемость анионитами Ионал А-7(а) и Ионал А-13 (б)



1–Au; 2– Ni; 3– Zn; 4– Cu; 5– Co

Рис. 2.48 Влияние концентрации металлов на их сорбируемость в индивидуальных растворах анионитами Ионал А-7(а) и Ионал А-13 (б)

Как оказалось, анионит Ионал А-7 обладает высоким сродством не только к золоту, но и к никелю, цинку и меди, тогда как Ионал А-13 помимо золота преимущественно сорбирует лишь цинк. Полученные данные, представленные на рис. 2.48, показывают, что при продолжительности процесса сорбции в течение 6 часов степень извлечения никеля и цинка при содержании их в модельных растворах от 1 до 10 мг/дм^3 составляет в среднем 99 % (прямые 1,2).

Отмечено, что в начальный период процесса сорбции повышение концентрации металлов отрицательно сказывается на степени их извлечения. При продолжительности времени контакта в течение одного часа извлечение

никеля с ростом его концентрации свыше $5,0 \text{ мг/дм}^3$ снижается на 5 %; цинка при содержании его в растворах более $2,5 \text{ мг/дм}^3$ – на 27 %.

Кобальт не обнаруживается в сорбционных фильтрах уже за два часа времени контакта фаз при содержании его исходных растворах до $\sim 3,0 \text{ мг/дм}^3$. Свыше этой концентрации степень извлечения кобальта за один час времени контакта снижается на 35 % (кривая 5), а при увеличении продолжительности процесса сорбции до 6 часов – на 7,6 %.

Анионит Ионал А-7 также достаточно эффективно поглощает медь, несмотря на большую её концентрацию в растворах, по сравнению с другими металлами. Извлечение меди с ростом концентрации её в индивидуальных растворах от $7,1$ до $37,0 \text{ мг/дм}^3$ снижается на 17% за один час времени контакта фаз, за 6 часов – всего на 2,2 % (кривая 4).

Изучение сорбционных свойств анионита Ионал А-13 в индивидуальных растворах металлов показало, что полнота извлечения золота (свыше 99 %) практически не зависит от его концентрации в растворах (кривая 1). Извлечение примесных металлов с повышением концентрации их в растворах, напротив, резко снижается [25-26].

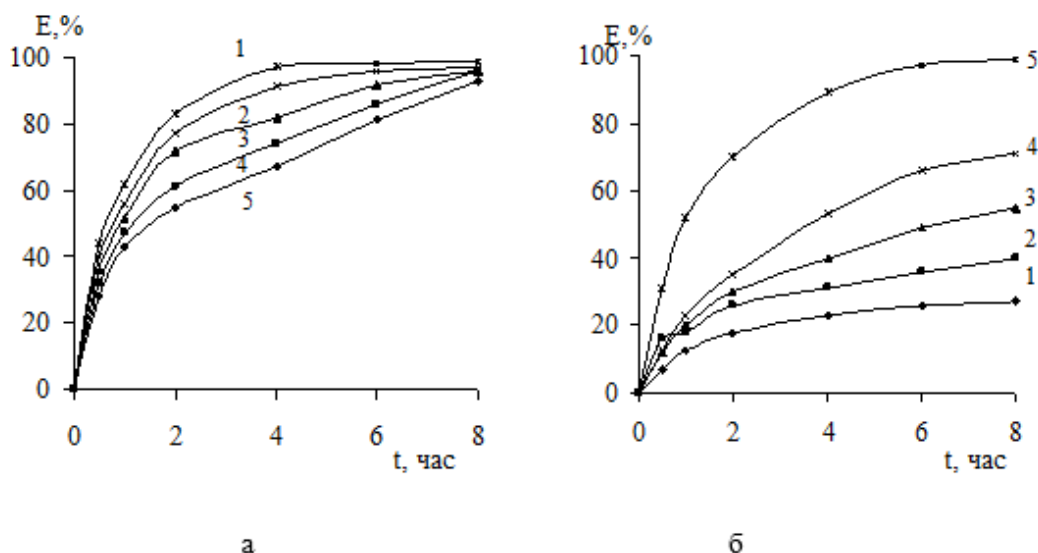
2.9.3 Влияние тяжелых цветных металлов на сорбцию золота

Поскольку помимо благородного металла в технологических растворах содержится большое количество примесных металлов, были проведены исследования по их влиянию на степень извлечения золота анионитами Ионал А-7 и Ионал А-13. Концентрация золота и тяжелых цветных металлов была равной и составляла $0,045 \text{ мг-экв/дм}^3$.

Опыты проводились путем варьирования различной комбинации таких металлов как цинк, медь, никель, кобальт с обязательным присутствием золота. По кривым зависимости степени извлечения золота от времени контакта фаз, показанным на рис. 2.49 а, видно, что его сорбируемость, как и в индивидуальных его растворах, незначительно снижается с увеличением концентрации благородного металла при наличии в растворах кобальта. Присутствие кобальта в растворах, даже при высоких его концентрациях, мало влияет на степень сорбции дицианоаурат-ионов, полностью поглощающихся анионитом Ионал А-7.

На сорбируемость кобальта в растворах с золотом значительное влияние оказывают его исходная концентрация (рис. 2.49 б), а также продолжительность времени контакта фаз. По степени извлечения золото намного опережает кобальт при любой концентрации его в растворах. Кобальт сорбируется полностью анионитом лишь при содержании его в исходном растворе $1,9 \text{ мг/дм}^3$.

Анализом сорбционного поведения золота и цинка установлено, что оба металла, конкурируя между собой, оказывают депрессирующее влияние друг на друга (рис. 2.50 а, б).

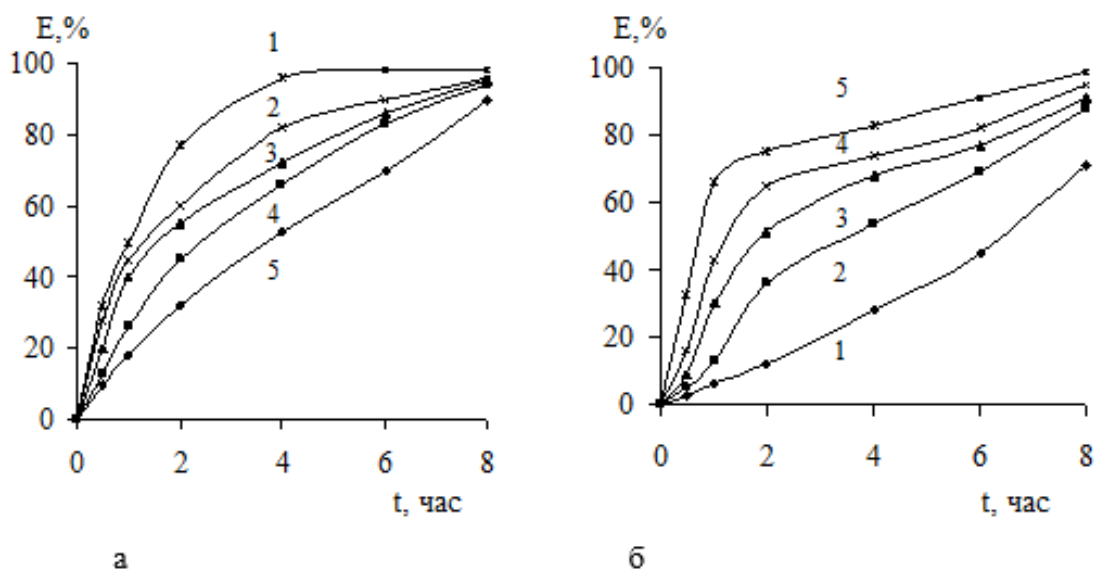


Кривые зависимости степени сорбции золота (а) и кобальта (б) при концентрации в растворах, мг/дм³: 1 – 2,2 Au и 12,0 Co; 2 – 6,5 Au и 10,0 Co; 3 – Au 9,6 и 7,0 Co; 4 – 14,0 Au и 4,5 Co; 5 – 17,9 Au и 1,9 Co.

Рис. 2.49 Взаимное влияние золота и кобальта на их сорбируемость анионитом Ионал А-7 в зависимости от соотношения концентраций и времени контакта фаз

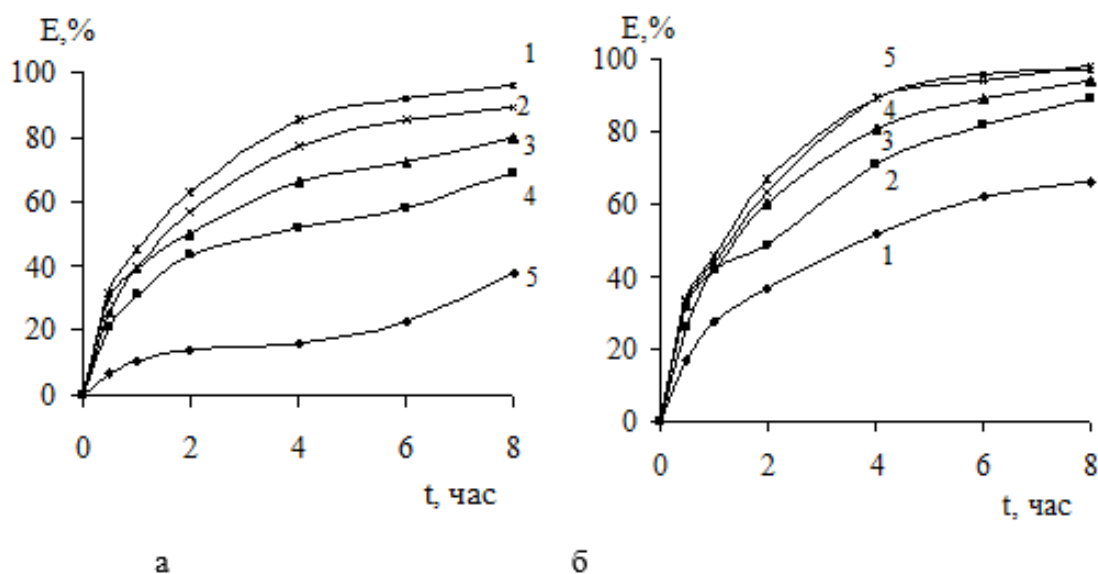
Способность анионита Ионал А-7 одновременно поглощать не только основное количество золота, но и цинка указывает на его высокую проницаемость. Золото в присутствии меди сорбируется заметно хуже, чем в паре с цинком и кобальтом. Основное количество золота (свыше 80 % за 8 часов времени контакта фаз) сорбируется анионитом Ионал А-7 из растворов с содержанием благородного металла до 9,6 мг/дм³. Медь извлекается довольно полно за 8 часов времени контакта фаз при концентрациях от 1,9 до 10,2 мг/дм³ (кривые 1-4, рис. 2.51 б). По всей видимости, это связано с тем, что при низких концентрациях медь в растворах присутствует в виде легко сорбируемого дицианокупрата $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, энергия гидратации которого составляет 201 кДж/моль. Это предопределяет высокую его конкурентоспособность, чем и объясняется большее депрессирующее влияния меди на сорбцию золота.

Сорбция меди протекает при этом довольно быстро, однако, с увеличением концентрации золота в исходных растворах степень извлечения меди снижается, особенно это наглядно видно при максимальном значении концентрации золота и минимальном - меди (кривая 1, рис. 2.51 а, б).



Кривые зависимости степени сорбции золота (а) и цинка (б) при концентрации в растворах, мг/дм³: 1 – 1,5 Au и 14,0 Zn; 2 – 4,3 Au и 11,1 Zn; 3 – Au 7,5 и 8,0 Zn; 4 – 10,9 Au и 4,4 Zn; 5 – 13,1 Au и 1,2 Zn.

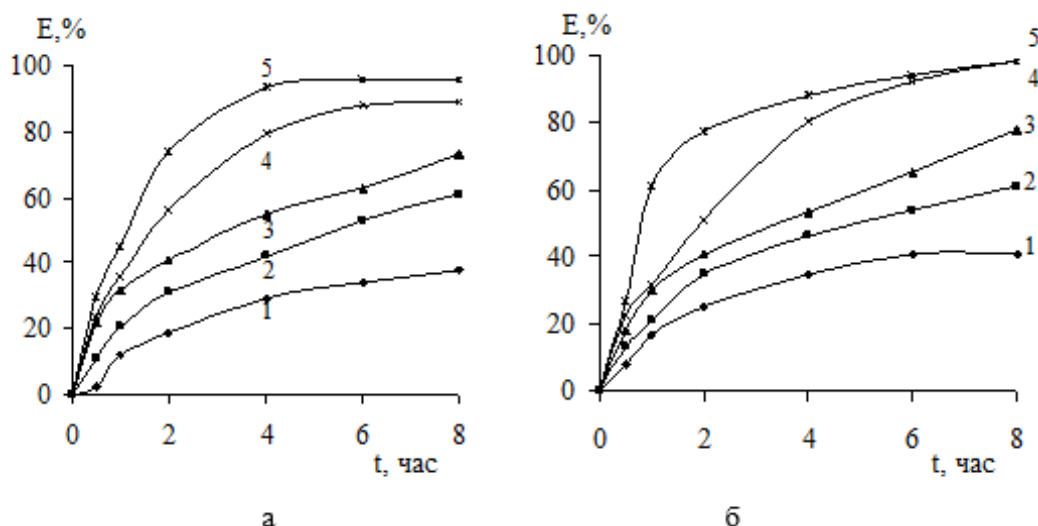
Рис. 2.50 Взаимное влияние золота и цинка на их сорбируемость анионитом Ионал А-7 в зависимости от соотношения концентраций и времени контакта фаз



Кривые зависимости степени сорбции золота (а) и меди (б) при концентрации в растворах, мг/дм³: 1 – 1,3 Au и 17,7 Cu; 2 – 4,6 Au и 13,7 Cu; 3 – Au 9,6 и 10,2 Cu; 4 – 14,0 Au и 5,6 Cu; 5 – 17,9 Au и 1,9 Cu.

Рис. 2.51 Взаимное влияние золота и меди на их сорбируемость анионитом Ионал А-7 в зависимости от соотношения концентраций и времени контакта фаз

Изменение соотношения концентрации металлов в исходных растворах, то есть увеличение концентрации в них золота и снижение содержания никеля, приводит к увеличению степени сорбции золота и, наоборот, сорбция никеля возрастает при уменьшении его концентрации и увеличении количества золота в исходных растворах (рис. 2.52). Присутствие никеля в растворах сказывается на сорбции золота тем сильнее, чем больше его исходная концентрация.



Кривые зависимости степени сорбции золота (а) и никеля (б) при концентрации в растворах, мг/дм³: 1 – 1,4 Au и 14,8; Ni 2 – 4,1 Au и 13,9 Ni; 3 – Au 7,0 и 8,4 Ni; 4 – 11,1 Au и 5,6 Ni; 5 – 13,1 Au и 1,8 Ni.

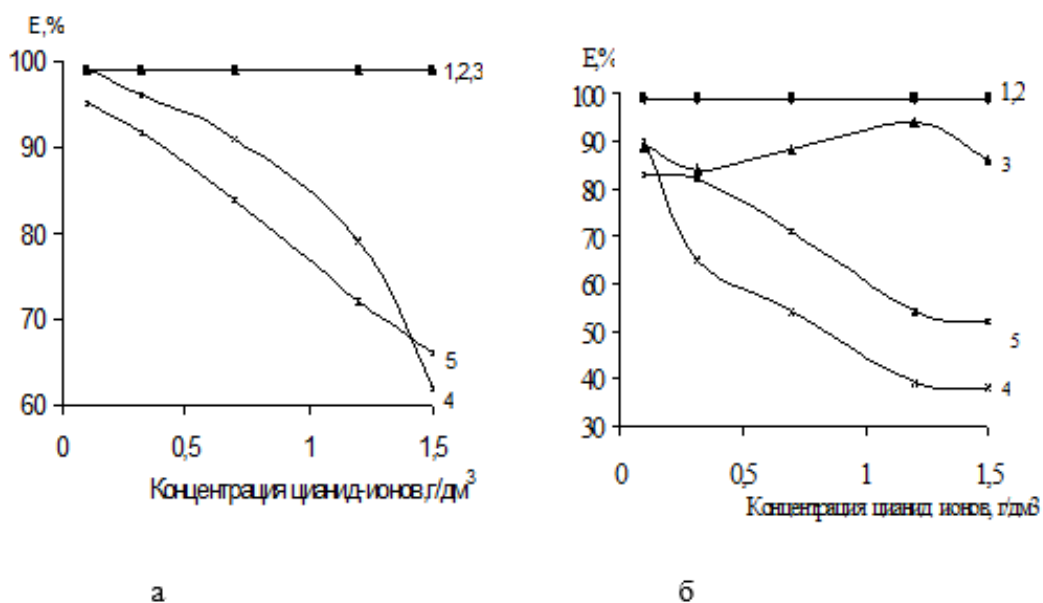
Рис. 2.52 Взаимное влияние золота и никеля на их сорбируемость анионитом Ионал А-7 в зависимости от соотношения концентраций и времени контакта фаз

Никель депрессирует сорбцию золота, в основном, при содержании его в растворах 8,4 мг/дм³ и выше. При наличии в растворах никеля степень сорбции золота при концентрации до 7,0 мг/дм³ не превышает 75 % (рис. 3.51, кривые 1-3), тогда как из растворов в паре с кобальтом и цинком (рис. 3.49, 3.50) золото сорбируется стабильно высоко при разном соотношении исходных концентраций металлов (более 90 % за 8 часов времени контакта).

Учитывая, что сорбируемость примесных металлов зависит от формы нахождения их в растворах, было изучено влияние цианид- и гидроксид-ионов на сорбционное поведение отдельно золота, никеля, цинка, меди и кобальта.

Исследования влияния цианид-ионов на сорбируемость золота и примесных металлов проводились из цианистых модельных и технологических растворов. Концентрация цианид-ионов варьировалась от 0,1 до 1,5 г/дм³, содержание никеля, цинка и кобальта в модельных растворах менялось от 2 до 8,5 мг/дм³, меди от 4,5 до 34 мг/дм³. Содержание золота в модельных растворах составило 2 мг/ дм³. Установлено, что полнота извлечения золота из

индивидуальных растворов независимо от концентрации цианид-ионов, достигается за два часа времени контакта фаз (рис. 2.53 а, б, прямые 1). Аналогично, независимо от концентрации цианид-ионов и самого металла, протекает сорбция никеля (рис. 2.53 а, б, прямые 2) В пробах, отобранных за то же время контакта фаз, обнаруживаются только следовые содержания никеля. Цинк, как предыдущие металлы, при относительно низком содержании его в растворах, в пределах 1,5–5,5 мг/ дм³, независимо от концентрации цианид-ионов сорбируется ~ на 99 % (рис. 2.53 а, прямая 3). Однако сорбируемость цинка с повышением концентрации цианид ионов в растворах с более высоким его содержанием несколько ухудшается (рис. 2.53 б, кривая 3).



1 - Au; 2 - Ni; 3 - Zn; 4 - Cu; 5 - Co

Содержание в растворах, мг/дм³: Au–2,0; Cu–16,8; Zn–5,5; Ni–3,8; Co–5,6 (а)
Au–2,0; Cu–34,0; Zn–8,5; Ni–7,1; Co–8,4 (б).

Рис. 2.53 Влияние цианид-ионов на сорбцию золота и примесных металлов анионитом Ионал А-7

Извлечение цинка при концентрации цианид-ионов в растворах от 0,5 до 1,5 г/дм³ при 2-х часовом времени контакта фаз снижается на 13-15 %.

Повышение концентрации цианид-ионов весьма существенно сказывается на сорбируемости меди и кобальта при любой их концентрации в растворах, причем, степень извлечения меди и кобальта снижается тем больше, чем больше концентрация этих металлов и цианид-ионов в исходных растворах [26]. Так, если степень извлечения меди из растворов с содержанием её 4,5 мг/дм³ с увеличением концентрации цианид-ионов с 0,1 до 1,5 г/дм³ уменьшается с 99 до 89%, то из растворов с концентрацией 34 мг/ дм³– до 38 % (рис. 2.53 б, кривая 4).

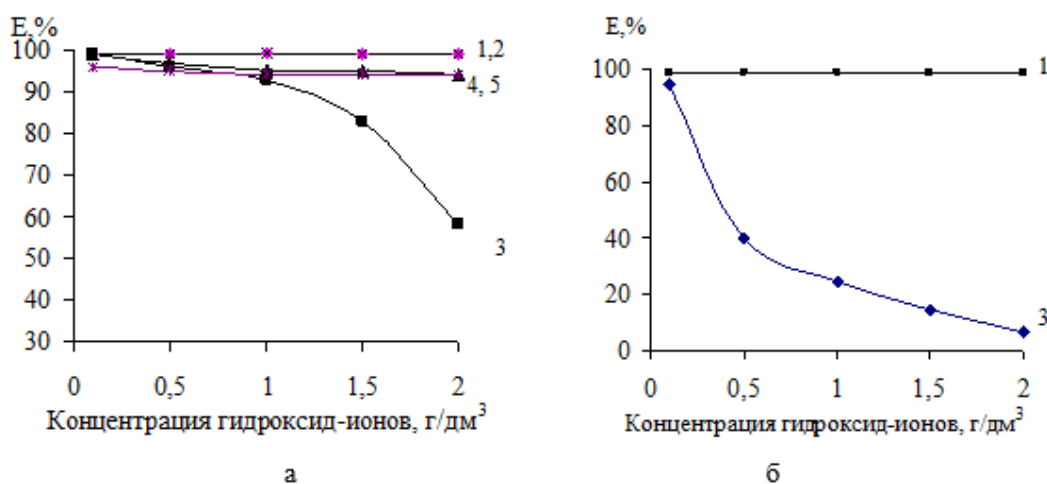
При содержании кобальта в его индивидуальном растворе в количестве 2 мг/ дм³ степень извлечения его с ростом концентрации цианид-ионов

снижается с 99 до 80 %. При более высоких концентрациях кобальта в растворах, например, 5,2 и 8,4 мг/дм³, степень извлечения его снижается с 90,5 до 76,5 % и 82 до 54 % соответственно.

Изучением процесса сорбции золота из технологического раствора ионов с повышенной концентрации цианид-ионов при $V_c:V_p=1:500$ установлено, что степень извлечения благородного металла остается практически неизменно высокой и составляет за 8 часов времени контакта фаз 81,3 %, при этом, за счет снижения степени извлечения меди (с 92,5 до 65,7 %) и железа с (13,3 до 1,5 %) селективность извлечения золота существенно возрастает. В области проводимых исследований содержание гидроксид-ионов в растворах составило 0,1-2,0 г/дм³. В данном диапазоне концентраций степень извлечения золота из модельных растворов контакта фаз обоими сорбентами достигается полноты за 2 часа (рис. 2.54 а, б, прямые 1). Концентрация гидроксид-ионов не влияет на сорбцию никеля, меди и кобальта (рис. 2.54 а, прямые 2,4,5). Увеличение концентрации гидроксид-ионов в наибольшей степени сказывается на сорбируемости цинка.

Изучен процесс сорбции золота анионитом Ионал А-7 в зависимости от природы противоиона в хлоридной, сульфатной, нитратной, цианидной и роданидной формах из технологического раствора. Установлено, что способность ионита к образованию координационных соединений с цианокомплексными анионами золота и примесных металлов существенно зависит от природы противоиона сорбента.

Обнаружено, что сорбция золота анионитом Ионал А-7 протекает наиболее полно (свыше 98 %) и достаточно быстро (2-4 часа) в Cl^- и SO_4^{2-} форме (рис. 2.55, кривые 1, 2), однако примесные металлы также быстро и полно переходят в фазу смолы (рис. 2.56, кривые 1, 2).

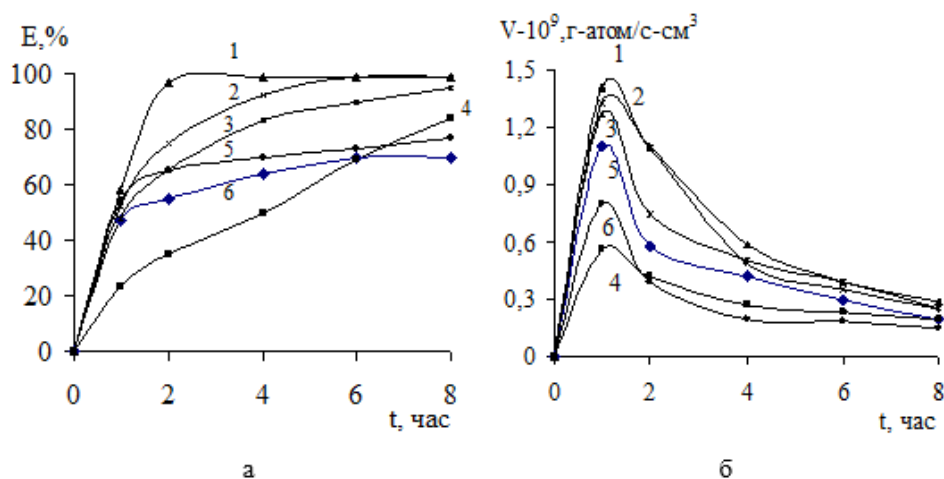


1 - Au; 2 - Ni; 3 - Zn; 4 - Cu; 5 - Co

Содержание в растворах, мг/дм³: Au-2,0; Cu-34,0; Zn-8,5; Ni-7,1; Co-8,4

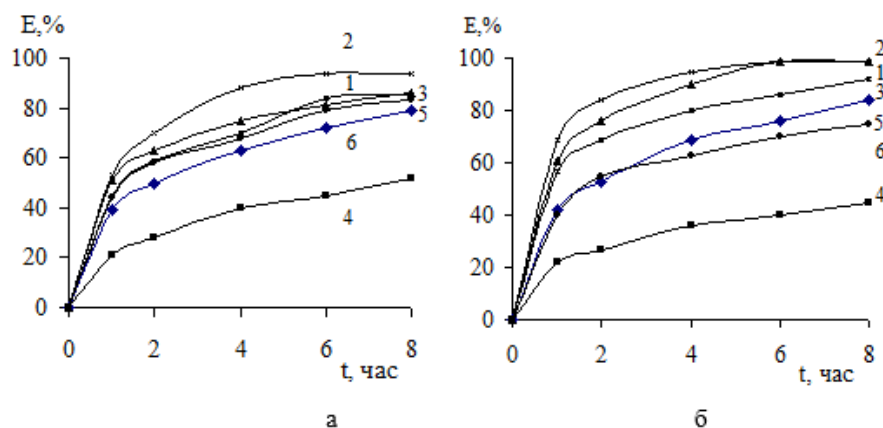
Рис. 2.54 Влияние гидроксид-ионов на сорбцию золота и примесных металлов анионитами Ионал А-7 (а) и Ионал А-13 (б)

Извлечение благородного металла из раствора анионитом Ионал А-7 в OH^- форму, протекает медленнее, чем в Cl^- и SO_4^{2-} форме, но за 8 часов контакта фаз золото поглощается сорбентом на 93 %. Заметно ниже располагаются кривые извлечения золота анионитом, заряженным в NO_3^- , CNS^- и CN^- формы (рис. 2.55, кривые 4-6). Наиболее селективно анионит Ионал А-7 сорбирует золото в CNS^- -форме, поскольку степень извлечения меди и цинка не превышает 50 % (рис. 2.56, кривые 4).



Смола в: 1— Cl^- ; 2— SO_4^{2-} ; 3— OH^- ; 4— CNS^- ; 5— NO_3^- ; 6— CN^- — форме

Рис. 2.55 Зависимость сорбции золота анионитом Ионал А-7 от природы противоиона



Смола в: 1 — Cl^- ; 2— SO_4^{2-} ; 3 — OH^- ; 4 — CNS^- ; 5— NO_3^- ; 6— CN^- — форме

Рис. 2.56 Зависимость сорбции меди (а) и цинка (б) анионитом Ионал А-7 от природы противоиона

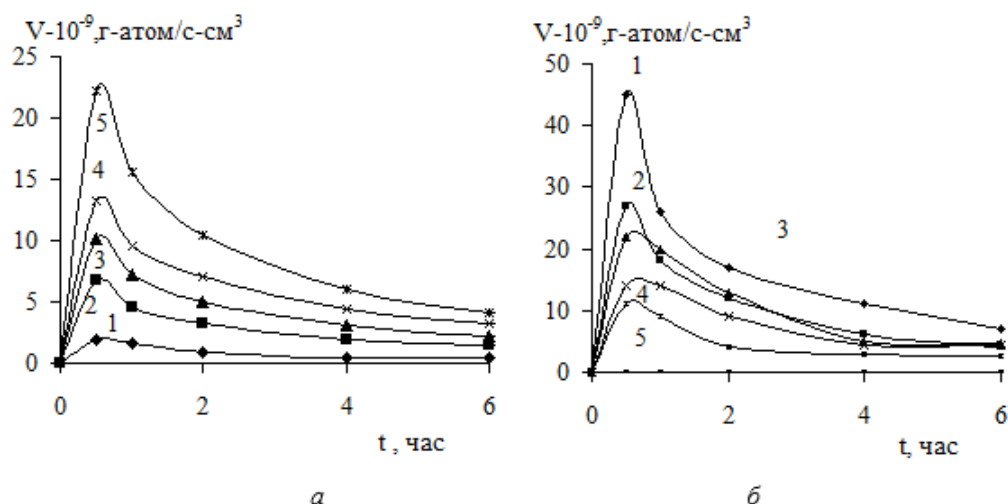
Несмотря на то, что перевод смолы в Cl^- и SO_4^{2-} формы увеличивает степень и скорость сорбции золота, а сорбент, заряженный в CNS^- форму, извлекает его селективно, предпочтительнее вести процесс сорбции анионитом, заряженным в OH^- форму, поскольку в первом случае существует

опасность снижения pH и образования синильной кислоты, а во втором возникают затруднения при элюации роданит-ионов из фазы сорбента.

2.9.4 Исследование кинетики сорбции золота

Для установления специфики сорбционного поведения золота и примесных металлов при их совместном присутствии в растворах выполнены исследования по изучению влияния друг на друга, а именно на скорость извлечения.

При совместном присутствии в растворе золота и кобальта (рис. 2.57), наличие в растворе кобальта практически не оказывает влияние на скорость сорбции золота по сравнению с другими металлами. С увеличением концентрации золота в исходных растворах скорость его извлечения возрастает. При максимальном содержании благородного металла в растворе, равном $17,9 \text{ мг/дм}^3$, скорость извлечения составляет $22,2 \cdot 10^{-9} \text{ г-атом/с}\cdot\text{см}^3$. Аналогичная зависимость прослеживается в присутствии кобальта, скорость извлечения которого возрастает по мере увеличения его исходной концентрации.

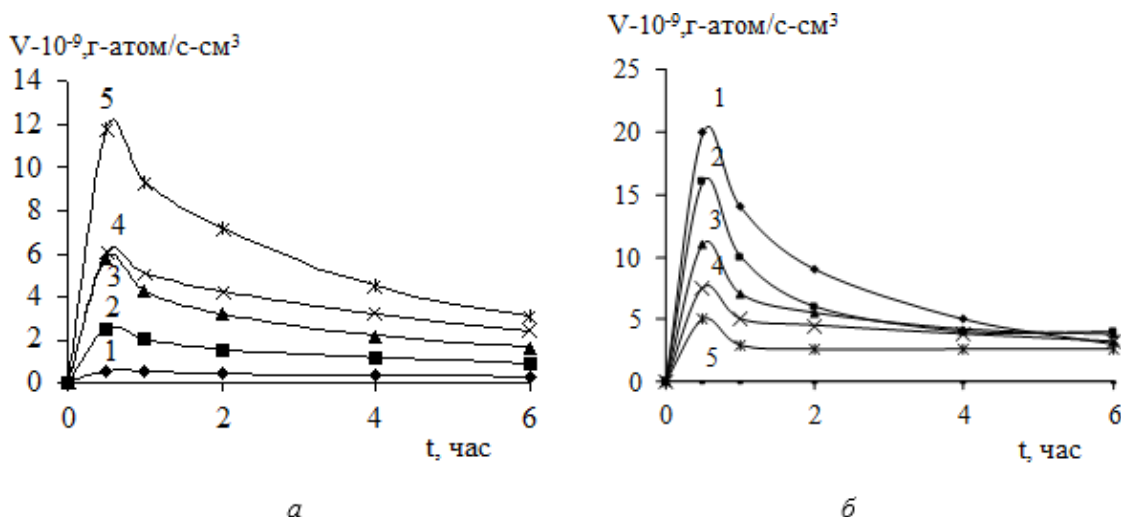


Кинетические кривые сорбции золота (а) и кобальта (б) при концентрации в растворах, мг/дм^3 : 1 – 2,2 Au и 12,0 Co; 2 – 6,5 Au и 10,0 Co; 3 – Au 9,6 и 7,0 Co; 4 – 14,0 Au и 4,5 Co; 5 – 17,9 Au и 1,9 Co.

Рис. 2.57 Зависимость скорости сорбции золота и кобальта при парном присутствии их в растворах анионитом Ионал А-7

В системе золото – цинк (рис. 2.58) скорость извлечения цинка увеличивается с возрастанием его в исходном растворе. При максимальном содержании цинка в растворе (14 мг/дм^3) скорость его сорбции составляет $20,9 \cdot 10^{-9} \text{ г-атом/с}\cdot\text{см}^3$, что является наибольшим показателем. По всей вероятности, это объясняется тем, что низкая концентрация золота практически не препятствует извлечению цинка. Полнота и скорость

извлечения золота возрастает с увеличением концентрации благородного металла и уменьшением цианокмплесков цинка. Скорость извлечения колеблется от $0,4 \cdot 10^{-9}$ г-атом/с·см³ до $12,5 \cdot 10^{-9}$ г-атом/с·см³. При равной концентрации золота и цинка ($\sim 8,0$ мг/дм³) в растворе скорость извлечения золота составляет $5,9 \cdot 10^{-9}$ г-атом/с·см³, а цинка 11,4.

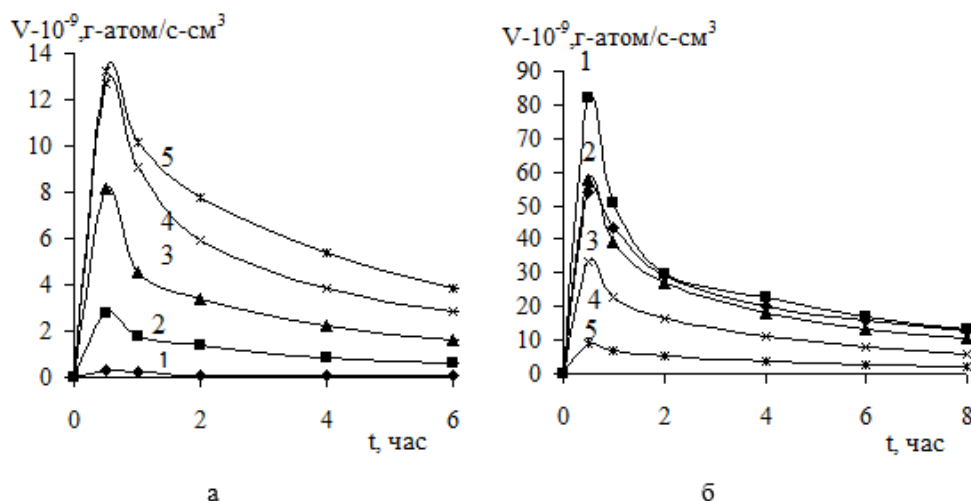


Кинетические кривые сорбции золота (а) и цинка (б) при концентрации в растворах, мг/дм³: 1 – 1,5 Au и 14,0 Zn; 2 – 4,3 Au и 11,1 Zn; 3 – Au 7,5 и 8,0 Zn; 4 – 10,9 Au и 4,4 Zn; 5 – 13,1 Au и 1,2 Zn;

Рис. 2.58 Зависимость скорости сорбции золота и цинка при парном присутствии их в растворах анионитом Ионал А-7

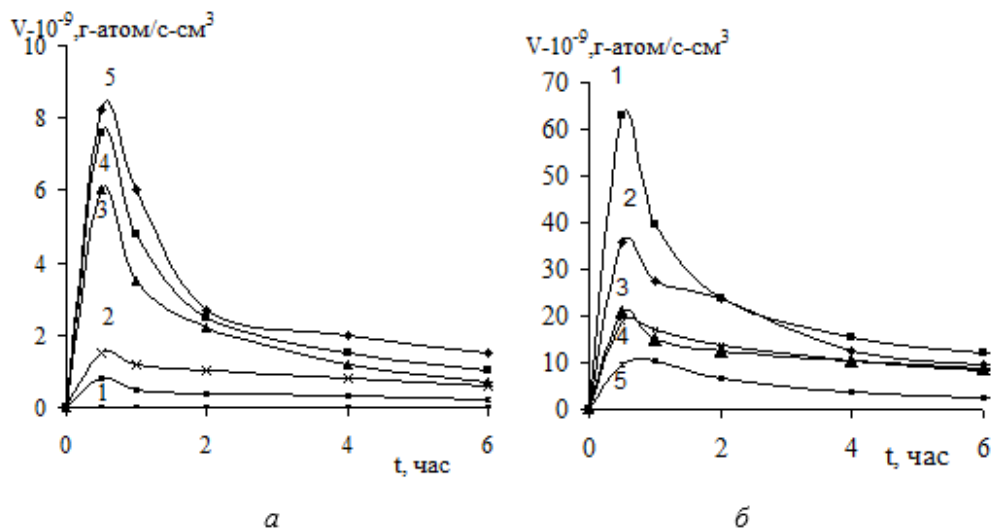
В системе золото – медь (рис. 2.59 а, б), можно наблюдать, что с повышением концентрации золота скорость его извлечения повышается. Увеличение скорости извлечения меди фиксируется с возрастанием ее концентрации. Так скорость извлечения золота увеличивается с $0,3 \cdot 10^{-9}$ г-атом/с·см³ до $13,8 \cdot 10^{-9}$ г-атом/с·см³, а меди с $8 \cdot 10^{-9}$ г-атом/с·см³ до $82 \cdot 10^{-9}$ г-атом/с·см³. Наличие в растворе относительно большой концентрации меди, оказывает депрессирующее влияние на золото и наоборот. При равном соотношении золота и меди (~ 10 мг/дм³) скорость извлечения последнего равна $56,4 \cdot 10^{-9}$ г-атом/с·см³, что в 6,96 раз превышает данный показатель для золота.

Среди изученных конкурентных тяжелых цветных металлов наиболее сильное препятствующее влияние на сорбцию золота оказывает никель (рис. 2.60), причём даже большее, чем в смеси с другими примесными металлами. Оказалось, что чем сложнее состав растворов, тем больше понижается скорость извлечения золота. С усложнением состава раствора при совместном присутствии с золотом двух примесных металлов скорость сорбции золота снижается. Даже активно сорбируясь, медь совместно с кобальтом, а также с цинком (рис. 2.61, кривая 1, 2), в меньшей степени воздействуют при таком сочетании их в растворах на сорбционные свойства анионита Ионал А-7 по отношению к благородному металлу.



Кинетические кривые сорбции золота (а) и меди (б) при концентрации в растворах, мг/дм³: 1 – 1,3 Au и 17,7 Cu; 2 – 4,6 Au и 13,7 Cu; 3 – Au 9,6 и 10,2 Cu; 4 – 14,0 Au и 5,6 Cu; 5 – 17,9 Au и 1,9 Cu.

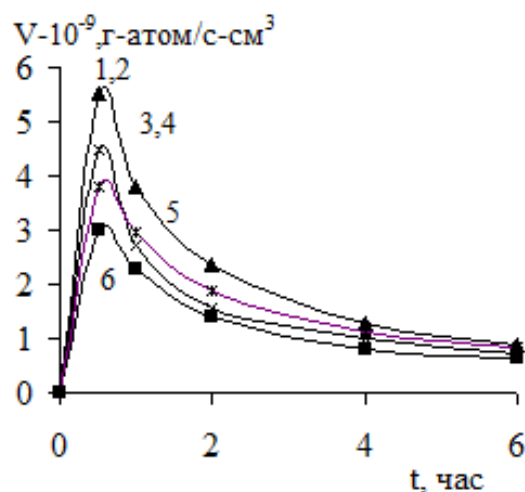
Рис. 2.59 Зависимость скорости сорбции золота и меди при парном присутствии их в растворах анионитом Ионал А-7



Кинетические кривые сорбции золота (а) и никеля (б) при концентрации в растворах, мг/дм³: 1 – 1,4 Au и 14,8; Ni 2 – 4,1 Au и 13,9 Ni; 3 – Au 7,0 и 8,4 Ni; 4 – 11,1 Au и 5,6 Ni; 5 – 13,1 Au и 1,8 Ni;

Рис. 2.60 Зависимость скорости сорбции золота и никеля при парном присутствии их в растворах анионитом Ионал А-7

Немного с меньшей скоростью $4,5 \cdot 10^{-9}$, г-атом/с·см³ и $4,51 \cdot 10^{-9}$, г-атом/с·см³ за 1 час, но довольно эффективно золото сорбируется из растворов, содержащих цинк и кобальт, цинк и никель (рис. 2.61, кривая 3,4).



совместно с 1— Cu и Co; 2— Cu и Zn; 3— Zn и Co; 4— Zn и Ni; 5— Ni и Co; 6— Cu и Ni.

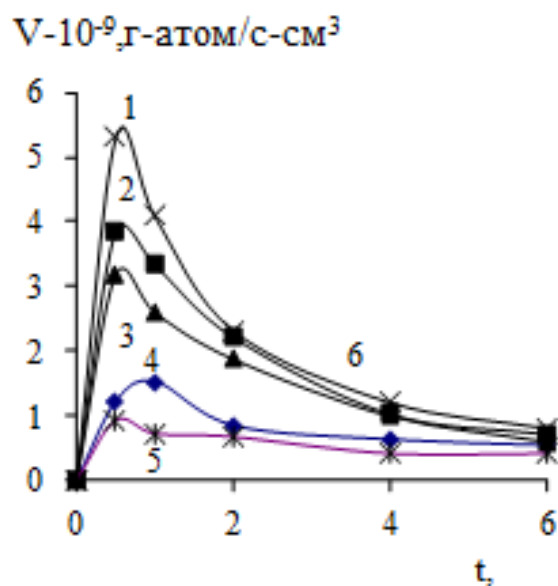
Рис. 2.61 Кинетические кривые зависимости сорбции золота от состава растворов анионитом Ионал А-7

Большее влияние тяжелых цветных металлов на сорбционные свойства анионита Ионал А-7 прослеживается при сорбции золота из растворов совместно с цинком и кобальтом (рис. 2.61 б, кривая 3), медью и никелем (рис. 2.62 б, кривая 6). Скорость извлечения благородного металла при такой комбинации металлов в растворах снижается ~ до $3,02 \cdot 10^{-9}$ г-атом/с·см³ и $3,8 \cdot 10^{-9}$ г-атом/с·см³ соответственно. Скорость извлечения золота при наличии в растворах трёх примесных металлов: кобальта, цинка и меди (рис. 2.62, кривая 1); никеля, кобальта и цинка (рис. 2.62, кривая 2); кобальта, меди и никеля (рис. 2.62, кривая 3); меди, цинка и никеля (рис. 2.62, кривая 4) составляет 5,3; 3,86; 3,18; $1,2 \cdot 10^{-9}$ г-атом/с·см³ соответственно. Наконец, из растворов с четырьмя металлами скорость сорбции золота равна $1,2 \cdot 10^{-9}$ г-атом/с·см³ (рис. 2.62, кривая 5).

Поскольку помимо золота анионит Ионал А-13 сорбирует в основном цинк, было изучено влияние цинка на сорбируемость благородного металла. Как, видно из полученных данных, скорость сорбции золота с увеличением концентрации цинка, заметно снижается (рис. 2.63).

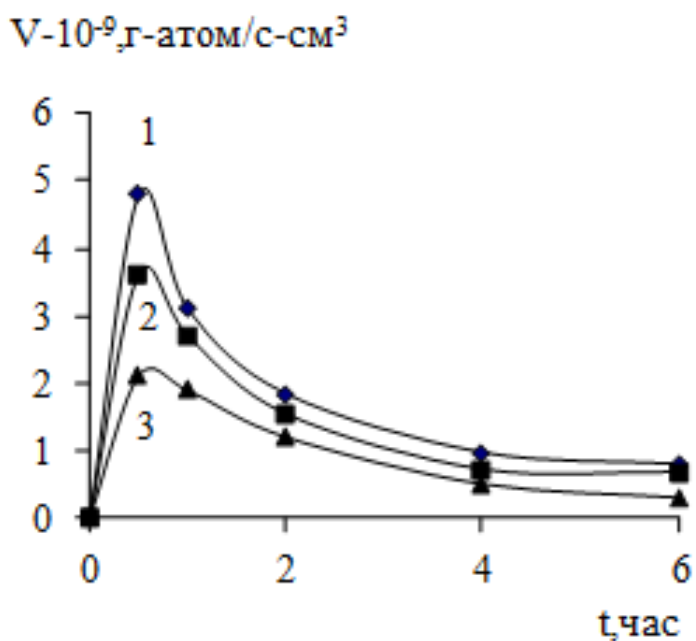
Поскольку большое влияние на извлечение металлов оказывает концентрация цианид- и гидроксид-ионов, была изучена кинетика сорбируемости примесных металлов от данного фактора. Увеличение концентрации цианида натрия с 0,1 до 1,5 г/дм³ в модельных растворах позволило существенно снизить скорость извлечения (рис. 2.64) кобальта и меди (рис. 2.65).

Цинк, трансформируясь из цианидного комплекса в гидроксидный, при увеличении концентрации гидроксид ионов в растворе, заметно хуже переходит в фазу анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 (рис. 2.66).



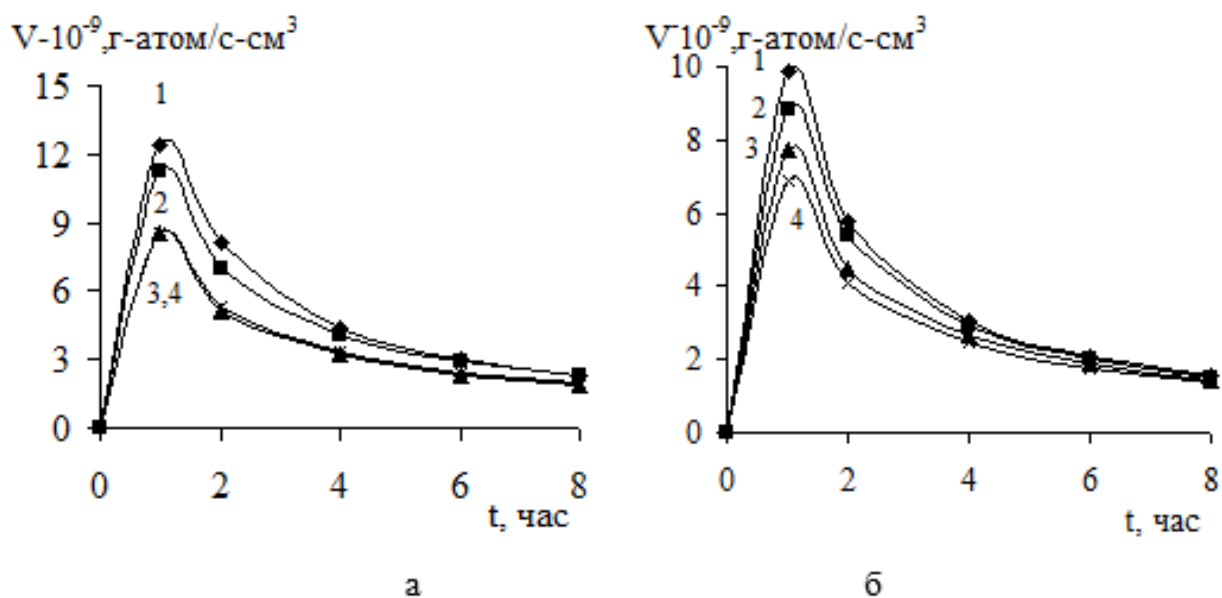
совместно с 1 – Cu, Zn и Co; 2 – Co, Zn и Ni; 3 – Cu, Ni и Co; 4 – Cu, Zn и Ni; 5 – Cu, Zn, Co и Ni;

Рис. 2.62 Кинетические кривые зависимости сорбции золота от состава растворов анионитом Ионал А-7



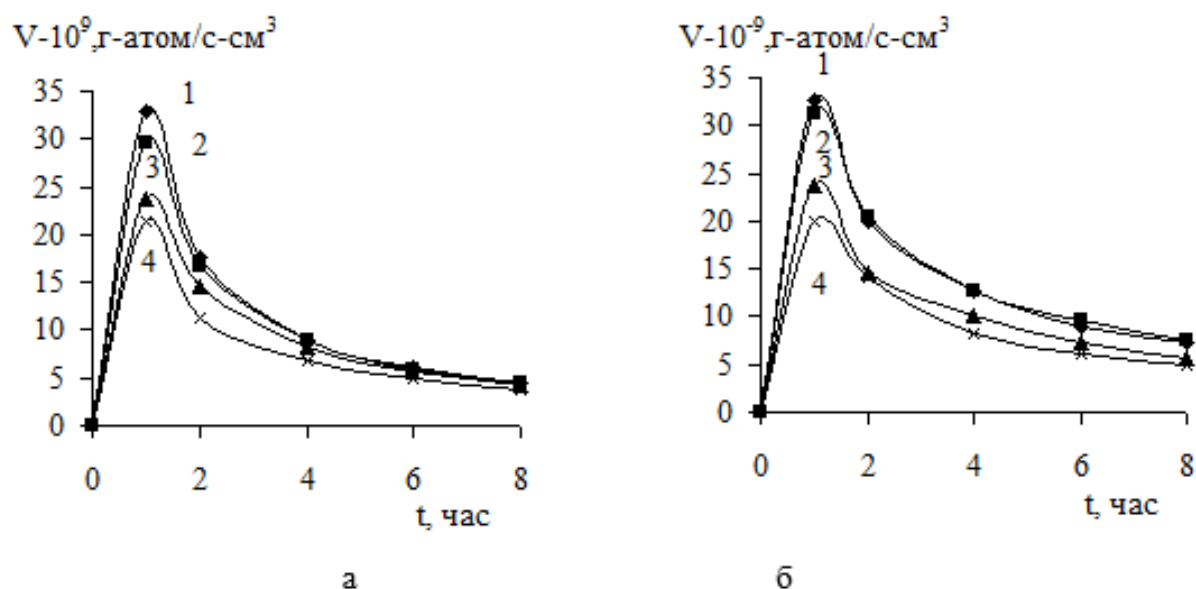
Концентрация цинка, мг/дм³: 1 – 2,8; 2 – 5,9; 3 – 8,9

Рис. 2.63 Кинетические кривые зависимости сорбции золота от состава растворов анионитом Ионал А-13



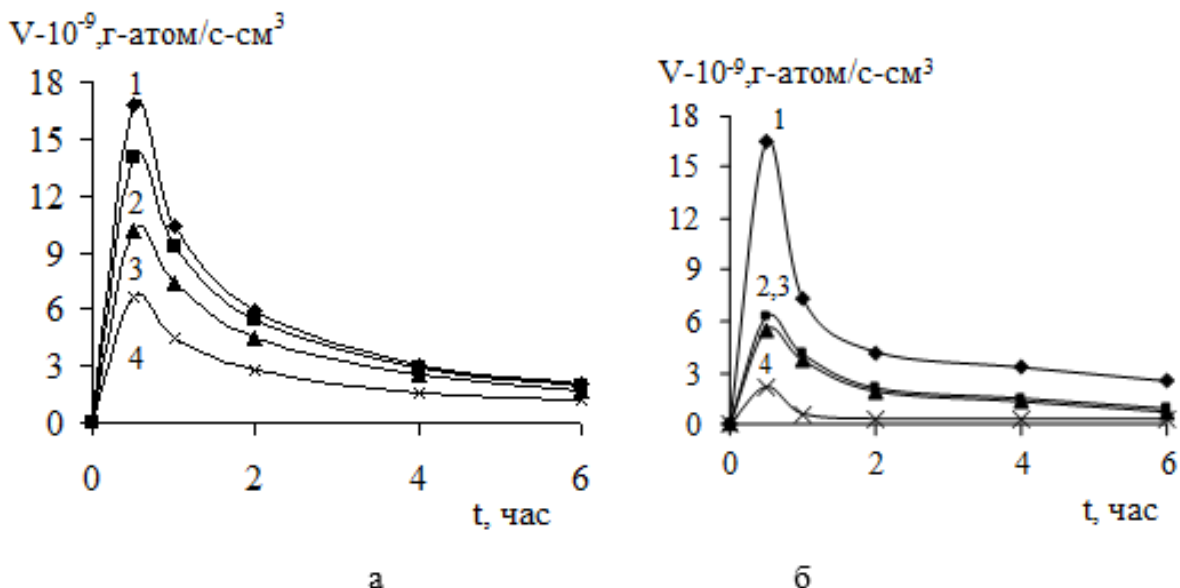
Кинетические кривые сорбции кобальта анионитом Ионал А-7 при концентрации цианид-ионов, г/дм³ 1 – 0,3; 2 – 0,7; 3 – 1,2; 4 – 1,5. Содержание в растворах, мг/дм³: Со–6,0 (а) и Со–9,8 (б).

Рис. 2.64 Зависимость скорости сорбции кобальта от концентрации цианид-ионов



Кинетические кривые сорбции меди анионитом Ионал А-7 при концентрации цианид-ионов, г/дм³ 1 – 0,3; 2 – 0,7; 3 – 1,2; 4 – 1,5. Содержание в растворах, мг/дм³: Cu–34,0 (а) и Cu–16,8 (б)

Рис. 2.65 Зависимость скорости сорбции меди от концентрации цианид-ионов



Кинетические кривые сорбции цинка анионитами Ионал А-7(а) и Ионал А-13(б) при концентрации гидроксид-ионов, г/дм³ 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0

Рис. 2.66 Зависимость скорости сорбции цинка от концентрации гидроксид-ионов

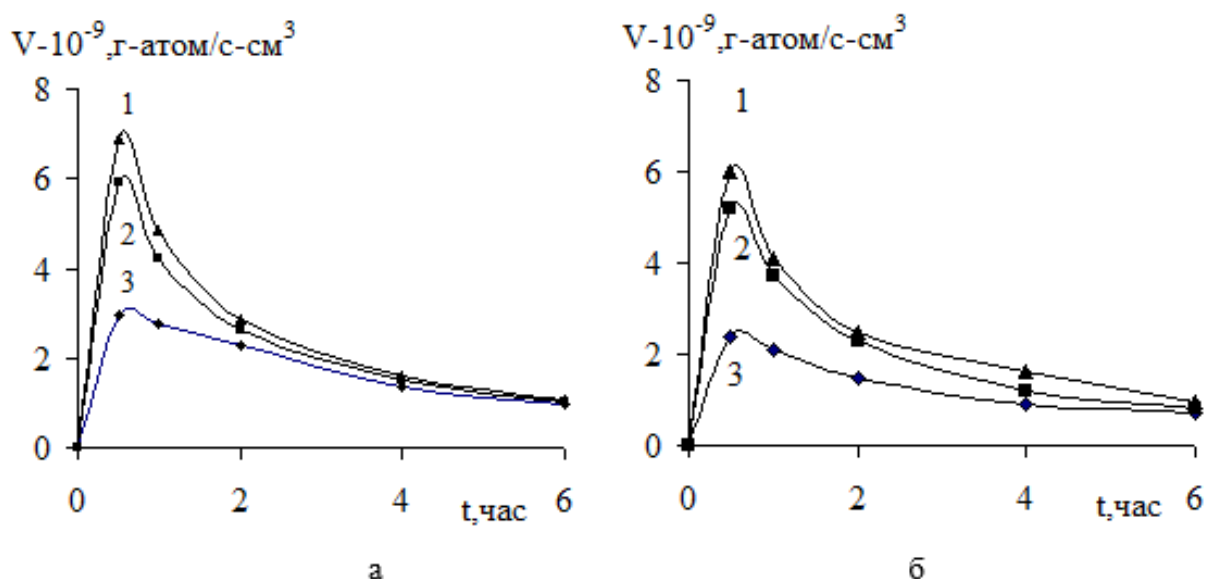
С увеличением концентрации гидроксид-ионов с 0,1 г/дм³ до 2,0 г/дм³ скорость извлечения цинка, при его концентрации в исходных растворах 9,8 мг/дм³, снижается в 2,5 (Ионал А-7) и в 7,5 (Ионал А-13) раз, соответственно. Поскольку степень и скорость сорбции золота зависят от многих факторов, были проведены исследования влияния температуры, размера гранул ионитов, концентрации благородного металла, а также скорости перемешивания на кинетику извлечения золота анионитами Ионал А-7 и Ионал А-13.

Из показанных на рис. 2.67 данных можно сделать вывод о том, что с увеличением температуры скорость сорбции золота возрастает. К примеру, за 30 минут контакта фаз при 40 °С, скорость сорбции золота составляет $6,9 \cdot 10^{-9}$ г-атом/с·см³, а при 25 °С $5,92 \cdot 10^{-9}$ г-атом/с·см³ что в 2,31 и 1,98 раза превышает аналогичный показатель скорости извлечения благородного металла при относительно низкой температуре (15 °С). Данная закономерность, по всей видимости, объясняется влиянием совокупности таких факторов, как увеличение размера пор анионита, ослабление межмолекулярной и внутримолекулярной связей с повышением температуры.

С повышением температуры происходит набухание смолы, увеличиваются ее линейные размеры, одновременно с этим увеличивается ее пористость (межструктурное пространство), что способствует облегчению проникновения обменных ионов в структуру ионита.

Ход кривых зависимостей $F=(\sqrt{t})$ (рис. 2.68 а) и $V=(t)$ (рис. 2.68 б), позволяет предположить, что независимо от температуры процесс сорбции благородного металла лимитируется внешнедиффузионными ограничениями.

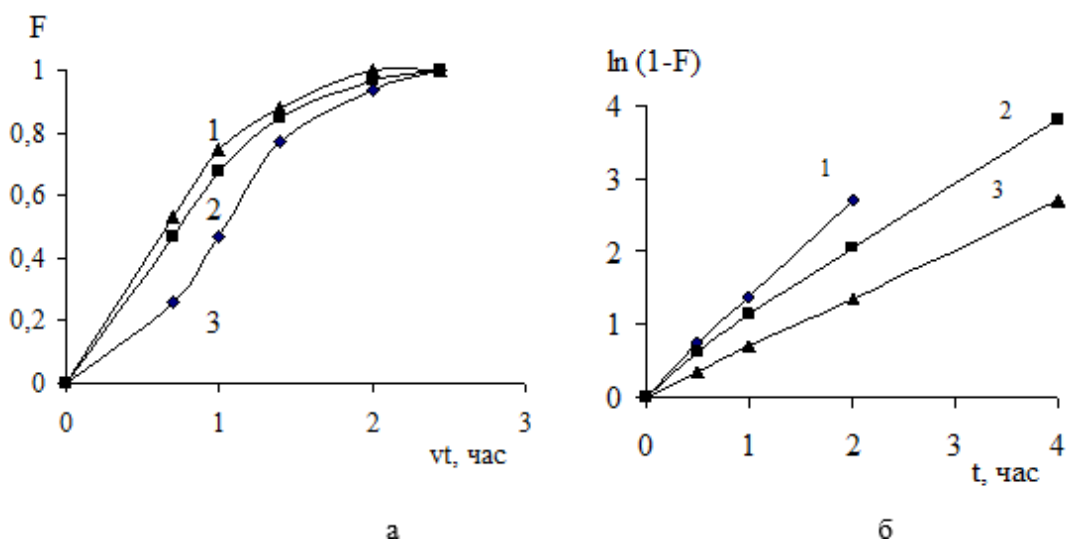
Значительное влияние на скорость сорбции золота оказывает размер зерен анионита (рис. 2.69).



Температура, °C: 1 - 40; 2 – 25; 3 – 15.

Рис. 2.67 Зависимость скорости сорбции золота от температуры анионитами Ионал А-7 (а) и Ионал А-13 (б)

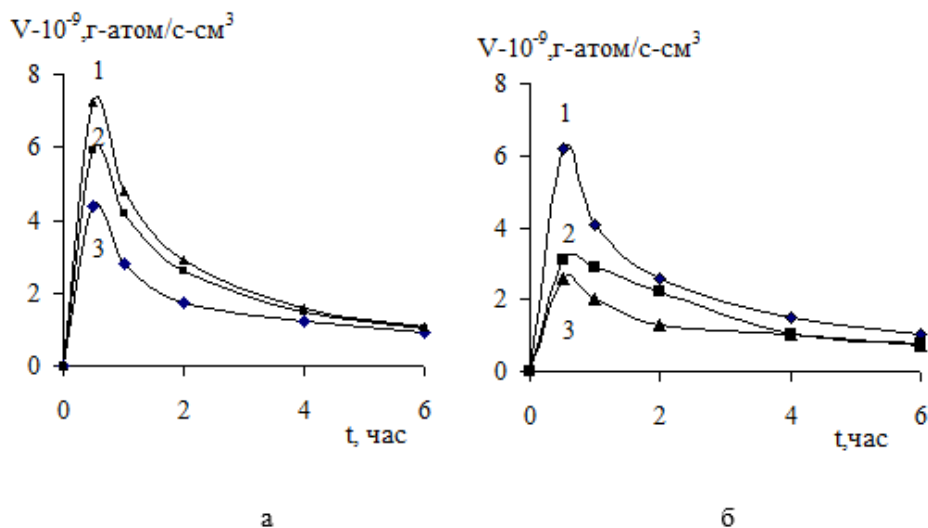
Увеличение размера зерен от 0,1 до 0,5 мм приводит к снижению скорости перехода ионов благородного металла из жидкой фазы в твердую в 1,65 раза. Эту закономерность можно объяснить тем, что с увеличением размера гранул ионита происходит уменьшение площади поверхности обмена между раствором и сорбентом.



Температура, °C: 1 - 40; 2 – 25; 3 – 15

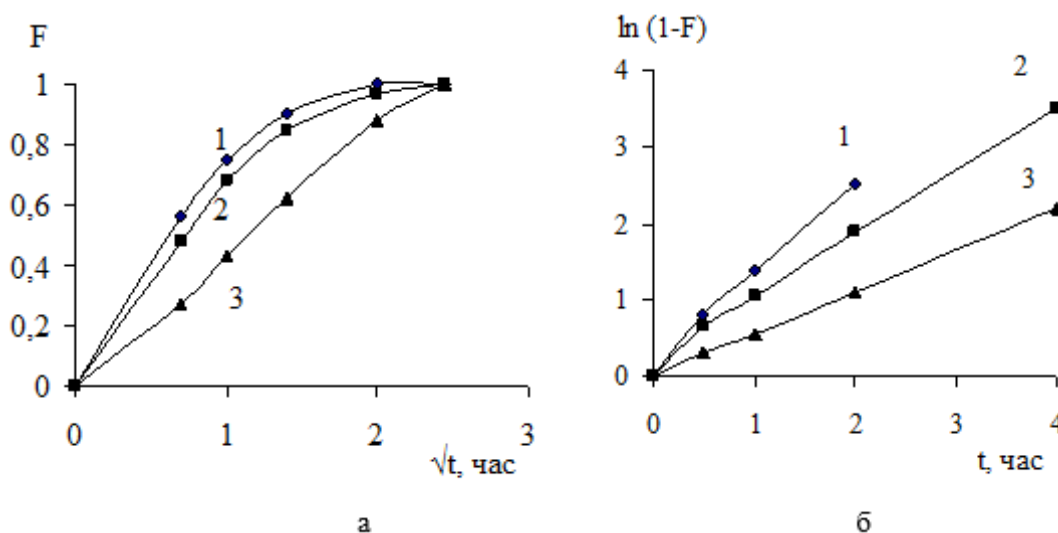
Рис. 2.68 Изменение скорости сорбции золота смолой Ионал А-7 во времени в зависимости от температуры

Характер кривых зависимости $F=(\sqrt{t})$ имеет криволинейный характер (рис. 2.70 а, кривые 1,2), свидетельствующий о внешнедиффузионных ограничениях сорбции золота при размерах зерен от 1,0 до 3,0 мм, тогда как кривая 3 (рисунок 3.70 а) указывает на протекание процесса во внутридиффузионной области при размере гранул 5,0 мм. Прямые зависимости $\ln (1-F)=f(t)$ (рис. 2.70 б) своим прямолинейным ходом подтверждают, что процесс сорбции лимитируется пленочной диффузией.



Диаметр зерен смол, мм: 1,0 - 1; 3,0 – 2; 5,0 – 3

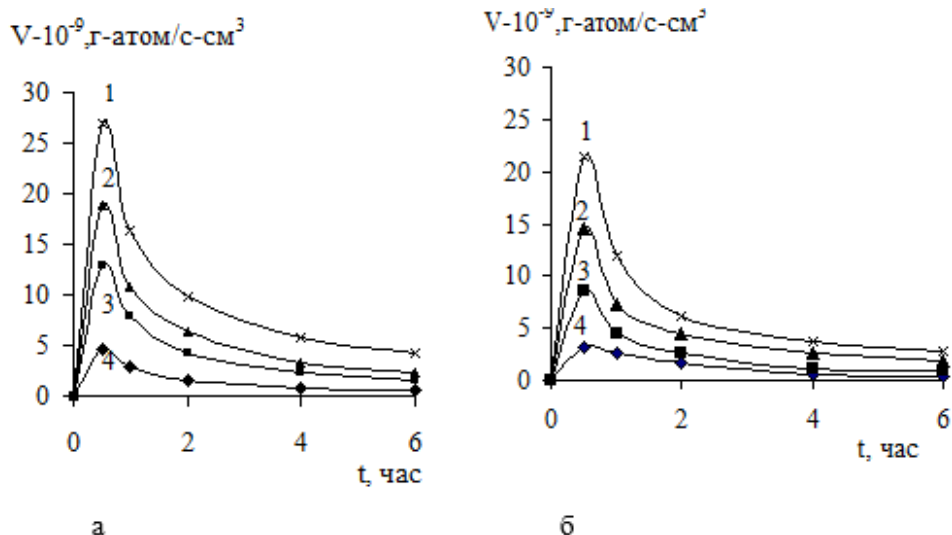
Рис. 2.69 Изменение скорости сорбции золота во времени в зависимости от крупности зерен анионитами Ионал А-7(а) и Ионал А-13 (а)



Диаметр зерен смол, мм: 1,0 - 1; 3,0 – 2; 5,0 – 3

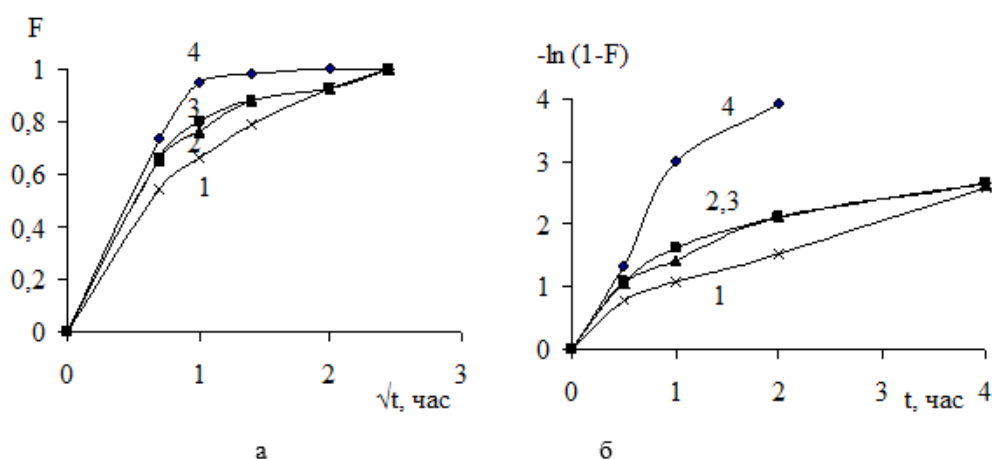
Рис. 2.70 Изменение скорости сорбции золота смолой Ионал А-7 во времени в зависимости от крупности зерен

С увеличением концентрации благородного металла в изученных пределах скорость сорбции золота анионитами Ионал А-7 и Ионал А-13 возрастает (рис. 2.71 а, б). Поскольку скорость сорбции цианидных комплексов золота прямопропорциональна концентрации его во внешнем растворе, это является свидетельством протекания процесса как во внешне- (при низкой концентрации золота), так и во внутридиффузионной (при высокой концентрации золота) области. С ростом концентрации внешнего раствора происходит увеличение проникновения противоионов из приграничного слоя во внутренние слои ионита.



Концентрация золота, мг/дм³: 1 -44; 2 -24; 3-15,0; 4-4,5

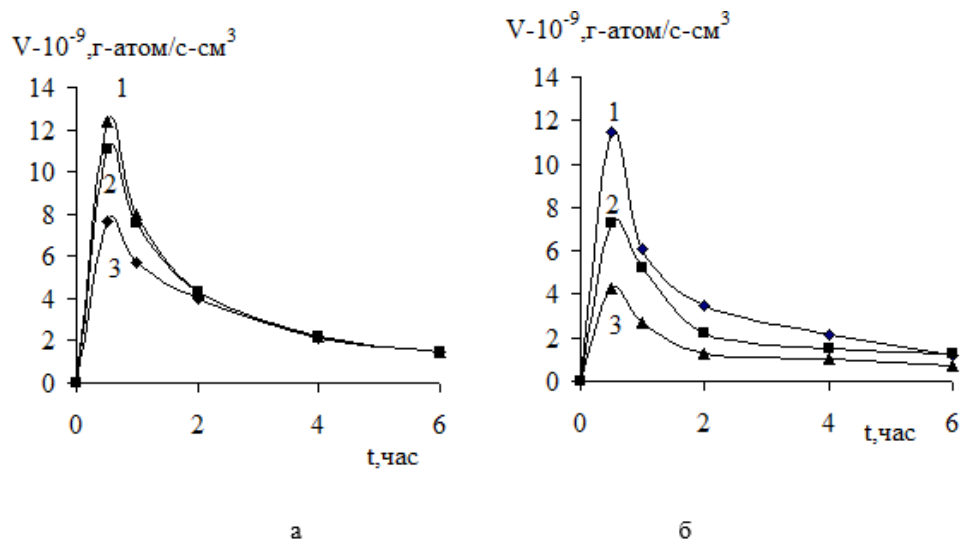
Рис. 2.71 Изменение скорости сорбции золота во времени в зависимости от его концентрации анионитами Ионал А-7 (а) и Ионал А-13 (б)



Концентрация золота, мг/дм³: 1 -44; 2 -24; 3-15,0; 4-4,5

Рис. 2.72 Зависимость скорости сорбции золота от его концентрации

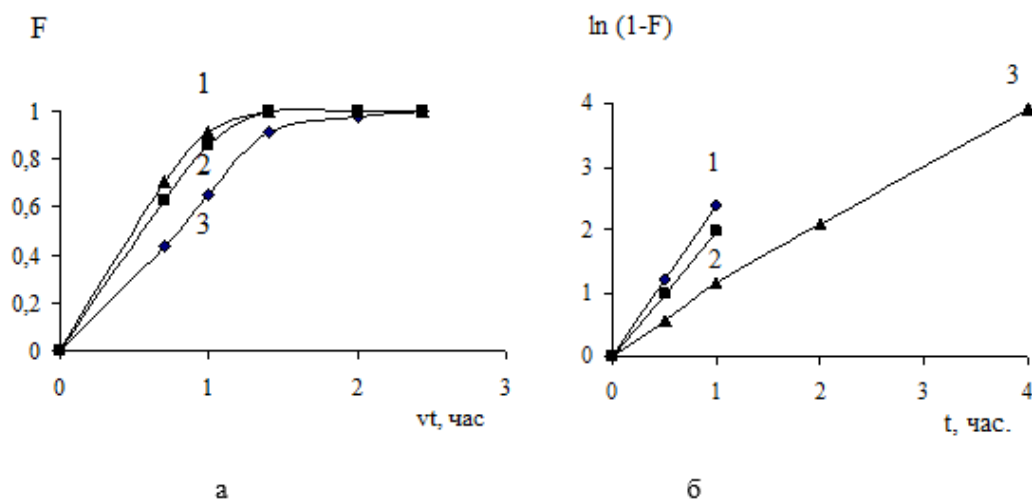
Скорость и степень извлечения золота может зависеть от интенсивности перемешивания раствора. Полученные данные свидетельствуют о том, что интенсивность перемешивания оказывает заметное влияние на скорость процесса (рис. 2.73 а, б). С увеличением скорости перемешивания процесс переходит из внешнедиффузионной области во внутридиффузионную.



Скорость перемешивания фаз, об/мин.: 1–750; 2–500; 3 – 250

Рис. 2.73 Изменение скорости сорбции золота анионитами Ионал А-7 (а) и Ионал А-13 (б) во времени в зависимости от интенсивности перемешивания фаз

Кривые зависимости $F=(\sqrt{t})$ имеют криволинейный характер (рис. 2.74 а, кривые 1,2), свидетельствующий о внешнедиффузионных ограничениях сорбции золота при скорости перемешивания равном 750 и 500 об/мин, тогда как кривая 3 (рис. 2.74 а) указывает на протекание процесса во внутридиффузионной области при 250 об/мин.

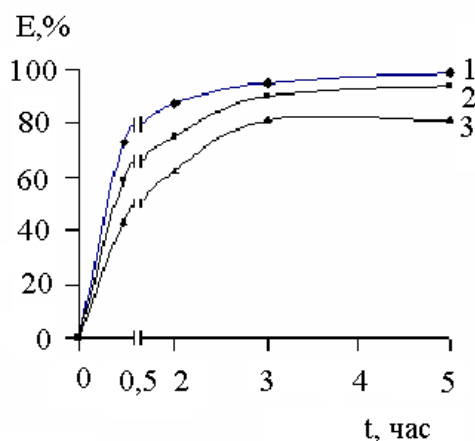


Скорость перемешивания фаз, об/мин.: 1–750; 2–500; 3 – 250

Рис. 2.74 Изменение скорости сорбции золота смолой Ионал А-7 во времени в зависимости от интенсивности перемешивания фаз

График зависимости $\ln(1-F) = f(t)$ (рис. 2.74 б) своим прямолинейным ходом указывают о протекании процесса сорбции золота во внешнедиффузионной области, независимо от скорости перемешивания раствора. Метод прерывания является простым экспериментальным способом определения контролирующей стадии сорбции. Поскольку прерывание процесса сорбции не оказало заметного влияния на ход кривых (не имеют перегиба) независимо от концентрации золота в растворе (рис. 2.75), исследование данным методом позволяют сделать предположения о том, что скорость ионного обмена определяется скоростью диффузии через пленку жидкости, примыкающую к поверхности ионита Ионал А-7, то есть процесс лимитируется пленочной диффузией.

Анионит Ионал А-7 обладает более высокими кинетическими характеристиками по сравнению с анионитом Ионал А-13, но уступает ему по селективности сорбционных свойств в отношении цианокомплексных ионов золота. Изучением сорбционных свойств анионита Ионал А-7 и Ионал А-13 установлена схожесть закономерностей сорбционного поведения золота и примесных металлов в зависимости от условий проведения процесса. Степень извлечения золота и примесных металлов снижается с увеличением соотношения объемов ионитов и растворов. Степень извлечения золота и примесных металлов с увеличением продолжительности времени контакта фаз, наоборот, повышается. Увеличение концентрации золота, цинка и никеля в исходных растворах практически не отражается на степени их извлечения при сорбции анионитом Ионал А-7, однако повышение исходных концентраций приводит к снижению сорбируемости меди и кобальта.



Содержание золота в растворах, мг/дм³: 1—4,5; 2—24,0; 3—44,0

Рис. 2.75 Кривые сорбируемости золота анионитом Ионал А-7 в случае прерывания ионного обмена

Установлено, что порядок сорбируемости цианокомплексов ионов примесных металлов одинаковый как для анионита Ионал А-7, так и для анионита Ионал А-13. Среди примесных металлов наибольшее сродство к аниониту Ионал А-7 проявляет цианокомплексный анион никеля, наименьшее

– железа. Ионал А-13 не сорбирует из технологических растворов кобальт, никель и железо, практически не извлекает медь, проявляя сродство лишь к цианокомплексам цинка. По сорбируемости золото и примесные металлы располагаются в следующей последовательности: $Ni > Zn > Cu > Au > Co > Fe$ – анионитом Ионал А-7; $Au > Zn > Cu$ – анионитом Ионал А-13.

Повышение концентрации цианид-ионов практически не сказывается на степени извлечения золота, никеля и цинка при относительно низких концентрациях. С увеличением концентрации цианид-ионов и гидроксид-ионов селективность сорбционных свойств анионита Ионал А-7 возрастает тем больше, чем выше в растворах концентрация цинка, меди и кобальта.

Наибольшее конкурирующее влияние на сорбцию золота анионитом Ионал А-7 оказывают ионы цианидных комплексов никеля; наименьшее – кобальта. С увеличением концентрации гидроксид-ионов извлечение меди, никеля и кобальта снижается незначительно, в отличие от цинка.

Скорость и степень извлечения золота прямо пропорционально температуре, концентрации благородного металла в исходном растворе, скорости перемешивания и обратно пропорциональна размеру гранул, а также концентрации сопутствующих примесных металлов. Можно предположить, что при прочих равных условиях градиент обмена скорости есть величина постоянная и зависит от структуры ионитов, их крупности и концентрации исходного раствора. Скорость обмена реакции лимитируется внешнедиффузионными ограничениями.

Литература

1. Кенжалиев Б.К., Ахметова К.Ш., Муканов Е.Ж., Данайбеков К.Т., Ярмухамедов Е.К., Атанова О.В. Сорбция цианокомплексов цветных металлов полифункциональными анионитами на основе диглицидиловых эфиров диоксибензолов и полиаминов //КИМС. – 2003. – № 3. – С. 33-36.
2. Пат. РК 11850 Способ очистки цианистых растворов / Ергожин Е.Е., Кенжалиев Б.К., Ахметова К.Ш., Чалов Т.К., Абсалямов Х.К., Муканов Е.Ж., Тулешев Т.К., Ярмухамедов Е.К., Данайбеков К.Т.; опубл.14.10.05, Бюл. № 10. –131 с.
3. Оспанов Х. К Кинетика гомогенных и гетерогенных химических процессов. Алматы. «Комплекс». -2006. -С.145-200.
4. Каковский И.А., Холманских Ю.Б. Изучение кинетики процесса цианирования меди и золота // Изв. АН СССР. ОТН. Metallургия и топлива. - 1960. -№ 5. -С.207-218.
5. Фрумкин А.И., Багацкий В.С. Кинетика электродных процессов. – М.: МГУ. -1952. –С.300-319.
6. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физ-матиздат. - 1959. –С.654-669.

7. Кириченко Г.Г., Васильева М.В. Переработка бедных окисленных и забалансовых медных руд за рубежом //Цветная металлургия. -1978. -№10. -С. 42-45.
8. Беркинбаева А.Н., Семенченко Г.В., Кенжалиев Б.К. Рубанюк Н. Н. Исследование скорости взаимодействия флотационного концентрата с биохимическими и химическими растворами цианида натрия //Комплексное использование минерального сырья. -2008. -№2. -С.23-33.
9. Назаренко В.А., Антонов В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат. – 1979. – 192 с.
10. Большаков К.А. Химия и технология кобальта. – М.: МИХМ, 1981.
11. А.С. № 231823. СССР. Способ очистки золотосодержащей смолы //Ласкорин Б.Н. и др. Опубл. 13.12.67.
12. Фридман И.Д., Почкина Л.В. и др. Исследование ионообменных процессов в гидрометаллургии золота // Сб. науч. тр. ЦНИГРИ, 1971. - № 12. С. 62-64.
13. Буркурманов Б.Б., Дуйсебаев Б.О., Малимбаев М.С., Лебедев Т.Б. Очистка сорбентов золота от кобальта раствором перхлората натрия //КИМС. -1998. -№5. С. 92-94.
14. Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К., Игнатъев М.М., Рахимова С.Д. и др. Некоторые пути увеличения СОВ по золоту анионита АМ-2Б // Теория и практика геотехнологических процессов извлечения цветных и благородных металлов / Сб. науч. тр. - Алматы, 1998. - С.
15. Кенжалиев Б.К., Игнатъев М.М., Рахимова С.Д. и др. ИК-спектроскопические исследования насыщенной золотосодержащей смолы АМ-2Б // Там же, С.
16. Льюис Д., Уилкинс Р. Современная химия координационных соединений. – М.: Иностранная литература, 1963. – 353 с.
17. Кокотов М.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.
18. Jeffers T.H., Gritton K.S., Bennet P.G., Seidet D.C. Recovery of cobalt from spent leach solution used continuous ion exchange //Rept. Invest. Bur. Mines. US Dep. Inter. – 1987. – №9084. – 1-17.
19. Дубинин М.М., Катаев Л.И., Улин В.И. Капиллярные явления и информация о пористой структуре адсорбентов // Известия Академии Наук СССР. - 1981. -№ 1.С. 38-44.
20. Козин В.З. Экспериментальное моделирование и оптимизация процессов обогащения полезных ископаемых. М. "Недра". -1984. -С.105-112.
21. Кенжалиев Б.К., Семенченко Г.В., Жексембиева Б.Т., Койжанова А. К., Осиповская Л.Л., Беркинбаева А.Н., Зыкай М.Х. Биохимическое выщелачивание Акбакайского флотационного концентрата в присутствии аминокислот //Тезисы докладов на международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». –Екатеринбург. -2008. -С. 93-97.

22. Пономарева Е.И., Ахметова К.Ш., Атанова О.В., Ярмухамедов Е.Ш., Ерденова М.Б. Десорбция примесных металлов из насыщенных синтетических ионитов //КИМС. – 2004. – №1. – С. 47-51.

23. Ярмухамедов Е.К., Кенжалиев Б.К., Ахметова К.Ш., Акчулакова С.Т., Аманжолова Л.У. Способность анионита к образованию координационных соединений с цианокмплесными ионами золота и сопутствующими металлами // КИМС. – 2004. – № 4. – С.77-83.

24. Ергожин Е.Е., Кенжалиев Б.К., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Ахметова К.Ш., Ярмухамедов Е.К. Изучение сорбционных свойств анионитов на основе поливинилпиридина, аллильных и эпоксидных соединений по комплексным анионам золота и сопутствующих металлов //Известия НАН РК. Серия химическая. – 2004. – №4. – С. 50-56.

25. Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Ахметова К.Ш., Ярмухамедов Е.К., Муканов Е.Ж. Применение новых полифункциональных анионитов для извлечения ионов золота из цианистых многокомпонентных растворов. // Тезисы докладов региональной научно-практической конференции Технология органических веществ и высокомолекулярных соединений. – Томск, 2003. – С.161-163.

26. Кенжалиев Б.К., Игнатьев М.М., Абсалямов Х.К., Ахметова К.Ш., Рахимова С.Д., Ярмухамедов Е.К. Закономерности изменения величины коэффициентов распределения золота и примесных компонентов от концентрации цианид- и гидроксид- ионов // КИМС. – 2003. № 6. – С.20-27.

27. Koizhanova A.K., Kenzhaliyev B.K., Magomedov D.R., Kamalov E.M., Erdenova M.B., Abdyl daev N.N. A study of the biohydrometallurgical method for extracting gold from flotation tailings. Metalurgija. 2020. - Vol. 59. - №4. - P. 477-480. <https://hrcak.srce.hr/file/350126>

Глава 3. МАТЕРИАЛЫ И РЕАГЕНТЫ. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗА

3.1 Выщелачивание лежалых золотосодержащих хвостов

Методика и техника выполнения экспериментов. В качестве объектов исследований электрохимического окисления использовались природные сульфидные минералы свинца и железа – галенит и пирит Васильковского золоторудного месторождения. Галенит имел следующий химический состав, %: свинец 84,00; сера 13,25; в пирите - 46,30 Fe, 51,20 S. Петрографический анализ показал, что образец галенита содержал небольшое количество кварца, а пирит - единичные вкрапления сфалерита и кварц. Галенит, пирит обладают хорошей электронной проводимостью, растворение его в кислой и щелочной среде протекает в основном по электрохимическому механизму [1]. Процессы, протекающие при их окислении, подобны процессам, наблюдаемым при электрохимической коррозии, и описываются теми же положениями и уравнениями.

Поэтому нами в ходе работы процесс растворения минералов рассматривался как электрохимический и для его изучения использовались потенциостатические методы исследования.

Методика исследований. Окисление сульфидов является электрохимическим процессом, поэтому для изучения окисления минералов в щелочно-цианистых растворах, был использован потенциостатический метод исследования.

Для изучения поведения галенита и пирита при окислении их анодно поляризовали, что позволяло создать условия, идентичные условиям окислительного выщелачивания. Рабочие электроды из галенита и пирита были изготовлены по известной методике [2]. Электрический контакт с поверхностью минерала осуществляли следующим образом. На тщательно очищенную поверхность минерала электролитически осаждалась медь из сульфатного электролита, а затем к осажденной меди припаивался токоподвод. Омическое сопротивление в месте контакта составляло 1-5 ом. Подготовленный таким образом минерал покрывался эпоксидной смолой, за исключением одной плоскости, после чего рабочая поверхность шлифовалась и полировалась перед каждым экспериментом по методикам, используемым в металлографии, и промывалась последовательно дистиллированной водой и спиртом. Площадь рабочей поверхности для галенита составила 2,61, для сфалерита и пирита - 1,39 см². Все использованные в ходе работы реактивы были марки «х.ч.», растворы электролитов готовились на дистиллированной воде.

Для исследований электроды поляризовали с помощью электронного потенциостата марки ПИ-50-1.1 с двухкоординатным автоматическим самопишущим потенциометром марки ПДА1. Все эксперименты выполнялись в термостатированной стеклянной трехэлектродной ячейке ЯЭ-И, входящей в комплект потенциостата. Ячейка имела трехэлектродную систему, состоящую: из рабочего электрода, электрода сравнения – насыщенного

хлорсеребряного электрод-платины и вспомогательного электрода, отделенного от рабочего мембраной.

Для обеспечения равнодоступности поверхности рабочего электрода использовали метод дискового вращающегося электрода. Во вращение ДВЭ приводился блок питания для перемешивающих устройств и плавной регулировкой частоты вращения. В качестве рабочего электрода использовался электрод из галенита и пирита, электрода сравнения – насыщенный хлорсеребряный, имеющий потенциал относительно стандартного водородного электрода +0,220 В, вспомогательного – платиновый. Пространство для вспомогательного платинового электрода было изолировано от общего объема ионитовой мембраной. Термостатирование раствора в ячейке осуществлялось с использованием ультратермостата U2.

В качестве электролита использовались щелочно-цианистые растворы. Скорость развертки потенциала составляла 10 мВ/сек. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного окисления минералов снимались в интервале 0-2,0 В. Исследование электрохимического растворения галенита в щелочно-цианистых растворах проводилось с использованием штамма сапрофитных бактерий Т 10, адаптированных к щелочно-цианидным средам. Анализ металлов в растворах и твердой фазе проводился по общепринятым методикам. Рентгенофазовый анализ – на ДРОН-3М. Спектроскопия растворов и твердых образцов осуществлялась на инфракрасно-спектрофотометре М-80.

Вопросы, связанные с методикой получения потенциостатических кривых и их разновидностей, наиболее полно разработаны в работах [3-8]. Методы снятия потенциостатических поляризационных кривых в зависимости от способа развертки наложения потенциала могут быть непрерывными и прерывистыми.

Непрерывным методом получают потенциодинамические кривые путем развертывания потенциала по заданной программе. Одновременно потенциостат фиксирует ток, отвечающий каждому моменту времени при плавном наложении потенциала. Потенциодинамический метод необходим для быстрых измерений, чтобы избежать изменений состояния поверхности электрода и состава раствора. Однако потенциодинамические кривые не дают абсолютных значений характерных параметров, ($\varphi_{\text{п.м.}}$, $i_{\text{п.м.}}$, $\varphi_{\text{п.с.}}$, $i_{\text{п.с.}}$, $\varphi_{\text{теч.к.}}$, $\varphi_{\text{пп}}$), которые сильно зависят от скорости их получения [9] и поэтому невозможна однозначная интерпретация полученных поляризационных кривых.

Прерывистый метод получения потенциостатических кривых состоит в фиксировании изменений тока при каждом задаваемом потенциале произвольное время, и имеет несомненные достоинства. Он позволяет при каждом потенциале независимыми методами оценить вид и скорость растворения, а также получить кривые изменения тока и скорости растворения во времени. При прерывистом методе получают стационарную поляризационную кривую, так как время выдержки при каждом потенциале определяется временем достижения стационарного состояния. Время

выдержки при каждом потенциале в прерывистом методе, скорость снятия потенциодинамических кривых, предварительная обработка электрода, направление снятия поляризационных кривых, выбирают в зависимости от решаемой задачи и свойств изучаемой системы металл – раствор [3-6]. Большая потребность в потенциостатическом способе исследования электрохимических процессов привела к созданию разнообразных моделей потенциостатов. Наиболее простым прибором для снятия потенциостатических поляризационных кривых являются потенциостаты, устройство которых основано на электрической низкоомной схеме. В литературе его называют “классический потенциостат” [6]. Усовершенствованием схемы классического потенциостата является в последние годы схемы электронных потенциостатов, в которых происходит быстрое автоматическое регулирование потенциала одного из электродов системы. Схема электронного потенциостата включает усилитель постоянного напряжения с обратной связью, обеспечивающий автоматическое поддержание заданного значения потенциала. Варианты различных электронных потенциостатов в основном различаются схемами усилителя постоянного напряжения, главными критериями которого являются крутизна усиления, точность измерения, быстродействие, скорость регулирования и максимальный выходной ток.

По значениям плотности тока и потенциала для участка поляризационной кривой, соответствующего основной стадии окисления, были построены зависимости в координатах $\varphi_a - \ln i_a$. Установлено, что эта зависимость на данном участке носит прямолинейный характер, т.е. описывается уравнением Тафеля для больших значений перенапряжений:

$$\eta_a = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_a,$$

где i_a - плотность анодного тока, i_0 - плотность тока обмена, n - число электронов, участвующих в электрохимической реакции, $(1-\alpha)$ - коэффициент переноса.

По тангенсу угла наклона тафелевской прямой $\partial \varphi_a / \partial \ln i_a$ были определены коэффициенты

$$B = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \text{ и } (1-\alpha).$$

Энергию активации определяли экспериментально температурно-кинетическим методом. В соответствии с уравнением Аррениуса:

$$\frac{W}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_{p\varnothing_m},$$

где W - истинная энергия активации; $p\varnothing_m$ - гальвани-потенциал для границы электрод-раствор.

Однако по уравнению (2) истинную энергию активации определить нельзя, т.к. невозможно осуществить условие $p\varnothing_m = \text{const}$ для измерения тока при различных температурах ($\eta=0$). Поэтому нами экспериментально определялась так называемая кажущаяся (эффективная) энергия активации A , для которой уравнение Аррениуса записывается в виде:

$$\frac{A}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln i_a}{\partial T} \right)_\eta.$$

Значения эффективной энергии активации процесса анодного окисления минералов были определены графически по зависимости $\ln i_a - \frac{1}{T}$ для интервала температур 20-55 °С.

3.2 Краткая минералогическая характеристика руды Васильковского месторождения

В Казахстане крупнейшим предприятием по кучному выщелачиванию золотосодержащих руд является Васильковский ГОК. Преобладающими рудными минералами Васильковского месторождения являются пирит, халькопирит, арсенопирит, халькозин и другие сульфидные минералы. В связи с тем, что золото тесно ассоциировано с данными минералами, возникает проблема вскрытия минералов с целью высвобождения золота. Поэтому исследование процессов окисления сульфидных железосодержащих минералов, в щелочных цианистых растворах в условиях кучного выщелачивания представляет большой теоретический и практический интерес. Учитывая, что растворение сульфидов обусловлено электрохимической природой, основными методами изучения поведения сульфидов являются электрохимические методы.

Васильковское золоторудное месторождение расположено в зоне контакта двух разновозрастных интрузий гранитов: грано-диорит - гранодиоритовая (Крыккудукская); габбро - гранодиорит - гранитная (Боровская). Породы Васильковского рудного поля интенсивно гидротермально изменены. Выявлены несколько стадий минерализации [7-8].

- дорудная – кварц - по левошпатовые жилы и прожилки;
- гидротермальные изменения, связанные пространственно-временными соотношениями с рудными кварц - арсенопиритовыми жилами (окварцование, серицитизация, хлоритизация, биотизация);
- послерудная стадия кварц - карбонатных, карбонатно - флюоритовых, карбонатно - эпидотовых жил.

Нами исследованы представительные пробы руд Васильковского месторождения. Согласно результатам полуколичественного минералогического анализа, исследуемая руда характеризуется присутствием в ней кварца, полевого шпата, серицита, сидерита и сульфидов, содержание которых находится в пределах 3,0-3,5 % (таблица 1). Сульфиды присутствуют

в рудах реже в виде единичных кристаллов правильной формы и чаще в виде их обломков.

Пирит наблюдается в аншлифах руды в незначительном количестве, преимущественно изолированно от арсенопирита и образует тончайшие прожилки, размером до 0,1 мм, выделения неправильной формы размером до 0,2 мм с мелкозернистой, иногда концентрической зональной структурой. Отдельные выделения пирита сцементированы галенитом, сфалеритом и халькопиритом. Сфалерит, халькопирит и галенит встречаются в единичных случаях, обнаружены в аншлифах тяжелой фракции руды в сростках с пиритом, цементируя его мелкозернистые агрегаты. Размер их выделений достигает от 0,001 до 0,03 мм. В сфалерите отмечается эмульсионная вкрапленность халькопирита. Золото встречается в 2-х аншлифах и наблюдается в сростании с арсенопиритом I и висмутовыми минералами. В нерудной массе отмечается лишь в непосредственной близости от арсенопирита. Золото в руде мелкое, размером до 0,001 - 0,03 мм, округлой или неправильной формы.

В изученных аншлифах руды пробы 2 определены минералы: арсенопирит, пирит, марказит, гидроксиды железа, халькопирит, сфалерит, галенит, висмутин, висмут самородный, золото, пирротин, магнетит, гематит, рутил, ильменит. Процентное содержание рудных минералов по отдельным шлифам колеблется от единичных очень мелких вкраплений до 2-3 % и лишь в одном шлифе до 10 %. Пирит – встречается в виде редких мелких изолированных идиоморфных кристаллов и выделений неправильной формы с тонкозернистой структурой. В последнем иногда отмечаются гидроксиды железа, сфалерит, галенит, марказит и нерудные минералы. Сфалерит и галенит обнаружены в аншлифах из концентрата и наблюдаются в сростании с тонкозернистым пиритом, заполняя промежутки между его зернами, размер их выделений 0,001 - 0,05 мм. Золото обнаружено в аншлифах концентратов руды класса -65 +100 и -200 мм и наблюдается в арсенопирите I в виде выделений неправильной формы, размером до 0,03 мм. В классе -200 мм золото совместно с висмутином встречено также в арсенопирите I.

Основными составляющими исследуемых руд являются: кварц, полевой шпат, серицит, сидерит и сульфиды, содержание которых достигает 35 %.

На основании результатов проведенных исследований руды Васильковского месторождения сделаны следующие выводы:

- основным ценным компонентом в руде является золото, содержание которого составляет 3,2 - 4,5 г/т, а серебра - 1,3 - 2,5 г/т. Присутствующий в рудах висмут в виде висмутовых минералов и в самородном виде, вследствие его низкого содержания 0,0008 - 0,009 %, не может представлять промышленной ценности;

- золото в рудах характеризуется тонкодисперсной вкрапленностью и тесной взаимосвязью с арсенопиритом. При измельчении руд до 0,074 мм значительная часть золота (до 90 %) находится в амальгамируемой и цианируемой формах, т.е. свободное и в сростках, и до 6-8 % остается заключенным в сульфидах;

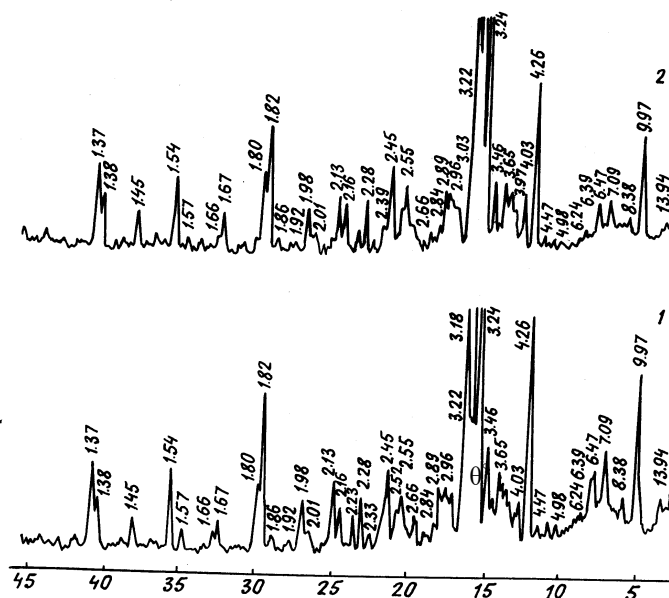
- кварц и полевой шпат золота не содержит;
- весьма тонкая вкрапленность золота обуславливает нахождение его до 15-20 % в самых тонких, выделенных из руды, измельченной до 0,074 мм, классах -0,0316 +0,01 и -0,01 мм, которые по содержанию в них золота не могут быть отнесены к отвальным продуктам, что, в свою очередь, исключает возможность обесшламливания измельченной руды с целью вывода, осложняющей технологический процесс ее шламистой части;
- по химическому составу и характеру золота, исследуемые пробы руд, весьма схожи между собой и согласно известной классификации относятся к типу золотомышьяковистых руд;
- выявленный химический состав и характер золота, в исследуемых рудах проб 1 - 3, предопределили целесообразность проведения гравитационного и флотационного обогащения этих руд, с последующим цианистым выщелачиванием продуктов обогащения.

Рентгенограммы усредненных проб обоих типов руд были сняты на дифрактометре ДРОН – 3М с использованием $\text{Co} - K_{\alpha}$ излучения и представлены на рис. 3.1. Согласно полученным данным, обе пробы по фазовому составу аналогичны. Основными фазовыми составляющими в рудах являются: α -кварц SiO_2 ; алюмосиликаты слоистого строения из группы слюд типа мусковита $\text{KAl}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$; алюмосиликаты из группы полевых шпатов типа альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; в очень малом количестве каолинита $\text{Al}_2[\text{OH}]_4\text{Si}_2\text{O}_5$; линия с $d = 7,09 \cdot 10^{-10}$ м в сочетании с линиями 4,718 и $13,94 \cdot 10^{-10}$ м как слюды типа хлорита $(\text{Mg}, \text{Fe})_{6-2x}(\text{Al}, \text{Fe})_{2x}[\text{OH}]_8\{\text{Si}_{4-2x}\text{Al}_{2x}\text{O}_{16}\}$; присутствует рентгеноаморфная составляющая.

Инфракрасные спектры проб сульфидных золотосодержащих руд Васильковского месторождения были сняты на спектрофотометре «Спекорд М-80» в диапазоне $200 - 4000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3.2). Результаты ИК-спектров подтверждают наличие в них в качестве основной составляющей кварца (частоты поглощения при 464; 515; 582; 605; 648; 696; 776; 796; 1090; 1170 см^{-1}), причем в пробе балансовой руды (проба №1) содержание последнего несколько выше, чем в забалансовой (проба №2). Подтверждено наличие в пробах других силикатов – альбита (поглощение при 428; 470; 536; 582; 605; 648; 728; 776; 1020; 1090; 1160; 1616 см^{-1}); мусковита (поглощение при 428; 458; 536; 745; 830; 930; 1030; $1670; 3610 \text{ см}^{-1}$); каолинита (поглощение при 430; 470; 510; 685; 745; 760; 1025; 1110; 1650; 3620; 3650; 3690; 3710 см^{-1}). Обнаруживаются линии поглощения, которые могут быть отнесены к слюдам (клинохлор $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$] – поглощение при 410; 660; 820; 1012; 1640; 3580; 3620; 3690; 3710 см^{-1}). Содержание сложных силикатов выше в пробе забалансовой руды. В целом результаты ИК-спектроскопии подтверждают данные рентгеноструктурного анализа.

В соответствии с результатами петрографического анализа обе пробы руды имеют аналогичный минералогический состав. Основными составляющими проб являются кварц и минералы группы полевых шпатов: альбит, микроклин, олигоклаз. Кварц SiO_2 - минерал одноосный, оптически положительный, с показателями преломления $n_o \sim 1,541$, $n_e \sim 1,550$; альбит

$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – минерал бесцветный, двуосный, оптически отрицательный, показатели преломления $N_p \sim 1,530$, $N_g \sim 1,542$; микроклин KAlSi_3O_8 , бесцветный, двуосный, оптически отрицательный, показатель преломления $N_p \sim 1,523$, $N_g \sim 1,530$; олигоклаз $(\text{Ca}, \text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$, бесцветный, двуосный, оптически отрицательный, показатель преломления $N_p \sim 1,535$, $N_g \sim 1,549$.



1 – балансовая руда; 2 – забалансовая руда.

Рис. 3.1 Рентгенограммы проб сульфидных золотосодержащих руд Васильковского месторождения.

В пробах присутствуют также мусковит $\text{KAl}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$, цвет буроватый, ожелезненный, двупреломление у однослойной фазы низкое, двуосный, оптически отрицательный, показатель преломления $N_p \sim 1,596$, $N_g \sim 1,660$; минералы группы амфиболов (из группы роговых обманок) $\text{Ca}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, цвет зеленовато-бурый, двупреломление низкое, двуосный отрицательный, показатель преломления $N_p \sim 1,660$, $N_g \sim 1,670$. Плехроизм в зеленых тонах от зеленовато-бурого до зеленовато-коричневого. По оптическим данным его можно отнести к окерманиту. В очень малых количествах (1 – 2 %) обнаруживаются рутил TiO_2 , одноосный, оптически положительный, с показателем преломления $n_o \sim 2,946$, $n_e \sim 2,650$; кальцит CaCO_3 – минерал группы карбонатов, двупреломление высокое, обладает псевдоадсорбцией. Минерал одноосный, оптически отрицательный, показатели преломления $n_o \sim 1,484$, $n_e \sim 1,654$. Из рудных минералов в пробе обнаруживается арсенопирит, халькопирит, в незначительном количестве – халькозин. Арсенопирит FeAsS – минерал белого цвета, анизотропный, двуотражение слабое. Твердость 5 – 6. При травлении HNO_3 (1:1) вскипает с последующим почернением, покрывается ирризирующей пленкой.

Арсенопирит является одним из основных сопутствующих минералов (табл. 3.1). Распределение его в руде крайне неравномерно и в среднем составляет 2,5 – 3,2 %. Макроскопически арсенопирит наблюдается в виде гнезд размером до 10 – 15 см в гидротермально измененной вмещающей породе жильного кварца, реже в этом минерале арсенопирит встречается в виде прожилок мощностью от 2 – 5 до 10 – 15 см.

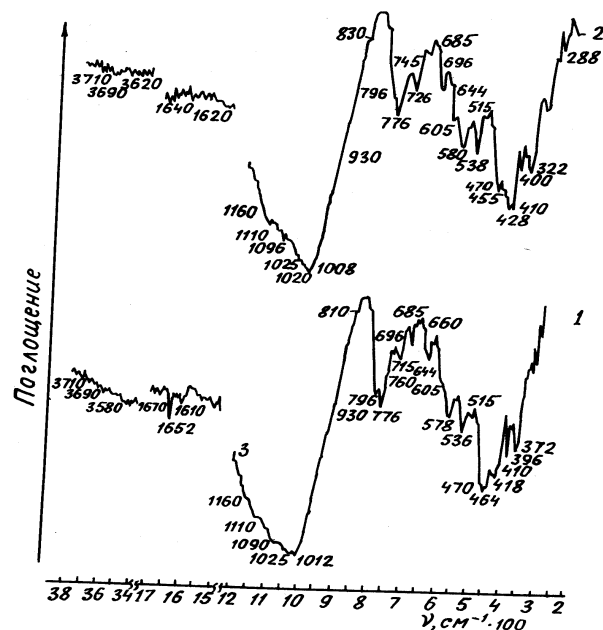


Рис. 3.2 ИК-спектры проб сульфидных золотосодержащих руд Васильковского месторождения.

Таблица 3.1 Минералогический состав сульфидных золотосодержащих руд Васильковского месторождения, %

№ п/п	Минерал	Проба
1	Пирит	5,1
2	Арсенопирит	1,2
3	Халькопирит	1,5
4	Галенит	3,1
5	Кварц	28,1
6	Полевой шпат	37,0
7	Карбонат	0,5
8	Амфиболы	3,4
9	Слюды	10,2
10	Другие силикаты	9,9

Халькопирит CuFeS_2 – цвет желтый с зеленоватым оттенком. Зерна различной величины. При травлении кислотами цвет становится более интенсивным, присутствует в количестве 1 – 1,5 %. Распределение его в руде весьма неравномерно. Макроскопически халькопирит наблюдается в виде

редких гнезд, размером от 2х2 до 5х5 мм. Под микроскопом халькопирит обнаружен в виде рассеянных ксеноморфных выделений в кварце размером от 0,008 до 0,16 мм. Изредка он образует вытянутые агрегативные скопления размером 0,08х0,4 мм. Некоторые выделения халькопирита содержат одиночные кристаллы арсенопирита величиной 0,008х0,04 мм. Халькозин Cu_2S – голубовато-сероватого цвета, при травлении HNO_3 (1:1) цвет становится ярко-голубым. В пробах присутствует в незначительном количестве, приурочен в основном к зернам халькопирита. Сфалерит – присутствует в пробах исследуемых руд, в незначительном количестве в виде мелких неправильных выделений размером от 0,016 до 0,084 мм. Наблюдаются так же его единичные сростки с халькопиритом (0,064 мм). Магнетит, являясь акцессорным минералом в диоритах, представлен редкой неравномерной вкрапленностью гипидиаморфных кристаллов размером 0,01 – 0,1 мм. Гематит распространен в руде в очень незначительном количестве. Сульфосоли свинца встречены только в аншлифах в виде выделений неправильной формы, в тесном сростании с самородным золотом в агрегате арсенопирита размером от 0,024 до 0,08 мм. Висмутин – минерал, относящийся к продуктивной золотовисмутиновой ассоциации, пространственно тесно ассоциирует с арсенопиритом, обычно в виде единичных неправильных, пластинчатых, удлиненных зерен, реже – в виде мозаичных агрегатов, приуроченных к интерстициям зерен кварца и арсенопирита к микротрещинам в этих минералах. В редких случаях висмутин образует ксеноморфные сростания с вкрапленным арсенопиритом в зонах околожильного окварцевания с размером зерен – 0,0005 – 0,17 мм.

Основными рудными минералами являются: арсенопирит 2,5 – 3,8; халькопирит 1,0 – 1,5 % и др., а нерудными – кварц 25 – 28, полевые шпаты 35 – 37, карбонаты 0,5 – 1 и другие силикаты до 15 % (табл. 3.1). Из данных табл. 3.2 и 3.3 следует, что в балансовой и забалансовой сульфидных рудах Васильковского месторождения единственным ценным компонентом, определяющим промышленную ценность, является золото.

Минералогический анализ сульфидных руд Васильковского месторождения свидетельствует, что в основном золото в рудах находится в свободном виде в жильном кварце и в значительно меньшем количестве в сульфидах. Золото в кварце характеризуется гнездовыми скоплениями овальной и неправильной формы. Размер золотинок колеблется от 0,003х0,04 до 0,008х0,01 мм (табл. 3.2).

Золото так же ассоциирует с арсенопиритом и сульфосолю свинца. Чаще всего золотины имеют неправильную форму и находятся в тесном сростании с сульфосолю свинца, цементируя и затягивая трещины и прожилки в арсенопирите, либо образуя с ним ксеноаморфные сростания. Размеры золотинок в сростках с сульфидами варьируются от 0,004х0,08 до 0,01х0,04 мм. Висмутин так же часто образует сростание с самородным висмутом и золотом.

Таблица 3.2 Рациональный состав форм нахождения золота в сульфидных рудах Васильковского месторождения

Характер форм золота в рудах		
	содержание, г/т	распределение, %
Общее	2,50	100
В том числе в сростках	1,62	65
Покрытое пленками	0,25	10
Ассоциированное с сульфидами	0,38	15
Тонко вкрапленное в кварце	0,25	10

Таким образом, на основании результатов химических и физико-химических методов анализа установлено, что исследуемые руды Васильковского месторождения относятся к типу сульфидных золотомышьяковистых с содержанием мас. %: общей серы 0,60 – 0,65 и мышьяка 0,1 – 1,1. Основным ценным компонентом исходных руд является золото, содержание золота в ней составляет 2,5 %.

Золотосодержащие руды Васильковского месторождения по своему вещественному составу и формам нахождения золота весьма многообразны и в каждом конкретном случае требуется определенная технология их переработки. Наибольшее распространение получила технология цианирования. Другие виды растворителей в настоящее время широкого распространения не получили.

Перспективным методом вовлечения в сферу извлечения золота бедных руд, отвалов и малых месторождений является кучное выщелачивание щелочно-цианистым раствором, это позволяет расширить рудную базу и повысить технико-экономические показатели золотодобывающих предприятий, что имеет существенное значение для горнодобывающей промышленности Казахстана.

Изучение химического и минералогического составов лежалых хвостов. В хвостохранилище обогатительной фабрики скопилось около 60 тыс. тонн лежалых хвостов флотационного обогащения и сорбционного цианирования флотоконцентратов с ионообменной смолой АМ-2Б. Хвосты содержат также некоторое количество ионита и тиомочевины, которая, вероятно, поступила на хвостохранилище с растворами после регенерации ионита.

Химический состав отквартованной и измельченной до крупности 0,074 мм пробы лежалых хвостов приведен в табл. 3.3.

Спектральным анализом установлено наличие в пробе лежалых хвостов $\text{Bi} \sim 0,001 \%$, $\text{Cr} \sim 0,01 \%$, $\text{Ga} \sim 0,003 \%$, $\text{V} \sim 0,1 \%$, $\text{Sn} \sim 0,003 \%$, $\text{Pb} \sim 0,1 \%$.

Проведенное с использованием рентгенофазового, ИК-спектрофотометрического, петрографического, термографического методов анализа исследование фазового состава хвостов показало наличие $\alpha\text{-SiO}_2$ (кварца) и анортито-альбитовой смеси ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) как основной фазы, а также мусковита ($\text{KAl}_2[\text{OH}]_2 \{\text{AlSi}_3\text{O}_8\}$), каолинита ($\text{Al}_2[\text{OH}]_4\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$),

кальцита CaCO_3 , клинохлора $(\text{Mg, Fe})_5 \text{Al}(\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10}(\text{OH})_8$ и в небольших количествах рутила TiO_2 , халькопирита CuFeS_2 , магнетита FeFe_2O_4 , гематита Fe_2O_3 , гидроксидов железа.

Таблица 3.3 Химический состав лежалых хвостов

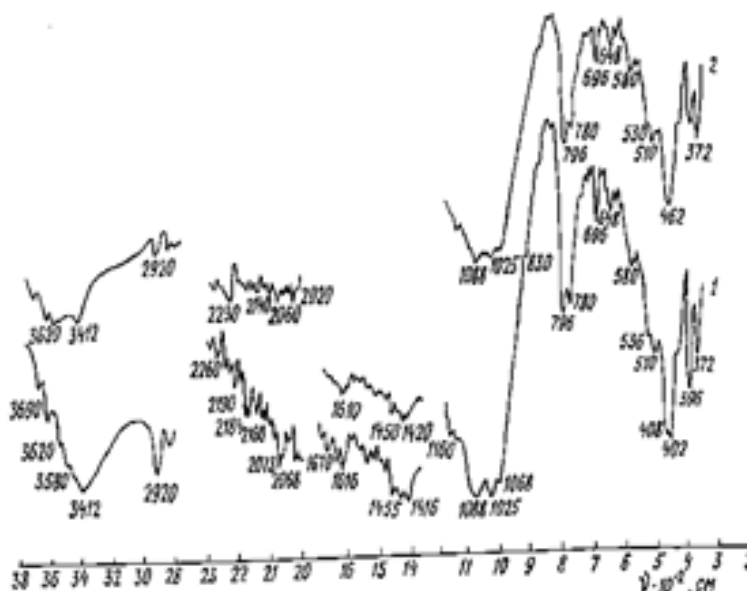
Содержание, %								
SiO_2	Al_2O_3	Fe	CaO	MgO	Na	S_s	S_{SO_4}	As
60,11	9,37	4,42	4,02	2,54	2,36	0,77	1,65	0,088
Содержание, %								
Zn	Co	Ni	Mn	Cu	Au, г/т	Ag, г/т	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	CN
0,016	0,03	0,0036	0,056	0,10	9,80	3,0	5,60	<0,004

ИК-спектроскопическими исследованиями установлено присутствие в хвостах тиомочевины, простых и комплексных цианидов железа, цветных и благородных металлов.

Физико-химические исследования продуктов агитационного выщелачивания лежалых хвостов. При агитационном выщелачивании золотосодержащих хвостов в раствор, наряду с золотом, переходят и другие компоненты, присутствующие в них. Для исследования их поведения при выщелачивании были использованы ИК-спектрофотометрический, рентгенофазовый, термографический и петрографический методы анализа исходных хвостов и продуктов их выщелачивания.

ИК-спектроскопические исследования проводились на двухканальном ИК-спектрофотометре “Спекорд М-80”. ИК - спектры препаратов, изготовленных прессованием 1 мг пробы с 200 мг CsJ в виде таблеток, снимались в спектральном диапазоне $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$. На ИК-спектре исходных хвостов (рис. 3.3, кр.1) основное поглощение дает кварц SiO_2 : полосы поглощения при 462, 510, 580, 610, 648, 696, 780, 796, 1088, 1160 см^{-1} , а также силикаты типа альбита $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$: 430, 468, 530, 580, 610, 645, 730, 1025, 1095, $1160, 1616\text{ см}^{-1}$, каолинита $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$: 430, 470, 510, 690, 745, 830, 930, 1025, 1670, 3620, $3650, 3690\text{ см}^{-1}$; клинохлора $(\text{Mg, Fe, Al})_6(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$: 410, 660, 820, 1008, 1455, 1640, 3580, $3620, 3690\text{ см}^{-1}$. В низкочастотной области имеются полосы поглощения Fe_3O_4 : 372, 396 см^{-1} . В области поглощения $\text{C}\equiv\text{N}$ $2250\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ проявляются слабые полосы, характерные как для простых, так и для комплексных цианидов: $\text{AuCN} - 2240\text{ см}^{-1}$; $\text{AgCN} - 2184\text{ см}^{-1}$; $\text{CuCN} - 2170\text{ см}^{-1}$; $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- - 2140\text{ см}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} - 2135\text{ см}^{-1}$; $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-} - 2090, 2132, 2143, 2129\text{ см}^{-1}$; $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} - 2160\text{ см}^{-1}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - 2006, 2022, 2030, 2058, 2068, 2073, 2094\text{ см}^{-1}$.

В области деформационных колебаний N – N проявляются слабые полосы поглощения, характерные для тиомочевины: 1416, 1455, 1616, 1640 см^{-1} .



1 – исходные хвосты; 2 – хвосты после выщелачивания

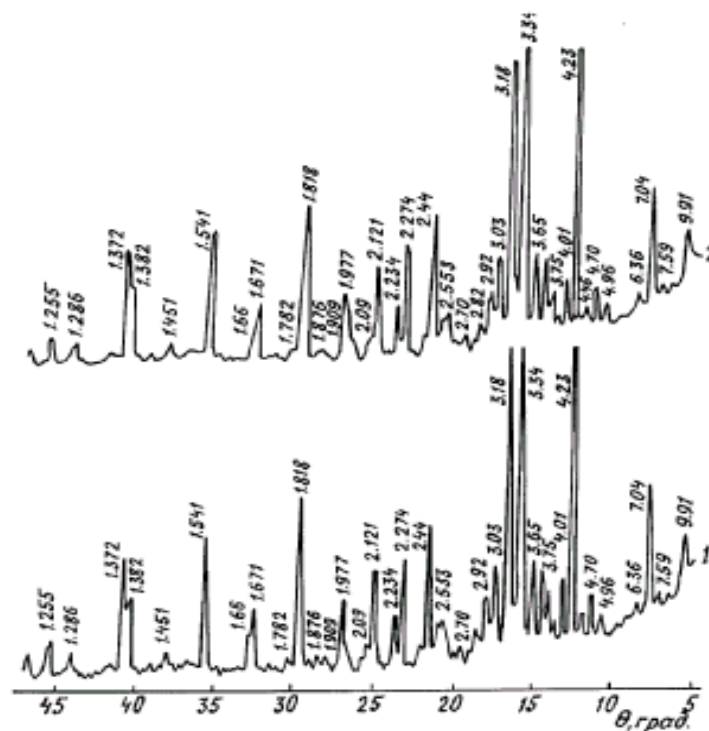
Рис. 3.3 ИК – спектры лежалых золотосодержащих хвостов

После выщелачивания хвостов водой силикатная основа практически осталась без изменений (рис. 3.3, кр. 2). В области валентных колебаний $C\equiv N$ полосы поглощения менее интенсивные, чем в спектре исходных хвостов, что свидетельствует об уменьшении содержания цианидов, особенно комплексных. В хвостах остается $[Fe(CN)_6]^{4-}$ - 2020, 2060, 2090 cm^{-1} , менее интенсивна полоса поглощения $[Au(CN)_2]$ при 2140 cm^{-1} , полоса поглощения $AuCN$ сдвигается в низкочастотную область от 2240 до 2220, 2230 cm^{-1} , что свидетельствует об ослаблении связи. Полосы поглощения связи $\delta N-H$ менее интенсивны, это указывает на снижение содержания тиомочевина в хвостах после выщелачивания.

Данные о фазовом составе хвостов подтверждены рентгенофазовым (рис. 3.4) и петрографическим методами анализов. Рентгенофазовым анализом исходных и хвостов после выщелачивания, выявлены следующие фазы: $\alpha-SiO_2$ (межплоскостные расстояния d 1,255; 1,286; 1,372; 1,382; 1,451; 1,541; 1,66; 1,671; 1,818; 1,977; 2,121; 2,234; 2,274; 2,44; 3,34; 4,23 Å), альбит – анортитовая смесь $NaAlSi_3O_8$ (d : 1,782; 1,847; 1,876; 1,909; 2,09; 2,121; 2,274; 2,389; 2,526; 2,553; 2,92; 2,97; 3,18; 3,34; 3,52; 3,65; 3,75; 4,01; 6,36 Å), мусковит (d : 2,44; 2,553; 2,64; 2,82; 5,34; 3,65; 4,46; 4,96; 9,91 Å), каолинит $Al_2[OH]_4\{Si_2O_5\}$ (d : 2,027; 2,09; 2,553; 2,64; 2,82; 3,52; 4,70; 7,04 Å), кальцит $CaCO_3$ (d : 3,03 Å).

Наряду с этим, петрографическим анализом установлено присутствие в пробах небольших количеств рутила TiO_2 , халькопирита $CuFeS_2$, магнетита $FeFe_2O_4$, гематита Fe_2O_3 , гидроксидов железа.

Рентгенофазовым и петрографическим методами анализа изменений фазового состава хвостов после выщелачивания не выявлено.



1 – исходные хвосты; 2 – хвосты после выщелачивания

Рис. 3.4 Дифрактограммы лежалых золотосодержащих хвостов

Термический анализ исходных хвостов и хвостов после выщелачивания был проведен с использованием прибора DERIVATOGRAPH Q – 1000, SYSTEM: F. PAULIK, J. PAULIK, L. ERDEY. Пробы подвергались нагреву в воздушной среде, в интервале температур 20-1000 °С, скорость нагрева 10 °С/мин. Кривая нагревания ДТА исходных хвостов (рис. 3.5, а) не имеет ярковыраженных пиков.

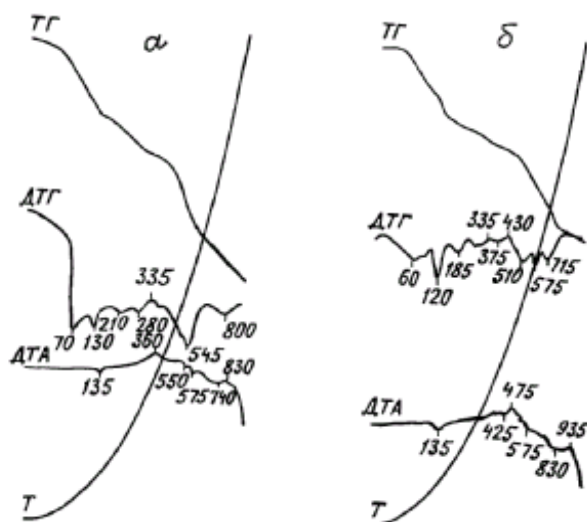


Рис. 3.5 Кривые нагревания исходных хвостов (а) и хвостов после выщелачивания (б)

Выделяются экзотермический эффект с вершиной при 360 °С и эндотермический эффект с максимальным развитием при 575 °С. Есть слабовыраженный эндоэффект при 135 °С и “размазанный” эндотермический эффект в области 740 °С. Очень слаб экзоэффект в области 830 °С. На кривой ДТГ (рис. 3.5, а), напротив, проявился целый ряд минимумов, вызванных процессом поэтапной потери массы пробы при нагреве, отраженным ходом кривой ТГ, а также максимум, вызванный процессом увеличения массы.

Два слабых экзоэффекта при 360 и 830 °С на кривой ДТА скорее всего отражают двухстадийный процесс окисления Fe(II) магнетита. Кроме того, сочетания минимумов на кривой ДТГ в области 20-320 °С и максимума при 335 °С может быть вызвано наличием в пробе сульфатов двухвалентного железа. На температурном отрезке 20-320 °С идет процесс дегидратации, а в области 335 °С – окисление Fe(II). Минимум на кривой ДТГ в области 800 °С и соответствующий ему эндоэффект в области 740 °С на кривой ДТА, возможно, отражает процесс разложения безводных сульфатов железа на Fe₂O₃ и SO₃.

Эндотермический эффект на кривой ДТА с вершиной при 575 °С соответствует обратимому полиморфному превращению $\alpha\text{-SiO}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-SiO}_2$. Ярko выраженный минимум на кривой ДТГ при 545 °С, вероятно, отражает процесс выделения воды и аморфизации глины. На кривой ДТА хвостов после выщелачивания (рисунок 3.5, б) проявился экзотермический эффект с вершиной при 475 °С, который не был зафиксирован в исходных хвостах, зато практически исчез экзотермический эффект в области 360 °С. На кривой ДТГ появились минимумы при 375, 510, 575 и 715 °С, что, вероятно, связано с наличием сульфида меди – Cu₅FeS₄ или CuS. Из-за слабого проявления эффектов и практически идентичных термограмм медно-железистых сульфидов более точное определение невозможно.

Сочетание двух минимумов на кривой ДТГ при 575 и 715 °С, а также слабо выраженный экзоэффект на кривой ДТА при 935 °С могут быть обусловлены наличием в пробе клинохлора. Первый минимум – выделение структурной воды из бруситоподобного слоя, второй – выделение воды из талькоподобного слоя. Экзотермический эффект на ДТА соответствует образованию минерала с оливниновой структурой в результате взаимодействия активных аморфных оксидов MgO и SiO₂.

В хвостах после выщелачивания, также как и в исходных, присутствуют SiO₂, сульфаты Fe(II), магнетит и глинистый минерал группы каолинита.

3.3 Переработка хвостов кучного выщелачивания руд Васильковского ГОКа

В связи с тем, что в исследуемых пробах руд основная часть золота находится в цианируемой форме, испытана схема прямого цианирования хвостов перколяционного (кучного) выщелачивания. Опыты проводили в открытых термостатированных стаканах, снабженных механической мешалкой, что обеспечивало постоянный приток воздуха.

Подготовка материала к цианированию включала следующие операции - измельчение, водная промывка и щелочная обработка с последующим цианированием.

Водную промывку исходного материала для удаления из него водорастворимых соединений проводили в режиме непрерывного перемешивания при соотношении Т:Ж = 1:5 в течение 2 минут и после отстаивания жидкую фазу декантировали. Щелочную обработку хвостов кучного выщелачивания проводили с целью улучшения показателей последующего цианирования.

Оптимальные параметры цианирования определяли выполнением серии опытов с изменением одного параметра при постоянном значении других. В первую очередь определяли влияние продолжительности процесса на извлечение золота из руды в раствор. Определив оптимальную продолжительность процесса, проводили серии опытов с изменением содержания твердого в пульпе (20, 25, 33, 50, 100 %), концентрации цианида в растворе (0,1 – 1,0 г/дм³), концентрации тиосульфата натрия в цианистом растворе (0,5 – 5,0 г/дм³), температуры процесса (20, 30, 40 °С), содержания питательной среды - тиосульфата натрия для используемой культуры Т10.

Цианирование хвостов кучного выщелачивания осуществляли при постоянных концентрациях цианида и щелочи. Для этого в пульпу добавляли гидроксид натрия и цианид, в необходимом количестве для создания заданной концентрации этих реагентов в жидкой фазе. Твердую фазу и остатки жидкой фазы возвращали в реактор. Убыль жидкой фазы, связанную с проведением химического анализа и испарением, восполняли добавлением цианистого раствора или воды. Определив концентрацию цианида и щелочи, рассчитывали массу реагентов, необходимых для достижения начальных концентраций. При цианировании хвостов кучного выщелачивания подкрепление проводили через 10, 20, 30, 60 мин, и далее через каждый час.

По окончании цианирования фильтрованием отделяли золотосодержащий раствор от твердой фазы – хвостов. В продуктивном растворе определяли концентрации цианида, щелочи и золота. Содержание этих компонентов рассчитывали, исходя из их концентрации и всего объема раствора в пульпе. После этого рассчитывали степень извлечения золота и удельный расход цианида на извлечение золота. Хвосты агитационного цианирования заливали водой, и, перемешивая, добавляли в раствор перманганат калия до исчезновения окраски, затем вновь добавляли раствор перманганата и перемешивали. Эти операции повторяли до тех пор, пока окрашивание не перестало исчезать при перемешивании, что указывало на разрушение всего цианида. После этого хвосты агитационного выщелачивания 3-4 раза промывали водой, измельчали, и анализировали на содержание золота. После каждого опыта подсчитывали расход реагентов и определяли степень извлечения золота из руды в раствор. Извлечение золота рассчитывали по его количеству в фильтрате и в твердом нерастворимом остатке выщелачивания.

После достижения 50 % извлечения золота при кучном выщелачивании (КВ) сульфидной золотосодержащей руды с целью извлечения из этой руды драгоценного металла были отобраны пробы, в которых содержание золота составило 1,3 – 1,4 г/т, и затем проводили ее выщелачивание методом агитационного цианирования.

Поскольку половина содержащегося в руде золота была извлечена, то для проведения агитационного выщелачивания хвостов цианирования времени потребовалось значительно меньше, чем для выщелачивания. Для агитационного выщелачивания хвосты КВ измельчали до крупности 95 % класса 0,0074 мм и затем измельченную руду подвергали цианированию. При этом изучали зависимость извлечения золота из хвостов КВ от продолжительности, температуры процесса, содержания твердого в пульпе, концентрации цианида натрия в щелочном растворе, содержания тиосульфата натрия в щелочном растворе цианида натрия, а также от вида используемых микроорганизмов и количества питательного вещества для этих биоокислителей.

3.4 Интенсификация технологии извлечения золота из упорного золотосодержащего флотационного концентрата

Извлечение металлов из руд и концентратов при выщелачивании их различными растворителями, представляет собой сложный гетерогенный процесс, заключающийся в переводе в раствор золота в виде комплексов. Скорость перехода металлов в раствор определяется химической природой растворителя, его составом и химическими свойствами сырья.

Исследования в области извлечения золота из рудного сырья с использованием микроорганизмов получили в последнее время большое развитие, результатом которых является реализация бактериально-химического выщелачивания золота на ряде зарубежных предприятий [9]. Перспективность нового метода извлечения золота и других благородных металлов определяется эффективностью процесса, экономичностью и значительным снижением токсичности используемых реагентов [10-12].

Исходный материал и методы исследования. Из числа гетеротрофных бактерий, наиболее часто встречающихся на месторождении, была выделена культура, идентифицированная как *Pseudomonas aureofaciens*, запатентованная под условным названием «Т-10 ИМиО». Бактерии способны развиваться при 0,4-0,6 г/дм³ цианида. Отличительной особенностью этих бактерий является способность образовывать роданиды в присутствии цианида и тиосульфата и, таким образом, повышать растворимость золота из упорных руд и концентратов. Оптимум жизнедеятельности бактерий лежит в пределах рН 4,6-9,8, что делает возможным их совмещение с цианированием. Для исследования некоторых свойств, полезных для разработки новой технологии выщелачивания использовали культуральную жидкость гетеротрофных бактерий «Т-10 ИМиО», выращенных на различных средах и акбакайский флотационный концентрат, подробная физико-химическая характеристика которого приведена в последующих главах.

Эмульгирующую активность (ЭА) культуральной жидкости определяли по тесту Т. Iguchi [13] на ФЭК 56 при длине волны $\lambda = 540$ нм. Культуральную жидкость бактерий центрифугировали при 8 тыс. оборотах в течение 15 минут на центрифуге ОПН-8 ПХ 2.779.040. К освобожденной от клеток надосадочной жидкости добавляли 2 капли вазелинового масла и встряхивали в течение 2-х минут на аппарате VORTEX GENIE, затем отстаивали в течение 10 минут и определяли оптическую плотность (ОП). По разнице между ОП культуральной жидкости до взаимодействия с гидрофобным субстратом и после определяли ЭА, которую рассчитывали по формуле.

Гидрофобность клеток (Г) определяли следующим образом: к отделенным центрифугированием при 8000 об./мин в течение 15 минут от надосадочной жидкости клеткам добавляли 3 мл среды 8Е и 2 капли вазелинового масла. Встряхивали на аппарате VORTEX GENIE в течение 2 минут, затем 10 минут отстаивали и определяли ОП. Показатель гидрофобности (Г %) рассчитывали по формуле:

$$\text{ЭА} = /100 - 100 \frac{D}{D_0} /$$

$$\text{Г} = /100 - 100 \frac{D}{D_0} /,$$

где, D_0 - оптическая плотность суспензии клеток (27) и метаболитов (28) до встряхивания с маслом; D - оптическая плотность суспензии клеток (метаболитов) после встряхивания с маслом.

При взаимодействии флотационного концентрата с бактериальными растворами изучали поверхностное натяжение, адсорбцию, угол смачиваемости, электрокинетические потенциалы по известной методике [14-16].

Инфракрасные спектры поглощения растворов регистрировались на спектрофотометре ИК-Фурье «Avetor 370-CSJ» в диапазоне 4000-400 см^{-1} . Препараты приготовили высушиванием раствора на окне KRS-5. Для твердой пробы спектр снят на приставке диффузного отражения «Avetor 370-CSJ» ИК Фурье спектрометра «Umpact 410» в области длин волны 4000-200 см^{-1} и препарата из 153 мг CSJ и 2 мг пробы.

Количество адсорбированного на поверхности частиц минералов бактериального и химического растворов определяли методом йодометрического титрования раствора до и после адсорбции в присутствии индикатора – крахмала [13].

Величину адсорбции (А) для ПАВ рассчитывают по концентрации раствора до и после адсорбции по формуле:

$$A = \frac{c_o - c_p}{m} \cdot V ,$$

где c_o и c_p – начальная и равновесная концентрации бактериальных растворов; m – масса адсорбента (концентрата); V - объем бактериального раствора, в который введен адсорбент.

Разность концентраций бактериального раствора ($c_o - c_p$) определяли по изменению его поверхностного натяжения раствора.

Поверхностное натяжение измеряли по модифицированному методу погруженной пластины Вильгельми (МПП). Метод основан на измерении силы втягивания вертикальной пластины в жидкость [16]. Основной частью установки для измерения поверхностного натяжения является стеклянная или платиновая пластинка, подвешенная вместо чашки торсионных весов с помощью тонкой стеклянной трубочки. В качестве измерительной пластинки использовали покровное стекло для микроскопических исследований размером 24x24x0,1мм. Для исключения искажения смачиваемости поверхность и края пластинки предварительно отшлифовывали. Экспериментальное применение МПП требует выполнения следующих условий: 1) статичность; 2) обеспечение строгой параллельности нижнего края измерительной пластинки с поверхностью изучаемой жидкости; 3) особой чистоты пластинки и ячейки (отмывают в горячей хромовой смеси и тщательно ополаскивают дистиллированной водой).

Порядок проведения измерений:

1. В ячейку наливают эталонную жидкость (дистиллированную воду) и устанавливают требуемую температуру с помощью термостата.

2. Весы с подвешенной пластинкой приводят в равновесие, для чего передвигают рычаг, перемещая рукоятку указателя по часовой стрелке до тех пор, пока указатель равновесия не совместится с обозначенной вертикальной линией. Записывают отсчет по шкале весов (P), соответствующий начальному отсчету опыта, который показывает величину веса пластинки.

3. Поднимая столик, добиваются соприкосновения поверхности исследуемой жидкости с горизонтальным краем пластинки, подвешенной на весах при открытом арретире. В момент соприкосновения с жидкостью пластинка быстро втягивается в жидкость силами поверхностного натяжения, действующими по периметру смачивания. Первый отсчет P_x по торсионным весам производят сразу после того, как пластинку приводят в исходное положение с помощью передвижения рукоятки рычага весов.

Для воды первое значение P_x , как правило, остается без изменения с течением времени. Измерение повторяли 5-6 раз.

4. Измерение силы втягивания пластинки в исследуемую жидкость-раствор поверхностно-активного вещества производили аналогичным способом. При медленной адсорбции молекул ПАВ после начального быстрого втягивания пластинки из-за высокого значения поверхностного натяжения наступает уменьшение сил σ и пластинка выталкивается из жидкости. Это отражается на изменении веса пластинки P_x , соприкасающейся с изучаемым раствором и фиксируется в каждый момент времени τ через торсионные весы. Уравновешивание силы втягивания пластинки производили регулярно приведением арретира весов в нулевое положение смещением рычага. Это позволяет проследить кинетику процесса изменения поверхностного натяжения до достижения истинных равновесных значений σ .

Следует отметить, что P_x зависит от величины σ и гидростатической силы, выталкивающей пластинку. При условии механического равновесия пластинки, предполагающей полное смачивание ее жидкостью, использовали следующую формулу для расчета поверхностного натяжения:

$$\sigma = \frac{P + Shd}{2(l + b)} \cdot g \quad (\text{дин/см или Н/м}),$$

где P - вес пластинки; S - площадь поперечного сечения, l - ширина, b - толщина ($b \ll l$), h - глубина погружения, d - плотность измеряемой жидкости.

Поскольку поверхностное натяжение медленно уменьшается с течением времени (пластинка приподнимается), краевой угол смачивания все время является углом оттекания, который принимаем равным нулю. Так как изучаемая жидкость является разбавленным водным раствором, то ее плотность можно считать практически не отличающейся от плотности воды ($d=1$). Тогда величина поверхностного натяжения вычисляется по формуле:

$$\sigma_x = \frac{\sigma_0 \cdot P_x}{P_0},$$

где σ_0 - поверхностное натяжение воды при данной температуре (мН/м), P_0 - сила втягивания пластинки в воду (мг), P_x - сила втягивания пластинки в исследуемый раствор (мг), σ_x - поверхностное натяжение раствора (мН/м).

Измерение электрокинетического потенциала частиц минералов производили с помощью прибора, предназначенного для одновременного измерения потенциала протекания и поверхностной проводимости.

Измерения производили при постоянном давлении -1,5 атм. Раствор фильтровали через диафрагму в направлении сверху вниз до установления равновесия, характеризуемого постоянством величины E/P .

Электрокинетический потенциал рассчитывали по уравнению:

$$\zeta = \frac{\eta \chi E}{\varepsilon \varepsilon_0 P},$$

где ζ - электрокинетический потенциал; η - вязкость среды; ε и ε_0 - относительная диэлектрическая проницаемость и диэлектрическая постоянная, равная $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; χ - удельная электропроводность с учетом поверхностной проводимости; E - потенциал протекания; P - давление.

3.4.1 Эмульгирующая активность метаболитов и гидрофобность клеток

Гетеротрофные бактерии «Т-10 ИМиО» были выделены из природного материала в процессе выщелачивания руды Васильковского месторождения [17], в связи с этим представляло интерес оценить адсорбционные свойства клеток бактерий, а также их метаболитов, накапливающихся в культуральной

жидкости. Об адсорбционной активности клеток можно судить по их гидрофобности – способности мигрировать из жидкой реакционной зоны к различным поверхностям. С другой стороны, способность метаболитов сохраняться в растворе может характеризовать такой показатель, как эмульгирующая активность метаболитов.

Следует отметить, что показатели гидрофобности и эмульгирующей активности могут принимать положительные и отрицательные значения.

Положительные значения характеризуют сродство бактерий и метаболитов к вазелиновому маслу. Чем оно выше, тем прочнее вазелиновое масло удерживает клетки. При этом происходит осветление суспензии, так как бактерии вместе с маслом всплывают на поверхность. Отрицательные значения характеризуют активное воздействие бактерий (или их метаболитов) на масло, в результате чего происходит его эмульгирование и удерживание в толще воды. При этом мутность суспензии возрастает.

Определение гидрофобности клеток и эмульгирующей активности метаболитов проводили на бактериях, выращенных в различных жидких средах: мясопептонный бульон (МПБ), синтетическая среда с глюкозой (4 г/дм³), среда Бейеринка с тиомочевинной (4 г/дм³) или с тиосульфатом (4 г/дм³). Наблюдения проводили в течение 4-х суток с интервалом - 24 часа. В конце каждого периода наблюдения клетки отделяли от культуральной жидкости центрифугированием. Культуральную жидкость и клетки затем анализировали отдельно. Опыты дублировались 3 раза, результаты приведены в табл. 3.4. Как видно из табл. 3.4 все испытанные среды обеспечивали прирост бактерий. В бульоне клетки нарастали равномерно, на синтетических средах - в зависимости от источника питания. Глюкоза способствовала скачкообразному накоплению биомассы на 3 сутки культивирования, тиомочевина и тиосульфат после 48 часовой лаг-фазы обеспечили равномерный рост клеток.

Показатели, характеризующие гидрофобность клеток и эмульгирующую активность метаболитов, варьируют в зависимости от питательного субстрата. Так, при росте на богатой естественной среде клетки *Ps. aureofaciens* развивают способность эмульгировать масло через 24 часа. Причем, это характерно и для метаболитов, выделяемых в среду и для интактных клеток, отмытых от среды. Уровень этой активности невысок и постепенно снижается по мере исчезновения питательного субстрата в среде.

На синтетических средах отмечена иная картина. Глюкоза в период лаг-фазы достаточно сильно активизирует гидрофобность самих клеток (в 6-8 раз по сравнению с МПБ), а также эмульгирующую активность метаболитов. По мере увеличения числа клеток гидрофобность клеток снижается до 0, активность сохраняют лишь метаболиты.

Тиомочевина в начальный период лаг-фазы вызывает супергидрофобность бактерий при практически нулевом показателе метаболитов. Затем по мере синтеза и выхода активных веществ в среду активность клеток падает, следующее повышение активности клеток отмечено после двукратного увеличения биомассы. Тиосульфат в фазе задержки роста

активизирует только метаболиты. Гидрофобность клеток проявляется на третьи сутки культивирования.

Таблица 3.4 Влияния среды культивирования на адсорбционные свойства бактерий «Т10 ИМиО» и синтезируемых ими поверхностно-активных веществ

Среда культивирования	Время наблюдения, час.											
	24			48			72			96		
	Е.О.П.	Э.А.	Г.	Е.О.П.	Э.А.	Г.	Е.О.П.	Э.А.	Г.	Е.О.П.	Э.А.	Г.
1. МПБ	0,72	20	84,62	0,74	-24,5	-22,5	0,88	-17,5	-11,3	0,86	0	-4,5
2. Синтетическая среда с глюкозой	0,01	-100	-180	0	-12,5	-166,6	0,051	-34,2	0	0	-78,5	0
3. Среда Бейеринка с тиомочевинной	0,015	0	-1100	0,11	-200	-300	0,023	-376,2	0	0,032	-100	-305
4. Среда Бейеринка с тиосульфатом	0,05	-40	14,3	0,025	-130	0	0,08	-180,5	-100	0,085	-125	-40
Примечания: Е.О.П.- прирост биомассы в единицах оптической плотности, Э.А.- эмульгирующая активность, Г.- гидрофобность клеток												

Таким образом, установлено [18], что эмульгирующая активность метаболитов изменяется в пределах от -376,2 до 20 относительных единиц. При этом максимальное ее значение отмечено на вторые сутки культивирования бактерий на среде Бейеринка с тиомочевинной. Ряд активности в данном случае располагается в следующем порядке: МПБ < синтетическая среда с глюкозой < среда Бейеринка с тиосульфатом < среда Бейеринка с тиомочевинной.

Гидрофобность клеток изменяется в пределах от -1100 до 84,62 относительных единиц. Максимальное значение отмечено на МПБ, минимальное – на среде Бейеринка с тиомочевинной в первые сутки культивирования. Ряд активности в данном случае представлен в виде: среда Бейеринка с тиомочевинной < синтетическая среда с глюкозой < среда Бейеринка с тиосульфатом < МПБ.

Интерпретируя вышеприведенные данные применительно к способности бактерий и синтезируемых ими поверхностно-активных веществ эмульгироваться в культуральной жидкости либо мигрировать из нее, адсорбируясь на поверхностях или в верхнем аэробном слое, можно сказать, что богатые органические субстраты обеспечивают постепенный и достаточно стабильный процесс миграции, как клеток, так и метаболитов (ПАВ) из культуральной жидкости; глюкоза способствует практически мгновенному

усилению исследуемого процесса у клеток и метаболитов в первые 2 суток, тиомочевина обеспечивает супергидрофобность клеток, то есть 80-100 кратное усиление их гидрофобных свойств в первые сутки, тиосульфат наоборот, в первые 48 часов эффективен в основном только для метаболитов.

3.4.2 Коллоидно-химические свойства бактериальных растворов на границе раздела фаз раствор – флотационный концентрат, раствор - минерал

В работе [19] были изучены коллоидно-химические свойства (поверхностное натяжение, краевой угол, адсорбция) бактериальных растворов до и после контакта с флотационным концентратом на мономинералах (пирит, халькопирит, галенит, сфалерит), а также в зависимости от концентрации щелочи и цианида натрия.

Все полученные данные можно разделить на четыре группы:

- результаты поверхностного натяжения бактериального и химического растворов до и после контакта с флотоконцентратом и в зависимости от концентрации щелочи и цианида натрия;

- показатели адсорбции бактериального и химического растворов до и после контакта с флотоконцентратом в зависимости от концентрации щелочи и цианида натрия;

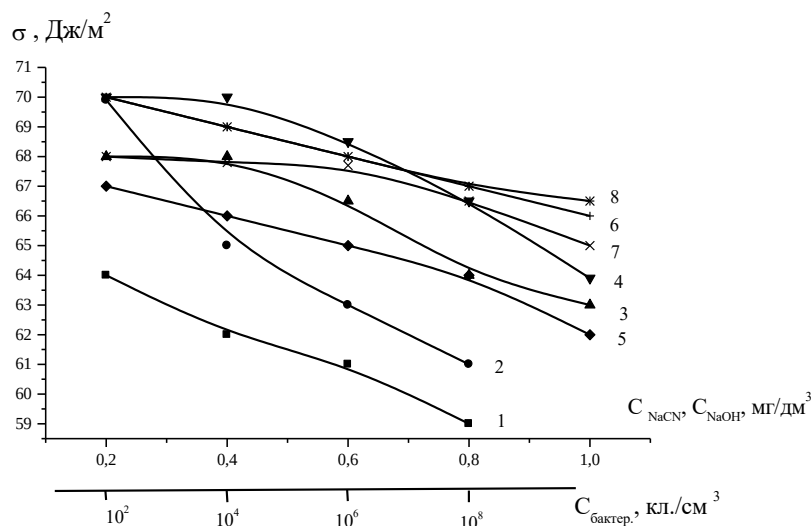
- значения краевого угла смачивания бактериального и химического растворов до и после контакта с флотоконцентратом на поверхности мономинералов (пирит, халькопирит, галенит, сфалерит) и в зависимости от концентрации щелочи и цианида натрия;

- значения электрокинетического потенциала акбакайского флотоконцентрата при воздействии бактериального и химического растворов (до и после контакта с флотоконцентратом) в зависимости от концентрации бактерий, щелочи и цианида натрия.

В экспериментах были испытаны концентрации реагентов от 0,2 до 1,0 г/дм³ и бактерий от 10² до 10⁸ кл./см³. Результаты по определению поверхностного натяжения бактериальных и химических растворов в зависимости от концентрации цианида и гидроксида натрия отражают сходную закономерность – с увеличением концентрации указанных реагентов до 0,4 г/дм³ поверхностное натяжение остается неизменным, дальнейшее повышение как цианида, так и гидроксида заметно снижает этот показатель, причем, в бактериальных растворах более ощутимо (рис. 3.6, кривая 3 - 6).

Наименьшие значения поверхностного натяжения отмечены в опытах с подщелоченным бактериальным раствором (0,2 – 1,0 г/дм³) до контакта с флотационным концентратом (рисунок 2.1, кривая 5), наибольшие – также в этом растворе с концентрацией щелочи 0,2 – 0,4 г/дм³ после контакта с флотационным концентратом (рис. 3.6, кривая 6). Изучение зависимости поверхностного натяжения от концентрации клеток показало, что новый штамм бактерий «Т - 10 ИМиО» обладает поверхностно-активными свойствами, то есть снижает поверхностное натяжение на границе раздела фаз

вода-воздух, с увеличением концентрации клеток — это влияние более выражено. Как видно из рис. 3.6 (кривые 1, 2) с повышением концентрации бактерий с 10^2 до 10^8 кл./см³ поверхностное натяжение снижается от 70 мДж/м² до 60,3 мДж/м² до контакта с флотоконцентратом, после контакта с флотационным концентратом - до 57,5 мДж/м², что говорит о повышении поверхностной активности на 2,25 мДж/м².



1 — бактериальный раствор (БР) до контакта с флотоконцентратом при различных концентрациях бактерий, 2 — то же после контакта с флотоконцентратом; 3 — БР при различных концентрациях цианида натрия до контакта с флотоконцентратом, 4 — то же после контакта с флотоконцентратом; 5 — БР при различных концентрациях гидроксида натрия до контакта с флотоконцентратом, 6 — то же после контакта с флотоконцентратом; 7 — химический раствор (ХР) при различных концентрациях цианида натрия до контакта с флотоконцентратом, 8 — то же после контакта с флотоконцентратом.

Рис. 3.6 Зависимость поверхностного натяжения бактериального и химического растворов от различной концентрации цианида, гидроксида натрия и бактерий

Следует отметить, что после контакта с флотоконцентратом бактериальные растворы становятся более активными, что может быть следствием уменьшения концентрации клеток после контакта с флотоконцентратом, с другой стороны, возможно образование более активных метаболитов бактерий типа аминокислот. Известно, что бактерии в своем составе могут содержать различные α - аминокислоты, липиды, нуклеиновые кислоты, являющиеся поверхностно активными веществами [19]. Как показали исследования, изученные бактерии «Т 10 ИМиО» также обладают этими свойствами.

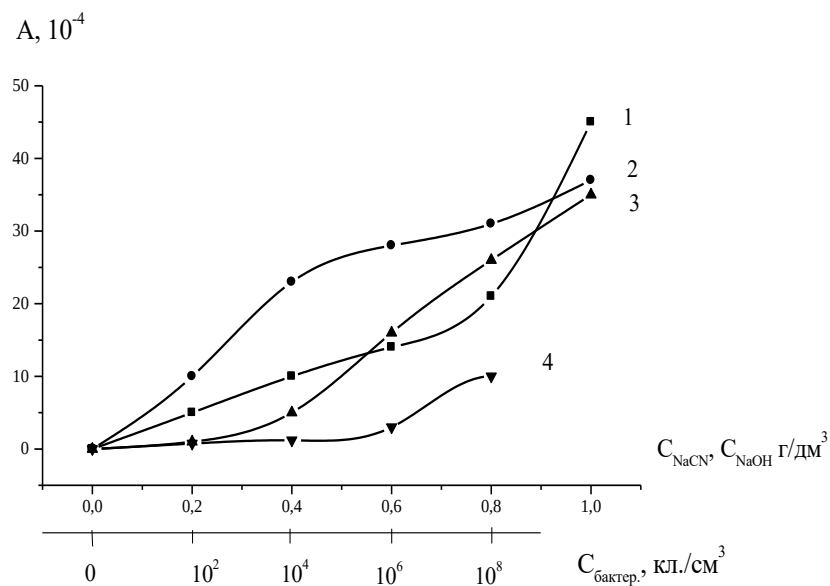
Как показали результаты исследований, влияние цианистого натрия на адсорбцию бактериального и химического растворов наиболее выражено при высоких концентрациях. При этом адсорбция бактериального раствора подвержена большим изменениям по сравнению с химическим раствором (рис. 3.7, кривые 1,3). Влияние гидроксида натрия, наоборот, более ощутимо при низких концентрациях – 0,2-0,4 г/дм³. Отмечено увеличение адсорбции бактериального раствора в 20 раз (рис. 3.7, кривая 2). В отношении влияния концентрации бактерий на адсорбцию бактериальных растворов можно отметить, что в интервале концентраций клеток от 10² до 10⁶ кл./см³ адсорбция бактерий на поверхности флотационного концентрата незначительна. Дальнейшее повышение концентрации до 10⁸ кл./см³ приводит к усилению адсорбционных свойств, что связано с повышением концентрации бактерий и их метаболитов на поверхности флотационного концентрата (рис. 3.7, кривая 4).

При сравнении двух коллоидно-химических свойств бактериального раствора – поверхностного натяжения и адсорбции видно, что с увеличением адсорбции бактерий на флотационном концентрате снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз вода-воздух более выражено (рис. 3.6 кривые 1, 2 и рис. 3.7 кривые 1, 2), что свидетельствует об их взаимозависимости.

Из литературных источников [16] известно, что адсорбция микроорганизмов и их метаболитов зависит от следующих факторов: свойств микроорганизма; свойств адсорбента; состава среды, в которой происходит адсорбция; условий, определяющих возможность контакта между бактериями и их метаболитами и частицами адсорбента.

Следующим этапом работы было изучение влияния бактериальных и химических растворов на смачиваемость поверхности мономинералов (пирит, халькопирит, галенит, сфалерит). Установлено, что наименьшее влияние на смачиваемость поверхности пирита оказывает бактериальный раствор в присутствии гидроксида натрия в интервалах концентраций 0,3 – 1,0 г/дм³ до контакта с флотационным концентратом, наибольшее – также бактериальный раствор с гидроксидом натрия в концентрации 0,2 – 0,6 г/дм³ после контакта с флотационным концентратом (рис. 3.7, кривые 5,6). В отношении влияния цианида, присутствующего в бактериальном растворе (рис. 3.8, кривые 3,4), можно отметить, что при концентрации 0,2 – 0,4 г/дм³ до и после контакта с флотационным концентратом он значительно лучше смачивает поверхность этого минерала по сравнению с химическим раствором. Активность химического раствора возрастает при добавлении 0,6 – 1,0 г/дм³ цианида натрия после контакта с флотационным концентратом (рис. 3.8, кривые 7, 8).

Влияние концентрации бактерий на смачиваемость поверхности пирита наиболее выражено у свежих растворов (до контакта с флотоконцентратом), особенно при концентрации клеток 10⁶ – 10⁸ кл./см³. Уменьшение этого показателя с увеличением концентрации бактерий в среде после контакта с флотоконцентратом связано с адсорбцией значительного числа бактерий и их метаболитов на частицах концентрата.



1 - бактериальный раствор при различных концентрациях цианида натрия, 2 - бактериальный раствор при различных концентрациях гидроксида натрия, концентрация бактерий – 10^8 кл./см³, 3 - химический раствор при различных концентрациях цианида натрия, 4 – бактериальный раствор при различных концентрациях клеток.

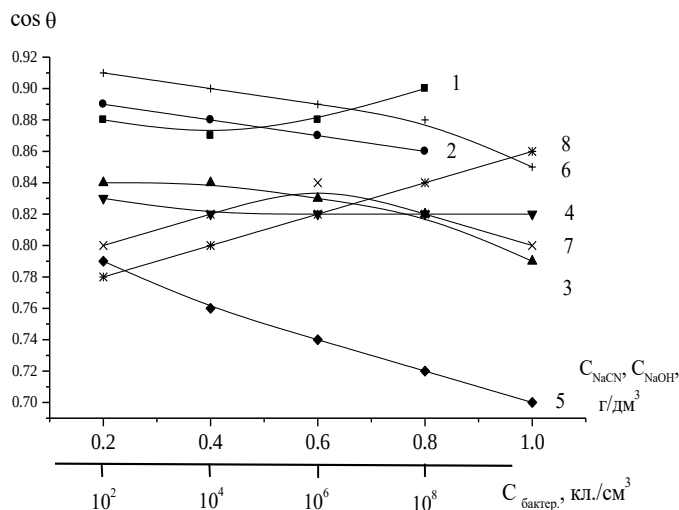
Рис. 3.7 Зависимость адсорбции бактериального и химического растворов от концентрации цианида, гидроксида натрия и бактерий

В отношении халькопирита наблюдается сходная закономерность: наименьшее влияние на смачиваемость поверхности минерала оказывает бактериально-щелочной раствор до контакта с флотоконцентратом (рис. 3.9, кривая 5), наибольшее – тот же раствор с концентрацией гидроксида натрия 0,2 – 0,4 г/дм³, но уже после контакта с флотоконцентратом (рис. 3.9, кривая 6). Влияние цианида натрия, присутствующего в бактериальном и химическом растворах в количестве 0,4 – 1,0 г/дм³, повышает смачиваемость халькопирита с 0,77 до 0,87 в первом случае 0,82 до 0,9 – во втором, причем, это касается свежих растворов (до контакта с флотоконцентратом) (рис. 3.9, кривые 3,7).

После контакта влияние цианида натрия практически не ощущается (рис. 3.9, кривые 4, 8). Так же, как и в случае с пиритом наибольшее влияние бактерий отмечено в свежих растворах с концентрации бактерий 10^6 – 10^8 кл./см³ (рис. 3.9, кривые 1,2). В целом, изменение показателей косинуса угла смачивания пирита и халькопирита находится в одних пределах – 0,7 – 0,93.

Смачиваемость поверхности галенита, хотя и имеет сходную с предыдущими минералами картину, значительно отличается положительным влиянием цианида в количестве 0,2 – 0,5 г/дм³, присутствующим в бактериальном растворе (рис. 3.10, кривые 3,4). Причем, в противоположность пириту и халькопириту более активными оказались растворы после контакта с флотоконцентратом (рис. 3.10, кривые 4). Влияние цианида на

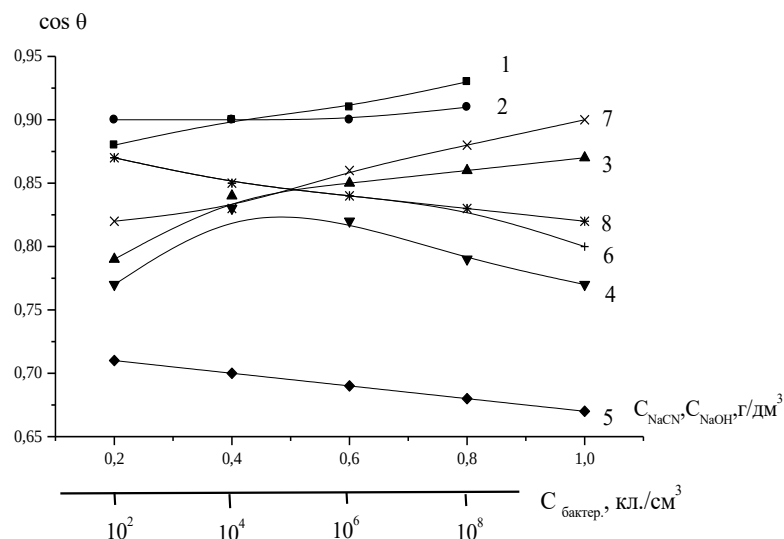
смачиваемость минерала химическими растворами практически не проявляется (рис. 3.10, кривые 7,8). Влияние концентрации бактерий в свежих растворах наибольшее при концентрации 10^8 кл./см³, в растворах после контакта с флотоконцентратом – при 10^2 - 10^4 кл./см³ (рис. 3.10, кривые 1,2).



1 – бактериальный раствор (БР) при различных концентрациях бактерий до контакта с флотоконцентратом, 2 – то же после контакта с флотоконцентратом; 3 – БР при различных концентрациях цианида натрия до контакта с флотоконцентратом, 4 – то же после контакта с флотоконцентратом; 5 – БР при различных концентрациях гидроксида натрия до контакта с флотоконцентратом, 6 – то же после контакта с флотоконцентратом; 7 – химический раствор (ХР) при различных концентрациях цианида натрия до контакта с флотоконцентратом, 8 – то же после контакта с флотоконцентратом

Рис. 3.8 Зависимость косинуса угла смачивания поверхности пирита бактериальным и химическим растворами от концентрации цианида, гидроксида натрия и бактерий

Отличие смачиваемости поверхности сфалерита заключается в неактивности бактериально-щелочного раствора после контакта с флотоконцентратом (рис. 3.11, кривые 6). Если этот раствор значительно увеличивал смачиваемость поверхности всех изученных ранее минералов, то в отношении сфалерита показатели косинуса смачиваемости растворов до и после контакта с флотоконцентратом практически не отличались (рис. 3.11, кривые 5,6). Влияние цианида натрия в свежих бактериальных растворах проявилось более значительно при концентрации 0,2 – 0,6 г/дм³ (рис. 3.11, кривая 3). С увеличением количества цианида повысилась активность бактериальных растворов после контакта флотоконцентратом (рис. 3.11, кривая 4). В химических растворах наблюдается обратная картина (рис. 3.11, кривая 7,8). Влияние концентрации бактерий на смачиваемость поверхности сфалерита выше в свежих растворах (рис. 3.11, кривые 1,2).



1 – бактериальный раствор (БР) при различных концентрациях бактерий до контакта с флотоконцентратом, 2 – то же после контакта с флотоконцентратом; 3 – БР при различных концентрациях цианида натрия до контакта с флотоконцентратом, 4 – то же после контакта с флотоконцентратом; 5 – БР при различных концентрациях гидроксида натрия до контакта с флотоконцентратом, 6 – то же после контакта с флотоконцентратом; 7 – химический раствор (ХР) при различных концентрациях цианида натрия до контакта с флотоконцентратом, 8 – то же после контакта с флотоконцентратом

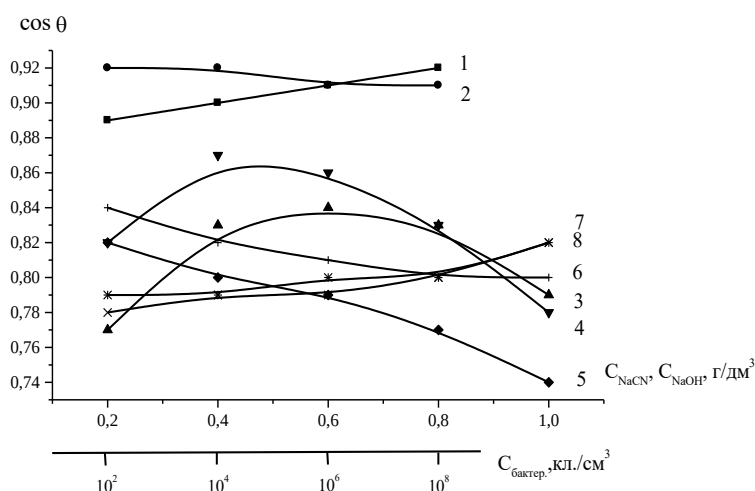
Рис. 3.9 Зависимость косинуса угла смачивания поверхности халькопирита бактериальным и химическим растворами от концентрации цианида, гидроксида натрия и бактерий

Обсуждая данные по смачиваемости поверхности различных минералов, следует отметить, что повышение значения косинуса угла смачивания связано с гидрофилизацией поверхности минералов до концентрации бактерий 10^4 кл./см³.

Снижение этого показателя при более высокой концентрации бактерий связано с гидрофобизацией, т.е. в этом случае возможно происходит переориентация метаболитов бактерий или их функциональных групп COO^- и NH_3^+ после контакта с флотационным концентратом.

Возможна также интенсификация проникновения растворов внутрь минералов при повышенной концентрации клеток. Увеличение значения косинуса угла смачивания также можно объяснить тем, что бактерии и их метаболиты закрепляются на поверхности минералов гидрофобной частью, а гидрофильные группы ориентированы к воде.

Следует отметить, что в присутствии цианида или гидроксида натрия поведение бактерий в растворе, на границе раздела фаз вода-воздух и на поверхности мономинералов до и после контакта их с флотационным концентратом несколько отличается по сравнению с обычным раствором. Что



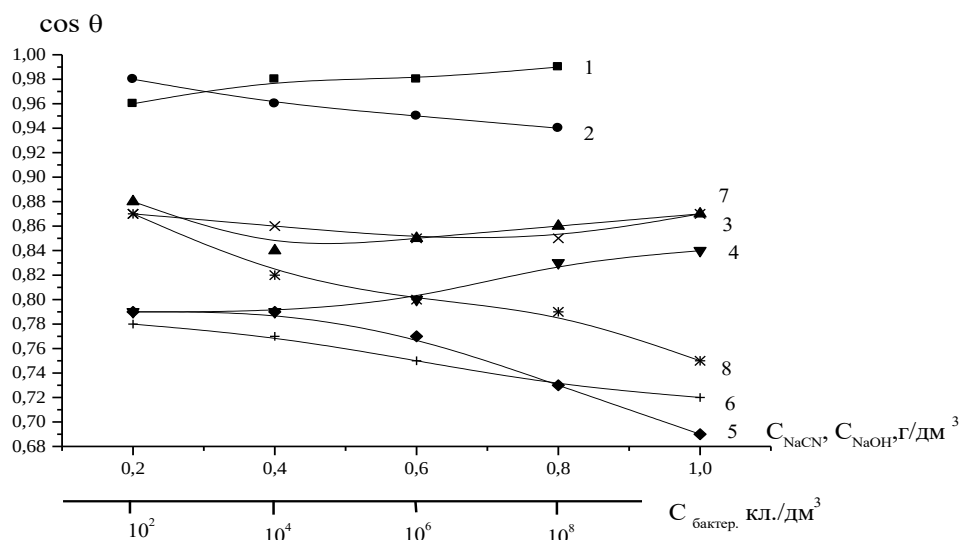
1 – бактериальный раствор (БР) при различных концентрациях бактерий до контакта с флотоконцентратом, 2 – то же после контакта с флотоконцентратом; 3 – БР при различных концентрациях цианида натрия до контакта с флотоконцентратом, 4 – то же после контакта с флотоконцентратом; 5 – БР при различных концентрациях гидроксида натрия до контакта с флотоконцентратом, 6 – то же после контакта с флотоконцентратом; 7 – химический раствор (ХР) при различных концентрациях цианида натрия до контакта с флотоконцентратом, 8 – то же после контакта с флотоконцентратом

Рис. 3.10 Зависимость косинуса угла смачивания поверхности галенита бактериальным и химическим растворами от концентрации цианида, гидроксида натрия и бактерий

касается характера изменения адсорбции и поверхностного натяжения раствора бактерий на границах раздела фаз, то он остался неизменным. Однако значение косинуса угла смачивания на границах раздела фаз в растворе цианида натрия изменяется также, как и в бактериальном растворе. Это означает, что в растворе цианида натрия улучшается проникновение молекул бактерий в гидрофобную область кристаллической решетки минерала. А в растворе гидроксида натрия при постоянной концентрации цианида натрия бактериальные растворы гидрофобизируют поверхности сульфидных минералов, т.е. создается благоприятная возможность большему взаимодействию функциональных групп бактерий с поверхностью минералов. Влияние бактериальных растворов до и после контакта с флотационным концентратом на смачиваемость галенита и сфалерита несущественно, в отличие от пирита и халькопирита, где в основном сосредоточено золото.

Для сравнения получены результаты изменения косинуса угла смачивания в растворах смесей гидроксида и цианида натрия. Показано, что при фиксированной концентрации гидроксида натрия в системе добавление цианида натрия существенно изменяет гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности сульфидных минералов, т.е. так же происходит гидрофилизация поверхности минералов.

В отношении значений электрокинетического потенциала акбакайского флотоконцентрата было установлено, что с увеличением концентрации бактерий электрокинетический потенциал снижается (рис. 3.12, кривая 1), т.е. происходит увеличение концентрации карбоксильных групп, с дальнейшим повышением концентрации бактерий, по-видимому, происходит накопление аминогрупп за счет протонизации в этой среде.



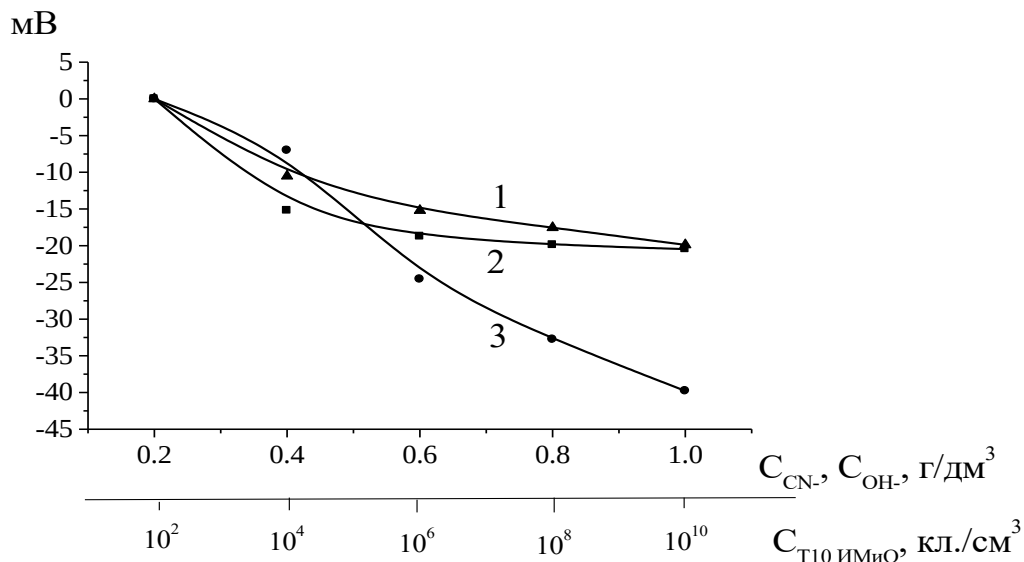
1 – бактериальный раствор (БР) при различных концентрациях бактерий до контакта с флотоконцентратом, 2 – то же после контакта с флотоконцентратом; 3 – БР при различных концентрациях цианида натрия до контакта с флотоконцентратом, 4 – то же после контакта с флотоконцентратом; 5 – БР при различных концентрациях гидроксида натрия до контакта с флотоконцентратом, 6 – то же после контакта с флотоконцентратом; 7 – химический раствор (ХР) при различных концентрациях цианида натрия до контакта с флотоконцентратом, 8 – то же после контакта с флотоконцентратом

Рис. 3.11 Зависимость косинуса угла смачивания поверхности сфалерита бактериальным и химическим растворами от концентрации цианида, гидроксида натрия и бактерий

С увеличением концентрации цианида натрия до 0,4 г/дм³ значение электрокинетического потенциала флотоконцентрата сначала снижается, затем практически остается на одном уровне (рис. 3.12, кривая 2). Возможно, при концентрации цианида 0,6 г/дм³ появляется изоэлектрическая точка, с другой стороны, до концентрации 0,6 г/дм³ могут функционировать карбоксильные группы, а при более высоких – аминогруппы метаболитов (аминокислот) бактерий. В изоэлектрической точке, соответствующей концентрации цианида 0,6 г/дм³ в комплексообразовании могут участвовать как карбоксильные, так и аминогруппы.

С увеличением концентрации гидроксида натрия до 0,4 г/дм³ (рис. 3.12, кривая 3) электрокинетический потенциал монотонно снижается, затем

происходит резкое уменьшение его значений, что связано с десорбцией протона у аминогрупп и с ростом диссоциации карбоксильных групп. Описанные изменения электрокинетического потенциала отражают процессы комплексообразования аминогрупп с золотом.



1 - бактериальный раствор при различных концентрациях бактерий; 2 – БР при различных концентрациях цианида натрия; 3 – БР при различных концентрациях гидроксида натрия

Рис. 3.12 Зависимость электрокинетического потенциала частиц Акбакайского флотоконцентрата от концентраций цианида, гидроксида натрия и бактерий

Таким образом, изучение коллоидно-химических свойств бактериальных и химических растворов на границе раздела фаз раствор флотационный концентрат, раствор-минерал позволило сделать следующее заключение. Влияние таких реагентов как цианид и гидроксид натрия на поверхностное натяжение в бактериальных и химических растворах более выражено при концентрациях выше 0,4 г/дм³, причем, для бактериальных – в большей степени. Увеличение значения адсорбции бактериальных растворов при повышенных концентрациях цианида (выше 0,8 г/дм³), видимо, связано с образованием компактных структур бактерий и их метаболитов, затрудняющих проникновение внутрь минералов.

Что касается поверхностного натяжения раствора, содержащего бактерии до и после контакта с флотационным концентратом, то характер изменения практически совпадает с характером изменения адсорбции. Это означает, что после контакта с флотационным концентратом бактерии больше подвергаются структурным изменениям в зависимости от концентрации NaCN.

Адсорбция бактериальных растворов по сравнению с химическими подвержена большему влиянию цианида, особенно в концентрации выше 0,4

г/дм³. Отмечено так же увеличение адсорбции бактериального раствора в 20 раз при концентрации гидроксида натрия до 0,4 г/дм³. При концентрации клеток 10⁴ кл./см³ наблюдается значительное усиление адсорбционных свойств, что связано с повышением концентрации бактерий и их метаболитов на поверхности флотационного концентрата. Одновременно с повышением адсорбции при титре бактерий 10⁴ кл./см³ зафиксировано увеличение значения косинуса угла смачивания, что связано с гидрофилизацией поверхности минералов. Снижение этого показателя при более высокой концентрации бактерий отражает гидрофобизацию поверхностей изученных минералов в результате переориентации самих бактерий или функциональных групп их метаболитов после контакта с флотационным концентратом. Влияние бактериальных растворов в большей степени характерно для пирита и халькопирита, где в основном сосредоточено золото.

Для определения качественного состава бактериальных растворов [20] ИК-спектроскопическим методом анализировали культуральную жидкость бактерий, а также водную вытяжку образуемого ими пигмента. На дифференциальном спектре (рис. 3.13, кривая 1) проявился ряд полос, характерных для глицина: $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ - 1610 см⁻¹, $\nu_s(\text{COO}^-)$ - 1413 см⁻¹, $\delta(\text{COO}^-)$ - 750 см⁻¹, $\rho_w(\text{COO}^-)$ - 694 см⁻¹; $\delta(\text{NH}_3^+)$ - 1575 см⁻¹, $\delta_s(\text{NH}_3^+)$ - 1492 см⁻¹, δCH_2 - 1445, 1455 см⁻¹, $\rho_w(\text{CH}_2)$ - 1320, 1340 см⁻¹, $\rho(\text{NH}_3)$ - 1115 см⁻¹, $\rho(\text{CH}_2)$ - 900 см⁻¹, $\nu_s(\text{CCN})$ - 850, 890 см⁻¹.

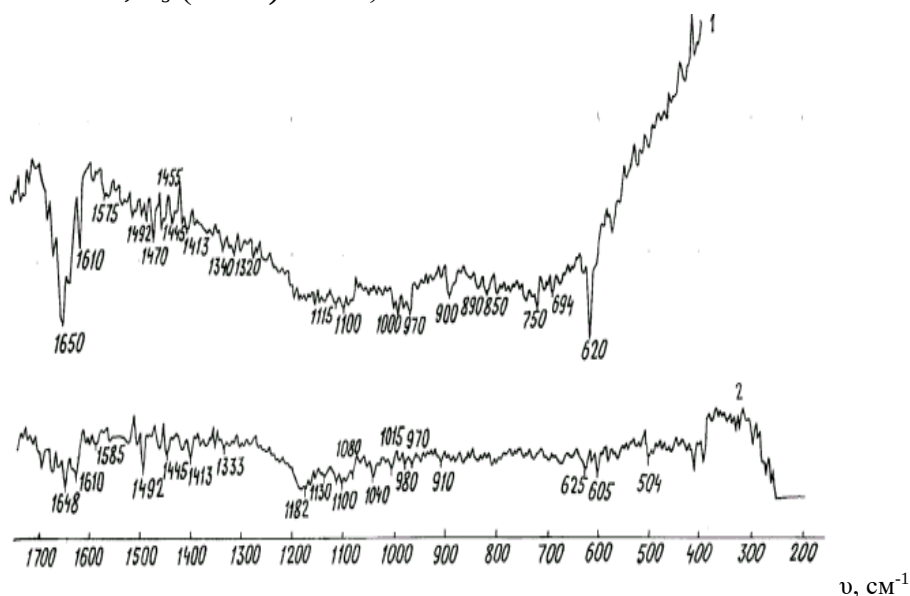


Рис. 3.13 ИК-спектры культуральной жидкости гетеротрофных бактерий (1) и водной вытяжки пигмента (2)

В спектре водной вытяжки бактериального пигмента отмечены подобные полосы: $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ - 1610 см⁻¹, $\delta_d(\text{NH}_3)$ - 1585 см⁻¹, $\delta(\text{NH}_3^+)$ - 1492 см⁻¹, $\delta(\text{CH}_2)$ - 1445 см⁻¹, $\nu_s(\text{COO}^-)$ - 1413 см⁻¹, $\rho_w(\text{CH}_2)$ - 1333 см⁻¹, $\rho_N(\text{NH}_3)$ - 1115, 1130 см⁻¹, $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ - 1040 см⁻¹, $\rho_N(\text{CH}_2)$ - 910 см⁻¹, $\delta(\text{COO}^-)$ - 605 см⁻¹, $\rho_N(\text{COO}^-)$ - 504 см⁻¹ (рис. 3.13, кривая 2).

Проведенные исследования физико-химических свойств щелочно-цианидных растворов в присутствии и отсутствии бактерий показало, что наличие гетеротрофных бактерий понижает поверхностное натяжение, увеличивает смачиваемость поверхности мономинералов (пирит, халькопирит, сфалерит), при этом проникающая способность бактериальных растворов вглубь кристаллических решеток минерала в основном зависит от концентрации цианида натрия в растворе. В присутствии бактерий повышается адсорбционная способность на поверхности частиц флотоконцентрата.

Обсуждая вопрос о взаимодействии метаболитов бактерий и твердых поверхностей, следует отметить, что поверхность микробных клеток очень разнородна по строению из-за присутствия сложных комплексов белков, липидов и полисахаридов, содержит гидрофильные и гидрофобные участки и самые разнообразные функциональные группы. Поэтому при адсорбции бактериальных растворов могут возникать самые различные типы взаимодействий. Метаболиты бактерии могут удерживаться силами Ван-дер-Ваальса, водородными, гидрофобными, солевыми, катионно-мостиковыми связями, амидными, эфирными, тиоловыми и рядом других типов связей.

Особо следует подчеркнуть, что электрокинетические свойства бактериальных растворов зависят от присутствия щелочи и цианида натрия. Эти данные позволили прогнозировать изменение соотношения карбоксильных и аминок групп, что подтверждено наличием изоэлектрической точки бактериальных растворов, которая позволяет оптимизировать концентрацию бактерий и цианида натрия для выщелачивания золота. Наиболее оптимальными для технологических целей является концентрация бактерий $10^6 - 10^8$ кл./см³, цианида и щелочи - 0,4 – 0,6 г/дм³.

3.5 Физико-химические исследования системы: анионит АМ-2Б - цианидный раствор золота и примесных металлов

Для переработки сложных, сульфидных руд, с тонковкрапленным золотом предусматривается проведение окислительного обжига после предварительного дробления, измельчения, классификации, обогащения с последующей гидрометаллургической обработкой полученных огарков цианированием. Режим и стадийность процесса обжига определяют исходя из конкретного химического и фазового состава исходного сырья.

Основными направлениями развития гидрометаллургической технологии являются: совершенствование процессов выщелачивания с применением микроорганизмов, поиск возможности применения экологически чистых выщелачивающих агентов для растворения благородных металлов из сырья, разработка более совершенных методов извлечения и отделения золота от сопутствующих примесных компонентов из растворов, а также синтез более селективных ионообменных смол, обладающих повышенной механической прочностью и рабочей емкостью.

Методы исследований и анализа. Процесс ионного обмена в системе анионит - раствор изучался в статическом режиме в термостатированных ячейках из оргстекла, снабженных механической мешалкой, и в динамическом режиме в последовательно расположенных колонках $d = 25$ мм и $h = 180$ мм. Отбор проб проводился периодически. Суммарно отобранное количество проб на анализ не превышало 5 % от исходного объема раствора.

Для лабораторных исследований готовились синтетические цианидно-щелочные растворы с различным соотношением золота, меди, цинка, кобальта, ионов SO_4^{2-} , S_2O_3 , CN^- - и OH^- - ионов.

Исходный цианидно-щелочной раствор готовили растворением в дистиллированной воде отдельных навесок солей цианида натрия марки «ч» и гидроксида натрия марки «хч». Концентрация CN^- - и OH^- - ионов варьировалась разбавлением предварительно приготовленного исходного цианидно-щелочного раствора, содержавшего $117 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCN}$ и $20 \text{ г/дм}^3 \text{ NaOH}$, дистиллированной водой.

Модельные золотосодержащие растворы получали путем растворения золота 999 пробы в цианидно-щелочных растворах, в которые затем вводилась определенная аликвотная часть предварительно приготовленных растворов цианидных солей примесных металлов.

Для получения чистой соли цианида меди CuCN использовали сульфатную соль меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) марки «хч». Осажденную соль цианида меди тщательно промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на SO_4^{2-} -ионы. Цианиды цинка $\text{Zn}(\text{CN})_2$ и кобальта $\text{Co}(\text{CN})_2$ получали по аналогичной методике с использованием соответствующих сульфатных солей этих металлов квалификации «хч» и «чда».

Промытые и подвергнутые воздушно-сухой сушке осадки цианидных солей цветных металлов анализировали химическим, рентгенофазовым и ИК-спектроскопическими способами. Полученные чистые цианидные соли цветных металлов использовались для приготовления модельных растворов. Подготовку и перевод ионита в OH^- - форму проводили по известной методике.

Концентрацию золота и примесных элементов в фазе сорбента определяли по разности их содержания в растворах до и после сорбции, а также химическим анализом состава сорбента. Расчеты проводили с учетом объемного соотношения фаз. Критерием оценки степени сорбции каждого отдельного элемента служил коэффициент распределения (D), показывающий отношение аналитических концентраций данного элемента в фазе сорбента (C_{Me} , в смоле.) и полученном после сорбции растворе (C_{Me} , в р-ре.):

$$V_{\text{Me}} = C_{\text{Me, смоле}} V_{\text{Me, р-р}}$$

Аналитический контроль по золоту и примесным металлам проводился атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре фирмы «Hitachi» (Япония), модель 180-50.

Для определения содержания CN^- , OH^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - ионов использовался титрометрический метод: CN^- - ионов - титрованием 0,1 н AgNO_3 ; OH^- - ионов - титрованием 0,1 н HCl ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - ионов - титрованием 0,025 н I_2 . Концентрация SO_4^{2-} - ионов определялась гравиметрическим методом.

Инфракрасные спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре «Спекорд» М-80 и ИК - Фурье-спектрометре «Umpact 410» в области длин волн 4000-200 см^{-1} .

Состав крупнодисперсного осадка и тонковзвешенных частиц, выделенных из продуктивных растворов, идентифицирован рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-ЗМ с использованием $\text{Co} - \text{K}_\alpha$ - излучения.

Эмиссионный спектральный анализ состава ионообменных смол выполнен на дифракционном спектрографе ДФС - 13. Пористость сорбента измеряли ртутным порометром СПВ-2. Величину pH растворов измеряли с помощью pH-метра - 673 М.

Критерием оценки степени разделения золота и примесных металлов служила величина коэффициента разделения, измеряемая отношением коэффициентов распределения золота (D_{Au}) и каждого отдельного примесного элемента *примеси* по формуле:

$$K_{\text{Au/примеси}} = \frac{D_{\text{Au}}}{D_{\text{примеси}}}$$

Селективность извлечения золота определялась отношением концентраций золота к суммарному количеству примесей в фазе смолы: $C_{\text{Au}}/\sum C_{\text{примесей}}$. Во всех экспериментах использовался анионит АМ-2Б в OH^- - форме.

3.6 Характеристика цианидно-щелочных растворов кучного выщелачивания и анионита АМ-2Б

Для проведения серии физико-химических исследований и укрупненно-лабораторных испытаний на опытной установке перколяционного выщелачивания переработкой золотосодержащих сульфидных руд Васильковского месторождения, содержавших 1,4 - 3,4 г/т золота, приготавливались продуктивные растворы различного состава.

Процесс выщелачивания проводился орошением предварительно дробленной руды, загруженной в количестве 350 кг в титановый перколятор, цианидно-щелочным раствором при ранее установленных оптимальных технологических параметрах, определенных с учетом влияния крупности дробления руды, концентрации цианида натрия в растворах, плотности и пауз орошения на степень извлечения золота.

Необходимую концентрацию золота в продуктивных растворах поддерживали регулированием продолжительности паузы, плотности орошения и изменением концентрации цианида натрия в орошающем растворе.

Полученные цианидно-щелочные растворы характеризуются наличием крупнодисперсного осадка и тонковзвешенных частиц, выделенных в результате лабораторных исследований, повышенной концентрации серосодержащих соединений, присутствующих в виде сульфат- и тиосульфат-ионов, большого количества примесных металлов при весьма низком содержании золота.

В количественном и качественном отношении состав производственных цианидно-щелочных растворов обусловлен составом золотосодержащего сырья и условиями его переработки (табл. 3.5).

Таблица 3.5 Состав цианисто-щелочных золотосодержащих растворов кучного выщелачивания

Содержание, мг/дм ³								
Au	Cu	Zn	Fe	Co	Ni	O _{общ.} г/дм ³	CN ⁻ , г/дм ³	ОН ⁻ , г/дм ³
0,6-2,0	8,3-40	1,1-6,2	0,4-8,5	0,1-0,5	0,1-0,5	0,07-0,94	0,1-0,2	0,9-1,2

Как видно из данных табл. 3.5, максимальная концентрация меди в растворах может превышать содержание золота в 70 раз, цинка в 10 раз, железа в 14 раз, серы общей более чем в 1000 раз.

Золото и примесные металлы в этих растворах, как установлено, присутствуют в виде различных цианидных комплексных анионов.

Сорбция золота усложнена соизвлечением большого количества примесных компонентов. К основным конкурирующим примесным компонентам относятся: цианидные комплексы цинка и меди, цианид- и гидроксил-ионы, а также серосодержащие соединения, переходящие в фазу сорбента в виде сульфат-, тиосульфат-, и роданид-ионов. По мере насыщения сорбента при незначительной сорбции других примесных компонентов $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$, а также ядовитой примеси $[\text{Co}(\text{CN})_4]^-$, происходит постепенное их накопление в фазе смолы.

Ограничиваясь лишь преимущественным распределением золота в фазу сорбента невозможно добиться качественного и количественного отделения его от сопутствующих примесей. Совместно сорбирующиеся примесные компоненты, концентрируясь в фазе смолы, в количественном отношении значительно превосходят содержание золота.

По сравнению со слабо- и сильноосновными сорбентами, как известно, наиболее селективными по отношению к золоту являются бифункциональные аниониты. Рабочая емкость бифункциональных анионитов таких как АП-2, АП-3 и АМ-2Б по золоту примерно одинакова, и составляет соответственно, мг/г: 13,6; 12,8; 15,3. Однако селективность анионита АМ-2Б по золоту в 2 раза выше селективности ионита АП-2 и в 3 раза превосходит избирательность смолы АП-3. Рабочая емкость анионита АМ-2Б по золоту при переработке пульпы, содержащей 5,3 мг/дм³ золота, составляет 12,8 г/г при селективности его извлечения 1,1. При переработке цианидных растворов кучного

выщелачивания, содержащих всего 1 - 3 мг/дм золота, рабочая емкость сорбента снижается в 2,5 - 4,0 раза, а селективность извлечения - в 4,0 - 6,0 раза.

Матрица бифункционального сополимера АМ-2Б (ОСТ 95.291-79) состоит из сополимера стирола с дивинилбензолом, обработанных хлорметиловым спиртом. Содержание дивинилбензола в сорбенте составляет 10 - 12 %, что обеспечивает ему необходимую механическую прочность. С помощью реакций аминирования в матрицу привиты сильноосновные активные группы (16 %) четвертичных аммониевых оснований, а также слабоосновные группы-третичные амины. Физико-химические свойства сорбента приведены в табл. 3.6 [21].

Таблица 3.6 Физико-химические свойства анионита АМ-2Б

Наименование показателей	Величина показателя	Ед. измерения
Внешний вид	Зерна сферической формы, матовые, или белого цвета	
Гранулометрический состав:		
массовая доля рабочей фракции	не менее 92 не более 3,3	% мл/г
Удельный объем набухшего анионита	не менее 35	м ² /г
Удельная поверхность	не менее 35	мг-экв/г
Полная обменная емкость по <i>СГ</i> - иону	не менее 3,0	%
Механическая прочность	не менее 96	см ³ /г
Общий объем пор	0,87	о
Средний радиус основных пор	-100	А

3.7 ИК-спектроскопические исследования цианидных комплексов золота и примесных металлов

Для прогнозирования возможности депрессирования сорбционной способности примесных компонентов необходимо глубокое изучение процесса ионного обмена. Существующие теории сродства цианидных комплексов золота и примесных компонентов к анионитам крайне противоречивы.

Впервые при исследовании сорбции галоидных ионов Грегором установлена линейная зависимость их сродства от поляризуемости, однозначно определяемая значением ионной рефракции (R) [22]:

$$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

$$R \ 19,22 \ 12,66 \ 9,06 \ 2,6 \ .$$

Линейная зависимость сродства анионов к анионитам от поляризуемости, однозначно определяемая значениями ионной рефракции, установлена для галоидных ионов и закономерна лишь для однозарядных анионов цианидных комплексов, располагающихся по сродству и сорбируемости в следующем порядке :

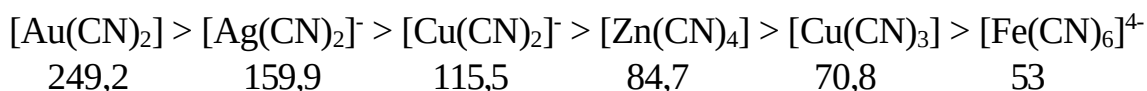


Ориентация сродства по величине ионной рефракции не позволяет реально оценить сорбционное поведение многозарядных анионов цианидных комплексов. Поэтому последовательность расположения одно- и многозарядных цианидных комплексов в экспериментально установленном ряду сродства: $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- > [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- > [\text{Cu}(\text{CN})]^{-1} > [\text{Zn}(\text{CN})_4] > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ не согласуется со значениями ионной рефракции. Судя по величине ионной рефракции, слабосорбирующийся согласно этому ряду, гексацианоферрат должен обладать преимущественным сродством к аниониту, чем дицианоаурат ($R[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 50,31 > R[\text{Au}(\text{CN})_2] = 37$). Следовательно, ионная рефракция не достаточно удовлетворительно объясняет явление селективности.

При исследовании сорбционных свойств свыше 50 образцов анионитов, обладающих разным строением аминирующего агента, с разным характером сшивающего агента, степенью сшивки, пористостью выше приведенный ряд сродства не подтвердился. Ряд сродства для большинства анионитов и смолы АМ-2Б в порядке сорбции металлов представлен без учета формы их нахождения: $\text{Au} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Fe}$.

М.М. Якшин сравнивает сорбируемость разнорядных анионов по величине координатной рефракции. Однако координатная или эквивалентная рефракция, т.е. величина ионной рефракции, отнесенная к одной валентной связи, образуемой комплексным анионом с катионными группами смолы, предполагает допущение о равноудаленности многовалентного аниона от ионообменных групп сорбента [22].

Плаксин И.Н. и Бейлин А.Ю. для приближенной оценки сродства анионов цианидных комплексов относят молекулярный вес, являющийся составной частью математического выражения величины ионной рефракции, к одной валентной связи комплексного аниона с ионообменными группами смолы, т.е. относительное сродство и сорбируемость определяют величиной грамм-эквивалента, одновременно с учетом и поляризуемости и расположения анионов в смоле:

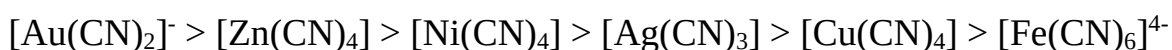


Исходя из несимметричности строения аниона $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, обладающего твердым дипольным моментом и его поляризуемости, складывающейся из ориентационного и индукционного эффектов, превосходящих для анионного комплекса цинка $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, не имеющего твердого дипольного момента, ими утверждается, что трицианокупрат должен располагаться непосредственно сразу перед тетрацианоцинкатом. Кроме того, утверждается, что дицианокупрат вытесняет из фазы смолы трицианокупрат.

Оценка сродства по поляризуемости, выражаемой величиной грамм-эквивалента, не может быть применена не только к двухзарядному аниону цианидного комплекса меди, но и одно- и трехзарядным анионам цианидных

комплексов кобальта. Если расположить анионы цианидных комплексов кобальта в приведенном ряду сродства по величине грамм-эквивалента, составляющего для аниона $[\text{Co}(\text{CN})_4]^-$ - 163 и аниона $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ - 71,7, то тетрациано-нокобальтат должен обладать большей сорбционной способностью, чем дициано-ноаргентат, а гексацианокобальтат должен сорбироваться преимущественнее трицианокупратом, что не подтверждается результатами экспериментальных исследований.

Дементьев В.Е. с сотрудниками исследуя методом потенциометрического титрования состав цианидных комплексов при сорбции анионитом АВ-17 в CN^- - форме установили следующий ряд сорбируемости [21]:



Полученный ряд сорбируемости совпадает с рядом сродства в порядке возрастания зарядов установленным Даймондом Р.М. и Уитнеем Д.М. при изучении положения частот валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ -группы в ИК-спектрах анионов цианидных комплексов, зависящих от электроотрицательности, степени окисления и координационного числа металла:

	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	$[\text{Ag}(\text{CN})_3]$	$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
ν, cm^{-1} :	2150	2149	2125	2110	2075	2060

Расположение анионов цианидных комплексов в ряду сродства предсказывается по положению пика на ИК-спектрах в области длин волн 2000 - 2200 cm^{-1} .

Сопоставление ИК-спектров насыщенных анионитов с функциональными различными группами позволяет лишь в определенной мере оценить степень селективности смолы к благородным металлам, определить связь между основностью анионита и его селективностью к золотоцианидному комплексу.

Обобщая выше изложенное, можно заключить, что авторы ряда работ характеризуют процесс сорбции, последовательным расположением металлов, в порядке сорбируемости, не учитывая форму нахождения их в растворах и в фазе смолы. При изучении сорбции анионов цианидных комплексов, придерживаясь теории сродства, выдвинутой Грегором, одни исследователи выражали сродство через значения ионной рефракции, другие пользовались величиной эквивалентной рефракции, третьи выражали сродство и сорбируемость через величину грамм-эквивалентов, четвертые руководствовались положением пика поглощения на ИК-спектрах. Ни в одном из приведенных разными исследователями рядов сродства не указывается местоположение анионов цианидных комплексов кобальта, являющегося ядовитой примесью, постепенно накапливающейся в фазе смолы, что

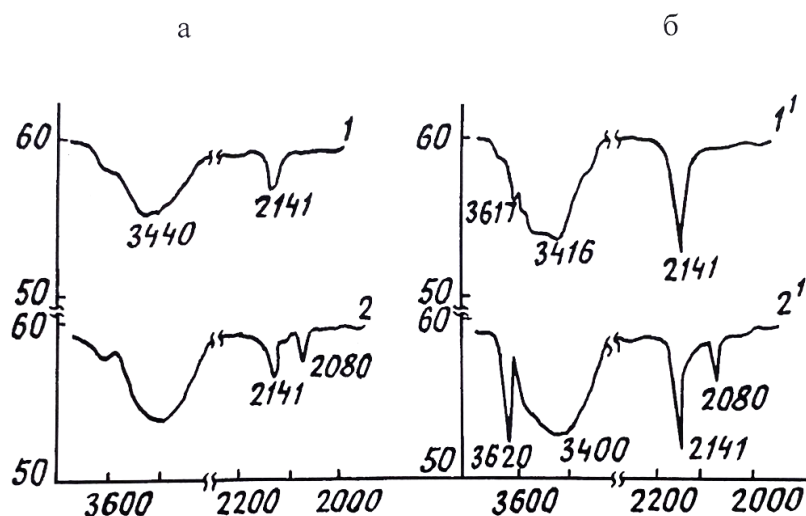
исключает повторное использование и обуславливает повышенный расход сорбента. Существующая теория селективности, трактуемая как оценка сродства анионов к ионогенным группам сорбента через критерии разных физических величин, недостаточно достоверно освещает химию и механизм процесса сорбции. Кроме того, Дементьев В.Е. исследуя характер диффузии металлов в гранулах анионита АМ-2Б при изучении кинетики насыщения в поликомпонентном растворе, содержащем равные молярные концентрации золота, серебра, меди, цинка и железа, установил, что наиболее кинетически активным в начальный момент процесса сорбции является цианидный комплекс железа, с последующей частичной десорбцией его обратно в раствор. Преимущественная сорбция цианидного комплекса железа подтверждена результатами локального рентгеноспектрального анализа срезов гранул образцов смолы АМ-2Б, насыщенных за разные промежутки времени контакта сорбента с цианидным раствором. Полученные данные свидетельствуют о том, что обмен всех контролируемых анионов протекает по всему объему гранул ионита, причем первыми достигают центра анионы железа, меди, серебра. Обнаружено, что по мере насыщения смолы происходит перераспределение металлов: малозарядные анионы золота, цинка и никеля вытесняют уже присутствующие в гранулах многозарядные анионы железа, меди, и серебра. Имея в виду гораздо большую величину ионной рефракции аниона синеродистого железа относительно аниона синеродистого золота, вероятно, действительно можно утверждать о преимущественной сорбционной способности аниона цианидного комплекса железа.

Одним из наиболее информативных методов изучения строения комплексных соединений, позволяющей определить состав и их структуру, является метод ИК-спектроскопии [23, 24]. Для глубокого понимания сущности процесса сорбции, прогнозирования возможности депрессирования сорбируемости примесных элементов проведены физико-химические исследования взаимосвязи формы нахождения и сорбционной способности золота и примесных металлов в зависимости от различных факторов.

Таким образом, на наш взгляд, правильнее характеризовать химию и механизм процесса сорбции не сродством анионов цианидных комплексов к аниониту, а сопоставлять сорбционную способность с относительной силой связи извлекаемых соединений с ионогенными группами сорбента, учитывающей трансформацию цианидных соединений металлов в исходных растворах и в фазе насыщенной смолы.

С целью реальной оценки и возможности соответствия сорбционной способности аниона цианидного комплекса золота, конкурентоспособных анионов цианидных комплексов меди и цинка и анионов цианидных комплексов кобальта с относительной силой их связи с ионогенными группами сорбента были изучены индивидуальные ИК-спектры модельных растворов, имитирующих технологические растворы кучного выщелачивания и ИК-спектры образцов смол, отобранных в различный период процесса сорбции, а также смол, выдержанных во времени. По идентичности ИК-спектров проб индивидуальных золотосодержащих растворов (рис. 3.14 а) и

образцов ионита, насыщенных золотом (рис. 3.14 б), имеющих одну и ту же полосу поглощения с максимумом в области длины волны 2141 см⁻¹, установлено, что золото не меняет своего ионного состояния и присутствует в растворах и в фазе смолы в виде устойчивого дицианоаурата [Au(CN)₂].



Ось абсцисс - длина волны, см⁻¹; ось ординат - поглощение, %.

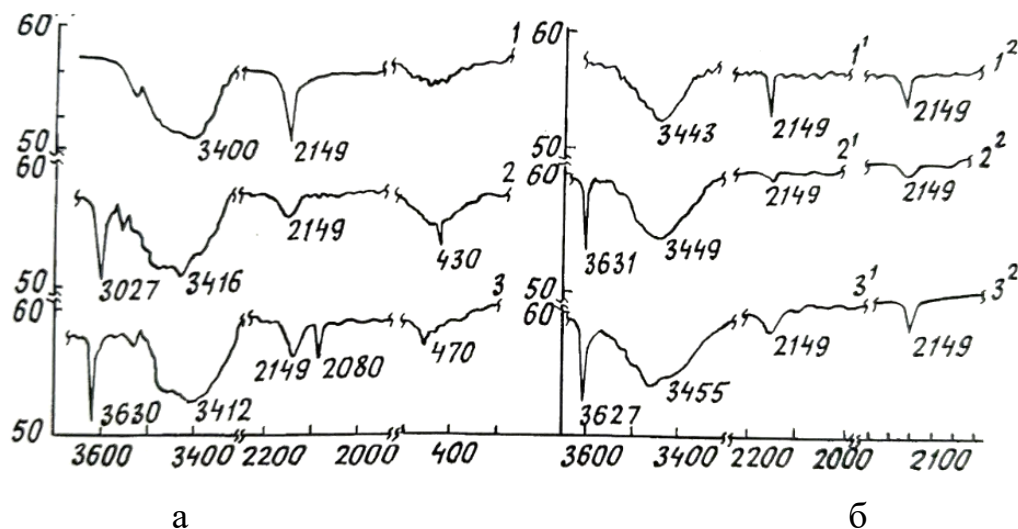
Обозначения кривых: а - ИК-спектры проб раствора с концентрацией, г/дм³: CN⁻ - 0,1 и OH⁻ - 1,0 (1); CN⁻ - 1,5 и OH⁻ - 10,0 (2); б - РЖ-спектры образцов сорбента насыщенных из растворов с концентрацией, г/дм³: CN⁻ - 0,1 и OH⁻ - 1,0 (1¹); CN⁻ - 1,5 и OH⁻ - 10,0 (2¹)

Рис. 3.14 ИК-спектры проб золотосодержащих растворов (а) и образцов сорбента (б)

В ИК-спектрах проб медьсодержащих растворов, в которых концентрация цианид- и гидроксил-ионов соответствует их содержанию в растворах кучного выщелачивания, преобладает интенсивная полоса поглощения в области длин волн 2125 см⁻¹, принадлежащая низшему цианидному однозарядному комплексу дицианокупрату - [Cu(CN)₂]⁻ и обнаруживается слабая полоса поглощения с максимумом при 2094 см⁻¹, соответствующая двухзарядному цианидному комплексу трицианокупрату - [Cu(CN)₃]⁻ (рис. 3.15 а, кривая 1). По интенсивности полос поглощения цианидных комплексов меди на ИК-спектрах проб растворов можно судить о том, что медь в них присутствует преимущественно в виде ди-цианокупрата.

В ИК-спектрах образцов смолы, отобранной в начальный период сорбции (6-8 часов), также фиксируется интенсивная полоса поглощения характерная для дицианокупрата, и прослеживается слабая полоса поглощения трицианокупрата. Разница в интенсивности полос поглощения на ИК-спектрах образцов смолы может косвенно указывать на лучшую сорбционную способность дицианокупрата относительно трицианокупрата (рис. 3.15 б, кривая 1).

При выдержке разных образцов смолы во времени установлено, что ИК-спектры их поглощения существенно изменяются. Наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы поглощения дицианокупрата и увеличение полосы поглощения трицианокупрата при выдержке сорбента более 8 часов свидетельствует о трансформации соединений меди в фазе сорбента (рис. 3.15 б, кривая).



Ось абсцисс - длина волны, см^{-1} ; ось ординат - поглощение, %.

Обозначения кривых: а - ИК-спектры проб раствора с концентрацией, г/дм^3 : CN^- - 0,1 и OH^- - 1,0 (1); CN^- - 0,1 и OH^- - 10,0 (2); CN^- - 1,5 и OH^- - 10,0 (3); б - ИК-спектры образцов сорбента свеженасыщенные и выдержанные во времени с концентрацией, г/дм^3 : CN^- - 0,1 и OH^- - 1,0 (1^1 , 1^2); CN^- - 0,1 и OH^- - 10,0 (2^1 , 2^2); CN^- - 1,5 и OH^- - 10,0 (3^1 , 3^2).

Рис. 3.15 ИК-спектры проб медьсодержащих растворов (а) и образцов сорбента (б)

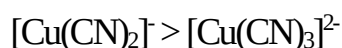
При повышенных концентрациях цианид-ионов в медьсодержащих растворах на ИК-спектрах проб наблюдается, наоборот, интенсивная полоса поглощения трицианокупрата и полоса поглощения с максимумом при 2080 см^{-1} , присущая свободным цианид-ионам (рис. 3.15 а, кривая 2). По отсутствию характерной полосы поглощения дицианокупрата на ИК-спектрах проб растворов можно предполагать о видоизменении формы нахождения в них меди. Обнаруживаемая в ИК-спектрах образцов смолы, отобранных в начальный период сорбции, менее интенсивная полоса поглощения трицианокупрата, относительно интенсивности полосы поглощения ее в ИК-спектрах проб данных растворов, подтверждает предположение о слабой сорбируемости меди в этой форме (рис. 3.15 б, кривая 2^1). При выдержке полученных образцов смолы во времени полоса поглощения трицианокупрата уменьшается и на ИК-спектрах фиксируется новая полоса поглощения в области длин волн 2076 см^{-1} , характерная для тетрацианокупрата - $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$. Изменение соотношения интенсивности полос поглощения трицианокупрата и

тетрацианокупрата свидетельствует о трансформации цианидных соединений меди в фазе сорбента (рис. 3.15 б, кривая 2).

Видоизменение цианидных соединений меди в растворах, а также трансформация их, обнаруживаемая на ИК-спектрах образцов смол, объясняется склонностью меди к комплексообразованию за счет свободных цианид-ионов, присутствующих в растворах, и концентрирующихся в фазе сорбента. Образование более устойчивых многозарядных цианидных соединений меди в растворе протекает по реакциям [25]:



Различие в сорбционной способности дициано- и трицианокупратов согласуется с различием пиков полос поглощения:

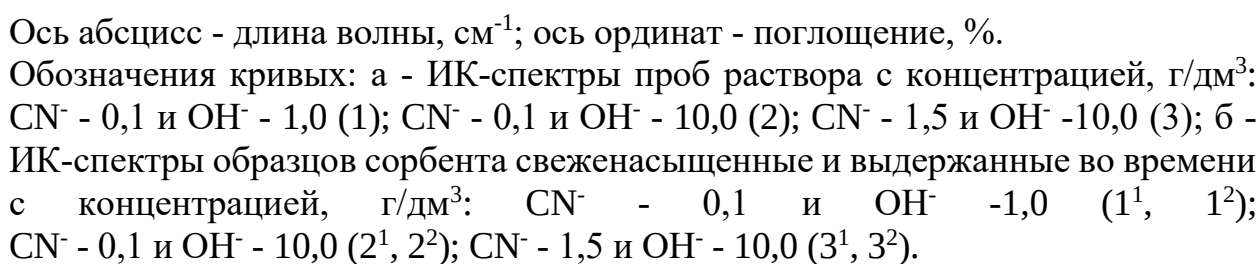


$$2125 \text{ см}^{-1} \quad 2094 \text{ см}^{-1}$$

При повышении концентрации щелочи в медьсодержащих растворах на ИК-спектрах проб растворов и образцов смол проявляется полоса поглощения при длине волны 3635 см^{-1} , присущая свободным гидроксил-ионам. При этом форма нахождения меди в растворах и в фазе сорбента не меняется (рис. 3.15, кривые 3, 3¹, 3²).

Исследованиями цианидно-щелочных цинксодержащих растворов и смол с разным соотношением концентраций цинка и цианид-ионов при постоянно низкой концентрации гидроксил-ионов на ИК-спектрах всех проб и образцов установлена одна и та же интенсивная полоса поглощения с максимумом в области длин волн 2149 см^{-1} , характерная для тетрацианоцинката $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, что свидетельствует о неизменности форм нахождения цинка при сорбции из указанных растворов (рис. 3.16, кривые 1, 1¹, 1²). На ИК-спектрах цинксодержащих растворов с повышенной концентрацией цианид-ионов и полученных образцов смолы помимо интенсивной полосы поглощения тетрацианоцинката присутствует полоса поглощения свободных цианид-ионов. При повышенных концентрациях гидроксил-ионов в этих растворах и низких концентрациях цианид-ионов на ИК-спектрах проб растворов обнаруживается слабая полоса поглощения тетрацианоцинката (рис. 3.16 а, кривая 2).

Кроме того, на ИК-спектрах в области длин волн 3627 см^{-1} отчетливо видна полоса поглощения свободных гидроксил-ионов и прослеживается полоса поглощения в области длин волн 430 см^{-1} , которую предположительно можно отнести к цинкат-ионам $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-$ [26]. О возможности присутствия в растворах такого соединения можно утверждать по приблизительно одинаковой величине констант нестойкости цианидной и цинкатной формы цинка (табл. 3.7) [27, 28].



В ИК-спектрах образцов смолы обнаруживается только слабая полоса поглощения тетрацианоцинката; цинкат-ионов отсутствует (рис. 3.16 б, кривая 2¹). Это позволяет предполагать, что из растворов с повышенной концентрацией гидроксил-ионов сорбция цинка в тетрацинкатной форме протекает гораздо хуже. Анализом ИК-спектров проб цинксодержащих растворов с повышенной концентрацией цианид- и гидроксил-ионов и образцов полученных смол найдены ярко выраженные полосы поглощения свободных гидроксил-ионов, отчетливые полосы поглощения цианид-ионов и более интенсивные полосы поглощения тетрацианоцинката относительно растворов с повышенной концентрацией гидроксил-ионов (рис. 3.16, кривые 3, 3¹, 3²). В ИК-спектрах проб растворов, в отличие от ИК-спектров образцов смол, также прослеживается более размытая полоса поглощения, предположительно, принадлежащая цинкат-ионам. Отсутствие в ИК-спектрах образцов смол полосы поглощения цинкат-ионов служит дополнительным доказательством их не сорбируемости.

Таблица 3.7 Константы нестойкости цианидных комплексных анионов золота и примесных металлов

Формула комплексного аниона	Константа нестойкости
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5 \cdot 10^{-39} \div 1,1 \cdot 10^{-41}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-16} \div 1 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$	$2,5 \cdot 10^{-29}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^-$	$5 \cdot 10^{-28} \div 5 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-16} \div 1 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Co}(\text{CN})_4]^-$	$8 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$8 \cdot 10^{-20}$

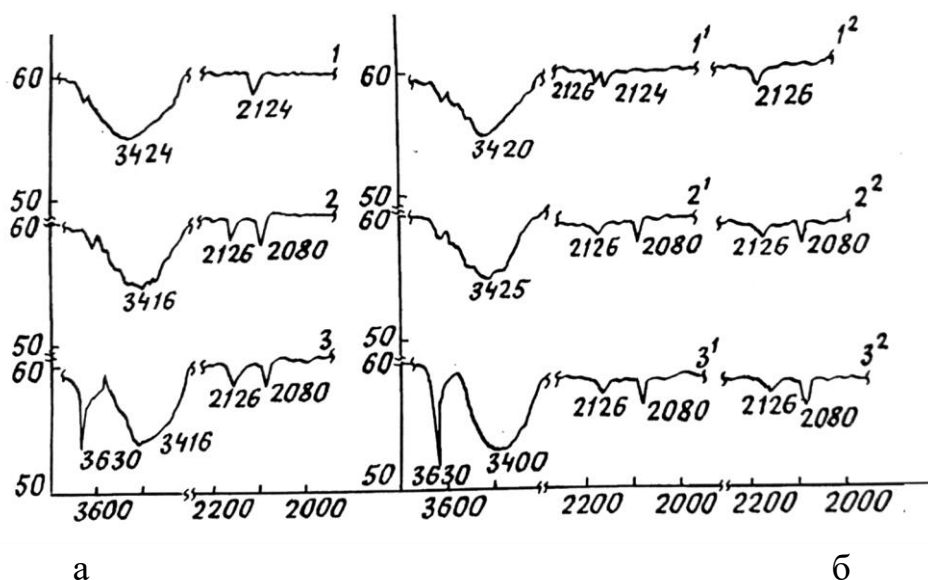
На ИК-спектрах проб кобальтсодержащих растворов с концентрацией цианид- и гидроксил-ионов, соответствовавших их содержанию в технологически* растворах, по основной полосе поглощения в области длины волны 2124 см^{-1} фиксируется присутствие кобальта в них преимущественно в виде тетрациано-кобальтата - $[\text{Co}(\text{CN})_4]^-$ (рис. 3.17 а, кривая 1). По слабой полосе поглощения при 2124 см^{-1} , имеющейся и на ИК-спектрах образцов насыщенного сорбента можно прогнозировать низкую сорбционную способность тетрацианокобальтата. В отличие от ИК-спектров проб растворов на ИК-спектрах образцов насыщенного сорбента обнаруживается еще одна весьма слабая полоса поглощения в области длины волны 2126 см^{-1} , соответствующая координационно насыщенному комплексному аниону кобальта - гексацианокобальтат; $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (рис. 3.17 б, кривая 1¹). Появление полосы поглощения гексациано кобальтата в ИК-спектрах образцов насыщенного сорбента указывает на трансформацию присутствующего в смоле тетрацианокобальтата.

На ИК-спектрах проб кобальтсодержащих растворов с повышенной концентрацией цианид-ионов выявлено наличие полос поглощения, принадлежащих свободным цианид-ионам и гексацианокобальтату (рис. 3.17 а, кривая 2). Судя по слабой полосе поглощения гексацианокобальтата в спектрах поглощения образцов насыщенного сорбента по сравнению с интенсивной полосой поглощения этого соединения в ИК-спектрах проб растворов можно утверждать, о слабой его сорбируемости. При длительной выдержке образцов смолы во времени происходит трансформация гексацианокобальтата с постепенным образованием в фазе ионитов мостиковых циано-комплексов кобальта $[\text{Co}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{3-}$, обнаруженных по полосе поглощения в области длины волны 2206 см^{-1} [23].

Как и в медьсодержащих растворах, повышенная концентрация гидроксил-ионов не оказывает влияния на форму нахождения кобальта.

Химическим анализом проб модельных медьсодержащих растворов до и после сорбции установлено частичное вымывание меди по мере насыщения смолы, что обусловлено образованием многозарядных слабоудерживаемых в фазе сорбента цианидных ее комплексов. Аналогичное явление фиксировалось

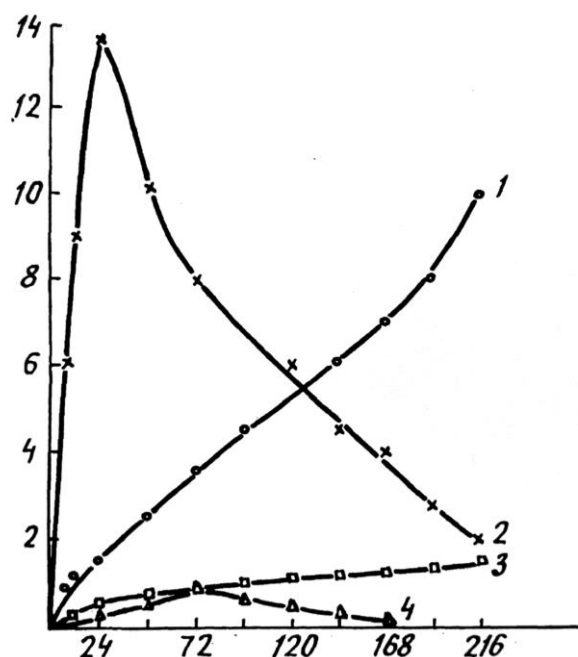
при контактировании сорбента с технологическими растворами кучного выщелачивания (рис. 3.18, кривая 2). Кроме того, установлен факт частичного вымывания многозарядных цианидных комплексов железа (кривая 4). Вытеснение из фазы смолы многозарядных цианидных комплексов меди и железа косвенно свидетельствует о относительно слабой силе связи этих соединений с ионогенными группами сорбента.



Ось абсцисс - длина волны, см^{-1} ; ось ординат - поглощение, %.
 Обозначения кривых: а - ИК-спектры проб раствора с концентрацией, г/дм^3 : CN^- - 0,1 и OH^- - 1,0 (1); CN^- - 1,5 и OH^- - 1,0 (2); CN^- - 1,5 и OH^- - 10,0 (3); б - ИК-спектры образцов сорбента свеженасыщенные и выдержанные во времени с концентрацией, г/дм^3 : CN^- - 0,1 и OH^- - 1,0 (1^1 , 1^2); CN^- - 1,5 и OH^- - 1,0 (2^1 , 2^2); CN^- - 1,5 и OH^- - 10,0 (3^1 , 3^2)

Рис. 3.17 ИК-спектры проб кобальтсодержащих растворов (а) и образцов сорбента (б)

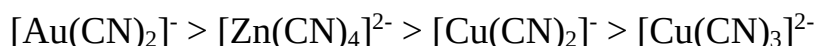
Исследованиями ИК-спектров образцов, насыщенных в технологических растворах кучного выщелачивания, смол установлено присутствия в них золота в виде дицианоаурата и простого цианида золота - AuCN , с ковалентным типом связи, которое проявляется в виде слабой полосы поглощения при 2230 см^{-1} , меди в виде трициано- и тетрацианокупратов, цинка в виде тетрацианоцинката, кобальта в форме гексацианокобальтатов и полимерных его цианидных соединений (рис. 3.19). Помимо золота и примесных металлов в растворах кучного выщелачивания в большом количестве присутствуют серу содержащие соединения, сорбирующиеся, как установлено, в виде сульфат- и тиосульфат-ионов, судя по наличию полос поглощения в области длин волн 1120 и 620 см^{-1} , соответствующих ассиметричным валентным и деформационным колебаниям SO_4^{2-} -ионов и полос поглощения в области длин волн 995 , 669 , 541 и 446 см^{-1} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ионов [28].



Ось абсцисс - время, час; ось ординат - емкость анионита по металлам, мг/г. Обозначения кривых: золото (1); медь (2); цинк (3); железо (4)

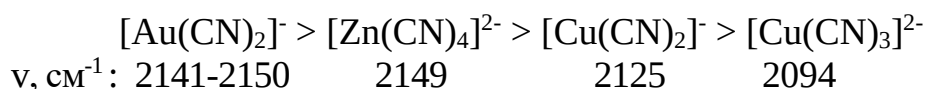
Рис. 3.18 Кинетические кривые насыщения сорбента

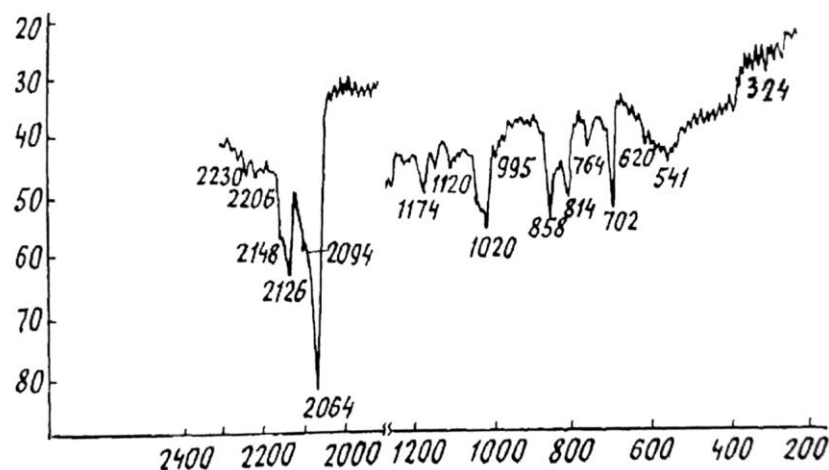
По интенсивности полосы поглощения дицианоаурата, тетрацианоцинката, дицианокупрата, трицианокупрата в фазе смолы по сравнению с интенсивностью поглощения этих соединений в исходных растворах, а, также учитывая трансформацию цианидных соединений меди и вытеснение из фазы смолы многозарядных комплексов меди, сорбционная способность анионов цианидных комплексов указанных металлов, кроме анионов цианидных комплексов кобальта, адекватна относительной силе их связи с ионогенными группами сорбента:



что согласуется с порядком убывания частот характеристических полос поглощения ИК-спектров, находящихся в прямой зависимости от прочности связи, которая увеличивается с увеличением степени ковалентности.

Ф. Дашилло и Р.Ройем была предложена функциональная зависимость, связывающая длину волны ν главной полосы поглощения ИК-спектра с координационным числом, валентностью и массой атомов в структуре кристаллов. В данном случае полоса поглощения в ИК-спектрах, отвечающая валентным колебаниям, отражает наивысшую прочность межатомных связей в структуре кристалла [29]. Следовательно, чем выше частота валентных колебаний связи, в нашем случае ON-группы, тем прочнее относительная сила связи цианидного комплексного аниона с ионогенными группами сорбента:

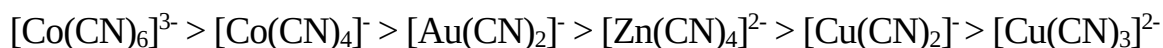




Ось абсцисс - длина волны, см^{-1} ; ось ординат - поглощение, %.

Рис. 3.19 ИК-спектр анионита АМ-2Б насыщенного из технологического раствора

Анионы цианидных комплексов золота и примесных металлов по относительной силе связи, с учетом образования устойчивых полиионов кобальта – с полосой поглощения при 2206 см^{-1} , и, следовательно, наиболее прочно связанными с ионогенными группами сорбента, располагаются в следующей последовательности:



Результатами исследования индивидуальных ИК-спектров поглощения модельных растворов, имитирующих технологические растворы кучного выщелачивания, нами установлено, что золото в них присутствует в виде устойчивого комплекса дицианоаурата - $[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}$ при любых концентрациях цианид- и гидроксил-ионов. При низких концентрациях цианид- и гидроксил-ионов медь способна образовывать дициано- $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{-}$ и трициано- $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ купраты, цинк существует в виде тетрацианоцинката - $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, кобальт может находиться в виде тетрациано- $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{3-}$ и гексацианокобальтатов - $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$.

При повышенных концентрациях цианид-ионов и низкой концентрации гидроксил-ионов медь в растворах находится только в виде трицианокупрата, в связи с трансформацией дицианокупрата, цинк не меняет своей формы нахождения, кобальт из-за трансформации тетрацианокобальтата присутствует в виде только гексацианокобальтата.

Повышение концентрации гидроксил-ионов при пониженных концентрациях цианид-ионов не влияет на форму нахождения меди и кобальта, и приводит к трансформации тетрацианоцинката, с образованием, вероятно, цинкат-ионов.

В растворах с повышенной концентрацией цианид- и гидроксил-ионов установлено присутствие меди в форме трицианокупрата, цинка - преимущественно в виде тетрацианоцинката, а также в виде цинкат-ионов при относительно незначительном их количестве, кобальта - в виде гексацианокобальтата.

В ИК-спектрах образцов медь- и кобальтсодержащих смол обнаружена трансформация цианидных их соединений с образованием многозарядных комплексов меди, обладающих относительно слабой силой связи с ионогенными группами сорбента, и полимерных цианидных соединений кобальта, прочно удерживающихся в фазе смолы.

Следовательно, по относительной силе связи, золото и примесные металлы можно расположить в следующей последовательности: $\text{Co} > \text{Au} > \text{Zn} > \text{Cu}$.

Таким образом, исследованиями с применением ИК-спектроскопии установлена форма нахождения золота и примесных компонентов в растворах различного типа; идентифицирована форма их перехода из раствора в фазу сорбента; выявлена трансформация цианидных соединений меди, цинка и кобальта в различных растворах, трансформация цианидных соединений меди и кобальта в фазе смолы; по интенсивности полос поглощения прогнозируется сорбция анионов цианидных комплексов различных металлов. Обнаружено, что на форму нахождения примесных металлов в растворах и в фазе сорбента существенное влияние оказывают цианид- и гидроксил-ионы. Порядок сорбируемости золота и примесных металлов определяется не только формой нахождения, но и относительной силой связи их с ионогенными группами сорбента. Найдено, что сорбируемость золота и примесных металлов, кроме кобальта, адекватна относительной силе связи цианидных их комплексов с сорбентом. По относительной силе связи анионы цианидных комплексов изученных металлов располагаются в обратной последовательности [30].

3.8 Влияние цианид-ионов и гидроксил-ионов на сорбционные свойства сорбента АМ-2Б

Как уже отмечалось ранее, наличие свободных цианид - и гидроксил-ионов сильно влияет на ионное состояние металлов в цианидно-щелочных растворах, а, следовательно, и их дальнейшую сорбируемость анионитом АМ-2Б. В связи с этим представляло интерес исследовать сорбционные свойства самого анионита в зависимости от содержания CN^- - и OH^- - ионов в растворе.

Анионит АМ-2Б имеет макропористой структуры, благодаря которой значительно улучшаются механические и кинетические свойства сорбента, повышается скорость ионного обмена. Кинетика процессов обмена в фазе ионита в значительной мере зависит от степени его пористости и является одним из решающих факторов при технологической оценке эффективности использования анионитов.

Пористость ионитов определяется различными методами: методом поглощения органических растворителей [30 - 31], методом ртутной порометрии [32], методом электронной микроскопии [32], капиллярно-

кондиционным методом [33], сорбционным методом при низких температурах (БЭТ) [33, 34]. Описанные методы позволяют точно определить общий объем пор, распределение их по размерам и удельную поверхность сорбентов.

В наших исследованиях изменение сорбционной способности (набухаемости) анионита АМ-2Б определялась методом ртутной порометрии.

Данным методом изучались различные образцы сорбента, предварительно обработанные растворами цианида натрия с концентрацией свободного цианид-иона, г/дм³: 0,1; 1,0; 1,5; а также щелочными растворами с концентраций ОН⁻-ионов, г/дм³: 5; 10; 20; 40; 80; 150.

Навески исследуемых образцов ионита в количестве 30 г (в пересчете на абсолютно сухой вес) насыпали в стакан и помещали в герметичную камеру порометра, затем производили трехкратный замер высоты столбика ртути каждого образца.

При определении пористости образцов, исходной формулой для расчета является формула закона Бойля-Мариотта:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

или

$$P_b (V_k + V_b - X) = (P_b + h) (V_k - X)$$

где P_b - барометрическое давление (мм. рт. ст.) V_k - объем камеры, (см³); V_b - объем баллона между средним и верхним контактами, (см³); X - объем скелета образца, непроницаемого для воздуха, (см³); h - высота столба ртути, (мм. рт. ст.).

Следовательно, объема скелета равен:

$$X = V_k - \frac{P_b V_b}{h}$$

Полученная формула может быть использована для производства расчетов по результатам определений, однако, более удобно пользоваться формулой, в которой исключено барометрическое давление и объем баллона. Если в формуле принять объем скелета X равном 0 при пустом стакане, то можно записать:

$$P_b V_b = V_k h_0$$

где h_0 - высота столба ртути при опыте с пустым стаканом, (мм. рт. ст.).

Произведя замену получим:

$$X = V_k - \frac{V_k h_0}{h}$$

или

$$X = V_k \cdot \frac{h - h_0}{h}$$

Объем камеры равен 30 см³; величина столба ртути при пустом стакане равна 185 мм. рт. ст. Замерив высоту столба ртути исследуемых образцов сорбента АМ-2Б по формуле рассчитываем объемы непроницаемых для воздуха скелетов данных образцов. Полученные данные сведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8 Рассчитанные объемы скелетов исследуемых сорбентов

Название	АМ-2Б в Cl ⁻ форме	Концентрация CN ⁻ - ионов в растворе, г/дм ³			Концентрация OH ⁻ - ионов в растворе, г/дм ³					
		0,1	1,0	1,5	5,0	10,0	20,0	40,0	80,0	150,0
Высота столба h мм.рт.ст.	269	249	249	249	249	248	243	238	238	250
Объем скелета, X см ³	9,1	7,71	7,71	7,71	7,71	7,62	7,16	6,68	6,68	7,8

Для определения действительного объема определяемых образцов строят калибровочный график по точкам для эталонных образцов, приведенных в табл. 3.9. В качестве эталонов используют шары диаметрами: $d_1 = 10,0$ мм; $d_2 = 22,1$ мм; $d_3 = 30,0$ мм и $V_1 = 0,523$ см³; $V_2 = 5,652$ см³; $V_3 = 14,130$ см³.

Минимальный объем эталонов должен составлять примерно 10,0 см³ (точка А):

$$V_{\min} = V_2 + V_1 \cdot 10 = 10,882 \text{ см}^3;$$

Максимальный объем эталонов составляет ≈ 20 см³ (точка Б):

$$V_{\max} = V_3 + V_1 \cdot 6 = 17,270 \text{ см}^3.$$

По калибровочному графику определяем общий, видимый объем исследуемых ионитов. Значения набухаемости (Π) сорбентов, рассчитанные по формуле, представлены в табл. 3.10, рис. 3.20:

$$\Pi = \frac{V_{\text{обр}} - X}{V_{\text{обр}}} 100\%$$

Таблица 3.9 Характеристика эталонных образцов

	Объем образца $V_{обр}, \text{см}^3$	Высота столба ртути h , мм.рт.ст.	Объем скелета $X_t, \text{см}^3$
Точка А	10,88	262	1,37
Точка Б	17,27	360	9,17

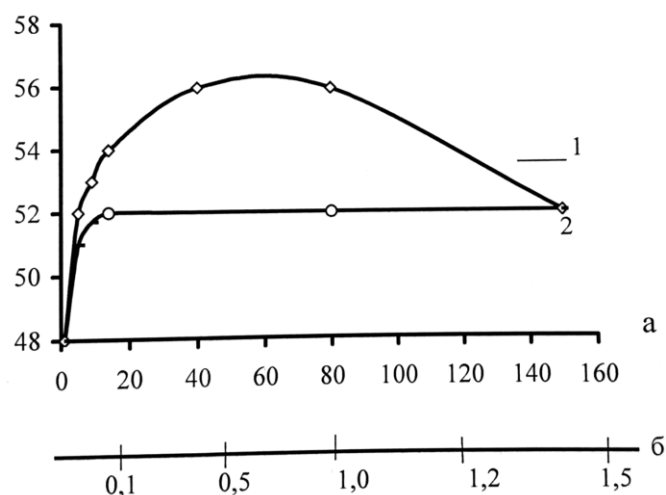
Исследованием структуры сорбента порометрическим методом анализа проб смолы установлено, что повышение концентрации гидроксил-ионов до 60 г/дм^3 приводит к резкому увеличению набухаемости ионита (с 48 % до 56 %), вероятно, за счет заполнения растворителем свободных пространств в сополимере, что сопровождается незначительным расширением его молекулярной сетки (рис. 3.20, кривая 1); в то время как рост концентрации цианид-ионов не оказывает заметного влияния на его набухаемость (кривая 2). Незначительное увеличение набухаемости анионита (4 %) с ростом концентрации цианид-ионов объясняется наличием в растворах защитной щелочи.

Таблица 3.10 Набухаемость исследуемых сорбентов

Название	АМ-2Б в Cl^- форме	Концентрация CN^- - ионов в растворе, г/дм^3			Концентрация OH^- - ионов в растворе, г/дм^3					
		0,1	1,0	1,5	5,0	10,0	20,0	40,0	80,0	150,0
Видимый объем $V_{обр}, \text{см}^3$	17,4	16,0	16,0	16,0	16,0	15,9	15,6	15,2	15,2	16,1
Набухае- мость П, %	48,0	52,0	52,0	52,0	52,0	52,0	54,0	56,0	56,0	52,0

В области проводимых исследований содержание гидроксил-ионов в растворах составляет $1-10 \text{ г/дм}^3$. В данном диапазоне концентраций набухаемость сорбента повышается (до 54 %) пропорционально росту концентрации гидроксил-ионов в растворе, о чем свидетельствует крутой подъем кривой зависимости $\Pi = f(C_{\text{OH}})$.

Следовательно, повышение концентрации гидроксил-ионов способствует увеличению набухаемости анионита, что обеспечивает наиболее полную сорбцию металлов из растворов с повышенным содержанием цианид- и гидроксил-ионов. Увеличение набухаемости сорбента обусловлено лучшей сорбируемостью гидроксил-ионов в отличие от цианид-ионов и благоприятно для отделения золота от цинка, ионное состояние которого с повышением концентрации гидроксил-ионов в растворах изменяется с образованием несорбирующихся цинкат-ионов.



Ось абсцисс (а) - концентрация гидроксил-ионов, мг/дм³; (б) - концентрация цианид-ионов, мг/дм³; ось ординат - набухаемость, %. Обозначения кривых: гидроксил-ионы (1); цианид-ионы (2)

Рис. 3.20 - Влияние концентрации CN^- - и OH^- - ионов на набухаемость сорбента

3.9 Исследования кинетики сорбции золота

Получение кинетических характеристик необходимо для обоснования режима изучаемой сорбционной технологии.

Известно, что процесс ионного обмена можно представить в виде нескольких стадий: 1) диффузия ионов в растворе к поверхности зерна ионита; 2) диффузия ионов внутри зерна; 3) протекание реакции обмена ионов; 4) диффузия вытесненного противоиона изнутри к поверхности зерна; 5) диффузия противоиона в объеме раствора [35].

Стадии первая и пятая, вторая и четвертая, по сути, одинаковы, только обратны по знаку. Поскольку процесс ионообмена - многостадийный, общая скорость обмена определяется скоростью процесса, протекающего наиболее медленно. Многочисленными исследованиями установлено, что химическая реакция обмена осуществляется очень быстро и, как правило, не определяет общей скорости процесса [36-41]. Таким образом, в кинетике ионообмена решающую роль играют диффузионные процессы, при этом скорость обмена определяется скоростью диффузии ионов либо непосредственно в зерне ионита, либо в неподвижном слое жидкости (пленке), окружающем зерно ионита. Диффузию ионов через пленку раствора принято называть пленочной диффузией, диффузию ионов в зерно ионита - гелевой.

Скорость диффузии - в пленке зависит от ее толщины, разницы концентраций раствора на внешней и внутренней ее границах, коэффициента диффузии ионов в растворе. Все эти факторы связаны уравнением первого закона Фика:

$$F = 1 - \exp\left(\frac{3DCt}{r_0 bC}\right)$$

где $F = \frac{Q_t}{Q_\infty}$

Q_x и Q_t - количество поглощенного компонента к моменту равновесия, и к моменту времени t сек; D - коэффициент диффузии ионов в растворе, см /с; C и $\bar{C}$ - концентрации ионов в фазе раствора и ионита, мг/дм ; b - толщина диффузионной пленки, см.; r_0 - радиус ионита в набухшем состоянии, см.

Для описания процессов диффузии, лимитирующих диффузию в зерне, справедливо уравнение второго закона Фика:

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

где $n = 1, 2, 3$.

Из уравнения видно, что с увеличением коэффициента диффузии ионов внутри ионита время перемещения ионов уменьшается, следовательно, скорость обмена возрастает.

На основании анализа данных по изучению кинетики ионного обмена, установлено, что скорость сорбции определяется либо гелевой диффузией, либо пленочной. Большинство исследователей приходят к выводу, что процесс сорбции, как правило, контролируется обеими стадиями, то есть, протекает в смешанной области [22, 41].

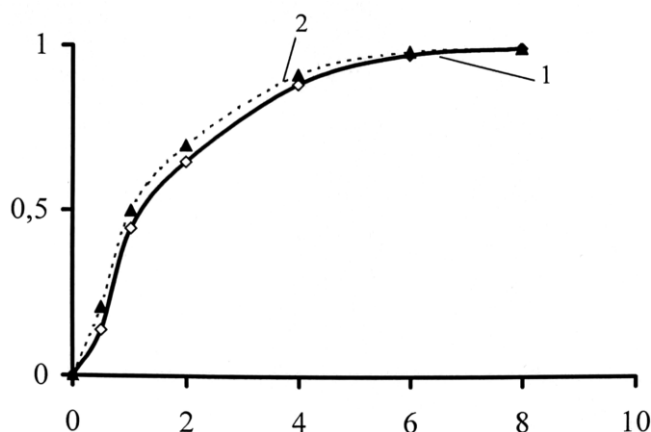
Авторы работ [42-50] при изучении кинетики сорбции золота из цианидных растворов с пониженным содержанием цианид- и гидроксил-ионов, г-экв/дм³: 3,8 - 7,7-10⁻ и 0,06 - 0,11, соответственно, отмечают смешанный характер диффузии.

Предыдущими ИК-спектроскопическим и порометрическим исследованием найдено, что важным фактором в процессе разделения золота и примесных металлов является цианид- и гидроксил-ионы, оказывающее депрессирующее воздействие на сорбционную способность примесных компонентов и изменение набухаемости сорбента в зависимости от концентрации гидроксил-ионов в растворе. В этой связи, представляло интерес изучение кинетических закономерностей сорбции золота из растворов с повышенным содержанием цианид- и гидроксил-ионов.

Навеску ионита (1 г) приводили в контакт с раствором, содержащим 0,025 л/мг-экв/дм золота; 0,04 - 0,06 г-экв/дм цианид-ионов и 0,56 г-экв/дм гидроксил-ионов при постоянной скорости вращения мешалки равной 500 об/мин. По методу «прерывания» процесса сорбции золота анионитом АМ-2Б через определенное время проводили отделение ионита от раствора, а через 1

час вновь вводили смолу в раствор. По экспериментальным данным была определена зависимость степени обмена, и скорости сорбции от времени. Ход кривых на рис. 3.21 плавный, без: изменения скорости после «прерывания» процесса, что свидетельствует о протекании процесса во внешнедиффузионной области. Метод ограниченного объема был применен для дальнейших исследование кинетики процесса сорбции, исследования проводились по описанной ранее методике. Расчет кинетических параметров проводился по уравнениям.

Для определения лимитирующей стадии процесса сорбции были построены зависимости F от $\sqrt{t}$ и $\ln(1-F)$ от t , представленные на рис. 3.22, а также зависимость B_t (рис. 3.23) от продолжительности сорбции золота. Ход кривых зависимости $\ln(1-F) = f(t)$ имеет криволинейный характер, свидетельствующий о преобладании внутридиффузионных ограничений процесс (кривая 2), тогда как криволинейная зависимость $F = f(\sqrt{t})$ (кривая 1) и $B_t = f(t)$, подтверждает внешнедиффузионный контроль сорбции.

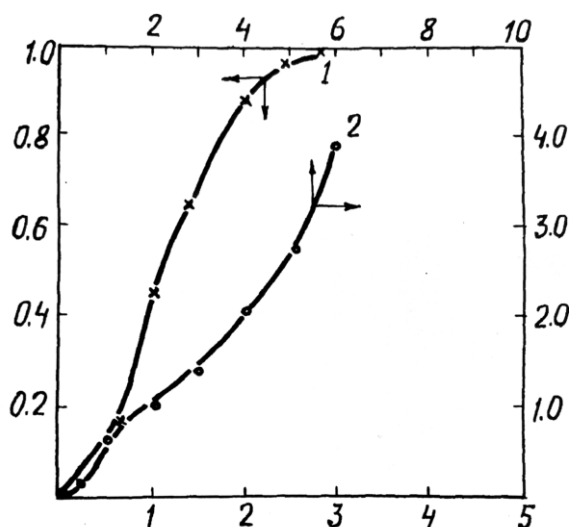


Ось абсцисс - время, час; ось ординат - степень обмена. Обозначения кривых: без прерывания (1); с прерыванием (2)

Рис. 3.21 Изменение скорости сорбции золота при прерывании после 60 минут

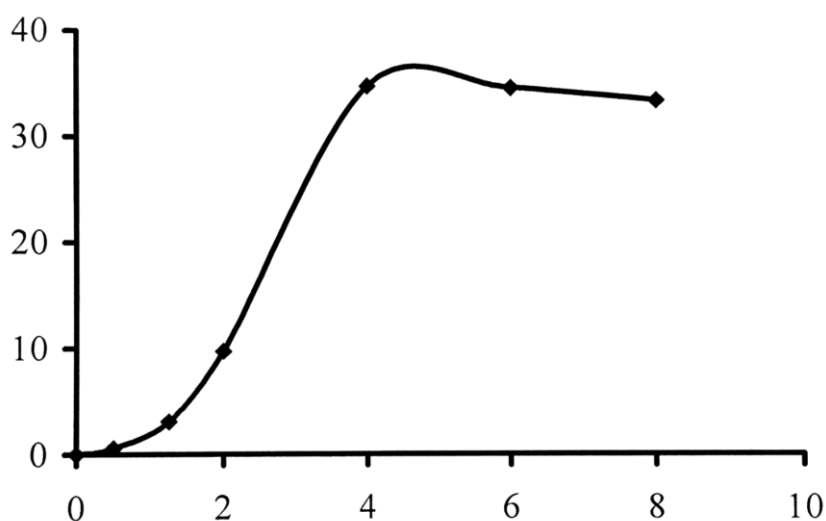
Несогласованность данных, полученные методом «прерывания» и методом «ограниченного объема» позволяет предположить, что процесс сорбции золота протекает в «смешанной» области, когда обе стадии в определенной степени контролируют скорость его сорбции на ионите.

Полученный характер кривых зависимостей $F = f(t)$, $B_t = f(t)$, $\ln(1-F) = f(t)$ сорбции золота из растворов с повышенными концентрациями цианид- и гидроксил-ионов аналогичен ходу данных зависимостей, снятых из растворов с пониженным содержанием цианид- и гидроксил-ионов [22]. Следовательно, механизм сорбции дицианоаурат-ионов анионитом АМ-2Б носит смешанный характер, лимитирующийся пленочной и гелевой диффузией, не зависимо от концентрации цианид- и гидроксил-ионов.



Ось абсцисс (нижняя) - время, час; (верхняя) - $\sqrt{t}$; ось ординат (левая) - степень обмена; (правая) - $\ln(1-F)$. Обозначения кривых: зависимость F от $\sqrt{t}$ (1); зависимость $\ln(1-F)$ от t (2)

Рис. 3.22 - Зависимость F от $\sqrt{t}$ и $\ln(1-F)$ от времени



Ось абсцисс - время, час; ось ординат - $V_t \cdot 10^{-1}$

Рис. 3.23 - Зависимость V_t от времени сорбции золота

В дальнейшем для уточнения лимитирующей стадии и выяснения закономерностей сорбции дицианоаурат-ионов из цианидно-щелочных растворов с повышенным содержанием цианид- и гидроксил-ионов проводились исследования зависимости скорости сорбции от состава раствора (концентрации золота, цианид-, гидроксил-ионов и сопутствующих примесных анионов) и температуры системы анионит - раствор.

3.10 Влияние концентрации золота на процесс сорбции

Одним из основных факторов, влияющих на скорость ионообменной сорбции, является концентрация извлекаемого иона во внешнем растворе и температура раствора, а также содержание цианид-, гидроксил-ионов и сопутствующих примесных анионов) в системе анионит - раствор.

Авторы [51] отмечают, что увеличение концентрации золота от 0,002 до 0,02 мг-экв/дм приводит к возрастанию коэффициентов диффузии. С повышением концентрации золота до 0,02 мг-экв/дм³ кинетика обмена протекает в смешанной области. В изученном интервале концентраций коэффициенты диффузии значительно меняются от $9 \cdot 10^{-7}$ см /с при концентрации 0,002 мг-экв/дм до $12 \cdot 10^{-7}$ см /с при концентрации 0,02 мг-экв/дм. Приведенные уравнения были рассчитаны по уравнению Бойда [35].

В наших опытах концентрация золота в исходных растворах изменялась от 0,005 до 0,11 мг-экв/дм³. Концентрация CN⁻ и OH⁻ - ионов оставалась постоянной во всех опытах и составляла, г-экв/дм³: 0,04 и 0,56 соответственно. Экспериментальные данные кинетических зависимостей, представленные в табл. 3.11 свидетельствуют, что с увеличением концентрации внешнего

Таблица 3.11 Влияние концентрации дицианоаурат-ионов на степень обмена, коэффициент диффузии и скорость сорбции золота

Концентрация золота, г-экв/дм ³	Время t, час	Степень обмена F	ln(1-F)	Коэффициент диффузии D, см ² /сек	B, сек ⁻¹	ΔΦ/Δt, мг-экв/с
0,005	0,5	0,11	-0,12	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$9,85 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
	1,0	0,36	-0,45	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$
	2,0	0,59	-0,89	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$3,14 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
	4,0	0,80	-1,61	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
	6,0	0,94	-2,81	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,57 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
	8,0	1,0	-	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,51 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
0,025	0,5	0,17	-0,19	$2,18 \cdot 10^{-6}$	$3,112 \cdot 10^{-2}$	$14,7 \cdot 10^{-6}$
	1,0	0,46	-0,62	$10,9 \cdot 10^{-6}$	$3,112 \cdot 10^{-1}$	$20,6 \cdot 10^{-6}$
	2,0	0,65	-1,05	$20,0 \cdot 10^{-6}$	$1,142 \cdot 10^{-1}$	$14,8 \cdot 10^{-6}$
	4,0	0,89	-2,21	$30,0 \cdot 10^{-6}$	3,426	$9,8 \cdot 10^{-6}$
	6,0	0,98	-3,91	$18,0 \cdot 10^{-6}$	3,083	$7,0 \cdot 10^{-6}$
	8,0	1,0	-	$9,0 \cdot 10^{-6}$	3,083	$5,3 \cdot 10^{-6}$
0,11	0,5	0,41	-0,53	$6,91 \cdot 10^{-6}$	$9,86 \cdot 10^{-2}$	$15,1 \cdot 10^{-5}$
	1,0	0,63	-0,99	$10,9 \cdot 10^{-6}$	$3,11 \cdot 10^{-1}$	$11,6 \cdot 10^{-5}$
	2,0	0,83	-1,50	$17,26 \cdot 10^{-6}$	$9,85 \cdot 10^{-1}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$
	4,0	0,95	-3,0	$15,59 \cdot 10^{-6}$	3,12	$4,4 \cdot 10^{-5}$
	6,0	0,99	-4,61	$9,09 \cdot 10^{-6}$	3,12	$3,0 \cdot 10^{-3}$
	8,0	1,0	-	$4,55 \cdot 10^{-6}$	3,12	$2,3 \cdot 10^{-5}$

раствора по извлекаемому иону скорость сорбции пропорционально возрастает, и процесс лимитируется как внешней, так и внутренней диффузией.

Степень обмена (F) дицианоаурат-ионов заметно растет в зависимости от времени контакта фаз и концентрации золота в исходном растворе. Так, повышение концентрации золота в исходном растворе от 0,005 мг-экв/дм³ до 0,11 мг-экв/дм увеличивает степень обмена в 4 раза за 0,5 часа контакта.

Величины коэффициентов диффузии так же, как и степень обмена, возрастают (с 9,0-10- до $30 \cdot 10^{-6}$ см/с) с ростом концентрации золота во внешнем растворе. Константа скорости диффузии увеличивается соответственно с $1,7 \cdot 10^{-6}$ до $7,67 \cdot 10^{-5}$. Рост коэффициентов диффузии на первом этапе и его снижение с течением времени сорбции, вероятно, объясняется постепенным переходом из области преобладания внешедиффузионных ограничений сорбции в область, в которой начинают сказываться внутريدиффузионные ограничения.

Таким образом, данные по изменению коэффициентов диффузии подтверждают протекание процесса в смешанной области, с преобладанием на каждом этапе сорбции либо внешне- либо внутريدиффузионных ограничений.

3.11 Влияние температуры на скорость сорбции

Предыдущими исследованиями по влиянию температуры на сорбцию золота из цианидно-щелочных растворов с пониженным содержанием цианид- и гидроксил-ионов определена наиболее благоприятная температура процесса сорбции дицианоаурат-ионов равная 298 К. Повышение температуры до 308 - 318 К, а также снижение ее до 288 К отрицательно сказывается на скорости и глубине сорбции золота. При изучении влияния температуры на кинетику сорбции золота из растворов с повышенной концентрацией цианид- и гидроксил-ионов установлены аналогичные температурные зависимости F от t , V_t от t , $\ln(1-F)$ от t и D от t свидетельствующие, что процесс сорбции дицианоаурат-ионов контролируется смешанной диффузией. Кривые зависимости F от t , $\ln(1-F)$ от t и V_t от t подтверждают смешанный характер кинетики сорбции золота (табл. 3.12).

Как видно из полученных данных, с повышением температуры до 303 К степень обмена незначительно, но равномерно повышается и за 6 часов сорбции при температуре, К: 288; 294; 303 составила 0,85; 0,98 и 1,0 соответственно. При увеличении температуры более 303 К степень обмена начинает снижаться и за 6 часов сорбции достигает всего 0,93.

Изменение коэффициентов диффузии носит иной характер. В первые 2-4 часа, когда идет интенсивная сорбция золота поверхностной зоной смолы, коэффициент диффузии возрастает. С проникновением ионов в глубь зерна по истечению 4-6 часов D начинает снижаться. При температуре 288 К D равно $20 \cdot 10^{-6}$, при 298 - 303 К составило $30 \cdot 10^{-6}$ и при 313 К - $20 \cdot 10^{-6}$. Непостоянство значений коэффициентов диффузии (первоначальный их рост с дальнейшим понижением во времени) свидетельствуют о смешанном механизме процесса сорбции золота.

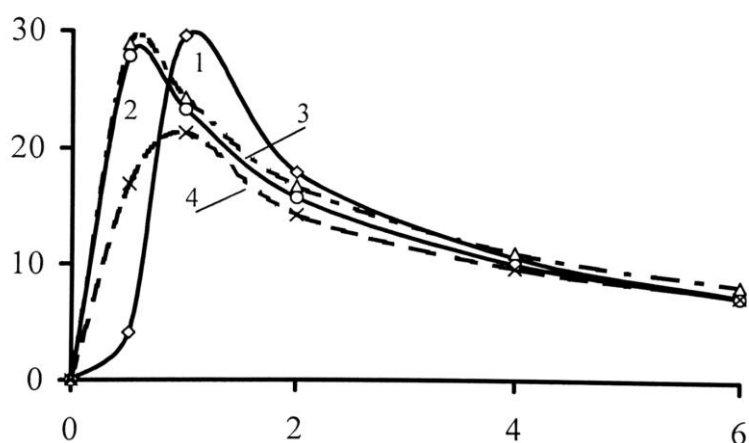
Таблица 3.12 Влияние температуры на степень обмена, коэффициент диффузии и скорость сорбции золота ($CAu = 0,025$ мг-экв/дм)

Температура, К	Время t, час	Степень обмена F	$\ln(1-F)$	Коэффициент диффузии D, $см^2/сек$	B, $сек^{-1}$	AФ/ At, мг-экв/с
288	0,5	0,14	-0,15	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$9,85 \cdot 10^{-3}$	$12,0 \cdot 10^{-6}$
	1,0	0,33	-0,40	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-2}$	$14,6 \cdot 10^{-6}$
	2,0	0,56	-0,82	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$3,14 \cdot 10^{-1}$	$12,6 \cdot 10^{-6}$
	4,0	0,78	-1,51	$9,0 \cdot 10^{-6}$	1,03	$8,5 \cdot 10^{-6}$
	6,0	0,85	-1,9	$2,0 \cdot 10^{-5}$	3,43	$6,1 \cdot 10^{-6}$
	8,0	0,92	-2,53	$1,0 \cdot 10^{-5}$	2,28	$4,9 \cdot 10^{-6}$
	10,0	1,0	-	$9,0 \cdot 10^{-6}$	2,57	$4,3 \cdot 10^{-6}$
294	0,5	0,17	-0,19	$2,18 \cdot 10^{-6}$	$3,112 \cdot 10^{-2}$	$14,7 \cdot 10^{-6}$
	1,0	0,46	-0,62	$10,9 \cdot 10^{-6}$	$3,112 \cdot 10^{-1}$	$20,6 \cdot 10^{-6}$
	2,0	0,65	-1,05	$20,0 \cdot 10^{-6}$	1,142	$14,8 \cdot 10^{-6}$
	4,0	0,89	-2,21	$30,0 \cdot 10^{-6}$	3,426	$9,8 \cdot 10^{-6}$
	6,0	0,98	-3,91	$18,0 \cdot 10^{-6}$	3,083	$7,1 \cdot 10^{-6}$
	8,0	1,0	-	$9,0 \cdot 10^{-6}$	3,083	$5,3 \cdot 10^{-6}$
303	0,5	0,27	-0,31	$6,91 \cdot 10^{-6}$	$9,86 \cdot 10^{-2}$	$22,1 \cdot 10^{-5}$
	1,0	0,52	-0,73	$10,9 \cdot 10^{-6}$	$3,11 \cdot 10^{-1}$	$22,6 \cdot 10^{-5}$
	2,0	0,63	-0,99	$17,26 \cdot 10^{-6}$	$9,71 \cdot 10^{-1}$	$15,7 \cdot 10^{-5}$
	4,0	0,90	-2,3	$30,0 \cdot 10^{-6}$	3,43	$9,4 \cdot 10^{-5}$
	6,0	1,0	-	$18,0 \cdot 10^{-6}$	3,08	$7,1 \cdot 10^{-5}$
313	0,5	0,14	-0,15	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$9,85 \cdot 10^{-3}$	$12,0 \cdot 10^{-6}$
	1,0	0,39	-0,49	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-2}$	$17,1 \cdot 10^{-6}$
	2,0	0,57	-0,84	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$3,14 \cdot 10^{-1}$	$12,4 \cdot 10^{-6}$
	4,0	0,82	-1,71	$9,0 \cdot 10^{-6}$	1,03	$8,8 \cdot 10^{-6}$
	6,0	0,93	-2,66	$2,0 \cdot 10^{-5}$	3,43	$6,7 \cdot 10^{-6}$
	8,0	0,96	-3,22	$1,0 \cdot 10^{-5}$	2,28	$5,1 \cdot 10^{-6}$
	10,0	1,0	-	$9,0 \cdot 10^{-6}$	2,57	$4,310^{-6}$

Таким образом, повышение температуры до 303 К, несколько интенсифицирует процесс сорбции золота на анионите АМ-2Б из растворов с повышенным содержанием цианид- и гидроксил-ионов. Очевидно, с ростом температуры до определенных значений, уменьшается вязкость цианидно-щелочного раствора, обуславливая более легкий доступ к поверхности сорбента обменивающимся ионам. Дальнейшее увеличение температуры более 303 К, нежелательно, так как наблюдается торможение процесса обмена.

3.12 Влияние концентрации цианид- и гидроксил-ионов на скорость сорбции золота

Изменения скорости в ходе сорбции в статических условиях изучали в зависимости от концентрации цианид- и гидроксил-ионов в растворе, а также золота и температуры процесса. Интервал концентраций цианид- и гидроксил-ионов в исходном растворе составил, г-экв/дм³: 0,04 - 0,06 и 0,27 - 0,56 соответственно, золота - 0,005 - 0,11 мг-экв/дм³. Температурный интервал - 288-313 К. Результаты расчетов скорости сорбции в зависимости от продолжительности сорбции приведены на рис. 3.24 -3.25.



Ось абсцисс - время, час; ось ординат - изменение скорости сорбции золота. Обозначения кривых: концентрация CN^- -ионов в растворе, г-экв/дм³: 0,04 (1); 0,06 (2); концентрация OH^- -ионов в растворе, г-экв/дм³: 0,27 (3); 0,56 (4) '

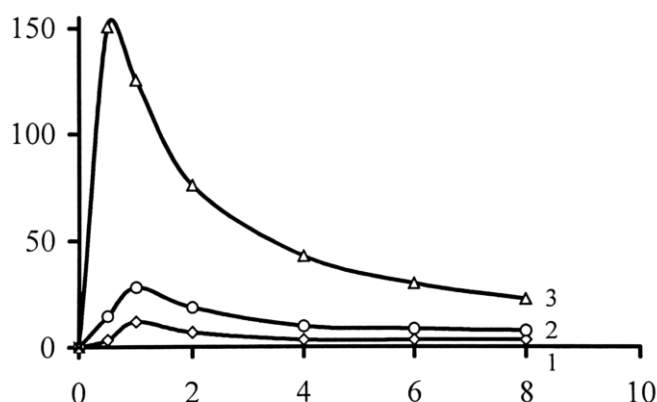
Рис. 3.24 Изменение скорости сорбции золота во времени при различной концентрации CN^- и OH^- ионов

Присутствие свободных CN^- - ионов в составе растворов практически не влияет на величину скорости сорбции золота (рис. 3.24, кривые 1, 2), тогда как введение дополнительных OH^- - ионов в количестве 0,56 г-экв/дм³ во внешний раствор, незначительно снижает значения скорости процесса (кривая 3).

Скорость сорбции золота прямопропорциональна его концентрации в растворе (рис. 3.25), что характерно для внешнEDIффузионной кинетики. Полученная зависимость скорости диффузии и значений коэффициентов диффузии от концентрации внешнего раствора свидетельствуют, что, чем больше концентрация внешнего раствора, тем большее количество ионов проникнет в глубь сорбента. С ростом концентрации внешнего раствора также увеличивается скорость проникновения противоионов из приграничного слоя во внутренние слои сорбента.

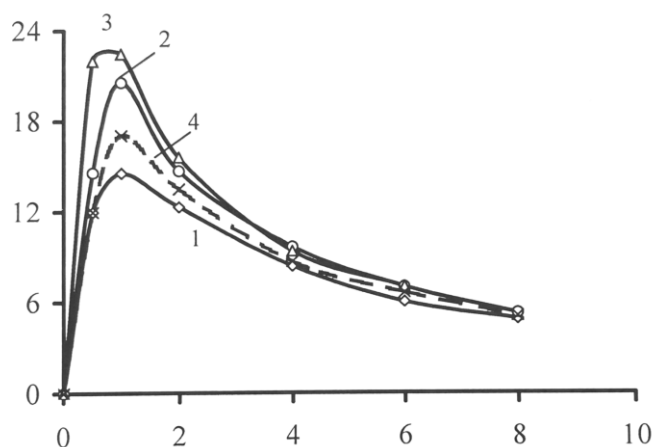
Аналогичные зависимости получены при исследовании влияния различных температур на скорость процесса сорбции золота (рис. 3.26). При возрастании температуры свыше 303 К скорость сорбции убывает (кривая 4),

что вероятно связано с нарушением установившегося динамического равновесия между ионами, переходящими в состав смолы и выходящими из нее, при этом скорость обратной десорбции ионов золота выше скорости прямой сорбции.



Ось абсцисс - время, час; ось ординат - изменение скорости сорбции золота. Обозначения кривых: концентрация золота в растворе, мг-экв/дм³: 0,005(1); 0,025(2); 0,11 (3)

Рис. 3.25 Изменение скорости сорбции золота во времени при различной его концентрации в растворе



Ось абсцисс - время, час; ось ординат - изменение скорости сорбции золота. Обозначения кривых: температура, К: 288 (1); 294 (2); 303 (3); 313(4)

Рис. 3.26 Изменение скорости сорбции золота во времени при различной температуре процесса

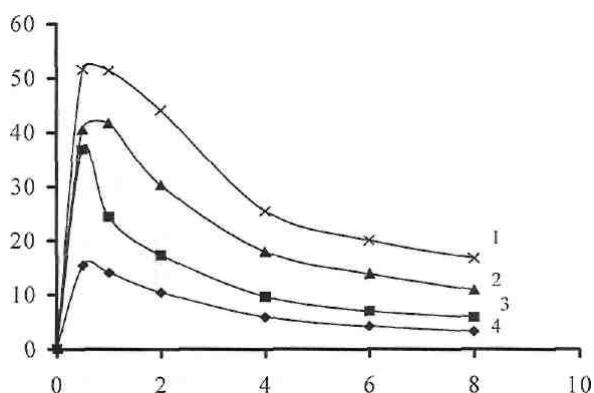
В общем, зависимости $\frac{\Delta\Phi}{\Delta\tau} = f(\tau)$ носят сложный экстремальный характер. Рост кривых зависимости в начальный период сорбции (до 1 часа) свидетельствует о протекании процесса во внешнедиффузионной области. Убывающие ветви этих зависимостей обусловлены, очевидно, накоплением сорбируемых ионов в объеме ионита и наложении на процесс внутридиффузионных ограничений.

3.13 Изучение скорости сорбции основных примесных металлов

Изменение пористой структуры сорбента приводит к изменению скорости сорбции и примесных металлов. Как отмечалось ранее, к основным конкурирующим примесным компонентам относятся комплексные анионы меди и цинка.

Изменение скорости сорбируемости этих металлов из цианидно-щелочных растворов с повышенным содержанием цианид- и гидроксил-ионов, изучали в условиях аналогичных для золота.

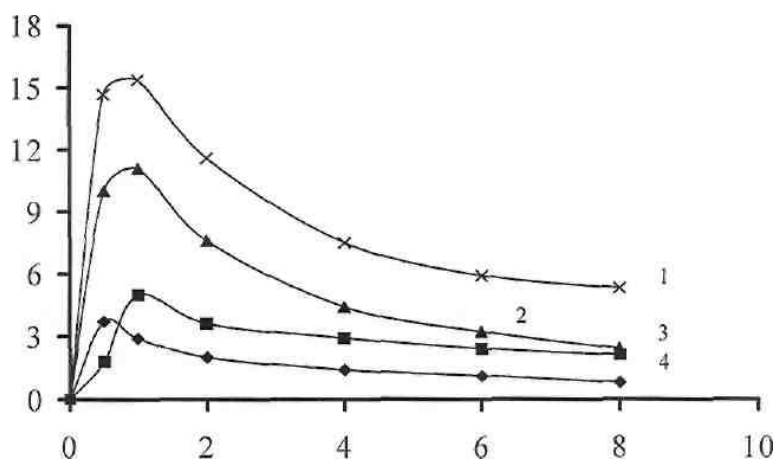
Диапазон концентраций примесных металлов в исследуемых растворах составил, мг-экв/дм: для меди 0,16 - 1,25; для цинка 0,031 - 0,31. Скорость сорбции меди и цинка зависит от их концентрации в исходном растворе (рис. 3.27, 3.28).



Ось абсцисс - время, час; ось ординат - изменение скорости сорбции меди. Обозначения кривых: концентрация меди в растворе, мг-экв/дм³: 1,25 (1); 0,63(2) 0,31(3); 0,16(4)

Рис. 3.27 Изменение скорости сорбции меди во времени при различной ее концентрации в растворе

Характер полученных кривых зависимостей аналогичен зависимости $\Delta\Phi/\Delta t = f(C_{Au})$. Повышение концентрации меди более 0,31 мг-экв/дм приводит к увеличению величины ее максимальной скорости сорбции до $36,8 \cdot 10^{-6}$ мг-экв/с, что в 2,4 раза выше максимальной скорости сорбции цинка ($15,4 \cdot 10^{-8}$ мг-экв/с) при его содержании равном 0,31 мг-экв/дм³. Сравнивая полученные величины скоростей сорбции меди и цинка с величинами скоростей сорбции золота из цианидно-щелочных растворов с повышенным содержанием цианид- и гидроксил-ионов, при одинаковой концентрации этих металлов в исходном растворе обнаружено, что скорость сорбции золота в 1,4 - 1,9 раз выше скорости примесных металлов (рис. 3.29, кривая 1), что обуславливает преимущественную сорбцию драгоценного металла ионами, переходящими в состав смолы и выходящими из нее, при этом скорость обратной десорбции ионов золота выше скорости прямой сорбции.



Ось абсцисс - время, час; ось ординат - изменение скорости сорбции цинка. Обозначения кривых: концентрация цинка в растворе, мг-экв/дм³: 0,31(1); 0,15(2); 0,077(3); 0,031(4)

Рис. 3.28 Изменение скорости сорбции цинка во времени при различной его концентрации в растворе

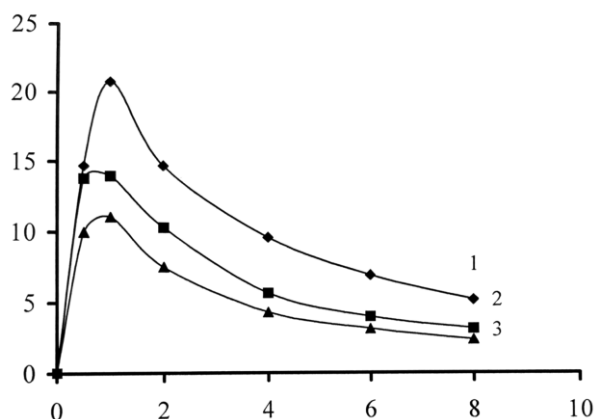
На основании полученных экспериментальных данных была рассчитана энергия активации изучаемого процесса, основанной на температурной зависимости коэффициентов диффузии. Расчет проводили по формуле:

$$D = Ke^{-E/RT}$$

где D - коэффициент диффузии см²/сек; E - энергия активации, Дж-моль⁻¹; T - абсолютная температура, К; e - основание натуральных логарифмов; R - универсальная газовая постоянная (8,314 Дж. моль⁻¹ К⁻¹). Логарифмируя это выражение и построив графическую зависимость $\ln D = f(\frac{1}{T})$ определяют энергию активации:

$$E = 2,3 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

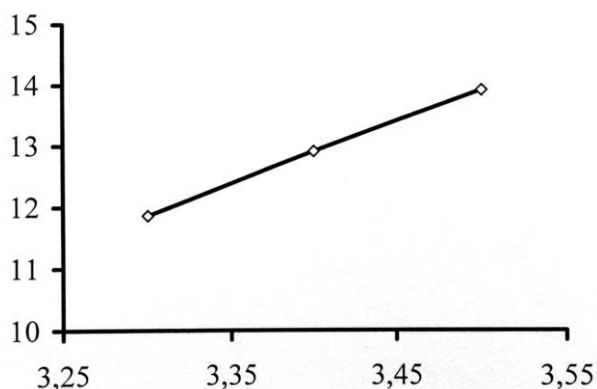
Зависимость $\ln D$ от $(\frac{1}{T})$ (рис. 3.30) носит прямолинейный характер, однако угол наклона прямых меняется в зависимости от времени сорбции. Полученная величина энергии активации 21,36 кДж/моль согласуется со значениями энергии активации гелевой диффузии, равной 21 до 41 кДж/моль. Величина энергии активации свидетельствует о протекании процесса сорбции в диффузионной области.



Ось абсцисс - время, час; ось ординат - изменение скорости сорбции металлов. Обозначения кривых: золото (1); медь (2); цинк (3)

Рис. 3.29 Скорость сорбции золота, меди и цинка

Таким образом, полученные значения D и энергии активации обмена свидетельствует о смешанном механизме процесса сорбции золота анионитам АМ-2Б из цианидо-щелочных растворов с повышенным содержанием цианид- и гидроксил-ионов.



Ось абсцисс — $1/T \cdot 10^{-3}$; ось ординат — $\ln(D)$

Рис. 3.30 Зависимость $\ln(D)$ от t

Физико-химическими методами анализа установлена зависимость изменения сорбируемости металлов от изменения их ионного состояния в исходных растворах. Варьированием концентрации свободных цианид- и гидроксил-ионов в золотосодержащих цианидо-щелочных растворах возможно изменение ионного состояния конкурирующих металлов-примесей, а, следовательно, и их сорбируемости, с переводом в сложные, трудносорбируемые или не сорбируемые соединения. Повышение температуры процесса до 303 К увеличивает скорость сорбции в 1,1 - 1,5 раза и свидетельствует о диффузионном характере процесса.

3.14 Физико-химические свойства и структура анионитов ионал А-1 и ионал А-1а. состав цианокомплексов металлов в фазе ионитов

Цианиды щелочных и щелочноземельных металлов – соли цианистоводородной (или синильной кислоты) с общей формулой $Me(CN)_n$ являются эффективными растворителями не только золота, но и ряда цветных металлов и их минералов. Поэтому при цианидном выщелачивании золотосодержащих руд и концентратов присутствующие в них тяжелые цветные металлы - медь, цинк, никель, кобальт, а также железо, взаимодействуя с цианид-ионами, наряду с золотом и серебром образуют растворимые цианокомплексные соединения. Извлечение золота из многокомпонентных цианидных растворов и рудных пульп благодаря созданию анионообменных смол и активированных углей осуществляется в основном сорбционными методами.

Для обеспечения селективного извлечения золота из многокомпонентных цианидных растворов наиболее перспективным направлением, как с экологической, так и технологической точек зрения, является создание сорбционной очистки технологических золотосодержащих растворов от примесных элементов. Из литературных данных известно, что исследована возможность селективной сорбции благородных и неблагородных металлов с использованием разных ионитов. В работе [51, 52] показано, что анионит на акрилатной основе амберлит ХЕ-114 благодаря инертности по отношению к ионам синеродистого золота способен сорбировать только анионы цианокомплексов примесных металлов. Однако последовательное пропускание золотосодержащего цианидного раствора сначала через анионит амберлит ХЕ-114, затем - через сильноосновный анионит амберлит IRA-400, который обладает высокой обменной емкостью по золоту, не дало ожидаемых результатов. Это объясняется высокой остаточной концентрацией примесных элементов в золотосодержащих filtrатах, что обусловлено низкой емкостью анионита амберлит ХЕ-114, и неселективностью сорбционных свойств анионита амберлит IRA-400 к золотоцианистым анионам. По этой причине анионит амберлит ХЕ-114 не нашел практического применения.

В Институте химических наук им. А.Б. Бектурова. методом конденсации синтезированы иониты на основе полиэпихлоргидрина (ПЭХГ) с полиэтиленимином (ПЭИ) – Ионал А-1 и диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР) с ПЭИ – Ионал А-1а [52-54].

Предварительно проведенными в Институте металлургии и обогащения опытами по сорбции золота из производственных цианидных растворов анионитами Ионал А-1 и Ионал А-1а установлено, что они, как и анионит амберлит ХЕ-114, не сорбируют цианокомплексы золота из технологических растворов, но имеют большую сорбционную емкость по цианокомплексам цинка, кобальта, никеля, меди и железа [44]. С целью определения возможности практического применения анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а нами изучены физико-химические их свойства, выполненные с учетом требований, предъявляемых к ионитам. Важным для понимания особенностей

сорбционных свойств по отношению к цианокомплексным ионам золота и сопутствующих металлов являлось исследование структуры рассматриваемых ионитов. Для подбора приемлемых методов регенерации, способных обеспечить полноту восстановления сорбционных свойств, необходимым являлось изучение состава сорбированных цианокомплексов тяжелых цветных металлов в фазе данных ионитов.

3.15 Методика исследований и характеристика физико-химических свойств анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а

Для определения важнейших физико-химических свойств испытуемых ионитов проведены исследования по определению набухания, статической обменной емкости, химической и термической их стойкости с использованием стандартных методик анализа [6, 55-58].

Набухаемость. Одним из критериев, определяющих скорость процесса обмена ионов, является набухание ионообменных смол, за счет которого увеличиваются размеры пор, что способствует диффузии ионов внутри зерен [58]. Иониты, вследствие гидрофильности активных групп, при погружении в воду, растворы электролитов и даже на воздухе заметно увеличиваются в объеме. При набухании любая точка ионита перемещается относительно своего исходного положения на то или иное расстояние в зависимости от количества связующего вещества в матрице смолы и количества активных групп. Набухание ионита, как известно, имеет предел, обусловленный наличием и количеством поперечных связей в полимерной структуре смолы. При этом количество воды или растворителя, проникающее в иониты по каналам пор тем больше, чем меньше введено поперечной связки в макромолекулу ионита при синтезе. И, наоборот, смолы с большим процентом сшивки, набухают относительно мало.

Для изучения набухаемости новых анионитов, прежде всего, определялась влажность изучаемых анионитов путем предварительного удаления избытка влаги с поверхности образцов за 10-15 сек до отбора навески ионитов. Навески ионитов массой в 1 г, помещенные в чистые, высушенные до постоянного веса и взвешенные с точностью до 0,0002 г бюксы, подвергались сушке при температуре 90-95 °С в сушильном шкафу. Герметично закрытые крышкой бюксы охлаждались в эксикаторе. Влажность ионитов определялась по мере достижения постоянного веса по формуле:

$$W = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100 \% ,$$

где m – вес образца до сушки, г; m_1 – вес образца после сушки, г.

Определение влажности анионитов проводилось с двумя параллельными пробами. Расхождение арифметических значений величины влажности во всех опытах не превышало 0,5 абс. %.

Набухаемость ионитов характеризуется коэффициентом набухания, равным отношению удельного объема набухшего ионита к удельному объему смолы в воздушно-сухой форме:

$$K = \frac{V_n}{V_c},$$

где V_n – удельный объем набухшего ионита, мл; V_c – удельный объем воздушно-сухого ионита, мл.

Для определения набухаемости ионитов, отобранные в мерные цилиндры воздушно-сухие навески, в количестве 15 г, заливали 50 мл дистиллированной воды. Плотнo закрытые цилиндры тщательно встряхивали, несколько раз переворачивали, постукиванием дна цилиндров о деревянную поверхность, уплотняли их содержимое. Затем производили измерение объемов набухших ионитов в цилиндрах с точностью до 1 мл. Удельный объем каждого набухшего анионита определяли по формуле:

$$V_{уд} = \frac{V \cdot 100}{g \cdot (100 - W)},$$

где V – объем набухшего ионита, мл; g – навеска анионита, г; W – содержание влаги, %.

Для установления функциональности и степени диссоциации ионогенных групп синтезированных анионитов были сняты кривые потенциометрического титрования с использованием метода отдельных навесок [15].

Определение величины кажущейся константы диссоциации (pK_α) проводили по следующей методике. В 10 бюксов помещали по 0,2 г ионитов в ОН форме, добавляли различное количество 0,1 моль/л раствора азотной кислоты бюксов и доводили до 25 мл дистиллированной водой. С целью создания постоянной ионной силы во все бюксы добавляли по 2,5 мл 0,1 моль/л раствора нитрата натрия. После выдержки проб в течение 10 дней, что необходимо для установления равновесия, измеряли рН растворов с помощью стеклянного электрода на иономере ЭВ-74 при постоянной 25 °С. Графическим построением зависимости $pH=f(CHNO_3)$ по уравнению Гендерсона-Гассельбаха рассчитывали величину pK_α :

$$pH = pK_\alpha - \lg \frac{1 - \alpha}{\alpha},$$

где α – степень диссоциации, равная относительной нейтрализации активных групп в ионите.

Из уравнения следует, что при $\alpha = 0,5$ $pH = pK_{\alpha}$.

Одним из важнейших критериев оценки ионитов является обменная емкость. Различают полную обменную емкость (ПОЕ) и статическую равновесную обменную емкость (СОЕ).

Статическая обменная емкость (СОЕ). Определяется количеством ионов, сорбированных единицей смолы, находящейся в статическом контакте с раствором конкретного электролита в принятых условиях. Статическая обменная емкость зависит от многих факторов, влияющих на положение ионообменного равновесия в растворе. Величина СОЕ меньше ПОЕ, поскольку в статических условиях не все активные группы имеют возможность участвовать в реакциях обмена.

Для определения статической обменной емкости навески анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а в ОН форме, отобранные в количестве 1 г, помещали в плоскодонные колбы объемом 250 мл и заливали их 100 мл 0,1 моль/л раствора соляной кислоты. В герметично закрытых колбах иониты при периодическом перемешивании в растворе выдерживали в течение 24 часов. После отстаивания отобранную из каждой колбы аликвотную часть (по 25 мл) титровали 0,1 моль/л раствором гидроксида натрия в присутствии 2-3 капель смешанного индикатора – фенолфталеина до появления соответствующей окраски. Статическую обменную емкость по HCl рассчитывали по формуле:

$$COE_{ncl} = \frac{100 - 4V}{10g},$$

где V – объем 0,1 моль/л раствора NaOH, пошедший на титрование, мл; g – навеска ионита (с учетом влажности), г.

Аналогичным образом определялась статическая обменная емкость анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а по NaCl. В этом случае отобранные навески ионитов в таком же количестве заливали 100 мл 0,1 моль/л раствора хлорида натрия. Иониты в растворе выдерживали в течение 12 часов. Аликвотные части титровали 0,1 моль/л раствором HCl в присутствии смешанного индикатора - метилоранжа. Расчеты производили по формуле:

$$COE_{NaCl} = \frac{4 \cdot V}{10g},$$

где V – объем 0,1н HCl, пошедшей на титрование, мл; g – навеска ионита (с учетом влажности), г

Химическая стойкость. О химической устойчивости анионитов судили по изменению обменной емкости их в растворах 2 моль/л серной кислоты, 5 моль/л гидроксида натрия и 10 об.% пероксида водорода. Химическая стойкость анионитов устанавливалась по полной обменной емкости до, и после обработки ионитов по формуле:

$$X = \frac{COE_K \cdot 100}{COE_H},$$

где COE_K – сорбционная обменная емкость после контакта; COE_H – сорбционная емкость до контакта.

С целью определения химической стойкости ионитов в растворах серной кислоты и гидроксида натрия навески ионитов в количестве 1 г (в пересчете на сухой продукт) помещали в круглодонные колбы, снабженные обратным холодильником, и заливали 100 мл раствора кислоты или гидроксида натрия. Колбы на 30 минут устанавливали в кипящую водяную баню. После охлаждения на воздухе до комнатной температуры навески отделяли от кислых или щелочных растворов. Иониты, обработанные большим избытком серной кислоты, переводили в OH^- -форму. Затем навески ионитов промывали дистиллированной водой. Статистическую обменную емкость ионитов после кислотной и щелочной обработки определяли по вышеуказанной методике.

Для определения химической стойкости в окислителе к навескам ионитов, взятых в количестве 1 г (в пересчете на сухой продукт), приливали по 100 мл 10 об.% раствора H_2O_2 . Пробы выдерживали в течение 48 часов при комнатной температуре. Затем навески отделяли от растворов, промывали дистиллированной водой и определяли статическую обменную емкость ионитов, обработанных окислителем, по той же методике.

Термическую прочность определяли нагреванием предварительно запаянных после откачки воздуха ампул, содержащих навески ионитов (1-2 г) и дистиллированную воду (100 мл), в течение 48 часов в кипящей водяной бане. По истечении указанного времени ампулы с содержимым охлаждали до комнатной температуры. Навески отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и по формуле определяли термическую устойчивость ионитов (X , %):

$$X = \frac{COE}{COE_0} \cdot 100,$$

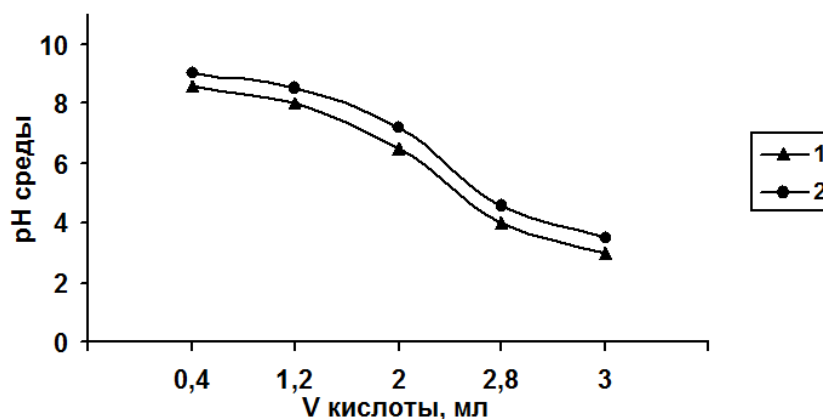
где COE – статическая обменная емкость образца ионита после термообработки, мг-экв/г; COE_0 – статическая обменная емкость образца ионита до термообработки, мг-экв/г.

Анализ экспериментальных данных показал, что аниониты Ионал А-1 и Ионал А-1а обладают примерно одинаковой набухаемостью в воде, высокой статической обменной емкостью по 0,1 моль/л растворам соляной кислоты и гидроксида натрия, высокой химической стойкостью в растворах серной кислоты и гидроксида натрия, умеренной устойчивостью в растворах пероксида водорода и высокой термической прочностью (табл. 3.13).

Таблица 3.13 Физико-химические свойства анионитов

Анионит	Набухае- мость (V), мл/г	СОЕ, мг-экв/г		Химическая стойкость, %			Термостой- кость в воде, %
		HCl	NaCl	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ O ₂	
Ионал А-1	4,4	6,3	0,8	95,5	95,4	50,1	92
Ионал А-1а	4,6	8,0	0,9	100	100	70	90

Установлено, что исследуемые ионообменные смолы относятся к слабоосновным анионитам. Полученные кривые потенциметрического титрования анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а показали незначительное различие в величинах констант диссоциации ионогенных групп ионитов (рис. 3.31), что хорошо согласуется с данными работы [9, 10].



1 – Ионал А-1, 2 – Ионал А-1 а.

Рис. 3.31 Кривые потенциметрического титрования образцов ионитов

Усредненное значение кажущейся константы диссоциации ионогенных групп новых ионитов составляет 8,8 для анионита Ионал А-1 и 8,9 для анионита Ионал А-1а. Отсутствие четких перегибов не позволило оценить количество первичных, вторичных и третичных аминогрупп.

Таким образом, изучение важнейших физико-химических свойств анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а позволило установить:

- идентичность удельного объема набухших в воде ионитов;
- высокую химическую устойчивость в растворах серной кислоты и гидроксида натрия, высокую термическую стабильность смол, что косвенно свидетельствует об упорядоченности структуры, обеспечивающей высокие прочностные их характеристики;
- большую сорбционную емкость анионита Ионал А-1а по сравнению с Ионал А-1 в 0,1 моль/л растворах соляной кислоты и хлорида натрия;
- низкую основность смол, в которых содержание сильноосновных групп, то есть координационно-ненасыщенных донорных атомов азота не превышает 6-8 %.

3.15.1 ИК-спектроскопические исследования структуры анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а

Весьма важную, а иногда определяющую роль в сорбционных процессах играет структура ионитов. Метод ИК-спектроскопии является одним из наиболее информативных методов анализа, позволяющий определить и идентифицировать характеристические частоты атомных связей и молекулярных группировок, входящих в состав исследуемых веществ.

Структурно-групповой анализ образцов исходных анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а в ОН-форме проводился в сопоставлении с широко используемым на золотодобывающих предприятиях анионитом АМ-2Б.

Инфракрасные спектры образцов получены на приставке диффузионного отражения «Atavar 370 CsI» ИК-Фурье спектрометра в спектральном диапазоне 4000-225 см⁻¹. Для подготовки к съемке проб, отобранные по 2 г навески образцов анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а в ОН-форме препарировались со 100 г CsI. Анализ инфракрасных спектров анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а в ОН-форме (рис. 3.32) позволил установить идентичность их контуров в высокочастотной области и зафиксировать множество полос поглощения с близкими волновыми числами, среди которых: валентные и деформационные колебания ОН-группы; валентные асимметричные и симметричные колебания метиленовой группы; деформационные колебания метиленовой группы – ножничные колебания; крутильные и веерные колебания метиленовой группы; валентные колебания С–О связи; валентные колебания С–N связи; деформационные колебания С–Н связи; внеплоскостные веерные колебания N–H связи; деформационные плоскостные и внеплоскостные колебания С–Н связи.

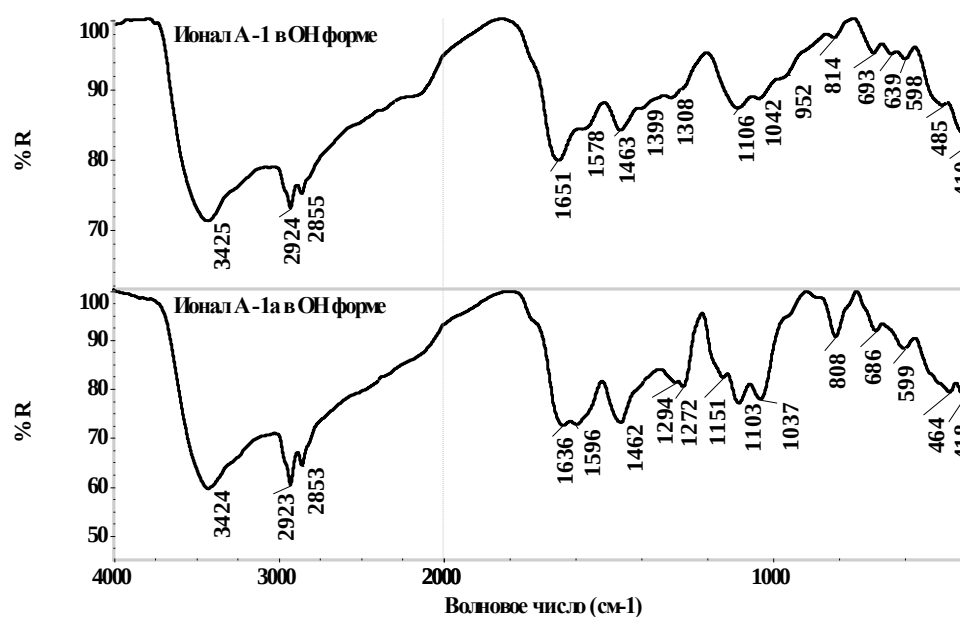


Рис. 3.32 ИК-спектры исходных анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а в ОН-форме

Спектры ионитов, несмотря на идентичный набор определенных атомных группировок (ОН, CH₂, С–О, С–N, С–Н, N–Н), отличаются по конфигурации в низкочастотной области. Это связано с наличием в спектре образца анионита Ионал А-1 полосы поглощения δ_{NH_2} (1578 см⁻¹), присутствующей в виде плеча на полосе поглощения $\delta_{\text{НОН}}$ (1651 см⁻¹) и отсутствием её в спектре образца анионита Ионал А-1а. Спектр образца анионита Ионал А-1а компенсирован наличием, в виде дуплета с полосой поглощения $\delta_{\text{НОН}}$ (1636 см⁻¹), полосы поглощения δ_{NH} (1596 см⁻¹), а также дополнительной полосы поглощения $\nu_{\text{C-N}}$ связи алифатических аминов (1151 см⁻¹). Кроме того, в спектре образца анионита Ионал А-1а прорисовываются более интенсивные сигналы полос поглощения ν_{asCH_2} (2923 см⁻¹), ν_{sCH_2} (2853 см⁻¹), δ_{CH_2} (1462 см⁻¹), $\nu_{\text{C-O}}$ (1294, 1272 см⁻¹), $\nu_{\text{C-N}}$ и $\delta_{\text{C-H}}$ (1151, 1103, 1037 см⁻¹), внеплоскостных $\omega_{\text{N-H}}$, плоскостных и внеплоскостных $\delta_{\text{C-H}}$ (808, 686, 599, 464, 418 см⁻¹).

Отнесение основных полос поглощения в спектрах анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а представлено в табл. 3.14.

Таблица 3.14 Основные полосы поглощения в спектрах образцов свежих анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а

Волновое число, см ⁻¹		Отнесение основных полос поглощения
Ионал А-1	Ионал А-1а	
3425	3424	Валентные ($\nu_{\text{ОН}}$) колебания ОН-группы
2924	2923	Валентные асимметричные (ν_{as}) и симметричные (ν_{s}) колебания метиленовой группы (CH ₂ -группа)
2855	2853	
1651	1636	Деформационные ($\delta_{\text{НОН}}$) колебания ОН-группы
1578		Деформационные (δ_{NH_2}) колебания NH ₂ -группы
	1596	Деформационные колебания δ_{NH} NH-группы
1463	1462	Деформационные ножничные (δ_{sCH_2}) колебания CH ₂ -группы
1350-1150	1350-1150	Крутильные и веерные (ω_{CH_2}) колебания CH ₂ -группы
1308	1294 1272	Валентные ($\nu_{\text{C-O}}$) колебания С–О эфиров ароматических углеводов
1106 1042	1151 1103 1037	Валентные ($\nu_{\text{C-N}}$) колебания С–N связи и деформационные ($\delta_{\text{C-H}}$) колебания С–Н связи алифатических аминов
814 693 639 598 485 410	808 686 599 464 418	Внеплоскостные веерные ($\omega_{\text{N-H}}$) колебания N–H связи (800-666 см ⁻¹); Деформационные ($\delta_{\text{C-H}}$) плоскостные и внеплоскостные колебания С–Н связи

Общее сходство контуров спектров образцов анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а в высокочастотной области и множество полос поглощения с близкими волновыми числами связано с наличием в основе полимеров одного и того же аминирующего агента – полиэтиленimina, что обуславливает однотипность их сорбционных свойств по отношению к цианокомплексным ионам золота и примесных металлов.

Интенсивность полос поглощения алифатических аминов в спектре образца анионита Ионал А-1а указывает на большее количество ионогенных групп в составе данной смолы, что объясняет большую сорбционную её емкость по отношению к Cl^- -ионам и соответственно к ионам цианокомплексов тяжелых цветных металлов.

Присутствие дополнительных полос поглощения в спектре образца одного анионита и отсутствие их в спектре образца другого анионита, связано с соотношением исходных компонентов и природой сшивающего агента, поскольку матричная основа анионита Ионал А-1 состоит из полиэпихлоргидрина; анионита Ионал А-1а – диглицидилового эфира резорцина.

Найденные нами группы молекул и связи отдельных атомов (OH , CH_2 , NH_2 , C-O , C-N , C-H , N-H) совпадают с элементарными звеньями предполагаемой структуры анионита Ионал А-1 [9, 10], формирующейся в процессе конденсации за счет взаимодействия полиэпихлоргидрина с полиэтиленимином, что можно визуальнo определить по схематичному изображению, представленному на рис. 3.33.

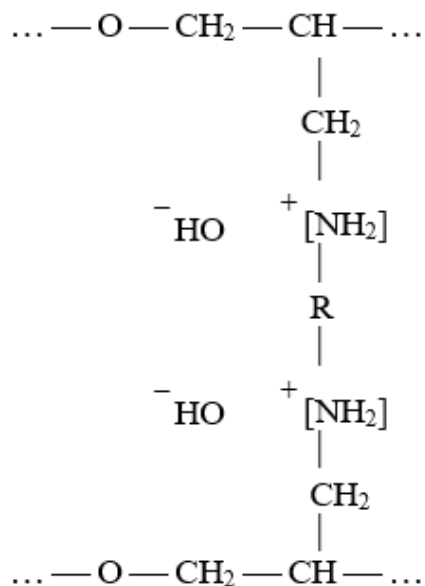


Рис. 3.33 Элементарное звено полифункционального анионита Ионал А-1

Обнаруженные по характеристическим частотам группы молекул и связи отдельных атомов (OH , CH_2 , NH , C-O , C-N , C-H , N-H), являются составными

звеньями предполагаемой структуры анионита Ионал А-1а [9, 10], полученного конденсацией диглицидилового эфира резорцина и полиэтиленimina, в чём можно убедиться по модельному изображению, показанному на рис. 3.34.

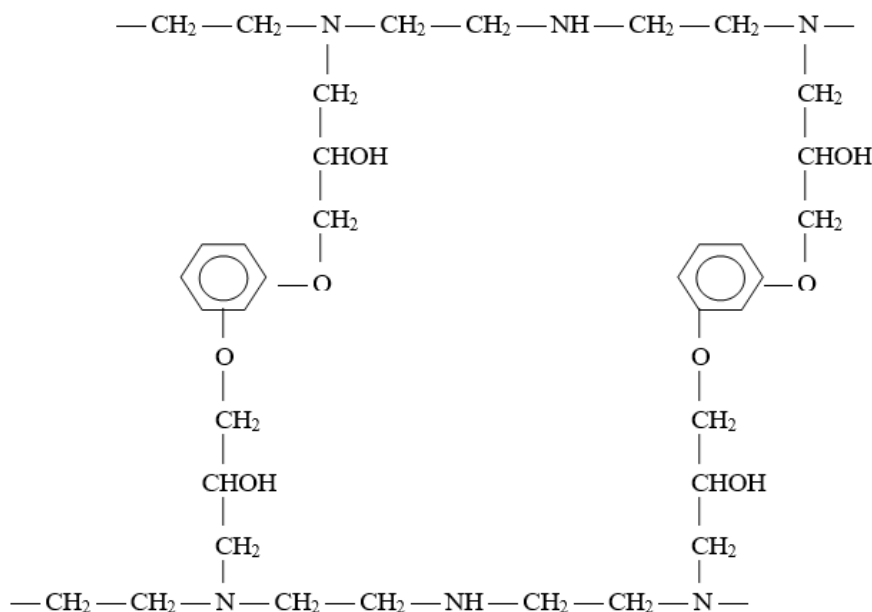


Рис. 3.34 Фрагмент структуры полифункционального анионита Ионал А-1а

Присутствие ароматического кольца, связанное с природой кросс-агента, и наличие преимущественно вторичных аминогрупп (NH) обуславливает основные отличительные признаки структуры анионита Ионал А-1а, что соответственно отражается на сорбционных его свойствах по отношению к цианокомплексным ионам тяжелых цветных металлов.

Совпадение всех структурных звеньев ионитов, определенных разными методами анализа, свидетельствует о достоверности интерпретации спектров и механизма образования конечных полимеров.

Известно, что бифункциональный анионит АМ-2Б отличается высокой сорбционной емкостью по отношению к золоту, но, как и аниониты Ионал А-1 и Ионал А-1а, способен активно сорбировать ионы цианокомплексов тяжелых цветных металлов и железа [54]. По селективности ионов синеродистого золота анионит АМ-2Б намного превосходит такие бифункциональные аниониты, как, например, АП-2 (в 2 раза) и АП-3 (в 3 раза), несмотря на примерно одинаковую рабочую емкость их по золоту, мг/г: 13,6; 12,8; 15,3, соответственно [53].

Ионообменная смола АМ-2Б, полученная сополимеризацией стирола с дивинилбензолом, относится к анионитам смешанной основности. Анионит АМ-2Б обладает макропористой структурой (ОСТом 95.291-79) и имеет в своем составе бензилдиметиламинные и дибензилдиметиламмониевые функциональные группы. Содержание дивинилбензола в смоле составляет 10-

12 масс. %, что обеспечивает необходимую механическую прочность. Удельный объем набухшего анионита не превышает 3,3 мл/г, полная обменная емкость смолы по Cl^- -ионам составляет не менее 3,0 мг-экв/г, количество сильноосновных групп (четвертичных аммониевых оснований $\equiv [\text{N}]^+$) колеблется в пределах 16-20%. В структуре анионита АМ-2Б имеются также и третичные ($\equiv \text{N}$) аминогруппы [24].

По удельной набухаемости анионит АМ-2Б уступает слабоосновным анионитам Ионал А-1 и Ионал А-1а, имеющим большую проницаемость, но по содержанию сильноосновных групп превосходит их в 2-3,3 раза.

Таким образом, структурно-групповым анализом установлено, что основной отличительной особенностью структуры изучаемых новых ионитов, обусловленной природой сшивающих агентов, а также соотношением исходных компонентов, является наличие в каркасе анионита Ионал А-1 преимущественно первичных ($-\text{NH}_2$), анионита Ионал А-1а вторичных ($=\text{NH}$) аминогрупп [59].

Инертность данных анионитов к дицианоаурат-ионам, отличающимся сравнительно невысокой ионной рефракцией, объясняется низким содержанием в матрице полимеров сильноосновных групп, что связано с природой аминирующего агента. Сорбционные свойства анионитов определяются в совокупности с координационной способностью слабоосновных групп, высокой проницаемостью и высокой поляризуемостью цианокомплексных ионов тяжелых цветных металлов и железа.

3.15.2 Состав цианокомплексов тяжелых цветных металлов в фазе анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а

Изучение состава цианокомплексов тяжелых цветных металлов проводилось методом ИКС анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а, насыщенных в статических условиях из индивидуальных цианидных растворов цинком, кобальтом, никелем и медью.

Модельные растворы готовились растворением определенных навесок оксидов металлов квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.» в растворе цианида натрия требуемой концентрации [60-62].

Содержание металлов в исходных растворах, сорбционных фильтрах и образцах смол определялось атомно-адсорбционным методом на спектрометре «ОРТИМА-2000».

Препараты образцов смол, насыщенных металлами, готовились также, как и препараты исходных образцов ионитов в ОН-форме. Спектры получены на приставке диффузионного отражения «Atavar 370 CsI» ИК-Фурье спектрометра в спектральном диапазоне $4000-225 \text{ см}^{-1}$, отдельные – в интервале волновых чисел $2250-2000 \text{ см}^{-1}$. Сравнение ИК-спектров образцов ионитов в ОН-форме и насыщенных примесными металлами анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а выявило перераспределение интенсивности и существенный сдвиг характеристических полос поглощения, появление новых и отсутствие частот колебаний некоторых полос поглощения, присущих исходным смолам.

Наблюдаемое во всех спектрах образцов насыщенных анионитов смещение характеристических частот валентных колебаний скелета полимеров и деформационных колебаний CH_2 , NH_2 , NH -групп указывает на то, что их структура претерпевает существенные изменения. Появление резких полос валентных колебаний нитрильной группы $\text{C}\equiv\text{N}$ цианокомплексов металлов с мостиковыми и концевыми циано-группами и свободных цианид-ионов, область существования которых проявляется в диапазоне волновых чисел $2250\text{--}2000\text{ см}^{-1}$, а также валентных и деформационных колебаний связи металл-углерод, металл-нитрильная группа в низкочастотной области, свидетельствует о способности слабоосновных групп полиэлектролитов образовывать координационные соединения с цианокомплексными ионами цинка, кобальта, никеля и меди. Детальное рассмотрение ИК-спектра образца анионита Ионал А-1, насыщенного цинком, позволило выявить полосу валентных колебаний $\text{N}\text{--}\text{H}$ связи (3200 см^{-1}), проявившуюся в связи со снижением интенсивности полосы валентных колебаний OH -группы (рис. 3.35).

Обнаружено, что образование координационной связи с цианокомплексными ионами цинка вызывает смещение полос в область более высоких частот валентных и деформационных колебаний OH -группы [23], валентных асимметричных и симметричных колебаний CH_2 -группы, валентных колебаний связи $\text{C}\text{--}\text{N}$ и, особенно на большое расстояние, деформационных колебаний NH_2 -группы относительно исходного их положения (табл. 3.15). В низкочастотную область незначительно сдвигается только полоса деформационных колебаний CH_2 -группы. Отмечено, что совместно со снижением интенсивности частот валентных колебаний OH -группы и валентных асимметричных и симметричных колебаний CH_2 -группы существенно возрастает интенсивность полос деформационных их колебаний.

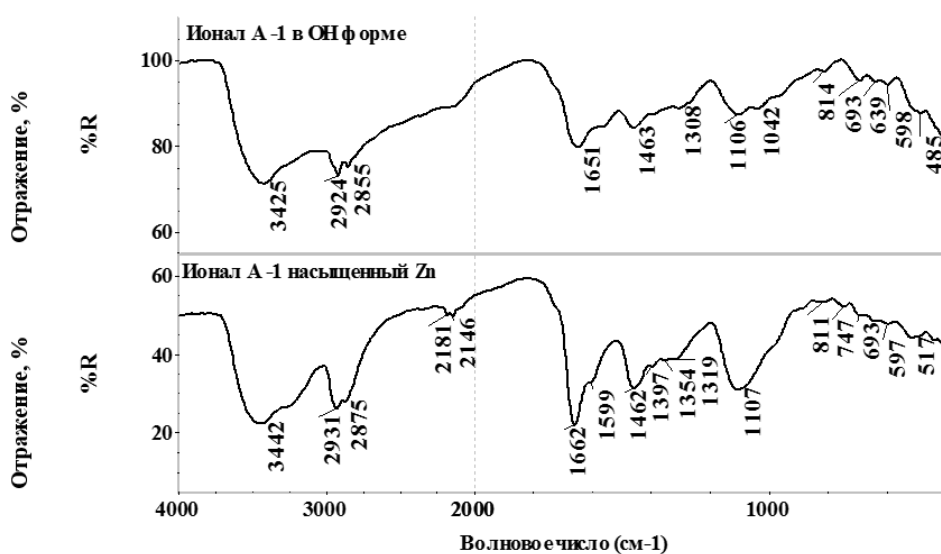


Рис. 3.35 ИК-спектры исходного анионита Ионал А-1 в OH -форме и насыщенного цинком

Таблица 3.15 Смещение частот поглощения в спектрах анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а, насыщенных цианокомплексными ионами металлов

Иониты, насыщенные ионами цианокомплексов	Отне- сение п.п, см ⁻¹	Смещение частот полос поглощения, см ⁻¹								
		ν _{N-H}	ν _{OH}	δ _{HOH}	ν _{as} CH ₂	ν _s CH ₂	δ _{CH₂}	δ _{NH₂}	δ _{NH}	δ _{C-H}
Ионал А-1 – цинка	3200	17 *	11 *	7 *	20 *	1 **	37 *		исчез.	1 *
Ионал А-1а – цинка	3200	17 *	15 *	7 *	22 *	1 **		4 *	36** и 4 *	1 *
Ионал А-1- кобальта		17 *	8 *	4 *	5 *	4 **	исчез.		исчез	5 *
Ионал А-1а кобальта		15 *	13 *	7 *	4**	5 **		5 *	10* и 6*	2 *
Ионал А-1– никеля	3230	14 *	9 *	3 *	16 *	5 **	исчез.		исчез	неизм
Ионал А-1а – никеля	3284	14 *	12 *	7 *	18 *	5 **		7 *	14** и 6*	1 **
Ионал А-1– меди		13 *	11 *	9 *	13 *	1 **	16 *		исчез	9 *
Ионал А-1а – меди										

Примечание - * – смещение полос поглощения в высокочастотную область;
** – смещение полос поглощения в низкочастотную область.

Причем полоса δ_{CH_2} расширяется за счет слияния полосы деформационных колебаний С–Н связи метиленовой группы, проявляющуюся, предположительно, при частоте 1354 см⁻¹, взамен полосы поглощения валентных колебаний С–О связи.

Идентификацией частот валентных колебаний нитрильной группы установлено присутствие в фазе анионита Ионал А-1 мостиковых и простых цианокомплексов цинка состава $[Zn(CN)_4]^{2-}$ [26] и свободных цианид-ионов $[CN]^-$, полосы поглощения которых, отчетливо видны на рис. 3.36. Подтверждением присутствия цианокомплексов цинка является наличие в спектре образца насыщенного анионита Ионал А-1 в области низких частот полосы валентных ν_{M-C} и деформационных $\delta_{M-C\equiv N}$ колебаний связи металл-углерод и металл-нитрильная группа. 2185,2182 см⁻¹ – полосы поглощения полиядерных комплексов цианида цинка, 2147 см⁻¹ – полоса поглощения моноядерных комплексов цианида цинка, 2082,2079 см⁻¹ – полосы поглощения свободных цианид ионов. Отнесение полос поглощения валентных колебаний нитрильной группы цианокомплексов цинка с мостиковыми и концевыми циано-группами и свободных цианид-ионов приведено в табл. 3.16; валентных колебаний М–С и деформационных колебаний М–С $\equiv$ N показано в табл. 3.16, 3.17.

Насыщение цинком анионита Ионал А-1а приводит к аналогичным изменениям его структуры. Так же как и в спектре образца насыщенного цинком анионита Ионал А-1 на полосе поглощения валентных колебаний ОН-группы при частоте 3200 см⁻¹ обнаруживается появление полосы валентных колебаний N–Н связи, экранировавшейся обертонами ОН-группы (рис. 3.37).

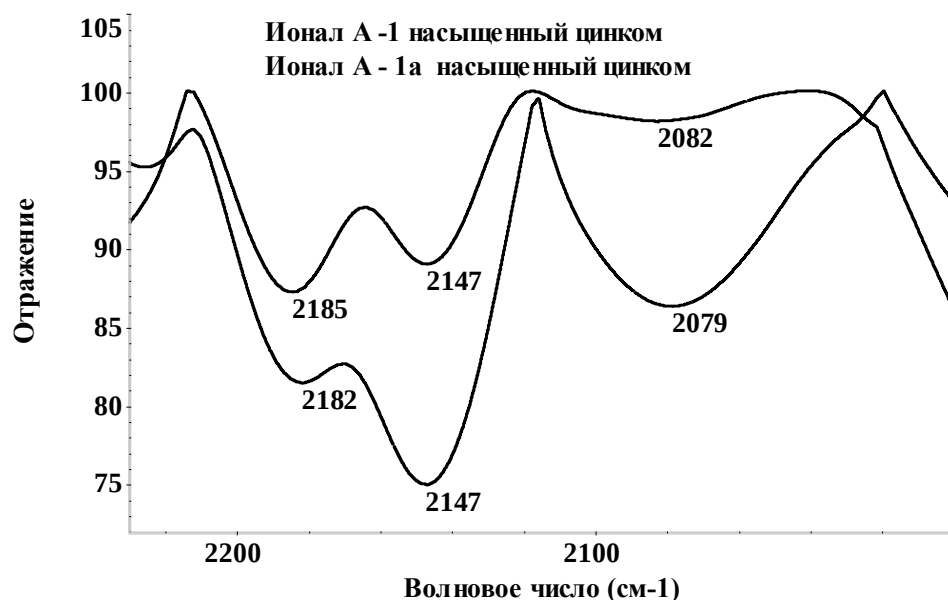


Рис. 3.36 Полосы поглощения $C\equiv N$ связи мостиковых и обычных цианок комплексов цинка и свободных цианид-ионов в спектрах образцов анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а

Таблица 3.16 Полосы поглощения $\nu_{C\equiv N}$ цианок комплексов металлов и свободных цианид-ионов в спектрах насыщенных анионитов

Волновое число, см ⁻¹		Цианидсодержащие ионы	Спектры ионитов насыщенных
Ионал А-1	Ионал А-1а		
2146	2148	комплекса $[Zn(CN)_4]^{2-}$ с концевыми циано-группами	цинком
2181	2182	мостиковых цианок комплексов цинка	
2082	2079	свободных CN-ионов	
2121	2121	комплекса $[Co(CN)_5 \cdot H_2O]^{2-}$ с концевыми циано-группами	кобальтом
Слабые сигналы	2185	мостиковых цианок комплексов кобальта	
2079	2078	свободных CN-ионов	
2122	2122	комплекса $[Ni(CN)_4]^{2-}$ с концевыми циано-группами	никелем
2185	2165	мостиковых цианок комплексов никеля	
2073	2070	свободных CN-ионов	
2090	2090	комплекса $[Cu(CN)_3]^{2-}$	медью
2144	2144	мостиковых цианок комплексов меди	
—	—	Валентные колебания свободных CN-ионов	

Относительно первоначального положения примерно на такое же расстояние отмечается смещение в более высокую область частот полос валентных и деформационных колебаний ОН-группы, валентных асимметричных и симметричных колебаний CH_2 -группы (табл. 3.17).

Таблица 3.17 Полосы поглощения $\nu_{\text{M-C}}$ и $\delta_{\text{M-C}\equiv\text{N}}$ в спектрах насыщенных анионитов

Волновое число, см^{-1}		Отнесение полос поглощения
Ионал А-1	Ионал А-1а	
351 и 309	357 и 313	$\nu_{\text{M-C}}$ и $\delta_{\text{M-C}\equiv\text{N}}$ в спектрах ионитов, насыщенных цинком
414 и 283	415 и 280	$\nu_{\text{M-C}}$ и $\delta_{\text{M-C}\equiv\text{N}}$ в спектрах ионитов, насыщенных кобальтом
416 и 329	458 и 418	$\nu_{\text{M-C}}$ и $\delta_{\text{M-C}\equiv\text{N}}$ в спектрах ионитов, насыщенных никелем
319 и 270		$\nu_{\text{M-C}}$ и $\delta_{\text{M-C}\equiv\text{N}}$ в спектрах ионитов, насыщенных медью

Смещение в высокочастотную область полосы деформационных колебаний CH_2 -группы и в низкочастотную область полосы валентных колебаний C-N связи происходит также на равноценное незначительное расстояние. Однако, как оказалось, полоса деформационных колебаний NH -группы в спектре насыщенного цинком анионита Ионал А-1а сдвигается в область более высоких частот на гораздо меньшее расстояние по сравнению со смещением полосы деформационных колебаний NH_2 -группы в спектре насыщенного цинком анионита Ионал А-1. Но это компенсируется сильным смещением одной из полос деформационных колебаний связи C-N в низкочастотную и относительно небольшим сдвигом другой в высокочастотную область.

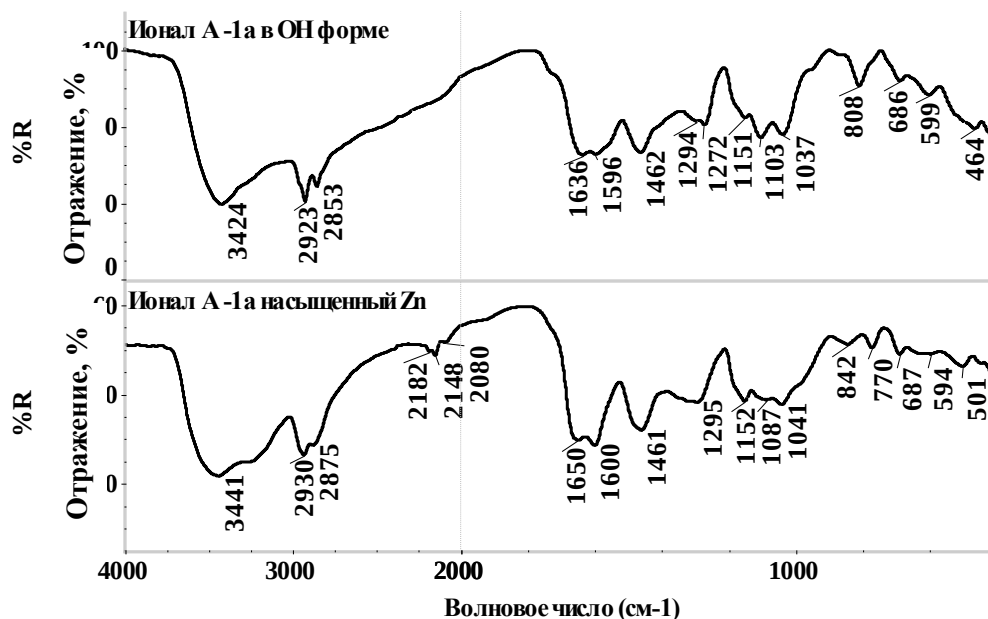


Рис. 3.37 ИК-спектры образцов исходного анионита Ионал А-1а в ОН-форме и насыщенного цинком

Довольно существенно понижается интенсивность полос валентных колебаний ОН-группы, валентных асимметричных и симметричных колебаний CH_2 -группы и деформационных колебаний С–Н связи, но заметно возрастает интенсивность деформационных колебаний NH-группы и валентных колебаний С–N связи. Отмечено отсутствие полосы валентных колебаний С–О связи.

По соответствующим частотам полос поглощения нитрильной группы определено присутствие в фазе анионита Ионал А-1а мостиковых и простых цианокомплексов цинка, обнаруживаемых в виде $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ и наличие свободных цианид-ионов (табл. 3.15). В низкочастотной области зарегистрировано присутствие полос поглощения валентных колебаний металл-углерод и деформационных колебаний металл-нитрильная группа (табл. 3.16).

Найденное, наложением спектров образцов ионитов, разное соотношение интенсивности полос валентных колебаний нитрильной группы как цианокомплексов цинка, так и свободных цианид-ионов является косвенным показателем большей емкости анионита Ионал А-1а (рис. 3.36).

Подобные, но совершенно другие структурные изменения происходят при насыщении анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а цианокомплексными ионами кобальта.

По спектру образца насыщенного кобальтом анионита Ионал А-1, показанному на рисунке 8, и из данных таблицы 4.14 видно, что аналогично в высокочастотную область смещаются полосы валентных и деформационных колебаний ОН-группы, валентных асимметричных и симметричных колебаний CH_2 -группы и валентных колебаний С–N связи; в низкочастотную область – деформационных колебаний CH_2 -группы.

Спектр анионита Ионал А-1, насыщенного кобальтом, отличается от спектра образца, насыщенного цинком, значительно меньшим сдвигом полос поглощения $\delta_{\text{НОН}}$, $\nu_{\text{асCH}_2}$ и, особенно, $\nu_{\text{сCH}_2}$, но большим полос поглощения δ_{CH_2} и $\nu_{\text{C-N}}$ от исходного положения.

Примечательным оказалось отсутствие в спектре анионита Ионал А-1, насыщенного кобальтом, полосы деформационных колебаний NH_2 -группы, смещающейся на наибольшее расстояние в спектре образца, насыщенного цинком, и полосы деформационных колебаний С–Н связи метиленовой группы что, вероятно, обусловлено более прочной связью цианокомплексов кобальта с функциональными группами ионита.

В спектре анионита Ионал А-1, помимо полосы δ_{NH_2} , исчезли также полосы валентных колебаний С–О связи, деформационных колебания С–Н связи метиленовой группы и, как предполагается, внеплоскостных веерных колебаний N–Н связи. Уширились полосы поглощения деформационных колебаний CH_2 -группы и валентных колебаний С–N связи с увеличением интенсивности последней. Заметно менее интенсивными стали полосы поглощения валентных колебаний ОН-группы, валентных асимметричных и симметричных колебаний CH_2 -группы, а полосы деформационных колебаний этих группировок приобрели гораздо большую интенсивность.

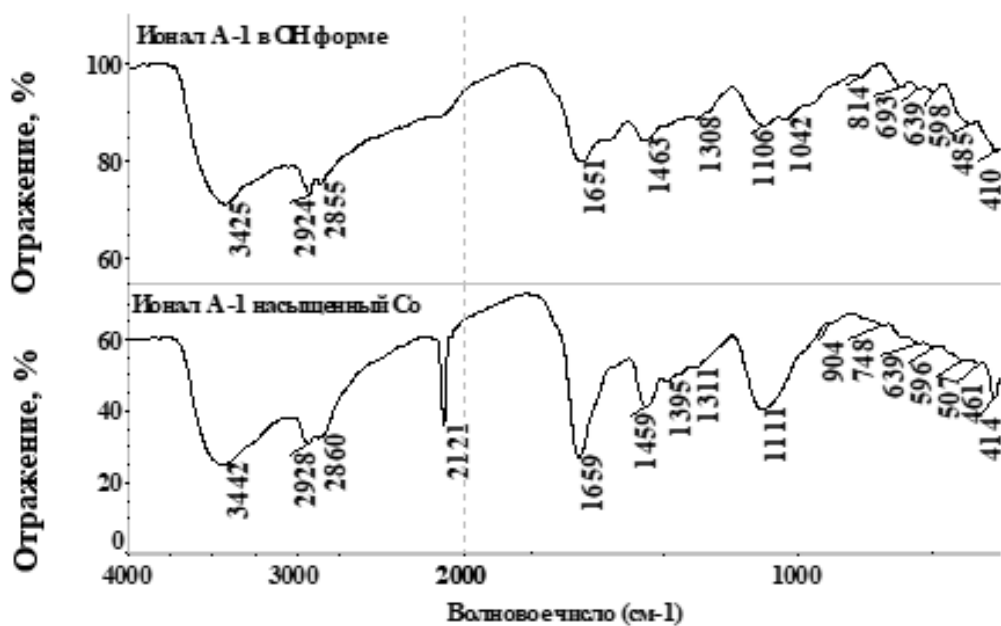


Рис. 3.38 ИК-спектры образцов исходного анионита Ионал А-1 в ОН-форме и насыщенного кобальтом

Интенсивная полоса поглощения валентных колебаний связи $C\equiv N$, фиксируемая при частоте 2121 см^{-1} , приписана нами наиболее устойчивому в широком интервале рН комплексу $[Co(CN)_5H_2O]^{2-}$ (табл. 3.15, рис. 3.38 и 3.39). Основанием для этого послужило то, что согласно литературным данным [643] лишь 25% металла при комнатной температуре, несмотря на высокое соотношение $Co(II):CN^-$, равное 1:50, присутствует в растворе в форме $[Co(CN)_6]^{3-}$, поскольку присоединение шестого лиганда протекает крайне медленно. Полоса поглощения нитрильной группы, обнаруживаемая при частоте 2079 см^{-1} отнесена к свободным цианид-ионам. Полоса поглощения мостиковых цианокомплексов кобальта регистрируется весьма слабо. В низкочастотной области прописываются полосы поглощения валентных колебаний связи $M-C$ и деформационных колебаний связи $M-C\equiv N$ (табл. 3.16, рис. 3.38).

Полосы поглощения всех атомных и молекулярных группировок в обзорном спектре образца насыщенного кобальтом анионита Ионал А-1а (рис. 3.40) смещены в высокочастотную область, кроме полос валентных симметричных и деформационных колебаний метиленовой группы, сдвигающихся в низкочастотную область (табл. 3.14).

Необходимо указать, что смещение полосы валентных симметричных колебаний метиленовой группы в противоположную сторону относительно спектров ионитов, насыщенных другими металлами, характерно только для спектра образца насыщенного кобальтом анионита Ионал А-1а.

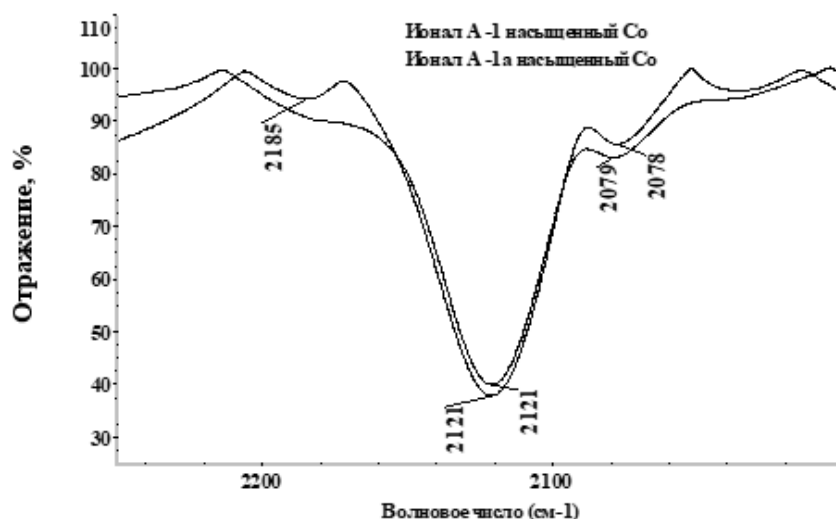


Рис. 3.39 Полосы поглощения $C\equiv N$ связи мостиковых и обычных цианокомплексов кобальта и свободных цианид-ионов в спектрах образцов анионитов Ионат А-1 и Ионат А-1а

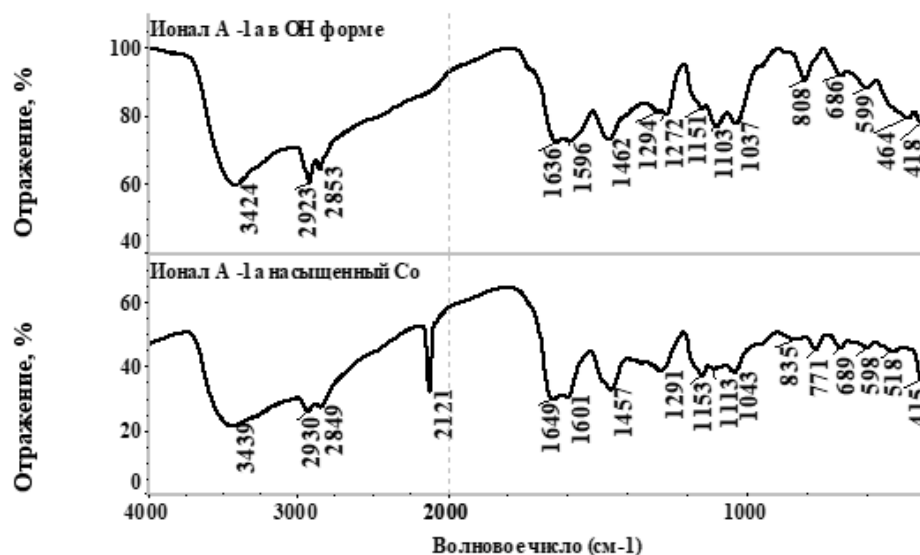


Рис. 3.40 ИК-спектры исходного анионита Ионат А-1а в ОН-форме и насыщенного кобальтом

Парадоксальный сдвиг полосы ν_{CH_2} , вероятно, объясняется структурными особенностями ионита и строением цианокомплексных ионов данного элемента: 2185 см^{-1} – полоса поглощения полиядерных комплексов цианида кобальта; 2121 см^{-1} – полоса поглощения моноядерных комплексов цианида кобальта; $2079, 2078\text{ см}^{-1}$ – полосы поглощения свободных цианид-ионов.

Полоса валентных симметричных колебаний CH_2 -группы в спектре образца анионита Ионат А-1а, как и в спектре образца, насыщенного кобальтом анионита Ионат А-1, сдвинута на значительно меньшее расстояние,

чем в спектре образца анионита Ионал А-1а, насыщенного цинком, а полосы деформационных колебаний метиленовой группы и валентных колебаний С–N связи смещены, наоборот, на несколько большее расстояние. Отмечается также значительное понижение интенсивности полос валентных и деформационных колебаний ОН-группы, валентных асимметричных и симметричных колебаний СH₂-группы, деформационных колебаний С–Н связи, валентных колебаний С–О связи, заметное увеличение интенсивности полосы валентных колебаний С–N связи, исчезновение полосы предполагаемых внеплоскостных веерных колебаний N–Н связи и уширение полосы поглощения деформационных колебаний СH₂-группы.

Присутствующая в спектре анионита Ионал А-1а интенсивная полоса валентных колебаний С≡N связи с частотой 2121 см⁻¹ отнесена к гидратированному цианокомплексу кобальта [Co(CN)₅H₂O]²⁻, с частотой 2185 см⁻¹ – к мостиковым цианокомплексам этого металла. По полосе валентных колебаний нитрильной группы, фиксируемой при частотах 2078 см⁻¹, найдено, что анионит Ионал А-1а одновременно с цианокомплексными ионами кобальта сорбирует свободные цианид-ионы (рис. 3.39 и 3.40).

В низкочастотной области спектра появились полосы поглощения валентных колебаний связи М–С и деформационных колебаний связи М–С≡N (табл. 3.16, рис. 3.40).

Прослеживаемое, в совмещенных спектрах образцов ионитов, отличие интенсивности полос поглощения связи С≡N как в цианокомплексах кобальта, так и в не связанных в комплексы с металлом цианид-ионов, позволяет определить, что анионит Ионал А-1а превосходит по сорбционной емкости анионит Ионал А-1 (рис. 3.39).

Структурные своеобразные преобразования претерпевают иониты при насыщении их цианокомплексными ионами никеля. Из рис. 3.41 видно, что в обзорном спектре образца насыщенного никелем анионита Ионал А-1, появилась размытая полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям N–Н связи (3230 см⁻¹), что связано с уменьшением содержания гидроксид-ионов в смоле, повлекшее существенное снижение интенсивности полос валентных и деформационных колебаний ОН-группы.

Помимо названных полос, значительно понизилась интенсивность, и произошло уширение полос валентных асимметричных и симметричных колебаний СH₂-группы. Относительно исходного положения полосы поглощения валентных и деформационных колебаний ОН-группы, а также валентных асимметричных и симметричных колебаний СH₂-группы [27] сместились в высокочастотную область; деформационных колебаний СH₂-группы - в низкочастотную область, также, как и в спектрах этой смолы, насыщенной цинком и кобальтом (табл. 3.14). Однако насыщение никелем приводит к гораздо большему смещению полосы поглощения валентных симметричных колебаний метиленовой группы, чем при насыщении кобальтом. Единственно неизменной относительно первоначального положения остаются полосы поглощения валентных колебаний С–N связи,

несмотря на довольно существенное расширение, судя по одной и той же частоте её в спектрах образцов исходного в ОН-форме и насыщенного никелем анионита Ионал А-1.

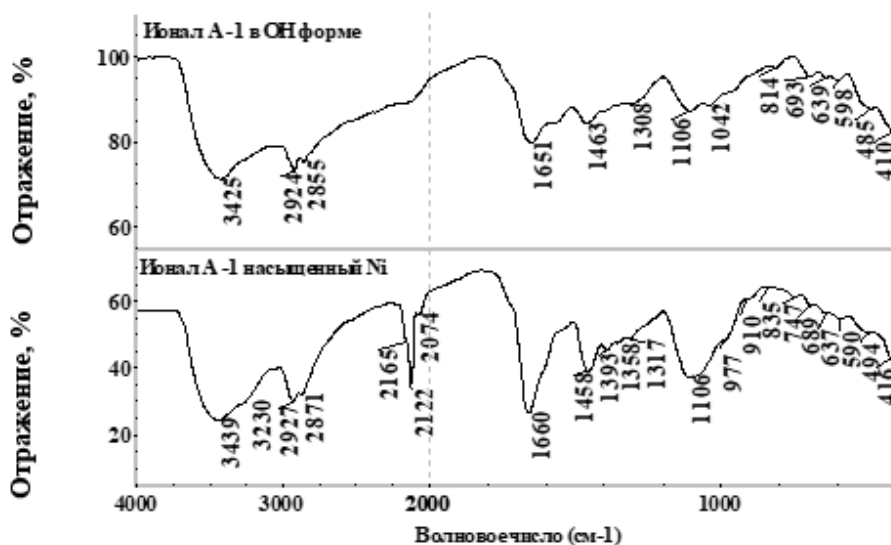


Рис. 3.41 ИК-спектры исходного анионита Ионал А-1 в ОН-форме и насыщенного никелем

Образование координационной связи с цианокмплесными ионами никеля также, как и кобальта приводит к исчезновению ярко выраженной в виде плеча в спектре образца исходного анионита Ионал А-1 полосы поглощения деформационных колебаний NH_2 -группы, валентных колебаний $\text{C}-\text{O}$ связи и предполагаемых внеплоскостных веерных колебания $\text{N}-\text{H}$ связи.

Идентификацией частот валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$ установлено, что в фазе анионита Ионал А-1 присутствуют цианокмплесы никеля $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ с мостиковыми и концевыми циано-группами и свободные цианид-ионы (табл. 3.15, рис. 3.41 и 3.42).

Дополнительным свидетельством, подтверждающим наличие в смоле цианокмплесных ионов никеля, являются полосы валентных колебаний связи $\text{M}-\text{C}$ и деформационных колебаний связи $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}$, регистрируемые в области низких частот (табл. 3.16, рис. 3.41).

На спектре образца анионита Ионал А-1а, насыщенного никелем, в высокочастотной области на полосе поглощения валентных колебаний OH -группы обнаружен перегиб (3284 см^{-1}), соответствующий полосе валентных колебаний $\text{N}-\text{H}$ связи, проявившейся в результате понижения в смоле концентрации гидроксид-ионов. В чем можно убедиться по уменьшению интенсивности и уширению полосы ν_{OH} (рис. 3.43). 2121 см^{-1} – полоса поглощения мооядерных комплексов цианида никеля; $2074, 2071 \text{ см}^{-1}$ – полосы поглощения свободных цианид ионов

Найдено, что относительно первоначального положения полосы валентных и деформационных колебаний OH -группы, валентных асимметричных и симметричных колебаний CH_2 -группы, деформационных

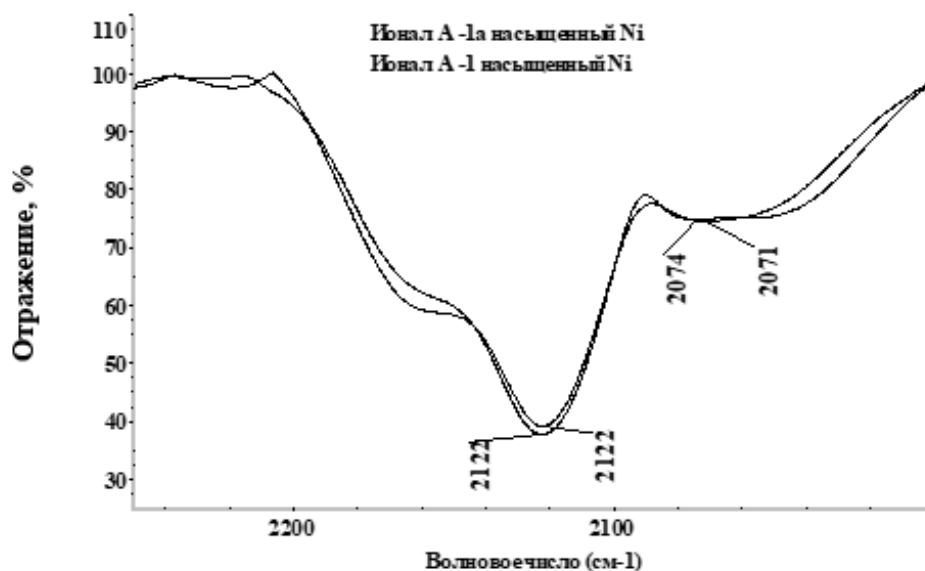


Рис. 3.42 Полосы поглощения $C\equiv N$ связи мостиковых и обычных цианокомплексов никеля и свободных цианид-ионов в спектрах образцов анионитов Ионат А-1 и Ионат А-1а

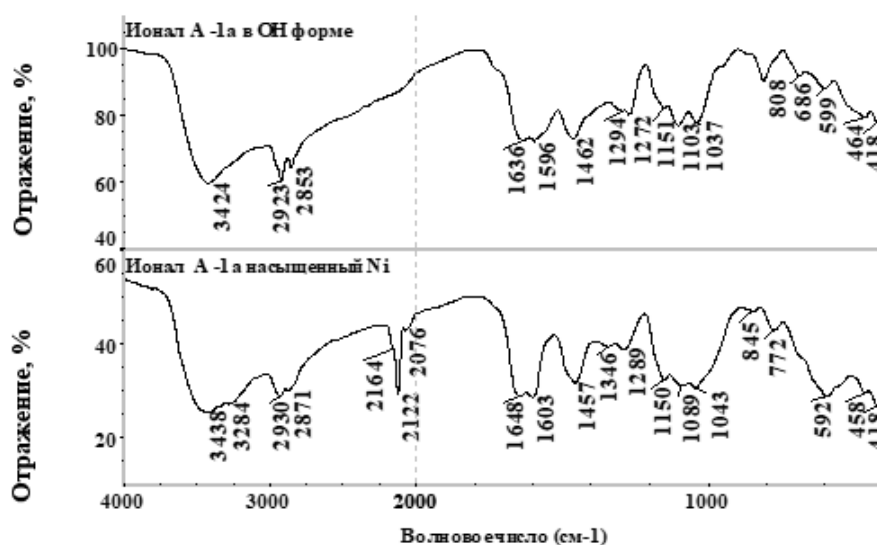


Рис. 3.43 ИК-спектры исходного анионита Ионат А-1а в ОН-форме и насыщенного никелем

колебаний NH -группы и валентных колебаний $C-O$ связи смещены в область более высоких частот (табл. 3.14). Причем полоса поглощения валентных симметричных колебаний метиленовой группы, как и в спектре насыщенного никелем анионита Ионат А-1, сдвигается намного больше, чем в спектрах образцов ионитов, содержащих цианокомплексные ионы кобальта. В низкочастотную область происходит смещение полос деформационных колебаний CH_2 -группы, валентных колебаний $C-N$ связи, и предполагаемых валентных внеплоскостных вверных колебаний $N-N$ связи. Одна из полос

деформационных колебаний С–Н связи сдвигается в область низких частот, другая в область высоких, как в спектре образца насыщенного цинком анионита Ионал А-1а.

Отмечено, что существенно снизилась интенсивность полос поглощения не только валентных и деформационных колебаний ОН-группы, но и валентных асимметричных и симметричных колебаний СН₂-группы, валентных колебаний С–О связи, деформационных колебаний С–Н связи и предполагаемых валентных внеплоскостных веерных колебаний N–Н связи, а интенсивность полосы поглощения валентных колебаний С–Н связи, наоборот, увеличилась.

По характеристическим частотам валентных колебаний С≡N связи установлено, что в фазе анионита Ионал А-1а присутствуют цианоккомплексы никеля [Ni(CN)₄]²⁻ с мостиковыми и концевыми циано-группами и простые цианид-ионы (табл. 3.15, рис. 3.42 и 3.43). Кроме полос валентных колебаний нитрильной группы в низкочастотной области зарегистрированы полосы поглощения М–С валентных и М–С≡N деформационных колебаний (табл. 3.16, рис. 3.43). Наблюдаемое в наложенных друг на друга спектрах ионитов расхождение интенсивности полос поглощения нитрильной группы цианоккомплексов никеля и свободных цианид-ионов, также указывает на большую сорбционную емкость анионита Ионал А-1а (рис. 3.42).

Внедрение цианоккомплексных ионов меди в структуру анионита Ионал А-1 обуславливает также похожие и своеобразные изменения связей атомных групп и молекулярных звеньев (рис. 3.44). В спектре насыщенного медью анионита Ионал А-1 выявлена полоса валентных колебаний N–Н связи, проявившаяся в виде перегиба на полосе валентных колебаний ОН-группы. Расчетным путем установлен интервал смещения полос поглощения валентных и деформационных колебаний ОН-группы, валентных асимметричных и симметричных колебаний СН₂-группы, деформационных колебаний NH₂-группы, валентных колебаний С–N связи, сдвигающихся в высокочастотную область, и полосы поглощения деформационных колебаний СН₂-группы, немного переместившуюся относительно исходного положения в низкочастотную область (табл. 3.14). Найдено, что наибольшее расстояние смещается полоса деформационных колебаний вторичных аминогрупп, как и в спектре анионита, насыщенного цинком. Сильное смещение, в отличие от всех выше рассмотренных спектров ионитов, претерпевает полоса валентных колебаний С–N связи.

В спектре образца насыщенного медью анионита Ионал А-1, также, как и в предыдущих спектрах ионитов, отсутствует полоса деформационных колебаний С–Н связи метиленовой группы. Наблюдается перераспределение полосы поглощения валентных колебаний С–О связи, понижение интенсивности полос поглощения валентных колебаний ОН-группы, валентных асимметричных и симметричных колебаний СН₂-группы, резкое увеличение интенсивности полос поглощения деформационных колебаний ОН-группы, валентных колебаний С–N связи и деформационных колебаний

NH₂-группы, а также деформационных колебаний CH₂-группы. Отмечается уширение полос валентных колебаний OH-группы, валентных асимметричных и симметричных колебаний CH₂-группы и валентных колебаний C–N связи.

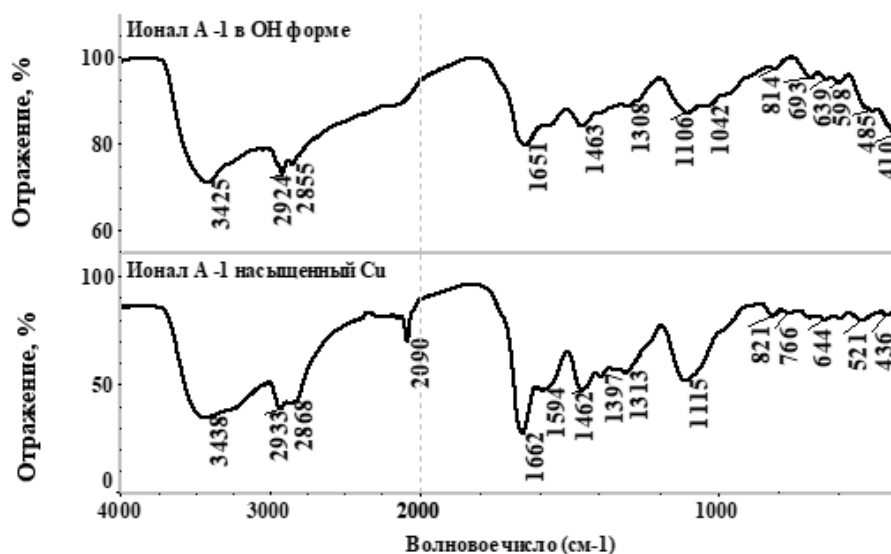


Рис. 3.44 ИК-спектры исходного анионита Ионал А-1 в ОН-форме и насыщенного медью

Диагностирование характеристических частот валентных колебаний C≡N связи позволило определить, что цианидные соединения меди соответствуют комплексу $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ с мостиковыми и концевыми циано-группами и свободным цианид-ионам (табл. 3.15). Полосы поглощения, обнаруживаемые в низкочастотной области спектра, принадлежат валентным колебаниям связи М–С и деформационным колебаниям связи М–С≡N (табл. 3.16, рис. 3.44).

Таким образом, анализ спектров насыщенных анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а показал, что сорбция цианокомплексных ионов тяжелых цветных металлов: цинка, кобальта, никеля и меди осуществляется координацией их как первичными, так и вторичными аминогруппами. Предположено, что наиболее прочную координационную связь с функциональными группами анионитов образуют цианокомплексные ионы кобальта и никеля. Обнаружено, что анионит Ионал А-1а превосходит по сорбционной емкости анионит Ионал А-1. Найдено, что фазе ионитов присутствуют цианокомплексы металлов, имеющие мостиковую и обычную структуру и свободные цианид-ионы.

Синтезированные в ИХН им. А.Б. Бектурова аниониты на основе полиэпихлоргидрина с полиэтиленимином – Ионал А-1 и диглицидилового эфира резорцина с полиэтиленимином – Ионал А-1а обладают высокой сорбционной обменной емкостью по Cl-ионами и набухаемостью, высокой термической стабильностью и химической устойчивостью в растворах серной кислоты и гидроксида натрия, что обусловлено упорядоченностью их

структуры. Аниониты Ионал А-1 Ионал А-1а относятся к слабоосновным анионитам, содержащим и от 6 до 8% сильноосновных групп. В структуре анионита Ионал А-1 доминируют первичные аминогруппы, анионита Ионал А-1а – вторичные. Отличия структуры анионитов обусловлены природой сшивающего агента и соотношением исходных компонентов.

Инертность этих ионитов к цианокомплексам золота, отличающимся сравнительно невысокой ионной рефракцией, объясняется низким содержанием в их матрице сильноосновных групп, что связано с природой аминирующего агента. Сорбционные свойства анионитов Ионал А-1 Ионал А-1а определяются совокупностью координационной способности слабоосновных групп, высокой проницаемостью ионитов и высокой поляризуемостью цианокомплексных ионов тяжелых цветных металлов и железа. Сорбция цианокомплексных ионов цинка, кобальта, никеля и меди осуществляется за счет координационных свойств как первичных, так и вторичных аминогрупп и протекает по ионообменному механизму.

3.16 Физико-химические свойства, структура анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 и состав сорбирующихся ионов цианкомплексов металлов

В результате обзора научно-технической и патентной литературы по сорбции серебра из цианидных растворов различными по структуре и основности ионитами показано, что отсутствие эффективных технологий сорбционного извлечения серебра из многокомпонентных цианидных растворов и селективной десорбции приводит к его большим потерям. Для решения данной проблемы необходимо проведение исследований по сорбционному извлечению серебра с предварительной очисткой растворов от примесных анионов, ионообменного концентрирования серебра и эффективной десорбции.

Методика исследований и анализа. Объектом исследования являлись казахстанские смолы в ОН⁻-форме, полученные методом поликонденсации в Институте химических наук им. А.Б. Бектурова [45].

Исследования сорбционных свойств анионитов проводилось по отношению к ионам цианидных комплексов золота и конкурентных тяжелых цветных металлов: цинка, меди, никеля, кобальта в модельных и технологических растворах в статическом режиме при объемном соотношении смол и растворов, равном 1:500, температуре 22÷25 °С.

Модельные растворы приготавливались растворением металлического золота 999 пробы и оксидов цинка, меди, кобальта и никеля в цианисто-щелочных растворах.

Продуктивные растворы получали орошением дробленой золотосодержащей руды Васильковского месторождения раствором цианида натрия на опытной перколяционной установке в оптимальном режиме, соответствующем технологическому регламенту. Состав продуктивных растворов приведен в табл. 3.17.

Таблица 3.17 Химический состав технологических растворов

Содержание, мг/дм ³							pH
Au	Zn	Cu	Co	Ni	Fe	CN ⁻	
0,6–2,0	1,1–5,1	8,5–38,6	0,1–0,49	0,1–0,52	0,4– 5,5	50,0–200,0	9,98

Содержание металлов в пробах исходных растворов, сорбционных фильтратов и образцах смол определялось атомно-адсорбционным методом на спектрофотометре «ОРТИМА □ 2000».

Для установления важнейших физико-химических свойств определялась набухаемость, сорбционная емкость по отношению к Cl^- -ионам в растворах соляной кислоты и хлористого натрия, химическая устойчивость в растворах серной кислоты и едкого натра и термическая прочность избранных анионитов с применением стандартизированных методик анализа [55-58].

Функциональность и степень диссоциации активных групп анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 устанавливались методом потенциометрического титрования отдельных навесок. Количество сильноосновных групп анионитов определялось методом элементного анализа, состав структурных звеньев – методом ИК-спектроскопии.

Инфракрасные спектры образцов анионитов в OH^- -форме и насыщенных отдельно золотом и сопутствующими тяжелыми цветными металлами получены на приставке диффузионного отражения «Atavar 370 CsI» ИК-Фурье спектрометра в спектральном диапазоне 4000-400 см^{-1} . Для подготовки к съемке отобранные навески образцов смол препарировались с CsI.

Сорбционные свойства анионитов оценивались по степени извлечения золота и сопутствующих элементов из модельных и технологических растворов различного состава.

3.17 Выбор поликонденсационных анионитов, обладающих повышенным сродством и селективностью по отношению к ионам цианидных комплексов золота

Поисковыми исследованиями сорбционных свойств поликонденсационных смол в технологических растворах переменного состава было установлено, что аниониты марки Ионал (А-1, А-1а, А-2, А-3, А-4, А-5, А-6, А-9) имеют слабую сорбционную способность по отношению к ионам золота, степень извлечения которого не превышает 33 % за 8 часов времени контакта фаз (табл. 3.18).

Все без исключения сорбенты проявляют наибольшее сродство к цинку. Хуже всего протекает сорбция железа, а также меди. Отмечено, что аниониты Ионал А-7 и Ионал А-13 поглощают ионы синеродистого золота из цианидных растворов соответственно на 88,8 и 40,4 % (табл. 3.18) [46].

Наибольший интерес представляют: аниониты Ионал А-7, имеющий наибольшую степень извлечения золота из всех протестированных сорбентов

и Ионал А-13, способный относительно селективно сорбировать ионы благородного металла. Помимо золота Ионал А-13 сорбирует из технологического раствора лишь цинк и незначительно никель. Отличительными особенностями новых ионитов являются: высокая обменная емкость (Ионал А-7) и высокая селективность (Ионал А-13) по отношению к благородному металлу.

Анионит Ионал А-7 синтезирован на основе диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР), аллилбромиды (АБ) и полиметилвинилпиридина (ПМВП), Ионал А-13 представляет собой продукт конденсации аллилглицидилового эфира (АГЭ) и ПМВП в присутствии перекиси водорода [47, 53].

Таблица 3.18 Сорбционные свойства анионитов в цианидных золотосодержащих растворах

Марка анионита	Степень извлечения, %						Σ примесей, мг/г
	Au	Cu	Zn	Fe	Co	Ni	
Ионал А-7	88,8	95,7	77,7	14,9	60,0	99	15,155
Ионал А-13	40,4	–	70,5	–	–	5,9	0,59
Ионал А-3	32,9	6,1	96,4	14,0	6,6	23,5	1,95
Ионал А-2	27,6	4,05	77,7	11,3	–	11,7	1,42
Ионал А-11	24,4	6,5	83,1	9,2	6,6	17,6	1,46
Ионал А-5	5,8	28,9	90,0	53,6	25,0	50,0	3,05
Ионал А-6	3,9	2,3	75,4	2,45	5,88	11,1	1,41
Ионал А-1а	2,9	13,8	96,6	3,37	16,6	5,88	1,814
Ионал А-1	2,1	30,9	91,2	53,9	61,7	34,0	2,11
Ионал А-4	1,0	–	66,6	4,29	2,94	16,6	0,92
Ионал А-9	0,5	–	54,4	0,6	2,94	5,5	0,59

3.18 Основные физико-химические свойства анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13

Принимая во внимание то, что к синтетическим сорбентам предъявляется ряд требований, необходимых для их практического применения, были изучены физико-химические свойства Ионала А-7 и Ионала А-13, выполненные с учетом требований, которым должны отвечать иониты.

Необходимым условием для объяснения специфичности сорбционных свойств анионитов по отношению к цианокомплексным ионам золота и сопутствующих металлов, являлось изучение структуры смол, состава

сорбированных цианокомплексов тяжелых цветных металлов в фазе Ионала А-7 и Ионала А-13.

Результаты исследований физико-химических свойств новых ионообменных смол приведены в табл. 3.19.

Исследованиями функциональности синтезированных полимеров, установлено, что новые ионообменные смолы относятся к анионитам смешанной основности. Полученные кривые потенциометрического титрования образцов анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 показали однородность и незначительное различие в величинах констант диссоциации ионогенных групп ионитов (рис. 3.45, 3.46).

Таблица 3.19 Физико-химические свойства анионитов

Анионит	Набухае- мость, V уд. ед. мл/г	СОЕ, мг-экв/г		Химическая стойкость, %		Термо- стойкость в воде (48 ч. кип.), %
		HCl	NaCl	H ₂ SO ₄	NaOH	
		0,1 н		5 н		
Ионал А-7	3,4	3,5	1,0	98	97	80
Ионал А-13	3,4	4,6	1,2	91,3	93,4	97,3

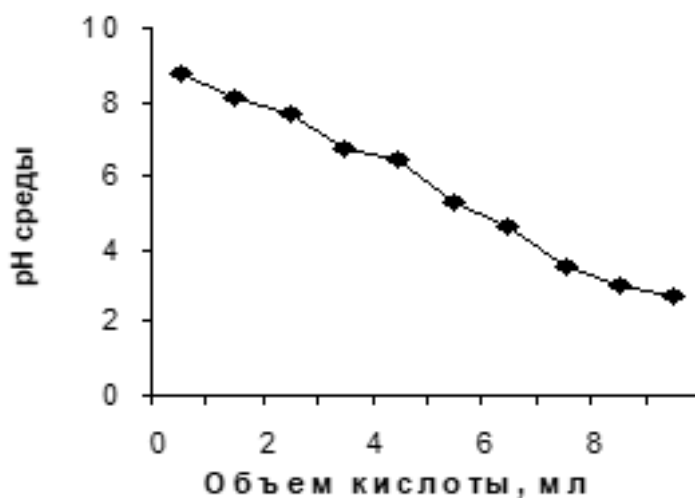


Рис. 3.45 Кривые потенциометрического титрования анионита Ионал А-7

Сравнительное исследование основных физико-химических свойств анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 позволило установить:

- сходство набухаемости ионитов;
- высокую химическую устойчивость в растворах серной кислоты и едкого натра и высокую термическую стабильность ионитов, косвенно свидетельствующих об упорядоченности структуры, обеспечивающей высокие прочностные их характеристики;

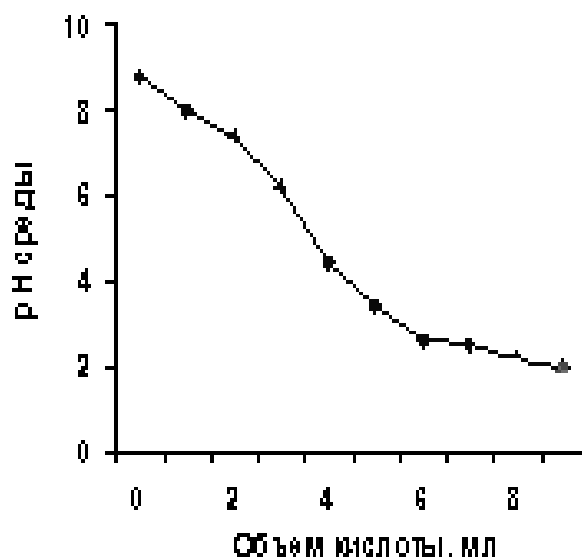


Рис. 3.46 Кривые потенциометрического титрования анионита Ионал А-13

—большую сорбционную емкость по Cl^- -ионам анионита Ионал А-13 в растворах 0,1 н соляной кислоты и хлористого натрия по сравнению с анионитом Ионал А-7;

— среднеосновность смол, в которых содержание сильноосновных групп, то есть координационно-ненасыщенных донорных атомов, составляет 26-28 %.

3.19 ИК-спектроскопические исследования структуры анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13

На сорбционные свойства ионитов влияют различные факторы, основными из которых являются структура и состав полиэлектролитов.

Для определения способности новых полимеров извлекать цианокомплексы золота методом ИК-спектроскопии была изучена структура анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13. Данный вид анализа является одним из наиболее применяемых и универсальных способов идентификации, позволяющий определить ряд важнейших функциональных групп и структурных фрагментов в составе исследуемых веществ.

Анализом обзорных инфракрасных спектров свежих анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 в ОН-форме (рис. 3.47) установлена идентичность их контуров в высокочастотной области и зафиксировано множество полос поглощения с близкими волновыми числами, среди которых:

- валентные и деформационные колебания ОН-группы;
- валентные колебания С–Н связей ароматических углеводов;
- валентные и деформационные колебания метиленовых групп;
- валентные, плоскостные и внеплоскостные деформационные колебания;
- $\text{C} \equiv \text{C}$ кольца (скелетные полосы);
- валентные колебания связи С–О эфиров;

- крутильные и веерные колебания метиленовой группы;
- валентные колебания C–N связи;
- плоскостные и внеплоскостные деформационные колебания связи C–H;
- плоскостные деформационные колебания связи OH;
- деформационные колебания связи C–C;

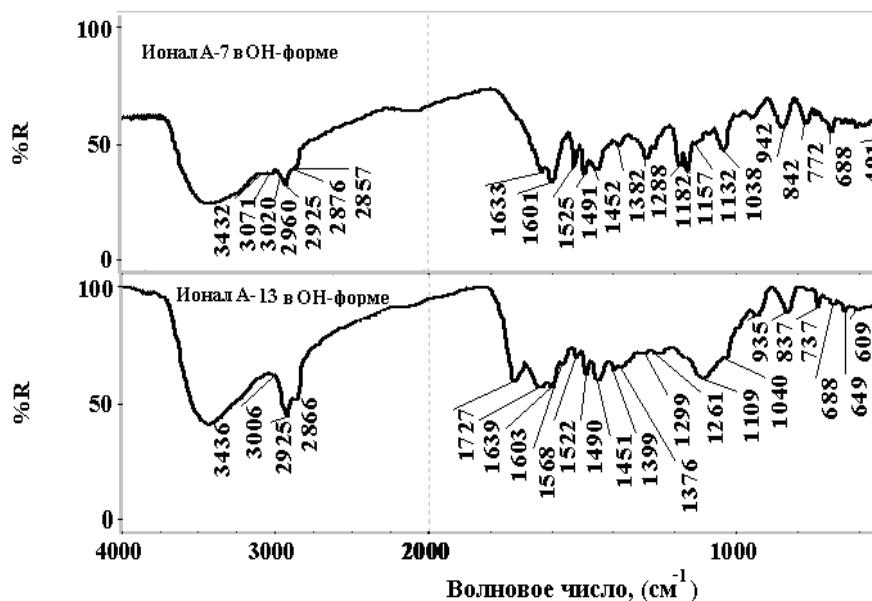


Рис. 3.47 ИК-спектры анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 в ОН-форме

Для установления структуры анионита Ионал А-7 нами были проведены ИК-спектроскопические исследования. В состав этого анионита входит три структурных повторяющихся звена - фрагменты диглицидилового эфира резорцина, аллильного радикала и поли-2-метил-5-винилпиридиния бромид

В ИК-спектре анионита Ионал А-7 в области $1260\text{--}1240\text{ см}^{-1}$, 964 и 856 см^{-1} отсутствуют полосы поглощения $\nu_{\text{C-C}}$ и $\delta_{\text{C-O}}$, которые обусловлены наличием эпоксидного кольца и наблюдается ряд характеристических полос поглощения диглицидилового эфира резорцина, модифицированного по эпоксидному кольцу.

В структуре анионита Ионал А-7 присутствуют два фрагмента, имеющих ароматическую структуру – 1,3-дизамещенный бензол (ДГЭР) и пиридиновый цикл, имеющий четвертичный азот. Следствием этого является наложение некоторых полос валентных и деформационных колебаний.

Полосы поглощения валентных колебаний = СН ароматических фрагментов – ДГЭР и ПМВМ и двойной связи аллильного радикала проявляются в виде «плеча» слабозрешенных полос с низкой интенсивностью в области 3070 и 3020 см^{-1} , примыкающего к интенсивным полосам поглощения валентных колебаний СН метильных, метиленовых и метиновых групп.

Две интенсивные полосы поглощения при 2960 и 2876 см^{-1} соответствуют антисимметричным и симметричным валентным колебаниям метильной группы, входящей в состав фрагмента, поли-2-метил-5-винилпиридиния. В

связи с тем, что метильная группа соединена со связью $=C_{Ar}-H$, полоса симметричных валентных колебаний метильной группы 2876 см^{-1} расщепляется в результате резонансного эффекта на две слабозапрещенные полосы. Деформационные колебания атомов водорода метильной группы обуславливают появление двух полос поглощения. Симметричным колебаниям соответствует полоса поглощения 1382 см^{-1} . Пик при 1452 см^{-1} отнесен к антисимметричным колебаниям метильной группы.

ИК-спектр анионита Ионал А-7 содержит две сильные полосы поглощения при 2925 и 2857 см^{-1} . Высокая интенсивность этих пиков свидетельствует о наличии большого количества метиленовых групп, что соответствует структуре анионита. Характеристические полосы в области 2925 и 2857 см^{-1} отнесены соответственно к валентным антисимметричным и симметричным колебаниям CH_2 -групп.

Метиновая группа CH в структуре анионита Ионал А-7 связана с электроотрицательным атомом кислорода, образующим простую эфирную связь с аллильным радикалом. Это должно привести к увеличению интенсивности полосы поглощения валентных колебаний CH -группы, однако ее связь с кислородом приводит к смещению этого пика в область валентных колебаний метильных и метиленовых групп. Метиновая группа CH имеет относительно слабую полосу поглощения ($\nu_{C-H} \sim 2890\text{ см}^{-1}$), перекрывающуюся более интенсивными полосами поглощения групп CH_3 и CH_2 , которая вследствие этого не может быть использована для идентификации.

Маятниковые колебания метиленовых групп проявляются в области 720 см^{-1} в виде пика со слабой интенсивностью.

Сигналы в области 772 и 688 см^{-1} могут быть отнесены к неплоскостным деформационным колебаниям 1,3-дизамещенного бензола.

В области 1182 см^{-1} установлено наличие полосы поглощения плоских деформационных колебаний метиновой группы CH ароматического цикла.

В структуре анионита Ионал А-7 имеется два структурных фрагмента с простой эфирной связью: $CH-O-CH_2-CH=CH_2$ и $C_{Ar}-O-CH_2$. Единственной характерной особенностью ИК-спектров простых эфиров, на основании которой их можно идентифицировать, является очень интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентными колебаниями по ординарной связи $C-O$. Для простой эфирной связи, имеющей строение $CH-O-CH_2-CH=CH_2$, связь $C-O$ поглощает в области $1157-1038\text{ см}^{-1}$. Интенсивность полос поглощения несколько понижена, что связано с тем, что анионит Ионал А-7 является высокомолекулярным соединением и общее количество простых эфирных связей в его составе ниже по сравнению с другими связями.

Алкилариловый фрагмент $C_{Ar}-O-CH_2$ обычно проявляется в области $1270-1230\text{ см}^{-1}$. Сравнение *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров бензола показывают, в согласии с данными Калтупа, что у *мета*-замещенных фениленов эта полоса имеет несколько большую частоту, чем у других соединений. Полоса поглощения при 1288 см^{-1} хорошо согласуется с приведенными данными [48].

В молекуле исходного ПМВП атом азота пиридинового цикла проявляет основные и нуклеофильные свойства. Нуклеофильные свойства

обуславливают возможность алкилирования по азоту метиленовой группой диглицидилового эфира резорцина. При этом эпоксидное кольцо ДГЭР раскрывается и алкилирует метиленовой группой пиридиновое производное с образованием пиридиниевого катиона. Место присоединения метиленовой группы фрагмента ДГЭР установлено на основании полосы поглощения в области 1633 см^{-1} , который ранее проведенными исследованиями относят к области поглощения пиридиний-катиона. Присутствие этого сигнала свидетельствует об образовании ковалентной связи между атомом азота пиридина и метиленовой группой фрагмента ДГЭР в анионите Ионал А-7. В этой же области проявляется и полоса поглощения связи $\text{C}=\text{C}$ аллильного фрагмента, которая перекрывается полосой поглощения связи $\text{C}=\text{N}^+$. Для кватернизированной формы ПМВП наблюдается полоса поглощения в области 1525 см^{-1} , появление которой хорошо согласуется с данными ИК-спектров анионитов ВП-1Ап и ВП-100 [49].

Полосы поглощения 1182 , 1157 и 1132 см^{-1} отнесены к внеплоскостным деформационным колебаниям CH -группы *мета*-замещенного ароматического фрагмента, поскольку эти полосы отсутствуют в спектре анионита А-13, не имеющего фрагмента диглицидилового эфира резорцина.

При замещении брома на гидроксильная группа, гидроксид проявляется в виде широкой полосы поглощения в области $3600\text{--}3350\text{ см}^{-1}$ максимумом при 3436 см^{-1} , что характерно для одновременного присутствия связанной и свободной формы.

Анионит А-13 является продуктом поликонденсации аллилглицидилового эфира (АГЭ) и поли-2-метил-5-винилпиридина в присутствии перекиси водорода. В инфракрасном спектре анионита Ионал А-13 в ОН-форме, наблюдаются полосы поглощения, характерные для продукта модификации эпоксидного кольца. В области $1260\text{--}1240\text{ см}^{-1}$, 964 и 856 см^{-1} отсутствуют полосы поглощения $\nu_{\text{C-C}}$ и $\delta_{\text{C-O}}$, которые обусловлены наличием эпоксидного кольца.

В спектре анионита Ионал А-13 проявляются полосы поглощения, характерные для фрагмента поли-2-метил-5-винилпиридина. Валентные колебания $=\text{CH}$ пиридинового цикла (3006 см^{-1}) наблюдаются в виде «плеча» на серии валентных колебаний углеводородных групп: метильной группы в положении 2 ПМВП, метиленовых и метинных групп АГЭ.

Две интенсивные полосы поглощения при 2965 и 2866 см^{-1} соответствуют антисимметричным и симметричным валентным колебаниям метильной группы, входящей в состав ПМВП. Деформационные колебания атомов водорода метильной группы обуславливают появление двух полос поглощения. Симметричным колебаниям соответствует полоса поглощения 1376 см^{-1} . Пик при 1451 см^{-1} относится к антисимметричным колебаниям метильной группы.

Характеристические полосы в области 2925 и 2857 см^{-1} отнесены соответственно к валентным антисимметричным и симметричным колебаниям CH_2 -групп.

Присутствие сигнала в области 1639 см^{-1} свидетельствует о наличии ковалентной связи между атомом азота пиридина и метиленовой группой фрагмента АГЭ в анионите Ионал А-13.

В области $3550\text{--}3450\text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса поглощения, характерная для ν_{OH} -группы в свободном виде и связанной межмолекулярной водородной связью.

В области 1261 см^{-1} наблюдается интенсивная полоса поглощения, связанная с плоскими деформационными колебаниями группы вторичной ОН-группы. Наличие полярной связи С-О в гидроксильной группе обуславливает наличие интенсивной полосы поглощения 1109 см^{-1} , вызванное участием этой группы в скелетных колебаниях.

Простая эфирная связь $-\text{CH}_2\text{--O--CH}_2-$, связывающая глицидиловый фрагмент с аллильным фрагментом, является симметричной относительно атома кислорода и не может быть однозначно доказана на основании ИК-спектров поглощения. На основании сравнения спектров Ионала А-7 и Ионал А-13 полосы поглощения 1109 и 1040 отнесены к колебаниям аллилалкильной группы.

Кроме того, в спектре Ионала А-13 наблюдается полоса поглощения средней интенсивности в области 1727 см^{-1} , которая отсутствует в спектре полиэлектролита Ионал А-7. По-видимому, этот пик можно отнести к характеристической полосе поглощения карбонильной группы. Образование карбонильной группы вполне объяснимо, если учесть, что синтез анионита осуществлялся в присутствии пероксида водорода. В этих условиях возможно частичное окисление гидроксильной группы до карбонильной группы.

Маятниковые колебания этих групп наблюдаются в области 737 см^{-1} . Крутильные и веерные колебания метиленовых групп и деформационные колебания метиновой группы поглощают в области 1300 см^{-1} и не используются для идентификации вследствие недостаточной характеристичности и интенсивности.

Применение пероксида водорода в синтезе анионита Ионал А-13 приводит к тому, что аллильная группа становится способной к олигомеризации по радикальному механизму. Образование полимерной цепи невозможно, поскольку, обрыв цепи происходит за счет деградации передачи цепи на мономер.

В спектре Ионала А-13 мы наблюдаем полосы поглощения валентных колебаний в области 3006 и 1639 см^{-1} связей $=\text{CH}$ и кратных $\text{C}=\text{C}$ -связей, которые перекрываются с полосами валентных колебаний валентных колебаний связи $=\text{CH}$ и CN^+ . Для кватернизованной формы ПМВП характерна полоса поглощения в области 1522 см^{-1} .

Обнаруженные отличия спектров ионитов свидетельствуют о разной их структуре, связанной с природой исходных компонентов и условиями их синтеза, что предопределяет разную емкость и степень селективности данных сорбентов по отношению к ионам синеродистого золота.

Отнесение основных полос поглощения в спектрах анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 представлено в табл. 3.20.

Таблица 3.20 Отнесение основных полос поглощения в спектрах образцов свежих анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13

Волновое число, см ⁻¹		Отнесение основных полос поглощения
Ионал А-7	Ионал А-13	
3432	3436	Валентные (ν_{OH}) колебания ОН-группы
3070, 3020	3006	Валентные колебания $=C_{Ar}H$ и $=C_{аллил}H$
1288	—	Валентные колебания С-О в $C_{Ar}-O-CH_2$
2960 2925 2876 2857	2965 2925 2866	Валентные асимметричные (ν_{as}) и симметричные (ν_s) колебания метильной и метиленовой групп
1601 1491	1603 1490	Валентные скелетные колебания $-C=C-$ ароматического фрагмента
1633	1639	Валентные колебания $C=C$ и $C=N^+$
1525	1522	Кватернизованная форма пиридина
1452	1451	Деформационные ножничные колебания δ CH_2 -группы и асимметричные колебания CH_3
—	1399, 1376	Деформационные колебания ОН в $-CH-OH$
1157-1038	—	Валентные колебания С-О в $CH-O-CH_2-CH=CH_2$,
1182- 1132	—	Внеплоскостные деформационные колебания СН-группы <i>мета</i> -замещенного ароматического фрагмента
942 842	935 837	внеплоскостные деформационные) колебания метиленовой (CH_2) группы
772, 688	—	Неплоскостные деформационные колебания СН-группы 1,3-дизамещенных производных бензола
740	737	Маятниковые деформационные колебания метиленовой С-Н группы

Ввиду использования одного и того же сшивающего аминирующего агента, при синтезе анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13, а именно, полиметилвинилпиридина, отличительные признаки их структуры можно объяснить природой сшивающего агента. При синтезе анионита Ионал А-7 для придания высоких прочностных свойств в реакционную смесь дополнительно вводился аллилбромид; синтез анионита Ионал А-13 проводился в присутствии инициатора – пероксида водорода.

Некоторая аналогия очертаний спектров образцов анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 в высокочастотной области и множество полос поглощения с близкими волновыми числами связано с наличием в основе полимеров одного и того же аминирующего агента – полиметилвинилпиридина, что обуславливает частичное сходство сорбционных свойств по отношению к цианокомплексным ионам золота и примесных металлов.

Структура ионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 указывает на большее количество ионогенных групп в составе данных смол, что объясняет большую сорбционную емкость по отношению к Cl^- - ионам и соответственно к ионам цианоккомплексов золота.

Присутствие дополнительных полос поглощения в спектре образца одного анионита и отсутствие их в спектре образца другого анионита, связано с соотношением исходных компонентов и природой сшивающего агента, поскольку матричная основа анионита Ионал А-7 состоит из диглицидилового эфира резорцина; анионита Ионал А-13 – аллилглицидилового. Это объясняет отличительные особенности структуры новых ионитов.

Найденные нами группы молекул и связи отдельных атомов (OH , CH_2 , C-O , C-N , C-H) совпадают с элементарными звеньями предполагаемыми структурами анионитов Ионал А-7 (рис. 3.48) и Ионал А-13 (рис. 3.49), формирующимися в процессе конденсации за счет взаимодействия полиметилвинилпиридина с диглицидиловым эфиром резорцина и аллилбромидом, а также аллилглицидиловым эфиром, что можно сопоставить с предполагаемым схематическим изображением, предложенным авторами [50, 51].

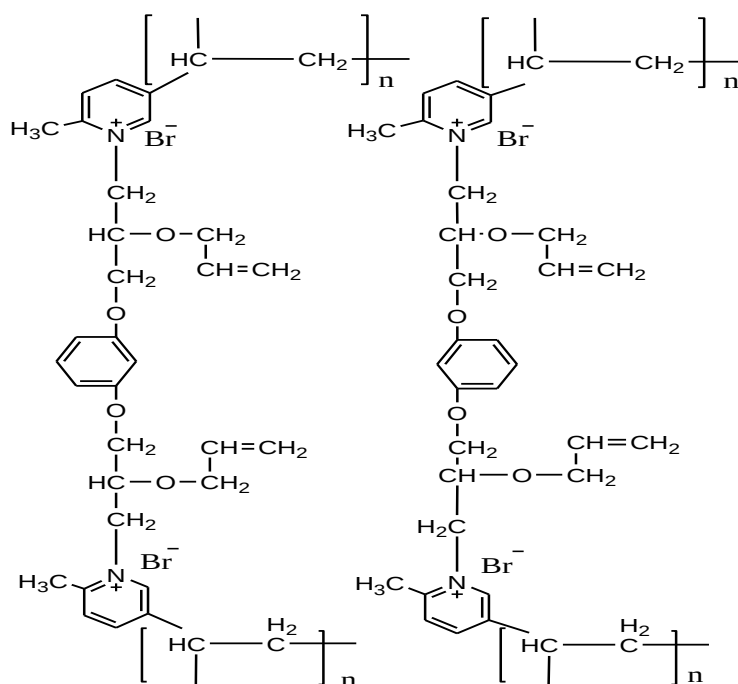


Рис. 3.48 Элементарное звено полифункционального анионита Ионал А-7

Способность сорбирования золота из цианидно-щелочных растворов данными анионитами объясняется высоким содержанием в матрице полимеров сильноосновных групп, что связано с природой аминирующего агента.

Совпадение структурных звеньев ионитов, определенных разными методами анализа, свидетельствует о достоверности интерпретации спектров и механизма образования конечных полимеров.

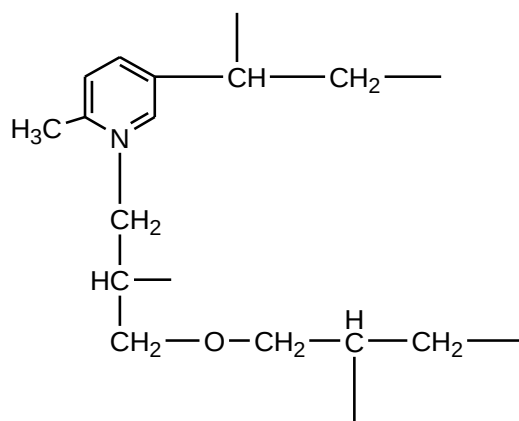


Рис. 3.49 Фрагмент структуры анионита Ионал А-13

Таким образом, структурно-групповым анализом установлено, что основной отличительной особенностью структуры новых конденсационных ионитов, обусловленной природой сшивающих агентов, а также соотношением исходных компонентов, является наличие в каркасе анионитов Ионал А-7 и анионита Ионал А-13 преимущественно четвертичных $[N]^+$ аминогрупп.

Использование при синтезе анионита Ионал А-13 пероксида водорода способствовало максимальному раскрытию двойных углерод-углеродных связей в аллильном фрагменте, которые в обычных условиях не склонны к полимеризации. Раскрытие двойных связей приводит к увеличению плотности поперечных связей в анионите А-13.

Сорбционные свойства полифункциональных анионитов определяются в совокупности координационной способностью сильно- и слабоосновных групп, высокой проницаемостью ионитов и высокой поляризуемостью цианокомплексных ионов тяжелых цветных металлов и железа.

3.20 Состав цианокомплексов цветных металлов в фазе анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13

Для выяснения механизма сорбции золота и примесных элементов были сняты ИК-спектры сорбента до и после сорбции. Исследование структуры и состава цианокомплексов тяжелых цветных металлов насыщенных отдельно золотом, цинком, кобальтом, никелем и медью из индивидуальных цианидных растворов при статических условиях проводилось анализом инфракрасных спектров образцов анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13.

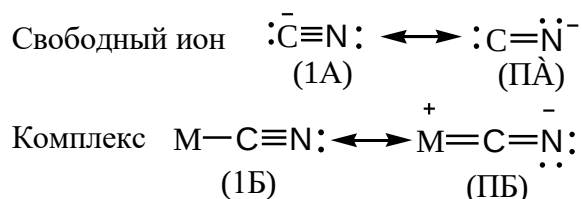
Данные смолы несмотря на приблизительно одинаковое количественное соотношение в них сильно- и слабоосновных групп, обладают разной обменной ёмкостью (табл. 3.21).

Сравнением ИК-спектров образцов анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 в ОН-форме и насыщенных примесными металлами выявлено изменение интенсивностей и заметный сдвиг некоторых характеристических полос поглощения, появление новых и отсутствие частот колебаний отдельных полос поглощения, присущих исходным смолам.

Таблица 3.21 Сорбционная емкость анионитов

Анионит	СОГ, %	Концентрация металлов, мг/г				
		Au	Zn	Ni	Co	Cu
Ионал А-7	28,6	167,0	70,0	44,0	13,3	52,3
Ионал А-13	26,0	28,9	7,4	5,5	2,5	7,7
АМ-2Б	18,0	90,0	26,0	20,0	26,5	42,0

Циано-комплексы, как и простые неорганические цианиды дают резкие полосы валентных колебаний $C\equiv N$ в интервале $2170-2040\text{ см}^{-1}$. Полоса валентных колебаний $C\equiv N$ свободного иона (2080 см^{-1}) в циано-комплексах сдвигается в область более высоких частот, тогда как координация обычно ослабляется соседние с координационной связь в лиганде, смещая таким образом частоту валентного колебания лиганда в область более низких частот. Это означает, что свободный ион и комплекс имеет следующие резонансные структуры:



Структура ПА при этом более вероятна в случае свободного иона, чем структура ПБ в случае комплекса [23]. Положение частот валентных колебаний $C\equiv N$ в спектрах цианокомплекса зависит от электроотрицательности, степени окисления и координационного числа металла.

Появление резких полос валентных колебаний нитрильной группы $C\equiv N$ цианокомплексов металлов с мостиковыми и концевыми циано-группами область, существования которых проявляется в диапазоне волновых чисел $2250-2000\text{ см}^{-1}$, а также валентных и деформационных колебаний связи металл-углерод, металл-нитрильная группа в низкочастотной области, указывает на способность ионогенных групп полиэлектролитов образовывать координационные соединения с цианокомплексными ионами золота, цинка, кобальта, никеля и меди.

При оценке степени устойчивости комплексов переходных металлов необходимо использовать принцип ЖМКО – жестких и мягких кислот и оснований. При увеличении степени окисления металла возрастает его жесткость как кислоты Льюиса, а при уменьшении степени окисления возрастает его мягкость.

Для золота и меди способность к комплексообразованию выражена очень сильно. Столь резко выраженная склонность к комплексообразованию обусловлена тем, что энергия образования соответствующих ионов (сумма энергии сублимации и энергии ионизации) очень велика, и уже в силу этого

имеется тенденция к образованию в значительной мере ковалентных связей с соответствующими лигандами [27]. Для одновалентных ионов Au^+ и Cu^+ наиболее характерными являются координационные числа 2, для Au^{3+} и Cu^{2+} - координационное число 4. Распределение электронов в ионах Au^+ и Cu^+ (заполненные d-ячейки) обуславливает тот факт, что для этих ионов нехарактерны конфигурации, вызванные участием в гибридизации d-ячеек. По данным рентгенографического анализа комплексы $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ с координационным числом 2 имеют линейную структуру. В этом случае атомные орбитали комплексообразователя, участвующие в образовании связи по донорно-акцепторному механизму, гибридизованы по типу sp.

Установлено, что при насыщении анионита Ионал А-7 золотом его структура претерпевает ряд существенных изменений (рис. 3.50, табл. 3.21, 3.22). Исходя из теории ЖМКО, Au^+ является более мягкой кислотой Льюиса, чем Au^{3+} и его комплекс с мягким основанием CN^- будет более стабилен. Формирование координационной связи с цианокислотными ионами золота способствует сдвигу в область более высоких частот валентных колебаний ОН-группы, валентных асимметричных колебаний CH_2 -группы, валентных колебаний С-Н связи и $\text{C} \equiv \text{C}$ кольца, симметричные валентные колебания С-О-С-группы во фрагменте CAr-C-O-C . Полосы поглощения деформационных асимметричных колебаний CH_3 -группы и деформационные ножничные колебания группы CH_2 с максимумом в области 1452 см^{-1} смещаются в низкочастотную область на 2 см^{-1} , внеплоскостные колебания $\text{CH}_2 - 942 \text{ см}^{-1}$ смещаются в область 943 см^{-1} .

В область низких частот происходит смещение полос валентных колебаний СО-группы простой эфирной связи с аллильным фрагментом, деформационных колебаний CH_2 -группы с максимумом 1382 см^{-1} и деформационные колебания СН группы.

Насыщение золотом анионита Ионал А-13 приводит к схожим изменениям его структуры (рис. 3.50, табл. 3.21, 3.22, 3.23). Аналогично, как и в спектре анионита Ионал А-7, в область высоких частот смещаются полосы симметричные и асимметричные валентные колебания CH_2 и CH_3 групп, плоскостные деформационные колебания CH_2 -группы. Сдвиг асимметричных валентных колебаний СО-группы также происходит в область высоких частот. В отличие от полосы поглощения $\text{C}=\text{N}^+$ анионита Ионал А-7 при 1633 см^{-1} , которая при насыщении его золотом не меняет своего положения, полоса поглощения $\text{C}=\text{N}^+$ анионита Ионал А-13, насыщенного этим же элементом, претерпевает значительный сдвиг из области 1639 см^{-1} в область высоких частот (1651 см^{-1}).

В низкочастотную область перемещаются валентные колебания ОН-группы, деформационные колебания С-Н связи, валентные колебания $\text{C} \equiv \text{C}$ кольца с частотами 1490 и 1603 см^{-1} , внеплоскостные деформационные колебания CH_2 -группы, деформационные колебания $\text{C} \equiv \text{C}$ кольца. Отмечено, что наибольший сдвиг в низкочастотную область происходит с полосой валентных колебаний СО-группы.

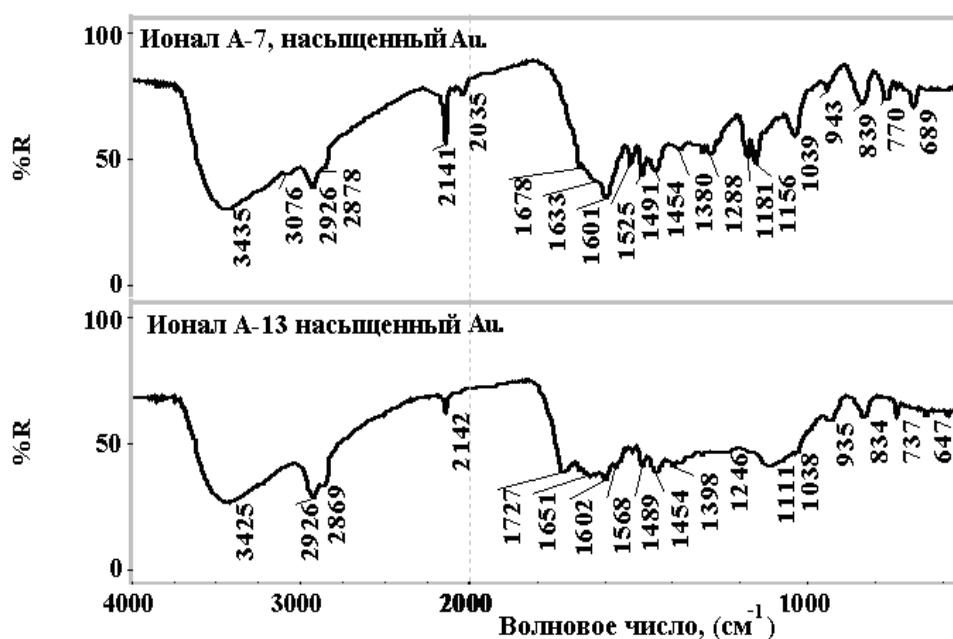


Рис. 3.50 Обзорные ИК-спектры образцов анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13, насыщенных золотом

Обнаруженное наложением спектров образцов ионитов, насыщенных золотом (рис. 3.51), разное соотношение интенсивности полос валентных колебаний нитрильной группы цианок комплексов золота является косвенным показателем большей емкости анионита Ионал А-7 по благородному металлу. ИК-спектры анионитов свидетельствуют о том, что они образуют устойчивые комплексы с золотом за счет резко выраженной ковалентной связи с лигандами и эти данные хорошо согласуются с величиной константы нестойкости $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, равной $5 \cdot 10^{-39}$.

Полосы поглощения связи $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ цианок комплексов Au в спектрах образцов анионитов Ионал А-7 (1) и Ионал А-13 (2). Металлы подгруппы цинка по способности к комплексообразованию резко превосходят элементы главной подгруппы. Цинк образует 18-электронные ионы, обладающие гораздо более выраженными поляризационными свойствами. Для Zn^{+2} характерно координационное число 4 и тетраэдрическая форма цианид-иона $\text{Zn}(\text{CN})_4^{-2}$.

Анализ пробы насыщенной цинком смолы Ионал А-7 (рис. 3.52) показал, что смещение основных характеристических частот происходит в высокочастотную область: асимметричные валентные колебания CH_2 - и C-O-S -группы во фрагменте $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C-O-S}$, деформационные колебания CH_2 -группы, валентные и деформационные колебания $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ связи, валентные и деформационные колебания $\text{C}=\text{C}$ кольца, внеплоскостные деформационные колебания C-H связи. В область низких частот переходят валентные колебания OH -группы, плоскостные деформационные колебания $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, симметричные деформационные колебания метильной группы, а также валентные колебания CO -группы простой эфирной связи с аллильным фрагментом, внеплоскостные деформационные колебания мета-замещенного бензола.

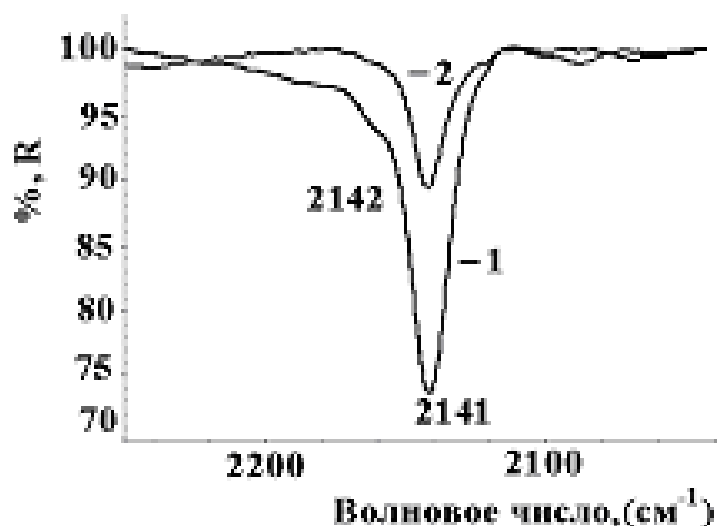


Рис. 3.51 ИК-спектры образцов ионитов, насыщенных в индивидуальном растворе цианида золота

Насыщение цинком анионита Ионал А-13 приводит к доминирующему смещению полос поглощения в область низких частот относительно первоначального местоположения (рис. 3.52). В высокочастотную область смещаются пики симметричных и антисимметричных валентных и деформационных колебаний метильной группы. В отличие от полосы поглощения $\text{C}=\text{N}^+$ анионита Ионал А-7 при 1633 см^{-1} , которая при насыщении его цинком не меняет своего положения, полоса поглощения $\text{C}=\text{N}^+$ анионита Ионал А-13, насыщенного этим же элементом, претерпевает значительный сдвиг из области 1639 см^{-1} в область высоких частот (1651 см^{-1}).

В область низких частот смещаются асимметричные валентные CH_2 -группы, плоскостные и внеплоскостные деформационные колебания CH_2 -группы, деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ связи, валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ кольца (1490 и 1603 см^{-1}). Смещение плоскостных деформационных колебаний CO -группы в группировке $\text{CH}-\text{OH}$ происходит с 1261 см^{-1} до 1247 см^{-1} .

Примечательным является смещение полос поглощения валентных колебаний OH -группы образца, насыщенного цинком, в зону более высоких частот, тогда как в образцах, насыщенных другими цветными металлами, вышеуказанные колебания сдвигаются в противоположную сторону.

Схожие сдвиги в высокочастотную область можно наблюдать у симметричных валентных колебаний CH_2 -группы, валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ кольца (1454 см^{-1}), внеплоскостных деформационных колебаний CH_2 -группы (941 см^{-1}) и валентных колебаний связи $\text{C}-\text{OH}$ в группировке $\text{CH}-\text{OH}$ ($1109\text{ см}^{-1} \rightarrow 1110\text{ см}^{-1}$).

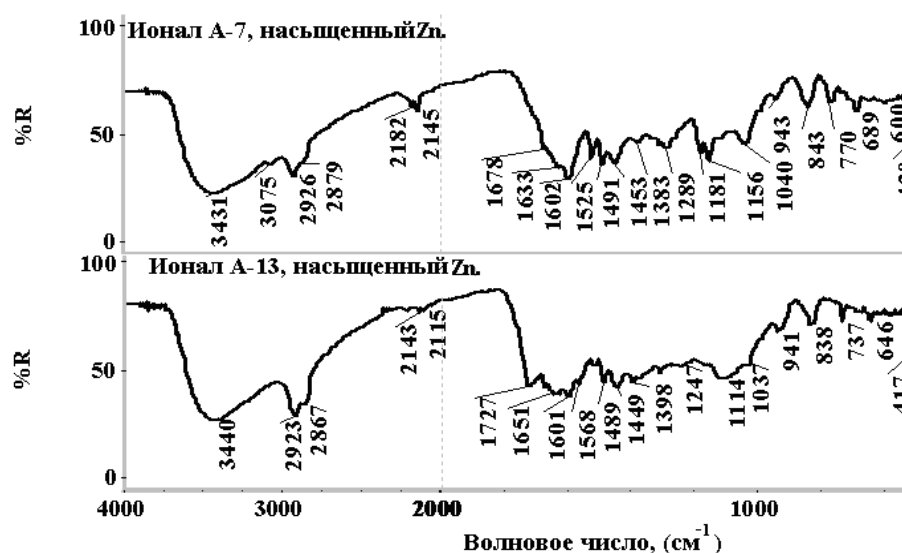


Рис. 3.52 ИК-спектры образцов насыщенных цинком анионитов
Ионал А-7 и Ионал А-13

Таблица 3.22 Смещение частот поглощения в спектрах анионита Ионал А-7, насыщенного цианокмплесными ионами металлов

Иониты, насыщенные ионами циано- комплексов	Смещение частот полос поглощения, см ⁻¹								
	$\Delta\nu$ (ОН)	$\Delta\nu$ =C _{Ar} H =C _{алл.} H	$\Delta\nu_{as}$ CH ₂	$\Delta\nu_s$ CH ₃	$\Delta\delta_{as}$ CH ₃ $\Delta\delta$ CH ₂ (ножн)	$\Delta\delta_s$ CH ₃	$\Delta\nu_{as}$ C-O-C	$\Delta\nu_s$ C-O-C	$\Delta\delta_{внепл.}$ мета- замещ. бензола
Ионал А-7 – (ц.к.) золота	3*	5*	1*	2*	2*	1**	1**	1*	2**
Ионал А-7 – (ц.к.) цинка	1**	4*	1*	3*	1*	1*	1**	2*	2**
Ионал А-7 – (ц.к.) кобальта	-	4*	1*	1*	1*	1*	2**	-	4**
Ионал А-7 – (ц.к.) никеля	7*	-	1*	3*	1**	-	1**	2*	4**
Ионал А-7 – (ц.к.) меди	7*	1*	1*	-	2*	-	2**	-	4**
Примечание: * – смещение полос поглощения в высокочастотную область; ** – смещение полос поглощения в низкочастотную область									

Идентификацией частот валентных колебаний нитрильной группы установлено присутствие в фазе анионита Ионал А-7 мостиковых и простых цианокмплесов цинка состава $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, которые отчетливо видны на рис. 3.53. Подтверждением присутствия цианокмплесов цинка является наличие в обзорном спектре образца анионита Ионал А-7, насыщенного цинком, в области низких частот полосы валентных $\nu_{\text{M-C}}$ и деформационных $\delta_{\text{M-C}\equiv\text{N}}$ колебаний связи металл-углерод и металл-нитрильная группа. Наличие двух пиков в области поглощения валентных колебаний циан-группы

свидетельствует об образовании двух видов цианок комплексов цинка. Для Zn^{2+} встречаются формы соединений, в которых эти ионы проявляют координационное число 4 и 6. Для иона $[Zn(CN)_4]^{2-}$ характерна полоса поглощения в области 2145 см^{-1} , в то время как пик при 2182 см^{-1} отнесен к иону $[Zn(CN)_3H_2O]^-$, так включение воды в связь с комплексообразователем повышает частоту валентных колебаний $C\equiv N$. Для анионита Ионал А-13 в области поглощения циан-группы также наблюдаются две размытые полосы с низкой интенсивностью 2143 и 2182 см^{-1} .

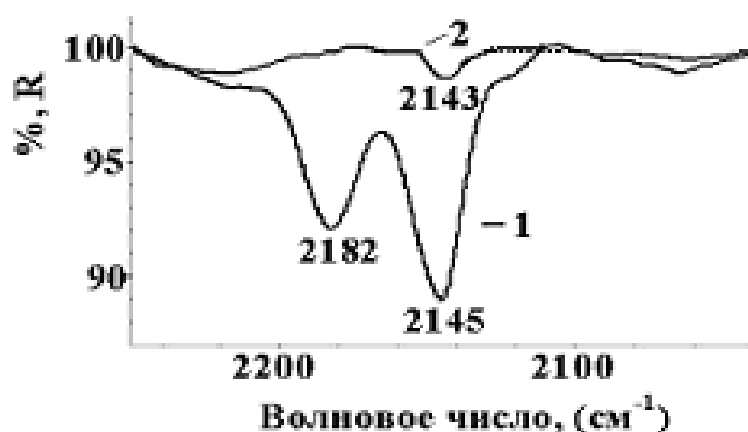
Таблица 3.23 Смещение частот поглощения в спектрах анионита Ионал А-13, насыщенного цианок комплексными ионами металлов

Иониты, насыщенные ионами циано-комплексов	Смещение частот полос поглощения, см^{-1}								
	$\Delta\nu$ (ОН)	$\Delta\nu_{as}$ CH_2	$\Delta\nu_s$ CH_3	$\Delta\nu$ $C=O$	$\Delta\nu$ $C=N^+$	$\Delta\delta_{as}CH_3$ $\Delta\delta CH_2$ (ножн)	$\Delta\delta$ $CH-OH$	$\Delta\nu_s$ $C-OH$	$\Delta\nu_s$ $C-O-C$
Ионал А-13 – (ц.к.) золота	11**	1*	3*	—	—	—	15**	2*	2**
Ионал А-13 – (ц.к.) цинка	4*	2**	1*		12*	2**	14**	5*	3**
Ионал А-13- (ц.к.) кобальта	4**	1**	—	1*	12*	1**	15**	1*	4**
Ионал А-13 – (ц.к.) никеля	3**	—	2*	1*	12*	3*	12**	2*	2**
Ионал А-13 - (ц.к.) меди	—	—	4*	11*	11*	2*	11**	5*	6**
Примечание: * – смещение полос поглощения в высокочастотную область; ** – смещение полос поглощения в низкочастотную область									

Отнесение полос поглощения валентных колебаний нитрильной группы цианок комплексов цинка с мостиковыми и концевыми циано-группами приведено в табл. 3.24, валентных колебаний $M-C$ и деформационных колебаний $M-C\equiv N$ - в табл. 3.25.

Структурные изменения происходят и при насыщении анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 цианок комплексными ионами кобальта. Кобальт (0) имеет незаполненную d-ячейку (d^7s^2) и способен образовывать комплексы различного строения. Ионы Co^{+2} и Co^{+3} имеют, как правило, координационное число 6 (sp^3d^2 и d^2sp^3) и их цианидные комплексы принимают октаэдрическую форму.

По спектру образца анионита Ионал А-7, насыщенного кобальтом, показанному на рис. 3.54, и из данных табл. 3.22 и 3.23 видно, что в высокочастотную область смещаются полосы валентных асимметричных и симметричных колебаний CH_2 -группы деформационных колебаний CH_2 -группы, валентных колебаний $C-N$ связи и CO -группы, валентных и деформационных колебаний $C\equiv C$ кольца.



Полосы поглощения связи $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ цианок комплексов Zn в спектрах образцов анионитов Ионал А-7 (1) и Ионал А-13 (2)

Рис. 3.53 ИК-спектры образцов ионитов, насыщенных в индивидуальном растворе цианида цинка

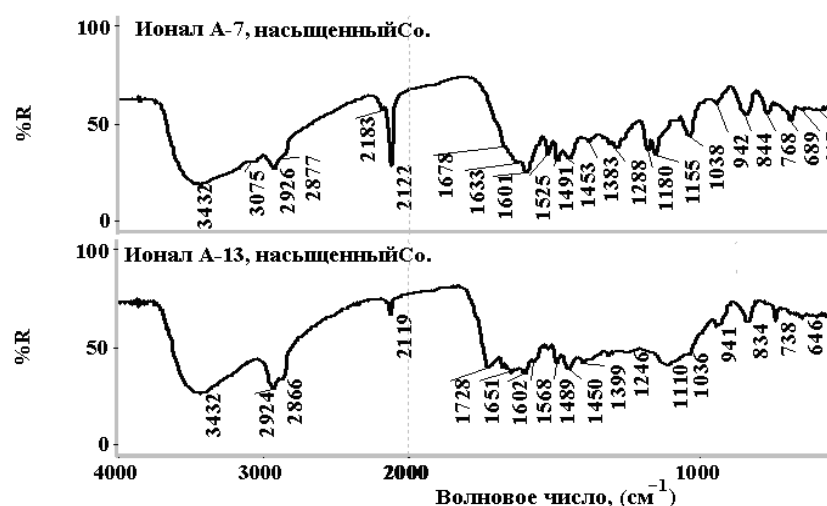


Рис. 3.54 ИК-спектры образцов насыщенных кобальтом анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13

В низкочастотную область смещаются полосы деформационных колебаний CH -группы, а также валентных колебаний CO -группы (1182 см^{-1} , 1157 см^{-1}). Спектр образца насыщенного кобальтом анионита Ионал А-7 отличается существенным сдвигом полосы поглощения из более низкочастотной области 3432 см^{-1} в область более высоких частот 3439 см^{-1} . Аналогичное смещение наблюдается для валентных колебаний $=\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ и $=\text{C}_{\text{аллил}}\text{H}$ ($3071 \text{ см}^{-1} \rightarrow 3075 \text{ см}^{-1}$), асимметричных валентных колебаний CH_2 и CH_3 групп, симметричных валентных колебаний метильной группы. В отличие от других металлов, присутствие иона кобальта не меняет положения симметричных валентных колебаний $\text{C-O-C}_{\text{алл}}$.

Таблица 3.24 Отнесение полос поглощения $\nu_{C\equiv N}$ цианокомплексов металлов и свободных цианид-ионов в спектрах насыщенных анионитов

Волновое число, см ⁻¹		Отнесение полос поглощения валентных колебаний связи C≡N	Спектры ионитов насыщенных
Ионал А-7	Ионал А-13		
2141	2142	комплекса [Au (CN) ₂] ⁻ с концевыми циано-группами	золотом
2145	2148	комплекса [Zn(CN) ₄] ²⁻ с концевыми циано-группами	цинком
2182	—	мостиковых цианокомплексов цинка	
2122	2119	комплекса [Co(CN) ₅ ·H ₂ O] ²⁻ с концевыми циано-группами	кобальтом
2183	2143	мостиковых цианокомплексов кобальта	
2116	2117	комплекса [Ni(CN) ₄] ²⁻ с концевыми циано-группами	никелем
2172	2143	мостиковых цианокомплексов никеля	
2089	2097	комплекса [Cu(CN) ₃] ²⁻	медью
2143	2132	мостиковых цианокомплексов меди	
2153	2144		

Смещение полос поглощения из высокочастотной области в более низкочастотную происходит в анионите Ионал А-7, насыщенного кобальтом, наблюдается для внеплоскостных деформационных колебаний метазамещенного бензола.

В обзорном спектре образца насыщенного кобальтом анионита Ионал А-13 (рис. 3.54) полосы поглощения атомных и молекулярных группировок смещены как в высокочастотную, так и в низкочастотную область. В высокочастотную область существенно смещаются полосы поглощения кватернизированной формы связи $C=N^+$ ($1639\text{ см}^{-1} \rightarrow 1651\text{ см}^{-1}$), валентные колебания связи C-OH в группировке CH-OH ($1109\text{ см}^{-1} \rightarrow 1110\text{ см}^{-1}$) и валентные колебания карбонильной группы CO ($1727\text{ см}^{-1} \rightarrow 1728\text{ см}^{-1}$). В низкочастотную часть спектра смещаются асимметричные валентные колебания метиленовой группы, плоские деформационные колебания C-OH ($1261\text{ см}^{-1} \rightarrow 1246\text{ см}^{-1}$), валентные колебания C-O ($1040\text{ см}^{-1} \rightarrow 1036\text{ см}^{-1}$), неплоские деформационные колебания C-H ($837\text{ см}^{-1} \rightarrow 834\text{ см}^{-1}$).

В спектре Ионала А-7 в области валентных колебаний $C\equiv N$ наблюдаются полосы поглощения при 2122 и 2183 см^{-1} . Даус Хейм и Уилмарт нашли, что мостиковые циано-группы характеризуются полосами поглощения при более высоких частотах, чем концевые циано-группы [23]. В соответствии с этим, частоты валентных колебаний $C\equiv N$ при 2183 см^{-1} отнесена к мостиковым циано-группам, а при 2122 см^{-1} – к аналогичным концевым группам комплексного иона $[Co(CN)_5H_2O]^{2-}$.

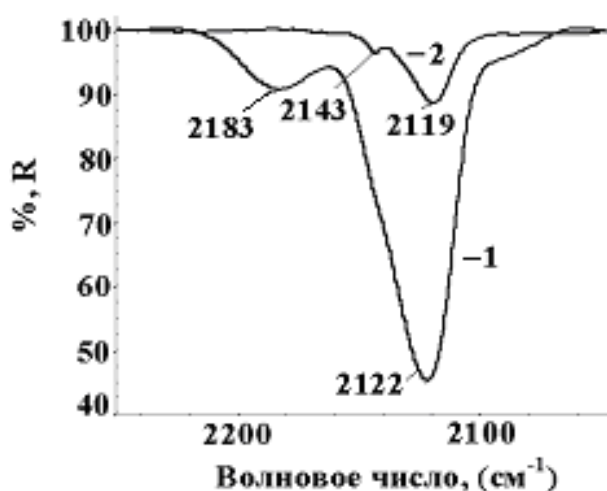
Таблица 3.25 Отнесение полос поглощения ν_{M-C} и $\delta_{M-C\equiv N}$ в спектрах насыщенных анионитов

Волновое число, см^{-1}		Отнесение полос поглощения
Ионал А-7	Ионал А-13	
428	366 и 302	ν_{M-C} и $\delta_{M-C\equiv N}$ в спектрах ионитов, насыщенных золотом
359 и 314	363 и 321	ν_{M-C} и $\delta_{M-C\equiv N}$ в спектрах ионитов, насыщенных цинком
422 и 281	564 и 408	ν_{M-C} и $\delta_{M-C\equiv N}$ в спектрах ионитов, насыщенных кобальтом
415 и 317	423 и 433 545	ν_{M-C} и $\delta_{M-C\equiv N}$ в спектрах ионитов, насыщенных никелем
322 и 279	427 и 367	ν_{M-C} и $\delta_{M-C\equiv N}$ в спектрах ионитов, насыщенных медью

Присутствующая в спектре анионита Ионал А-13 интенсивная полоса валентных колебаний $C\equiv N$ связи с частотой 2119 см^{-1} отнесена к концевым циано-группам, менее интенсивная полоса при 2143 см^{-1} к цианокомплексу кобальта $[Co(CN)]^{3-}$.

В низкочастотной области обзорного инфракрасного спектра обнаруживается наличие полос поглощения валентных колебаний связи $M-C$ и деформационных колебаний связи $M-C\equiv N$ (табл. 3.25, рис. 3.54).

Прослеживаемое в совмещенных спектрах образцов ионитов отличие интенсивности полос поглощения связи $C\equiv N$ как в цианокомплексах кобальта, так и в не связанных в комплексы с металлом цианид-ионов, дает возможность констатировать, что анионит Ионал А-7 превосходит по сорбционной емкости анионит Ионал А-13 (рис. 3.55).



Полосы поглощения связи $\nu_{C\equiv N}$ цианокомплексов Со в спектрах образцов анионитов Ионал А-7 (1) и Ионал А-13 (2)

Рис. 3.55 ИК-спектры образцов ионитов, насыщенных в индивидуальном растворе цианида кобальта

Структурные преобразования претерпевают иониты при насыщении их цианокомплексными ионами никеля. Для Ni^{+2} надобности в перемещении электронов с 4s-подуровня перед гибридизацией отпадает, так как для реализации координационного числа 4 имеется достаточное количество вакантных орбиталей. Гибридизованный Ni^{+2} с цианидными лигандами (dsp^2) имеет плоскоквадратную форму и может быть отнесен к диамагнитным комплексам.

Из рис. 3.56 видно, что в обзорном спектре образца насыщенного никелем анионита Ионал А-7 многие полосы поглощения, также, как и в случае насыщения сорбента цинком, сдвигаются от исходной позиции Ионала А-7 в ОН-форме.

В более высокочастотную область смещаются полосы поглощения валентных колебаний гидроксигруппы ($3432\text{ см}^{-1} \rightarrow 3439\text{ см}^{-1}$), валентных асимметричных колебаний метиленовых групп ($2925\text{ см}^{-1} \rightarrow 2936\text{ см}^{-1}$), симметричных колебаний метильной группы ($2876\text{ см}^{-1} \rightarrow 2879\text{ см}^{-1}$), валентных колебаний С-О ($1038\text{ см}^{-1} \rightarrow 1040\text{ см}^{-1}$), внеплоскостных деформационных колебаний мета-замещенного бензола фрагмента ДГЭР ($688\text{ см}^{-1} \rightarrow 689\text{ см}^{-1}$).

В область более низких частот смещаются полосы поглощения асимметричных валентных колебаний метильной группы ($1452\text{ см}^{-1} \rightarrow 1451\text{ см}^{-1}$), что характерно только для цианидного комплекса никеля. Полоса поглощения плоскостных деформационных колебаний $C_{Ar}H$ смещается с 1182 до 1181 см^{-1} .

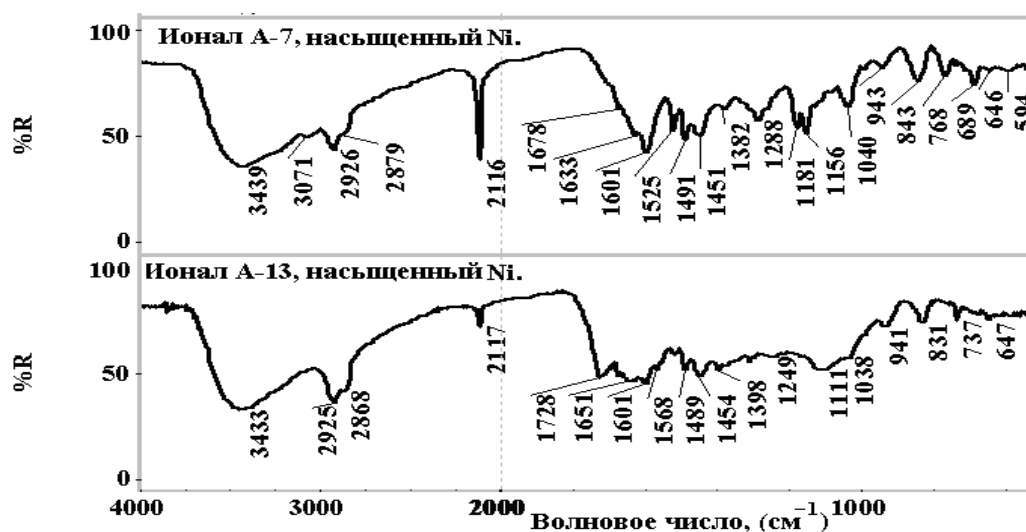


Рис. 3.56 ИК-спектры образцов насыщенных никелем анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13

В ИК-спектре анионита Ионал А-13, насыщенного никелем, гидроксильная группа проявляется в области более низких частот ($3436\text{ см}^{-1} \rightarrow 3433\text{ см}^{-1}$). Аналогичное, но более существенное смещение наблюдается для полосы поглощения плоских деформационных колебаний оксиметинной группы $CN-OH$ ($1261\text{ см}^{-1} \rightarrow 1249\text{ см}^{-1}$), валентных колебаний С-О ($1040\text{ см}^{-1} \rightarrow 1038\text{ см}^{-1}$), валентных колебаний С-ОН ($1109\text{ см}^{-1} \rightarrow 1111\text{ см}^{-1}$).

В высокочастотную область существенно смещаются полосы поглощения кватернизированной формы связи $C=N^+$ ($1639\text{ см}^{-1} \rightarrow 1651\text{ см}^{-1}$), валентные колебания связи $C-OH$ в группировке $CH-OH$ ($1109\text{ см}^{-1} \rightarrow 1110\text{ см}^{-1}$) и валентные колебания карбонильной группы CO ($1727\text{ см}^{-1} \rightarrow 1728\text{ см}^{-1}$).

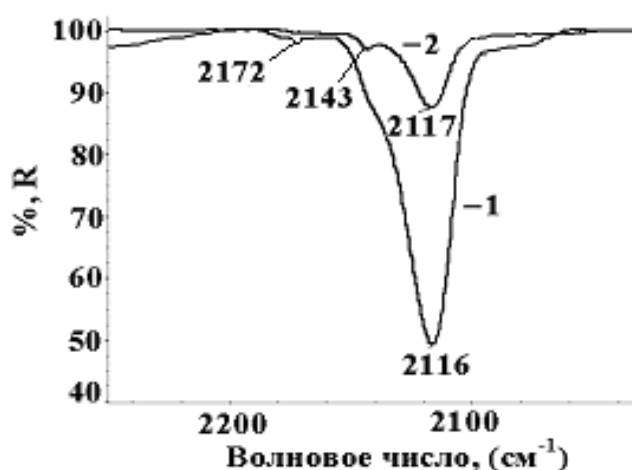
Идентификацией частот валентных колебаний связи $C\equiv N$ установлено, что в фазе анионита Ионал А-7 присутствуют цианокомплексы никеля $[Ni(CN)_4]^{2-}$ с мостиковыми и концевыми циано-группами (табл. 3.24, рис. 3.56, 3.57).

Полоса валентных колебаний 2116 см^{-1} отнесена к комплексу $Na_2[Ni(CN)_4]$ с концевыми циано-группами. Если бы цианидный комплекс имел строение $Na[Ni(CN)_4]$, то ему отвечал бы пик с волновым числом 2123 см^{-1} . Смещение частоты поглощения в область 2116 см^{-1} означает, что степень окисления в регистрируемом комплексе (-2), так как роль степени окисления проявляется в повышении значения частот в ряду $[Ni(CN)_4]^{-4} < [Ni(CN)_4]^{-2} < [Ni(CN)_4]^{-1}$ [141]. Полоса поглощения при 2172 см^{-1} с низкой интенсивностью отнесена к валентным колебаниям группы $C\equiv N$ с мостиковой структурой.

Аналогичная интерпретация спектра в области частот поглощения циано-групп проведена для анионита Ионал А-13. Полоса поглощения валентных колебаний группы $C\equiv N$ при 2117 см^{-1} отнесена к концевым циано-группам комплекса $Na_2[Ni(CN)_4]$, а менее интенсивная полоса поглощения при 2143 см^{-1} к цианокомплексу с мостиковой структурой.

Дополнительным свидетельством, подтверждающим наличие в смоле цианокомплексных ионов никеля, являются полосы валентных колебаний связи $M-C$ и деформационных колебаний связи $M-C\equiv N$, регистрируемые в области низких частот (табл. 3.25, рис. 3.56, 3.57).

Наблюдаемое в наложенных друг на друга спектрах ионитов расхождение интенсивности полос поглощения нитрильной группы цианокомплексов никеля также указывает на большую сорбционную емкость анионита Ионал А-7 (рис. 3.57).



Полосы поглощения связи $\nu_{C\equiv N}$ цианокомплексов Ni в спектрах образцов анионитов Ионал А-7 (1) и Ионал А-13 (2)

Рис. 3.57 ИК-спектры образцов ионитов, насыщенных в индивидуальном растворе цианида никеля

Иониты Ионал А-7 и Ионал А-13 претерпевают структурные преобразования при насыщении их цианокомплексными ионами меди. Для Cu^+ и Cu^{2+} характерны координационные числа 2 и 4 соответственно, следовательно, цианокомплексы с к.ч. 2 должны иметь линейную структуру, в то время как комплексы с к.ч. 4 должны иметь либо тетраэдрическую, либо плоскоквадратную конфигурацию. Распределение электронов в ионе Cu^+ (заполненная d-ячейка) свидетельствует о том, что для этого иона нехарактерна конфигурация, обусловленная участием в гибридизации d-ячейки. По данным рентгенографического анализа комплекс $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ имеет линейную структуру и является менее устойчивым по сравнению с аналогичным комплексным ионом $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Циано-комплекс Cu^{2+} имеет плоскостную конфигурацию dsp^2 -связи. Сравнение констант нестойкости цианокомплексов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} показывает, что при прочих равных условиях цианокомплекс меди устойчивее, чем цианокомплексы цинка и никеля, однако цианокомплексы Ni^{2+} с к.ч. 6 устойчивее, чем цианокомплексы меди. Устойчивость комплексов в зависимости от природы ионов металла снижается во всех случаях в ряду $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, который соответствует уменьшению прочности комплексов [779].

В спектре образца насыщенного медью анионита Ионал А-7 (рис. 3.58), выявлено, что в область более высоких частот смещаются полосы поглощения валентных колебаний ОН-группы ($3432 \text{ см}^{-1} \rightarrow 3439 \text{ см}^{-1}$), валентных асимметричных колебаний CH_2 -группы ($2925 \text{ см}^{-1} \rightarrow 2926 \text{ см}^{-1}$), асимметрических деформационных колебаний метильных групп ($1452 \text{ см}^{-1} \rightarrow 1453 \text{ см}^{-1}$). В область более низких частот смещаются полосы валентных колебаний $-\text{C}_{\text{ар}}\text{H}$ и $=\text{C}_{\text{алл}}\text{H}$ ($3071 \text{ см}^{-1} \rightarrow 3071 \text{ см}^{-1}$), асимметрических валентных колебаний $\text{C}-\text{O}$ ($1157 \text{ см}^{-1} \rightarrow 1155 \text{ см}^{-1}$), внеплоскостных деформационных колебаний *мета*-замещенного бензола.

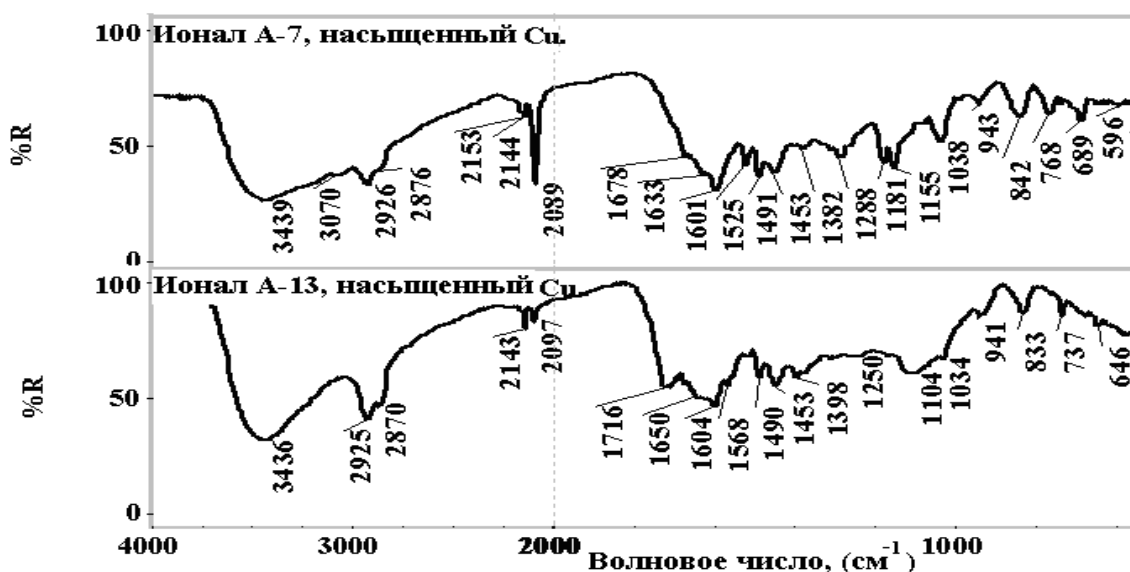
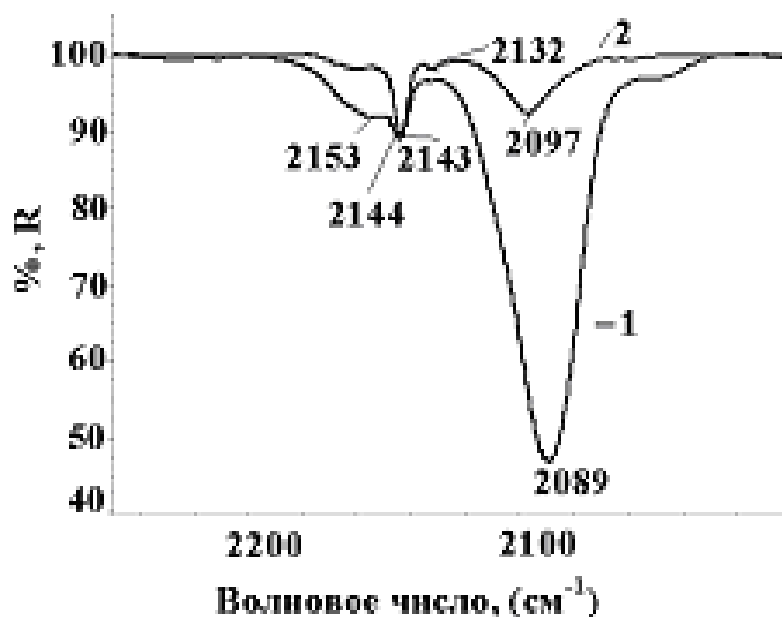


Рис. 3.58 ИК-спектры образцов насыщенных медью анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13

В пробе анионита Ионал А-13, насыщенной медью (рис. 3.58), можно наблюдать существенное смещение в область более высоких частот полосы поглощения кватернизированной связи пиридинового фрагмента $C=N^+$ ($1639\text{ см}^{-1} \rightarrow 1650\text{ см}^{-1}$), асимметричных колебаний метильной группы ($1451\text{ см}^{-1} \rightarrow 1453\text{ см}^{-1}$). В область более низких частот существенно смещена полоса поглощения карбонильной группы $C=O$ ($1727\text{ см}^{-1} \rightarrow 1716\text{ см}^{-1}$) и группы $C_{алл.-O}$ ($1040\text{ см}^{-1} \rightarrow 1034\text{ см}^{-1}$). В отличие от цианокомплексов золота, цинка, кобальта и никеля только у цианокомплекса меди валентные колебания $C-OH$ в группе $CN-OH$ смещаются в область низких частот ($1109\text{ см}^{-1} \rightarrow 1104\text{ см}^{-1}$), (таб. 3.22, 3.23).

Полосы поглощения связи $\nu_{C\equiv N}$ цианокомплексов меди в спектрах образцов анионитов Ионал А-7 прописываются в виде пиков при 2089 см^{-1} и 2144 см^{-1} , причем у последнего пика имеется в виде «плеча» пик с максимумом при 2153 см^{-1} , который соответствует многоядерному цианидному комплексу меди с мостиковой структурой. Полоса поглощения при 2089 см^{-1} соответствует цианокомплексу $Na_2[Cu(CN)_3]$ с концевыми циано-группами. Пик при 2144 см^{-1} отнесен к цианокомплексу $Na[Cu(CN)_4]$ с мостиковой структурой. Аналогичное соотнесение было сделано для анионита Ионал А-13. Полоса поглощения при 2091 см^{-1} отнесена к цианокомплексу $Na_2[Cu(CN)_3]$ с концевыми цианидными группами, а пик при 2143 см^{-1} – цианокомплексу с мостиковой конфигурацией (рис. 3.59).



Полосы поглощения связи $\nu_{C\equiv N}$ цианокомплексов Cu в спектрах образцов анионитов Ионал А-7 (1) и Ионал А-13 (2)

Рис. 3.59 ИК-спектры образцов ионитов, насыщенных в индивидуальном растворе цианида меди

Установлено, что контакт анионитов Ионал А-7 и Ионал А-13 с модельными цианидными растворами цветных металлов не повлияло на местоположения полос поглощения кватернизированной формы пиридина фрагмента ПВМП (1525 и 1568 см^{-1} соответственно) в обоих сорбентах и валентных колебаний $\text{C}=\text{N}^+$ -группы в анионите Ионал А-7 (1633 см^{-1}).

Прослеживаемое, в совмещенных спектрах образцов ионитов, отличие интенсивности полос поглощения связи $\text{C}\equiv\text{N}$ в цианокомплексах меди цианид-ионов позволяет определить, что анионит Ионал А-7 превосходит по сорбционной емкости анионит Ионал А-13 (рис. 3.59).

Благодаря проведенным исследованиям спектров насыщенных полиэлектролитов Ионал А-7 и Ионал А-13 установлено, что сорбция цианокомплексных ионов золота и тяжелых цветных металлов: цинка, кобальта, никеля и меди осуществляется координацией четвертичного азота.

Приведенные цианокомплексные ионы металлов оказывают разное воздействие на структурные изменения ионитов. Предположено, что наиболее прочную координационную связь с функциональными группами анионитов образуют цианокомплексные ионы кобальта и никеля. Найдено, что фазе ионитов присутствуют цианокомплексы металлов, имеющие мостиковую и обычную структуру и свободные цианид-ионы. Определен состав цианокомплексов металлов, присутствующих в фазе ионитов в виде тетрацианида цинка $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, гидратированного пентацианида кобальта $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$, тетрацианида никеля $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ и трицианида меди $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$. Обнаружено, что анионит Ионал А-7 превосходит по сорбционной емкости анионит Ионал А-13.

3.21 Изучение влияния природы противоиона на структуру ионита

Исследование структуры полифункционального анионита Ионал А-7 до и после контакта с технологическим раствором в гидроксидной, хлоридной, сульфатной, нитратной, цианидной и роданидной формах и состава сорбированных цианокомплексных ионов золота и примесных металлов в фазе ионита, насыщенного в гидроксидной форме в модельных растворах, проводились ИК-спектроскопическим методом анализа.

Подтверждением способности полиэлектролита к ионообмену с цианокомплексными ионами золота и сопутствующих металлов в любой форме является наличие во всех спектрах образцов, полученных после контакта испытуемой смолы в OH^- -, NO_3^- -, CNS^- -, SO_4^{2-} -, CN^- - и Cl^- - форме с технологическим раствором, интенсивной полосы поглощения нитрильной группы $\text{C}\equiv\text{N}$ цианокомплексов металлов, регистрируемой в диапазоне волновых чисел 2170-2040 см^{-1} (рис. 3.60, 3.61).

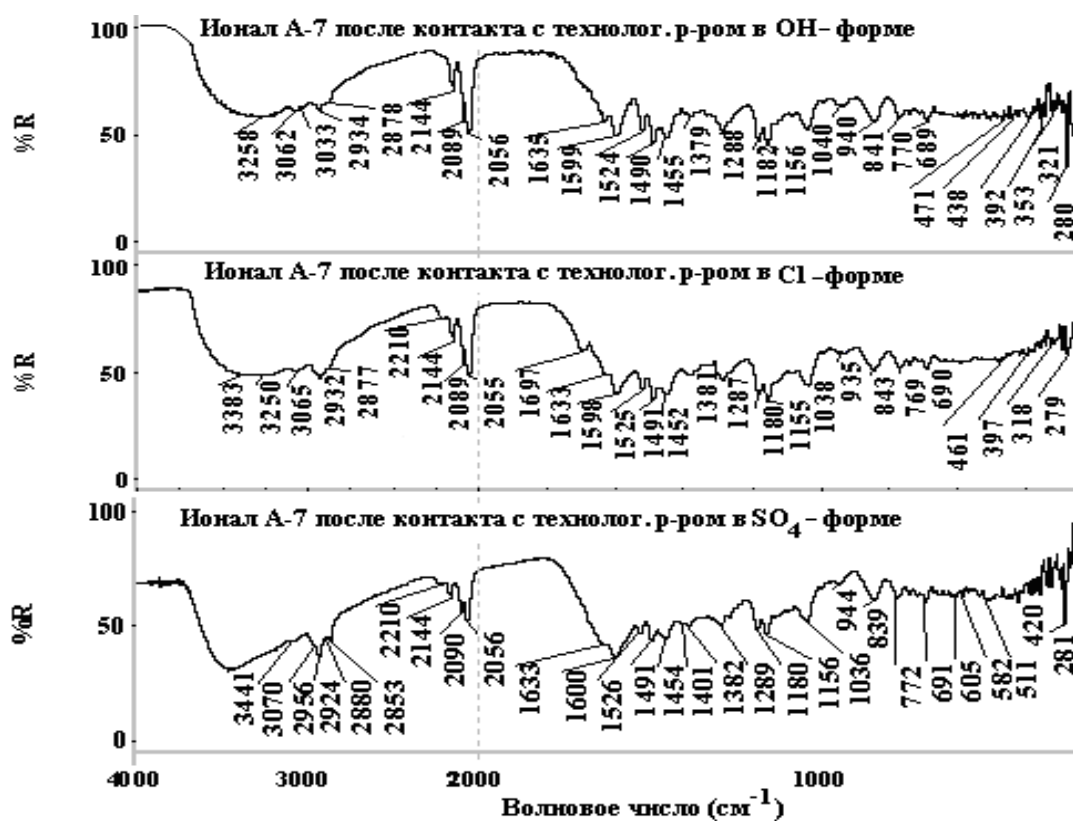


Рис. 3.60 Обзорный ИК-спектр образцов анионита Ионал А-7 после контакта с технологическим раствором в OH⁻, Cl⁻, SO₄²⁻

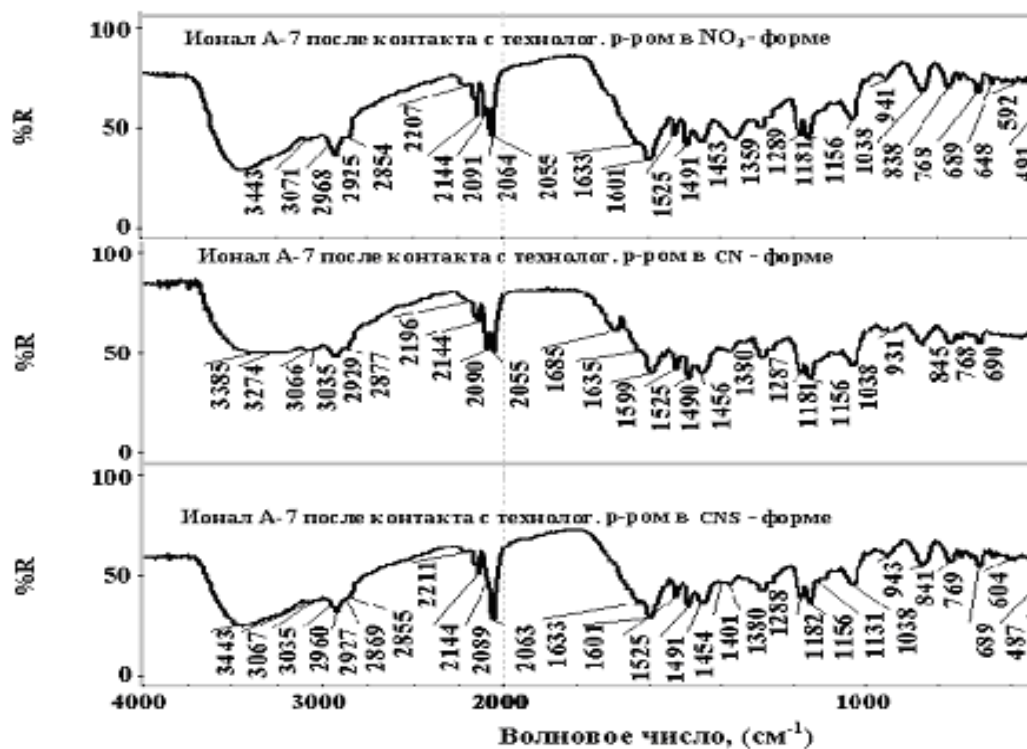


Рис. 3.61 Обзорный ИК-спектр образцов анионита Ионал А-7 после контакта с технологическим раствором в NO₃⁻, CN⁻ CNS⁻ -форме

В спектрах образцов ионита, заряженного в гидроксидную, хлоридную, сульфатную, нитратную, цианидную и роданидную форму, кроме основных полос поглощения, характерных для спектра свежего ионита в гидроксидной форме, зафиксированы полосы поглощения, относящиеся к цианокомплексам типа: $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, CNS^- , частоты колебаний мостиковых и концевых цианогрупп $\text{C}\equiv\text{N}$ (табл. 3.26).

Спектры образцов анионита Ионал А-7, заметно отличающиеся по конфигурации вследствие смещения, уширения, сужения, изменения интенсивности полос поглощения, свидетельствуют о влиянии природы противоиона на структуру ионита, что является причиной изменения сорбционных свойств сорбента.

Полоса поглощения с низкой интенсивностью цианокомплекса меди в спектре образца ионита А-7 в роданидной форме (рис. 3.60), относительно интенсивная, особенно, в спектрах ионита в гидроксидной (рис. 3.60), цианидной (рис. 3.61), хлоридной (рис. 3.60), и менее интенсивная в спектрах ионита в сульфатной (рис. 3.60) и нитратной формах (рис. 3.61), являются доказательством, свидетельствующем о влиянии природы противоиона на селективность сорбционных свойств сорбента по отношению к ионам цианокомплекса золота.

Высокая селективность полиэлектролита в CNS^- -форме по отношению к цианокомплексным ионам золота объясняется наличием в фазе ионита, судя по весьма интенсивной полосе поглощения с максимумом при 2063 см^{-1} , роданид-ионов, обладающих прочной связью с жестко фиксированными ионами сорбента, вследствие чего снижается емкость смолы и замедляется скорость извлечения золота.

Физико-химическими методами анализа установлена зависимость изменения сорбируемости металлов от изменения их ионного состояния в исходных растворах. Изучена кинетика процесса сорбции золота из растворов с повышенным содержанием цианид- и гидроксил-ионов на макропористом анионите АМ-2Б. Скорость сорбции золота в 1,4 - 1,9 раз выше скорости сорбции меди и цинка, что обуславливает преимущественную сорбцию драгоценного металла.

На основании температурной зависимости коэффициентов диффузии рассчитана энергия активации по уравнению Аррениуса ($21,36 \text{ кДж/моль}$). Эта величина подтверждает диффузионный характер кинетики процесса сорбции золота из цианидно-щелочных растворов с повышенным содержанием цианид- и гидроксил-ионов. Высокая сорбционная способность поликонденсационных полиэлектролитов к цианидным ионам золота, отличающимся сравнительно низкой ионной рефракцией, объясняется доминирующим содержанием в матрице полимеров сильноосновных групп, что связано с природой аминирующего агента.

Таблица 3.26 Отнесение полос поглощения в спектрах образцов анионита Ионал А-7 в OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CN^- , CNS^- -форме

Волновое число, см^{-1}						Отнесение полос поглощения
OH^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	CN^-	CNS^-	
1	2	3	4	5	6	7
3258	3383 3250	3441	3443	3385 3274	3443	валентные (ν_{OH}) колебания ОН-группы
1635	1633	1633	1633	1635	1633	деформационные (δ_{OH}) колебания ОН-группы
3062	3065	3070	3071	3066 3035	3067 3035	валентные ($\nu_{\text{C-H}}$) колебания связи С–Н ароматических углеводородов
2934 2878	2932 2877	2956 2924 2880 2853	2968 2925 2854	2929 2877	2960 2927 2869 2855	валентные ($\nu_{\text{C-H}}$) колебания связи С–Н метиленовой (CH_2) группы
1599 1524 1490 1455	1598 1525 1491 1452	1600 1526 1491 1454	1601 1525 1491 1453	1599 1525 1490 1456	1601 1525 1491 1454	валентные колебания $\text{C}\equiv\text{C}$ (скелетные полосы)
1455 1379	1452 1381	1454 1382	1453 1359	1456 1380	1454 1380	деформационные (δ_s) колебания метиленовой (CH_2) группы
1040	1038	1036	1038	1038	1038	плоскостные деформационные колебания связи С–Н
940 841	935 843	944 839	941 838	931 845	943 841	внеплоскостные деформационные (всерные) колебания метиленовой (CH_2) группы
770	769	772	768	768	769	внеплоскостные деформационные ($\delta_{\text{C-H}}$) колебания С–Н группы
689	690	691	689	690	689	внеплоскостные деформационные колебания $\text{C}\equiv\text{C}$ кольца
ниже 500	ниже 500	ниже 500	ниже 500	ниже 500	ниже 500	деформационные колебания С–С связи
1288 1182 1156	1287 1180 1155	1289 1180 1156	1289 1181 1156	1287 1181 1156	1288 1182 1156	валентные ($\nu_{\text{C-O}}$) колебания простой эфирной связи С–О
2144	2144	2144	2144	2144	2144	валентные колебания нитрильной $\text{C}\equiv\text{N}$ группы цианокомплекса $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$
	2210	2210	2207	2196	2211	валентные колебания нитрильной $\text{C}\equiv\text{N}$ группы цианокомплекса $[\text{Co}(\text{CN})_5\cdot\text{H}_2\text{O}]^{2-}$
2089	2089	2090	2091	2090	2089	валентные колебания нитрильной $\text{C}\equiv\text{N}$ группы цианокомплекса $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$
2056	2055	2056	2055	2055	2063	валентные колебания нитрильной $\text{C}\equiv\text{N}$ группы цианокомплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Таким образом, сделано заключение, что наиболее прочную координационную связь с активными группами анионитов образуют цианокомплексные ионы кобальта и никеля. Причиной изменения сорбционных свойств полиэлектролита по отношению к цианокомплексным

ионам золота и тяжелых цветных металлов является разное влияние природы противоионов на структуру ионита. Синтезированные аниониты на основе полиэпихлоргидрина с полиэтиленимином – Ионал А-1 и диглицидилового эфира резорцина с полиэтиленимином – Ионал А-1а обладают высокой сорбционной обменной емкостью по Cl^- -ионами и набухаемостью, высокой термической стабильностью и химической устойчивостью в растворах серной кислоты и гидроксида натрия, что обусловлено упорядоченностью их структуры. Вероятно, что наиболее прочную координационную связь с активными группами анионитов образуют цианокомплексные ионы кобальта и никеля.

Литература

1. Schwenk W. Werkstoffe and Korrosion, 14 № 8,646. 1963; 1968. 19, № 9,741.
2. Микрлюбов Е.Н. Сб. Новые методы исследования коррозии металлов Изд-во «Наука», М., 1973, 9 с.
3. Биогeотехнология металлов / под редакцией Каравайко Г.И. М., 1989. 375 с.
4. Игнатъев М.М., Койжанова А.К., Кенжалиев Б.К., Семенченко Г.В. Определение кинетических параметров процессов растворения золота в модельных системах методом вращающегося диска. // Вестник НАН РК. - Алматы, 2006. -№ 5. -С. 11-15.
5. Кенжалиев Б.К., Игнатъев М.М., Разина Н.Ф., Койжанова А.К., Данайбеков К.Т. Исследование поляризации галенита в щелочной среде. КИМС. 2004. № 2. С. 27-31.
6. Койжанова А.К., Кенжалиев Б.К., Игнатъев М.М., Семенченко Г.В. Процесс электрохимического окисления золота в щелочно-цианидных растворах. // Труды Межд. конф. «Металлургия XXI века - состояние и стратегия развития». -Алматы, 3-5 октября 2006. -С. 211-218.
7. Абсалямов Х.К. О составе сульфидной золотосодержащей руды Васильковского месторождения // КИМС. 2002, № 4, С. 3 - 9.
8. Свешников Г.Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л., 1967. 160 с.
9. Ланчакова О.В., Хмельницкая О.Д., Панченко А.Ф., Парадина Л.Ф. Биогидрометаллургическая переработка сульфидных серебро-золотосодержащих концентратов. //Материалы Конгресса. -Т.2.: Алтекс. - 2003, -С.45-50.
10. Гудков С.С. Емельянов Ю.Я., Рязанова И.И., Шкетова Л.Е. //Цветные металлы. -2004. -№8. -С.47-48.
11. Башылкова Т.В., Живаева А.Б., Башылкова В.В. Применение новых бактериальных комплексов в обогащение сульфидных золотосодержащих руд. //Материалы международной научно-технической конференции «Научные основы и практика разведки переработки руд и техногенного сырья», - Екатеринбург. -2003. -С. 200-204.

12. Патент: 2222621 Россия. Способ переработки сульфидных золотосодержащих концентратов. /Каравайко Г.И., Кондратьев Т.Ф., Пивоварова П.А., Сердельников Г.И.; опубл. 27.01.04.
13. Iguchi T., Takeda I., Ohsawa Emulsifying factor of hydrocarbon produced by a hydrocarbon-assimilating yeast // Agric. Biol. Chem. -1969. -Vol. 33. -P. 1657-1658.
14. Перцова А.В., Ямпольского Б.Я. Сборник методических разработок практикума по коллоидной химии. Москва. -1973. -С. 30-50.
15. Горюнов Ю.В., Сумм Б.Д. Смачивание. М., «Знание». -1972. -С.66-78.
16. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М. -1981. -С.321-354.
17. Пат. РК. № 11409. Штамм бактерий *Pseudomonas aureofaciens* "Т-10 ИМиО", растворяющий золото из сульфидсодержащих руд и концентратов. / Кенжалиев Б.К., Игнатьев М.М., Семенченко Г.В., Койжанова А. К.; Опубл.15.04.0.;
18. Беркинбаева А.Н. Влияние различных факторов на процесс выщелачивания золотосодержащего флотационного концентрата с применением гетеротрофных бактерий «Т-10 ИМиО» //Тезисы докл. на Республиканской научно-практической конференции «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане». –Алматы. - 2007. -С.149-155.
19. Кенжалиев Б.К., Тусупбаев Н.К., Беркинбаева А.Н., Семенченко Г.В., Жексембиева Б.Т., Койжанова А. К., Осиповская Л.Л. Изучение коллоидно-химических свойств бактериальных растворов на границе раздела фаз раствор-флотационный-концентрат-минерал //Тезисы докладов на международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». –Екатеринбург. -2008. -С 97-100.
20. Кенжалиев Б.К., Игнатьев М.М., Семенченко Г.В., Беркинбаева А.Н., Аманжолова Л.У. Изучение составляющих культуральной жидкости, взаимодействующих с благородными и цветными металлами в щелочно-цианистых растворах //Комплексное использование минерального сырья. - 2005, -№5. -С.43-45.
21. ГОСТ 10896-64. Иониты. Методы подготовки к испытаниям. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 235 с.
22. Плаксин И.Н., Тэтару С.А. Гидрометаллургия с применением ионитов. -Москва: Металлургия, 1964. -282 с.
23. Накомто К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
24. Применение метода инфракрасной спектрофотометрии при изучении продуктов сорбционного процесса извлечения золота// Колыма. - 1976. - № 9. С. 25-27.
25. Владимирова С.Г., Каковский И.А. Физико-химические константы, характеризующие образование и состав низшего цианистого комплекса меди // ЖПХ. - 1950. - Т. XXIII, № 6. С. 580 – 598

26. Копылова Е.А., Ни Л.П. Инфракрасная спектрофотометрия в исследованиях процессов глиноземного производства. - Алма-Ата: Наука, 1987. -264 с.
27. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. - Ленинград: Химия, 1971. - 631 с.
28. Желиговская Н.Н., Черняев Н.И. Химия комплексных соединений. - Москва: Химия, 1966. -388 с.
29. Поваренных А.С. Кристаллохимия и колебательные спектры минералов. Москва, 1981, 181 с.
30. Рахимова С.Д., Кенжалиев Б.К., Ахметова К.Ш. Форма нахождения и относительная сила связи золота и примесных металлов с сорбентом //КИМС. – 2001. – № 4. – С.58-63.
31. Люстгартен Е.И., Ли В., Пашков А.Б. и др. Синтез и исследование сополимеров макропористой структуры // Ж. Пласт. Массы. - 1970. - № 111.
32. Тагер А.А., Пашков А.Б. и др. К вопросу о причине высокой сорбционной способности ионообменных смол // Ж. Высок. молек. соедин. - 1960.- № 2. С. 996-999.
33. Лебедев К.Б., Дрояронов А.Л., Крюкова Э.И. Исследование структуры гелевого и пористого анионита АН-21 методами электронной и оптической микроскопии // Ионообменные процессы в гидрометаллургии цветных и редких металлов// Сб.науч.тр. АН. Каз ССР, Наука, 1972.- Т. 48. С. 23 - 26.
34. Тагер А.А., Цилипоткина М.В., Пашков А.Б. и др. Пористость сополимеров, синтезированных в присутствии неполимеризирующегося разбавителя // Ж. Пласт. Массы. - 1966. - № 3. С. 23 - 26.
35. Бойд Г.Е., Адамсон А.В., Майерс Л.С. В сб. Хроматографический метод разделения ионов. - Москва, 1949. - 333с.
36. Boud G.E., Schubert J., Adamson A.W., //J. Amer. Chem. Soc. 1947.-Vol. 69, P. 2836.
37. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. - Москва: Химия, 1980. - 250 с.
38. Корольков Н.И. Теоретические основы ионообменной технологии. - Рига: Лиесма, 1968.- 290 с.
39. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. -Москва, 1969.-432 с.
40. Батлер Дж. М. Ионные равновесия. -Ленинград: Химия, 1973. -446 с.
41. Знаменский Ю.П. О применимости метода ограниченного объема для исследования кинетики обмена ионов на слабодиссоциирующих ионитах // Ж. Физ. Химия. - 1985. - Т. 59, вып. 2. С.490.
42. Тремийон Б. Разделение на ионообменных смолах. -Москва: Мир, 1967.-428 с.
43. Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К., Абсалямов Х.К., Сариева СЕ. и др. Определение лимитирующей стадии процесса сорбции золота из растворов кучного выщелачивания // Поиск. - 1997.- № 6. С. 10-14.
44. Физико-химические исследования экстракционно-сорбционных процессов извлечения золота из многокомпонентных систем с

использованием новых отечественных ионообменников и разработка на их основе ресурсосберегающих технологий: отчет о НИР /РГП «ИМиО» МОН РК. – Алматы, 2002. – 72 с. – Инв. № 0202РК 01082

45. Ковригина Т.В., Чалов Т.К., Ахметова К.Ш., Ярмухамедов Е.К., Атанова О.В., Полифункциональные аниониты для извлечения ионов золота и примесных компонентов из цианистых растворов кучного выщелачивания // Сборник докладов международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов. – Алматы, 2004. – С. 161-163.

46. Кенжалиев Б.К., Ахметова К.Ш., Атанова О.В., Ярмухамедов Е.К., Способность анионитов на основе эпоксидных и аллильных соединений и некоторых полиаминов образовывать координационные связи с цианокомплексными анионами анионами золота и примесных металлов. // Всероссийская конференция Химия твердого тела и функциональные материалы. – Екатеринбург, –С. 2004. 189

47. Ергожин Е.Е., Кенжалиев Б.К., Чалов Т.К., Ахметова К.Ш., Ковригина Т.В., Ярмухамедов Е.К. Синтез и сорбционные свойства по цианокомплексным анионам золота и примесных металлов анионитов на основе некоторых полиаминов, эпоксидных и аллильных соединений // КАХАК. – 2004. – № 2 (11). – С. 158-162.

48. Беллами Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Издательство Иностранной литературы. – 1963. – 167с.

49. Ергожин Е.Е., Иманбеков К.И. Квантово-химические аспекты синтеза amino- и пиридинсодержащих ионитов на основе эпоксидных соединений. – Алматы: Эверо, 2007. – 238 с.

50. Чалов Т.К., Ергожин Е.Е., Исакова Р.А., Ковригина Т.В., Рожкова А.Г. Аниониты на основе аллилгалогенидов, диглицидилового эфира диоксифенилпропана и некоторых полиаминов, изучение их физикохимических свойств // Известия НАН РК, Сер. Хим. – 2003. – №3. С. 78–84.

51. Чалов Т.К., Ергожин Е.Е., Исакова Р.А., Ковригина Т.В. Полифункциональные аниониты на основе аллилглицидилового эфира и некоторых полиаминов // Журн. Прикл. Химии. – 2004. –Т.77, вып 3. – С. 465-469.

52. А.С. 860471 СССР. Способ получения анионитов. Без права публикации в открытой печати.

53. Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. – Алма-Ата: Казахстан, 1986. – 304 с.

54. Чалов А.К., Чукунова Т., Ергожин Е.Е. Высокопроницаемые аниониты и сульфокатиониты на основе кислорода - и азотсодержащих соединений //Изв. МН и ВО РК. Сер. хим. – 1999. – № 4. – С. 34-63.

55. ГОСТ 10897–64. Методы определения обменной емкости в статических условиях. – М.: Изд-во стандартов,

56. Пришибл Р. Комплексоны в химическом анализе. – М., 1955. – 188 с.

57. ГОСТы 10898.2 – 74; 10898 – 84; 10898.5 – 84. Иониты. Методы физико-химических испытаний. – М.: Изд-во стандартов, 1985. –

58. ГОСТ 19180 – 73. Мембраны ионообменные. Метод определения измерения размеров при набухании. – М.: Издательство стандартов. – 1973. –
59. Атанова О.В., Кенжалиев Б.К., Ахметова К.Ш, Аманжолова Л.У. Структура и сорбционные свойства анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а в золотосодержащих цианистых растворах //Вестник Каз.НТУ им. К.И. Сатпаева. – 2005. – №2 (46). – С. 141-148
60. Брауер Г. Руководство по препаративной неорганической химии. – М.: ИЛ, 1956. – 429 с.
61. Kenzhaliyev B., Koizhanova A., Surkova T., Fischer D., Azlan M.N., Atanova O., Magomedov D., Yerdenova M., Abdyldayev N. Extraction of gold from gravity-flotation concentrates via surfactant and oxidation reagents. Discover Applied Sciences. (2024) 6(11):598. <https://doi.org/10.1007/s42452-024-06281-7>
62. Kenzhaliyev B.K., Tussupbayev N.K., Abdykirova G.Zh., Koizhanova A.K., Fischer D.Ye., Baltabekova Zh.A., Samenova N.O. Evalution of the efficiency of using an oxidizer in the leaching process of gold-containing concentrate. Processes (MDPI) 2024, Volume 12. Issue 5. 973. <https://doi.org/10.3390/pr12050973> www.mdpi.com/journal/processes.

Глава 4. УКРУПНЕННО-ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

4.1 Технологии переработки флотационного концентрата Акбакайского ГМК. Характеристика исходного сырья и методы исследования.

Для проведения испытаний был использован флотационный концентрат Акбакайского ГМК, предварительно отобрана представительная проба для исследования гранулометрического состава с целью определения ситовой характеристики концентрата. Затем концентрат доизмельчали до фракции - 0,04+0,03 мм (95 %). Полученную пробу делили на две части (весом 100 г), одну из них сдавали на рациональный анализ, другую – на химический для определения соединений сопутствующих металлов (меди и железа).

Химический состав основных элементов, содержащих в флотационном концентрате: г/т: Au - 25; Ag - 19,4; %: Cu – 0,074; Fe – 8,3; As – 2,95; Sb – 0,19. Гранулометрический состав: -0,16+0,074 мм - 0,4 %; -0,074+0,038 мм – 4,6 %; -0,038+0 мм – 95 %.

Для проведения биохимического выщелачивания использовали культуральную жидкость бактерий «Т -10 ИМиО» с концентрацией клеток $10^6 - 10^8$ кл./см³, выращенных на стерильном рыбном бульоне, приготовленном на алматинской воде и на бескимпирской воде. Состав бескимпирской воды: мг/дм³, Na – 960,0; Ca – 105,0; Mg – 67,5; Mn – 0,033; Cu – 0,023; Fe – 0,19; Pb – 0,02; As – 0,075; Cl – 890,0; NO₃ – 32,0; SO₄ – 1230,0.

Раствор питательной среды для бактерий в заводских условиях готовится в ферментере во время закачивания воды и при включенной мешалке. Полное растворение сухого питательного бульона происходит во время его нагревания (стерилизации). В случае использования заводского порошка питательного бульона предварительного гидролиза его не производят. При использовании рыбной муки необходим ее предварительный гидролиз. В случае использования мелассы желательно ее осветление. Все дополнительные процедуры по предварительной обработке питательных сред проводят в отдельном помещении вне ферментера, во избежание его загрязнения. Основные контролируемые параметры выращивания бактерий: температура выращивания 18 - 25 °С, pH среды 8,5 - 9,0, перемешивание – 50 - 60 об./мин, аэрация, концентрация бактерий в готовой продукции – 10^6 - 10^8 кл./см³.

Суточный расход культуральной жидкости при указанной производительности завода 30 т и плотности пульпы 1:1,5 составляет 45 т. При выращивании бактерий на мелассе необходимое ее количество – 900 кг/сутки (из расчета 20 г/дм³, 1 % углеводного питания). Затраты на мелассу 9000 тенге в сутки (75 \$ в сутки). Учитывая, что 50 % культуральной жидкости может быть возвращено с оборотным раствором, расход мелассы может быть уменьшен в 2 раза – 450 кг в сутки, что составляет 37,5 \$/сутки.

При выращивании на рыбном бульоне расход сухого бульона на 45 т культуральной жидкости при условии разбавления исходного раствора и с учетом возврата оборотного раствора составит 6,75 кг (из расчета 15 г/дм³).

Затраты на приобретение рыбного бульона – 60750 тенге/сутки или 506 \$/сутки.

Перед биохимическим выщелачиванием концентрат обрабатывали бактериальными растворами в течение 4 часов для закрепления бактерий на поверхности концентрата.

В лабораторных условиях золотосодержащие концентраты были исследованы методом агитационного выщелачивания в агитаторах, изготовленных из оргстекла, емкостью 2 дм³, снабженных двойным дном и стенками для термостатирования. Перед началом выщелачивания раствор выдерживался при заданной температуре, затем 1 кг флотационный концентрат загружали в агитатор.

Испытания с учетом теоретических и экспериментальных данных проводили в сравнительном плане (химическое и биохимическое выщелачивание) они состояли из трех этапов. На первом этапе отрабатывали оптимальные режимы выщелачивания флотационного концентрата (концентрация цианида, температура, плотность пульпы, скорость перемешивания), затем с учетом оптимальных режимов проводили длительные опыты по выщелачиванию, на заключительном этапе проводили сорбционное выщелачивание флотоконцентрата. Концентрация цианида натрия в опытах изменялась в пределах от 0,1 до 1,0 г/дм³, отношение Т:Ж от 1:1 до 1:6, температуры от 10 до 40 °С и скорости перемешивания от 100 до 400 об/мин.

Перед биохимическим выщелачиванием концентрат обрабатывали бактериальными растворами в течение 4 часов для закрепления бактерий на поверхности концентрата. Золотосодержащие концентраты были исследованы методом агитационного выщелачивания в стеклянных агитаторах емкостью 2 дм³, снабженных двойным дном и стенками для термостатирования. Перед началом выщелачивания раствор выдерживался при заданной температуре, затем флотационный концентрат в количестве 1 кг загружали в агитатор.

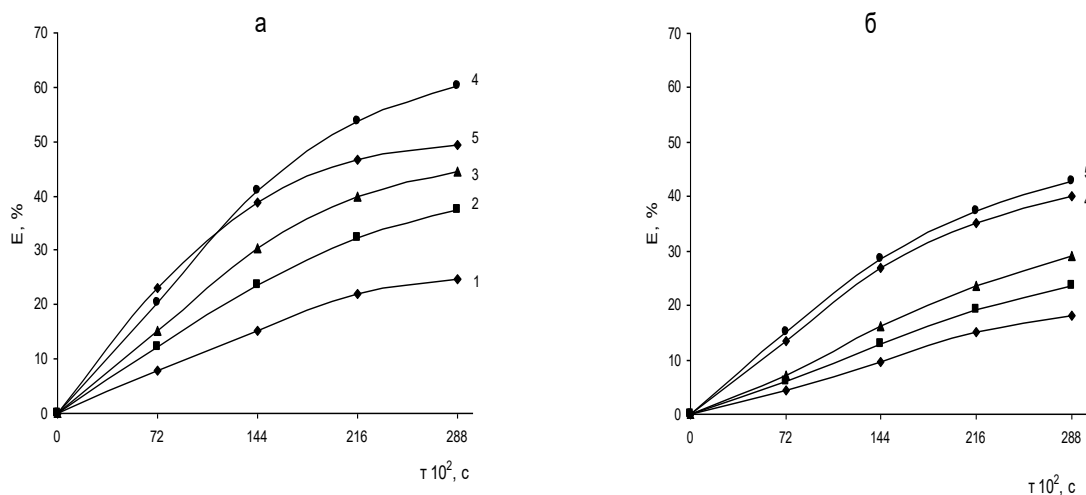
Во время опыта систематически контролировали рН растворов до и после выщелачивания, количество воды для восполнения потерь на испарение, содержание золота, цианида, кислорода.

Периодически (через 6 - 8 часов) проводили химический анализ ионного состав растворов. После каждого опыта весь раствор и кеки выводили из цикла выщелачивания и анализировали на содержание золота, примесных металлов и остаточного цианида.

4.2 Определение оптимальных параметров выщелачивания флотационного концентрата

Изучение влияния концентрации цианида натрия на скорость растворения золота из флотационного концентрата исследовали при рН среды 9,5, Т:Ж=1:2, температуре - 20 °С, скорости перемешивании - 200 об./мин, продолжительность выщелачивания составляла 8 часов.

Анализ результатов исследований, представленных на рис. 4.1 (а) и (б), показывает, что при каждой концентрации цианида прирост извлечения золота в раствор увеличивается со временем до 2-х и 3-х часов выщелачивания, затем постепенно снижается. При концентрации цианида 0,6 г/дм³ извлечение золота бактериальным раствором за 8 часов достигает 60 %, в химическом - около 46 % золота. При высокой концентрации цианида - 1,0 г/дм³ извлечение золота в биохимическом растворе после 2,5 часов резко снижается, а расход цианида натрия по сравнению с химическим выщелачиванием значительно ниже (рис. 4.2).



1 - C_{CN} - 0,1 г/дм³; 2 - C_{CN} - 0,2 г/дм³; 3 - C_{CN} - 0,4 г/дм³; 4 - C_{CN} - 0,6 г/дм³; 5 - C_{CN} - 1,0 г/дм³;

Рис. 4.1 Извлечение золота при взаимодействии флотационного концентрата с биохимическими (а) и химическими (б) растворами в зависимости от концентрации цианида натрия

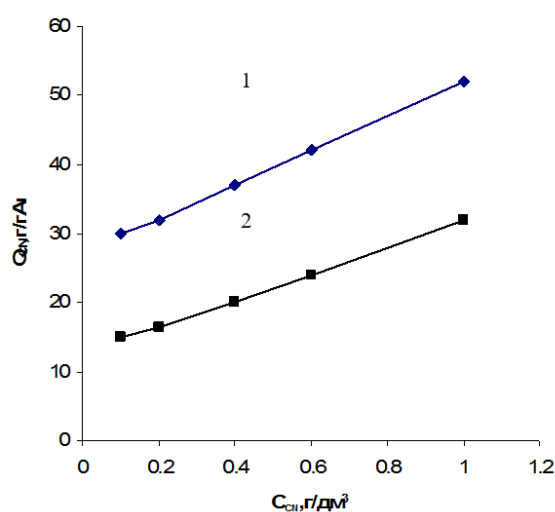
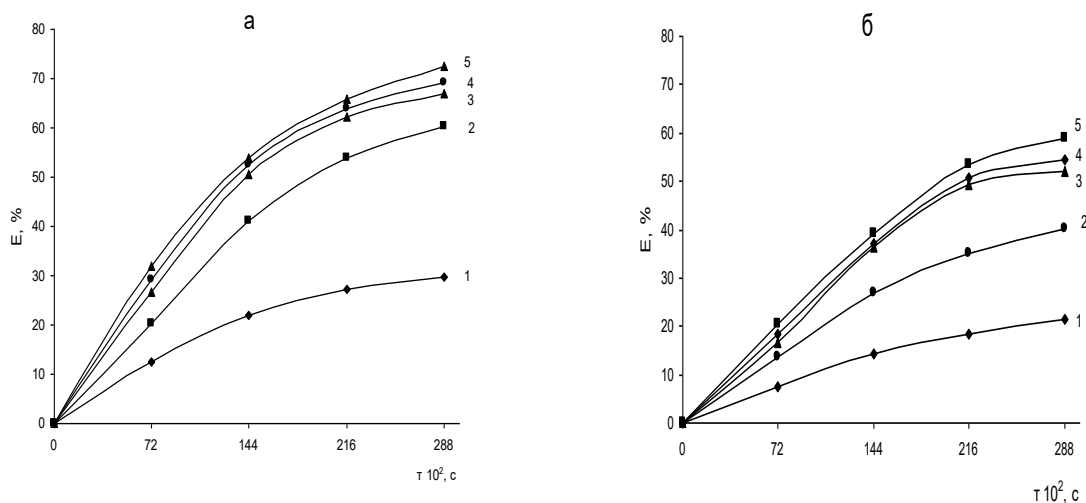


Рис. 4.2 Расход цианида натрия в зависимости от его концентрации при химическом (1) биохимическом (2) выщелачивании

Это объясняется тем, что в этот период времени наряду с растворением золота, идет растворение других примесных элементов - меди, железа, никеля, серебра и других. В процессе выщелачивания при концентрации цианида 0,4 г/дм³ расход цианида на извлечение одного грамма золота почти в 1,5 раза выше, чем при 0,2 г/дм³. Однако, при концентрации цианида натрия 0,2 - 0,4 г/дм³ извлечение золота низкое (35-44 %). Причем, для растворения того же количества золота требуется почти вдвое больше времени, чем при концентрации цианида 0,6 г/дм³. В химическом варианте выщелачивания с увеличением концентрации цианида до 1,0 г/дм³ происходит увеличение степени растворения золота. Так как золото во флотационном концентрате, соответственно и в пульпе, присутствует в виде мелких частиц, вероятность соприкосновения поверхности с раствором выщелачивания велика, поэтому золото растворяется с высокой скоростью. В связи с этим при выщелачивании биохимическими растворами концентрацию цианида можно поддерживать на уровне 0,6 г/дм³, при которой достигаются вполне удовлетворительные результаты (за 8 часов выщелачивания золото извлекается на 60 %).

Влияние отношения фаз Т:Ж на процесс извлечения золота из концентрата в биохимическом и химическом вариантах изучали при постоянной скорости перемешивании (200 об/мин) и при концентрации цианида 0,6 г/дм³. Результаты исследований, приведенные на рис. 4.3 (а) и (б) показывают, что при разных отношениях твердого к жидкому с увеличением продолжительности времени степень извлечения золота возрастает. Следует отметить, что с увеличением отношения Т:Ж концентрация золота при биохимическом выщелачивании снижается с 17,5 до 3,1 мг/дм³, а при химическом - с 10,5 до 2,2 мг/дм³.



1 – Т:Ж= 1:1; 2 - Т:Ж= 1:2; 3 – Т:Ж= 1:4; 4 - Т:Ж= 1:5; 5 – Т:Ж= 1:6.

Рис. 4.3 Извлечение золота при взаимодействии флотационного концентрата с биохимическими (а) и химическими (б) растворами в зависимости от отношения фаз

При выщелачивании флотационного концентрата с высоким Т:Ж и, соответственно, при низких концентрациях золота и других металлов в растворе снижается диффузионное сопротивление на границе фаз «твердое-жидкое», что способствует увеличению скорости растворения не только золота, но и элементов пустой породы.

С увеличением отношения Т:Ж при выщелачивании концентрата увеличивается расход цианида натрия, так, при Т:Ж=1:6 он почти в два раза выше чем при Т:Ж=1:1 (рис. 4.4). Результаты опытов по определению оптимального отношения жидкой фазы к твердой в выщелачиваемой пульпе показывает, что при одинаковой концентрации реагента в растворе извлечение золота тем больше, чем меньше разбавлена пульпа. Установлено, что при Т:Ж=1:6 за 8 часов выщелачивания извлечение золота составляет 73 %, при увеличении плотности пульпы (Т:Ж=1:1) за этот же время извлечение золота падает на 50 %. Поэтому повышение отношения Т:Ж при перемешивании пульпы хотя и увеличивает извлечение золота в раствор, приемлемо не во всех случаях.

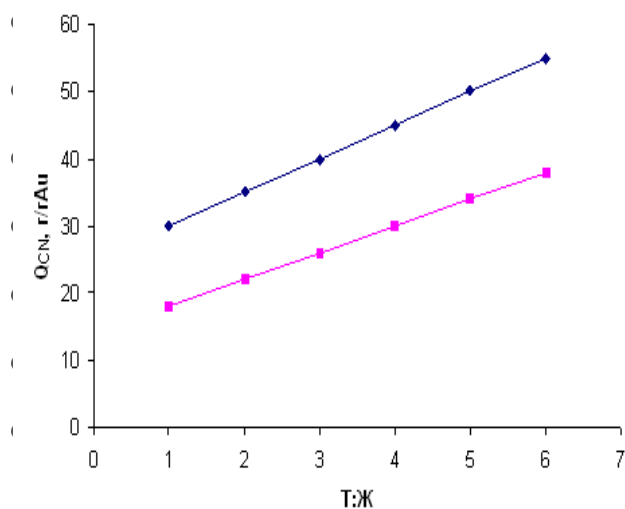
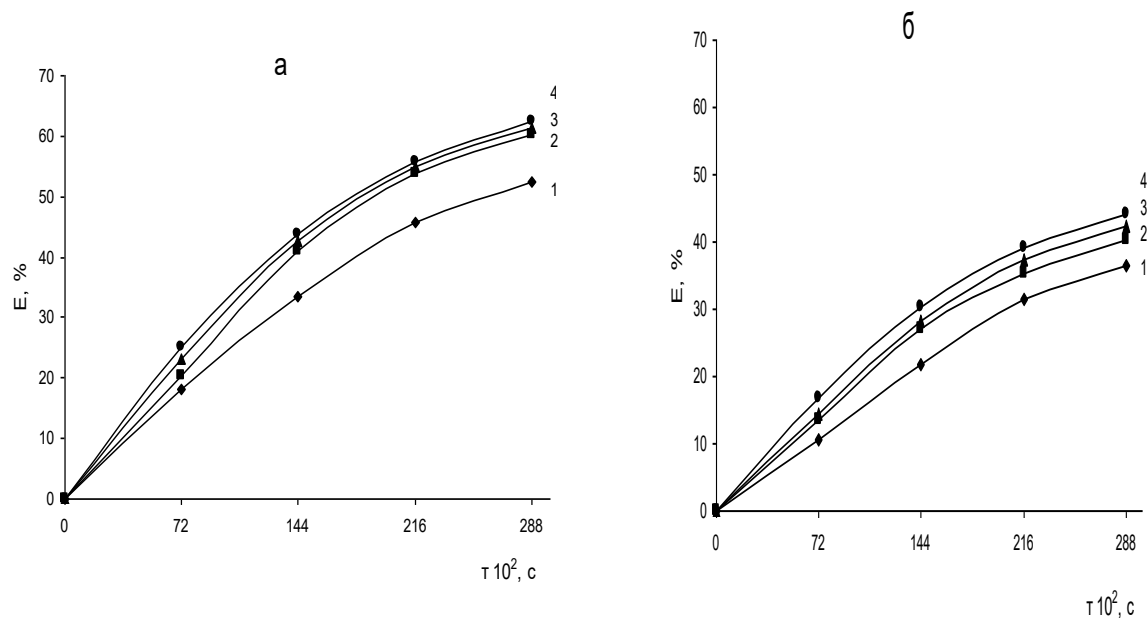


Рис. 4.4 Расход цианида натрия в зависимости от отношения фаз (Т:Ж) при химическом (1) и биохимическом (2) выщелачивании акбакайского флотационного концентрата

Таким образом, увеличение отношения Т:Ж при выщелачивании может способствовать высокому выходу золота в единицу времени. Однако это не всегда целесообразно по следующим причинам: большой расход цианида натрия, воды, электроэнергии. Учитывая вышесказанное, а также данные золотоизвлекательных фабрик, в качестве оптимального отношения фаз было принято Т:Ж=1:2.

Следующим этапом исследований было изучение влияния скорости перемешивания на процесс извлечения золота из флотационного концентрата. Концентрация цианида в опытах была 0,6 г/дм³, отношение Т:Ж=1:2 в присутствии и отсутствии бактерий «Т-10 ИМиО». Анализ полученных данных, представленных на рисунке 5.5 показывает, что с увеличением

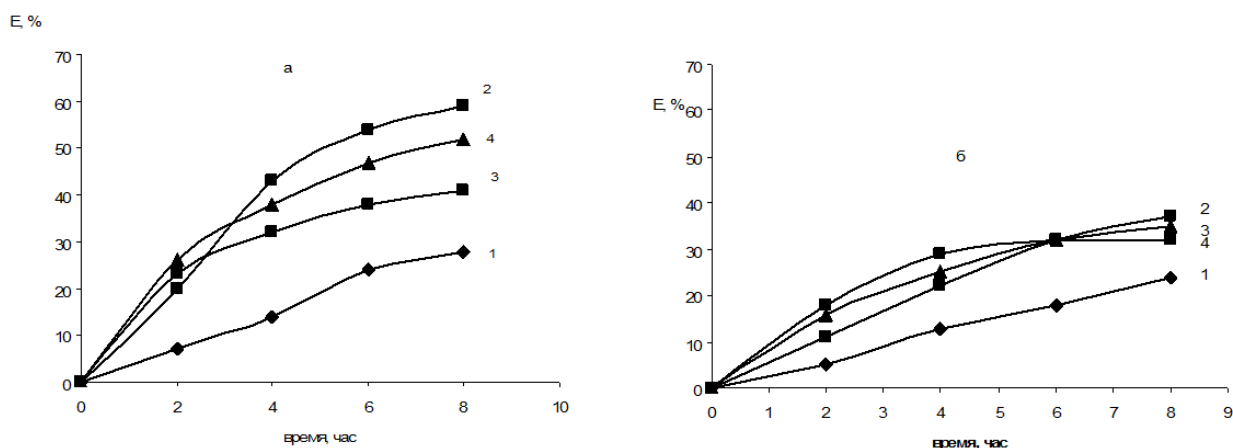
скорости перемешивании от 100 до 200 об./мин для обоих вариантов извлечение золота возрастает. В биохимическом варианте от 52 % до 62 %, в химическом с 36 % до 44 %. Дальнейшее увеличение скорости перемешивании (от 200 до 400 об/мин) приводит к незначительному росту извлечения золота как в бактериальном (рис. 4.5 а, кривые 2-4, так и в химическом вариантах (рис. 4.5 б, кривые 2-4). При этом в биохимическом варианте разброс данных значительно меньше, чем в химическом, что говорит о меньшем влиянии этого фактора на процесс в первом случае.



1 – 100 об/мин; 2 – 200 об/мин; 3 – 300 об/мин; 4 – 400 об/мин

Рис. 4.5 Извлечение золота при взаимодействии флотационного концентрата с биохимическими (а) химическими (б) растворами в зависимости от скорости перемешивании

Повышение температуры выщелачивания с 10 до 20 °С сопровождается увеличением извлечения золота с 28 до 62 % в биохимическом варианте и с 23 до 37 % - в химическом, причем, влияние температуры эффективно лишь в первые 4 часа выщелачивания (рис. 4.6). В дальнейшем ее эффект снижается, по-видимому, из-за активизации побочных процессов выхода сопутствующих элементов и образования пленок, отрицательно влияющих на выход золота и разложение цианида. Повышение температуры до 30 и 40 °С оказывает менее выраженный эффект на интенсификацию процесса также из-за активизации побочных процессов. Оптимальный температурный режим для растворения золота при биохимическом выщелачивании лежит в пределах 20 – 30 °С, что связано с жизнедеятельностью бактерий.



1 – 10 °C, 2 – 20 °C, 3 – 30 °C, 4 – 40 °C

Рис. 4.6 Извлечение золота в зависимости от температуры в процессах биохимического (а) и химического (б) выщелачивания акбакайского флотационного концентрата

Таким образом, в результате проведенных испытаний определены оптимальные параметры процесса выщелачивания флотационного концентрата: Т:Ж=1:2, концентрация цианида 0,6 г/дм³, скорость перемешивания 200 об/мин, температура 20 °C.

4.3 Длительные опыты по выщелачиванию флотационного концентрата Акбакайского ГОКа

Следующим этапом работы было продолжительное (48 часовое) выщелачивание флотационного концентрата, которое проводилось с использованием алматинской и бескимпирской воды. Соответственно культуру бактерий также выращивали на двух типах воды. Во время опытов систематически контролировали pH растворов и количество воды для восполнения потерь на испарение. Периодически (через 8 часов) раствор полностью выводили из цикла выщелачивания и анализировали на содержание золота, примесных металлов и остаточного цианида, а в агитаторы подавали свежий раствор.

В результате укрупненно-лабораторных испытаний получены следующие результаты: за 40 часов биохимического выщелачивания на алматинской воде золота извлечено 93,0 % - по раствору и 90,0 % - по твердому, после химического выщелачивания извлечение золота за 48 часов составляло: по раствору – 70,2 % и по твердому - 67,52 % (табл. 4.1 и 4.2). На бескимпирской воде в биохимическом варианте выщелачивания за тот же период времени извлечение золота достигает 99,2 % - по жидкому и 95,2 % - по твердому, что связано с активизацией деятельности бактерий из-за присутствия в Бескимпирской воде микроэлементов и нитритов, используемых бактериями в процессе роста. В химическом варианте эти показатели ниже, и составляют

соответственно 69,0 % - по раствору и 65,3 % - по твердому. При этом расход цианида натрия при биохимическом выщелачивании составляет 33,3 г/г золота, а в химическом варианте 81,1 г/г золота. Это выше, чем в лабораторных условиях, что связано со значительным расходом растворителя на примесные металлы и разрушением цианида. Как показали исследования (табл. 4.1), максимальная концентрация золота в растворе (15-17 мг/дм³) достигается в первые 8 часов выщелачивания. Как уже отмечалось ранее, раствор на этой стадии полностью выводился и анализировался, а в агитаторы заливали свежий выщелачивающий раствор. Через 16 часов концентрация золота в растворе падает на 64%, к концу 2-х суток уменьшается в 10 раз.

Таблица 4.1 Химический состав примесных элементов после биохимического и химического выщелачивания

День	Содержание элементов: г/дм ³ , мг/дм ³											
	Ag	Fe	Cu	Co	Ni	Zn	Sb	As _{общ}	As ³⁺	SO ₄	S ₂ O ₃	Fe _{общ}
Биохимическое выщелачивание												
1	3,1	25	32	0,3	0,8	2,5	81	0,004	0,004	1152	112	22,3
2	1,4	16,9	22	0,1	0,5	1,7	17,9	0,008	0,002	432	112	15,9
3	0,8	14,9	13	0,1	0,1	0,9	13,9	11	4,5	77	112	13,2
4	0,5	9,4	9,6	н/о	0,3	1	15	6,4	4,8	672	112	16,2
5	0,5	7,2	11,9	н/о	0,2	1,3	32,9	13	2,9	576	84	4,2
6	0,2	0,9	6,9	н/о	0,2	0,9	67,4	10	7,3	288	84	6,6
7	0,3	12,2	6,8	н/о	0,2	0,8	58,7	4	2,7	145	84	5,1
8	0,2	9,5	5,1	н/о	0,2	0,7	29	5,1	3,7	48	84	3,1
Химическое выщелачивание												
1	3,3	14,1	35	0,4	0,9	3,3	23,5	0,003	0,002	1440	140	13,5
2	1,4	7,6	18,6	0,1	0,4	1,8	34	0,005	0,001	480	112	6,8
3	0,8	3,8	8,8	0,1	0,1	0,9	37	9	3,8	192	112	3,2
4	0,6	6,8	7,2	н/о	0,2	0,7	33,7	10	3,5	77	84	3,1
5	0,4	6,4	9,7	н/о	0,1	0,7	28,5	5,6	2,4	77	84	2,7
6	0,2	12,8	5,3	н/о	0,1	0,5	15,7	5	2,4	96	84	2,3
7	0,3	4,8	6	н/о	0,1	0,5	15,2	3,5	2,4	48	84	2,2
8	н/о	2,8	3,2	н/о	0,1	0,3	8,1	5,1	2,7	48	84	2

Такие же закономерности процесса характерны и для цветных металлов. В первые 8 часов выщелачивания концентрация меди в растворе достигает 32,0 мг/дм³; железа – 25 мг/дм³, цинка – 2,5 мг/дм³; никеля – 0,8 мг/дм³; кобальта – 0,3 мг/дм³. В отношении токсичных элементов отмечается другая особенность, что связано, по-видимому, с параллельно идущими процессами их окисления, взаимодействия с компонентами раствора и осаждения. Максимум концентрации мышьяка отмечен в первые 8 часов выщелачивания. Продукты окисления серы – тиосульфат – активно образуется через 32 часа выщелачивания, концентрация его доходит до 112 мг/дм³, в присутствии

галенита в концентрате возможно образование роданида, который в свою очередь является дополнительным растворителем благородных металлов. Дальнейшее окисление тиосульфата до SO_4^{2-} наиболее активно происходит в первые 8 часов выщелачивания, что связано с разложением медных и железных колчеданов, и в промежутке времени 32 – 48 часов, когда идут процессы разложения арсенопирита, пирита и антимонита. В сравнении с обычным цианированием в биохимических растворах идет более (в 2 раза) интенсивный выход железа, особенно к 32 часу выщелачивания, который сопровождается более эффективным образованием тиосульфата, что свидетельствует о более интенсивных и глубоких процессах разложения сульфидных минералов. Интересно, что разложение антимонита в биохимических растворах наиболее интенсивно происходит за период 32 – 48 часов от начала выщелачивания, тогда как в химических – оно происходит уже в первые 8 часов. Поскольку в биохимических растворах отмечено более высокое извлечение золота, то с учетом результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что в данном случае при выщелачивании происходит более глубокое разложение сульфидов железа.

Как уже указывалось, в реальной обстановке выщелачивание на акбакайском месторождении проводится на воде Бескимпирского источника в состав которой в значительных количествах входят ионы кальция и магния, поэтому в процессе выщелачивания было отслежено их содержание в растворе. Результаты по сравнительному анализу растворения золота приведены в табл. 4.2. Как показали эксперименты, использование бескимпирской воды задерживает процесс извлечения золота в первые 16 часов. В дальнейшем культура бактерий адаптируется и, начиная с 24 часа, более интенсивно воздействует на флотоконцентрат, в результате чего удается извлечь 93% золота. Отмеченный факт можно объяснить с одной стороны устойчивостью бактерий к повышенной минерализации воды, с другой – наличием в воде нитратов и других микроэлементов, стимулирующих размножение бактерий. Указанную фазу задержки можно значительно сократить или вообще избежать в результате адаптации бактерий при длительном культивировании их на воде источника.

Что касается сопутствующих элементов, то наблюдается значительное снижение концентрации в растворе железа (в биохимическом варианте – в два раза, в химическом – в три), меди, кобальта, сурьмы, мышьяка. Остается практически без изменения выход серебра, никеля, образование тиосульфата.

Возрастает содержание сульфатов, особенно в химическом варианте, кальция, магния. Интересно, что в биохимическом варианте концентрация в растворе магния в первые 16 часов в 2 раза превышает таковую при химическом выщелачивании, однако, к 24-му часу она резко снижается, в то время как в химическом варианте до конца процесса содержание этого элемента повышается. Содержание кальция в воде при биохимическом выщелачивании несколько выше по сравнению с химическим, к концу процесса концентрация этого элемента резко уменьшается в обоих вариантах из-за выпадения в осадок нерастворимых солей (табл. 4.3).

Таблица 4.2 Влияние продолжительности выщелачивания на выход золота в раствор

Время, час	Извлечение золота из 1 кг концентрата			
	мг		%	
	1	2	1	2
Биохимическое				
8	14,13	11,47	56,5	45,9
16	20,01	19,45	80,0	77,8
24	22,21	22,58	88,8	90,3
32	22,75	24,0	91,0	96,0
40	23,25	24,81	93,0	99,2
Химическое				
8	9,84	9,4	39,36	37,6
18	14,97	14,59	59,9	58,36
24	16,3	15,94	65,2	63,76
32	16,76	16,2	66,68	64,8
40	17,45	16,4	69,8	65,6
48	17,55	16,88	70,2	67,52
56	17,87	16,88	71,48	67,52
Примечание: 1 – выщелачивание на алматинской воде, 2 – на бескимпирской воде				

Что касается твердых продуктов после выщелачивания, то их вещественный состав свидетельствует о том, что одновременно с разрушением сульфидных минералов происходят процессы переосаждения железосодержащих соединений, в частности, в присутствии трехвалентного железа и мышьяка в растворе возможно образование прочного соединения – скородита, что с точки зрения детоксикации растворов выщелачивания является весьма полезным процессом (табл. 4.3). С использованием бескимпирской воды этот процесс в биохимическом варианте идет более интенсивно, о чем свидетельствует повышенное содержание в осадках железа, серы и мышьяка. Установленный технологический режим бактериального выщелачивания золота позволяет повысить его извлечение на 24,7 %, снизить расход цианида в 1,5-2 раза. В процессе выщелачивания флотоконцентрата с использованием гетеротрофных бактерий происходит детоксикация опасных для жизни человека и животных веществ, содержащихся в продуктах переработки упорных золотосодержащих концентратов, что позволяет считать предлагаемую технологию можно считать экологически безопасной.

Таблица 4.3 Химический состав материалов до и после процессов химического и биохимического выщелачивания флотационного концентрата (по твердому)

Компоненты	Содержание элементов в концентрате, Au, Ag г/т, остальные %				
	Исходный	После химического выщелачивания		После биохимического выщелачивания	
		1	2	1	2
Au	25,0	8,25	8,7	2,5	1,2
Ag,	19,4	11,16	10,9	11,2	15,5
Cu	0,074	0,008	0,075	0,058	0,078
Fe	8,30	8,27	3,7	7,75	9,95
Co	0,012	0,011		0,008	0,017
Ni	0,015	0,0135		0,002	0,02
Zn	0,020	0,0129		0,016	0,019
Mg	0,4	3,7		2,6	3,2
Ca	6,2	4,1		4,1	3,6
SiO ₂	49,8	52,0		47,6	47,8
Na	0,91	0,9		0,9	0,9
Sb	0,13	0,11		0,1	0,12
As	2,10	2,05		1,85	2,15
Al ₂ O ₃	11,7	7,4		11,85	9,7
S	5,6	0,9		4,9	7,75
Примечание: 1 – алматинская вода, 2 – бескимпирская вода					

4.4 Сорбционное биохимическое выщелачивание

В последние годы в мировой практике представляет большой интерес использования угля (мелкозернистого и крупнозернистого) для осаждения золота из цианистых пульп. Процесс сорбционного выщелачивания заключается в том, что при выщелачивании уголь в пульпу вносится одновременно. В случае с мелкозернистыми углями его отделяют от пульпы флотацией, крупнозернистые угли отделяют от пульпы методом грохочения. В лабораторных опытах активированный уголь использовали в двумя способами. По первому - сорбцию золота проводили из отфильтрованных растворов после биохимического и химического выщелачивания. При этом установлено, что сорбционная емкость по золоту из растворов биохимического выщелачивания на бескимпирской воде за 48 часов составляет 3,24 мг/г угля, из растворов химического выщелачивания – 2,4 мг Au /г угля.

По второму - сорбцию золота проводили из пульп во время выщелачивания. При проведении опытов по сорбционному биохимическому выщелачиванию сначала была произведена предварительная обработка (перемешивание пульпы в течение 4 часов для закрепления бактерий на частицах концентрата), затем осуществляли 4-х часовое выщелачивание.

Выщелачивание проводили на бескимпирской воде раствором цианида натрия в концентрации $0,6 \text{ г/дм}^3$, концентрация бактерий была равна 10^8 кл./см^3 , отношение Т:Ж=1:2, температура - 20°C . Затем добавляли уголь, расход которого составлял 10 г/кг, 20 г/кг, 30г/кг золота и в течение 48 часов проводили сорбционное выщелачивание.

Установлено [1, 2], что в течение указанного периода времени на уголь перешло от 95,0 до 99,3 % растворенного золота в зависимости от количества загруженного угля. Сквозное извлечение золота по твердому составляет 95,2%, по жидкому – 99,2%. Оптимальными условиями сорбционного процесса как биохимическим, так и химическим методами являются: концентрация цианида $0,6 \text{ г/дм}^3$, Т:Ж=1:2, рН 9,5, скорость перемешивания 200 об/мин, температура 20°C , время нахождения угля в пульпе 4 часа. На основании проведенных укрупненных- лабораторных испытаний предложена усовершенствованная технологическая схема интенсификации процесса переработки упорного флотационного концентрата акбакайского ГМК (рис. 4.7).

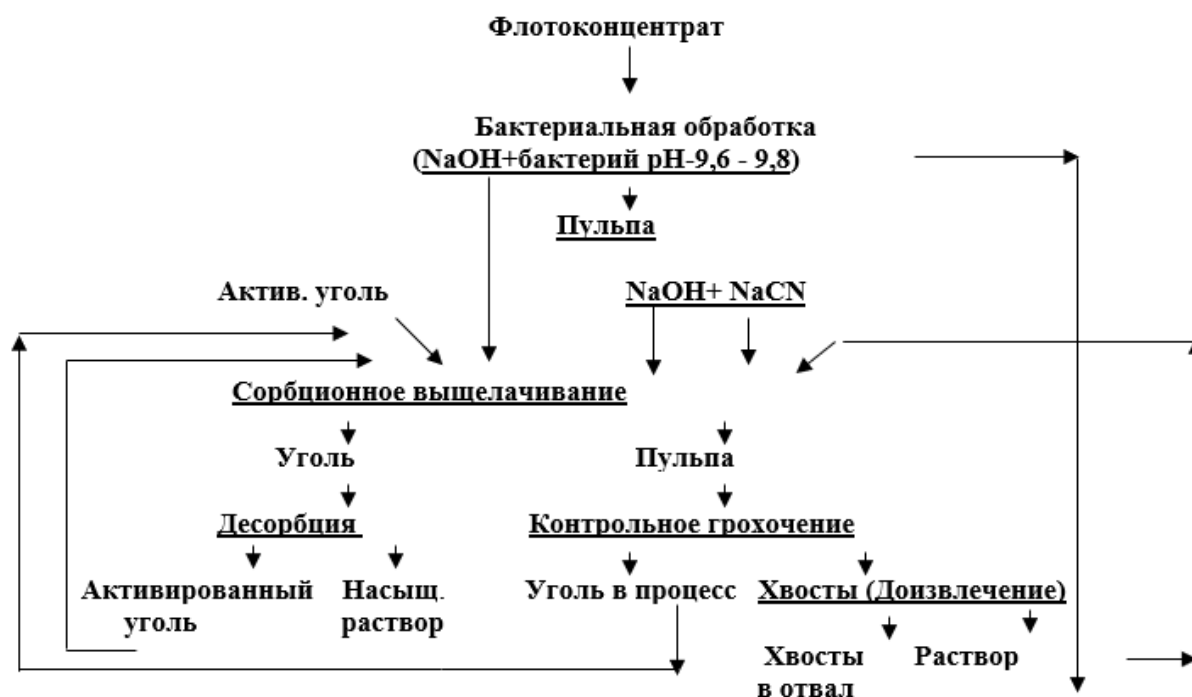


Рис. 4.7 Усовершенствованная схема технологии сорбционного биохимического выщелачивания акбакайского флотоконцентрата

Таким образом, проведенные лабораторные исследования показали целесообразность переработки флотационного концентрата растворами в присутствии бактерий и полностью подтвердили результаты исследований биохимического выщелачивания золотосодержащего флотационного концентрата Акбакайского ГОКа. Полученные данные свидетельствует об увеличении степени извлечения золота и снижении расхода цианида натрия при выщелачивании флотоконцентрата в присутствии гетеротрофных бактерий «Т-10 ИМиО и дают основание считать целесообразным

использование сорбционного биохимического выщелачивания для модернизации существующей технологии.

4.5 Расчет ориентировочной себестоимости золота, полученного при биохимическом выщелачивании акбакайского флотационного концентрата

Производительность процесса биохимического выщелачивания акбакайского лотационного концентрата -30 т флотоконцентрата в сутки с содержанием золота 25 г/т. Выпуск при 100 % извлечении составляет 750 г золота в сутки. Реальный выпуск по заводу при 74 %-ном извлечении – 555 г золота в сутки. Добавочное количество золота – 120 г в сутки. При стоимости 29 \$/г прибыль составит 3480 \$/сутки.

Расход цианида. При соотношении Т:Ж=1:1,5 по заводской технологии предусматривается использование 1,5 кг цианида на 1 тонну концентрата. Расход цианида на 30 т флотоконцентрата составляет 45 кг/сутки (81,1 г/г золота). По новой технологии требуется в 2 раза меньше цианида, т.е. 22,5 кг/сутки (33,3 г/г золота). При стоимости 1 т цианида 2500 \$ экономия по цианиду составит 56,25 \$/сутки.

Расход питательной среды на выращивание бактерий. Суточный расход культуральной жидкости при указанной производительности завода и плотности пульпы составляет 45 т.

1. При выщелачивании бактерий на мелассе – 900 кг (из расчета 20 г/дм³, 1 % углеводного питания). Стоимость мелассы 9000 тенге в сутки (75 \$ в сутки). Учитывая, что 50 % культуральной жидкости может быть направлено в оборот, расход мелассы может быть уменьшен в 2 раза – 450 кг в сутки, что составляет 37,5 \$/сутки. Чистая прибыль составит 3498,75 \$/сутки или 127 743 \$/год.

2. При выращивании на рыбном бульоне расход сухого бульона на 45 т культуральной жидкости при условии разбавления исходного раствора и с учетом возврата оборотного раствора составит 6,75 кг (из расчета 15 г/дм³). Стоимость рыбного бульона – 60750 тг/сутки. Чистая прибыль составит 3030,25 \$ в сутки или 1106041 \$/сутки.

В результате укрупненно-лабораторных испытаний получены следующие результаты: за 40 часов биохимического выщелачивания на алматинской воде золота извлечено 93,0 % - по раствору и 90,0 % - по твердому, после химического выщелачивания извлечение золота за 48 часов составляло: по раствору – 70,2 % и по твердому - 67, 52 %. Оптимальные параметры процесса выщелачивания флотационного концентрата: Т:Ж=1:2, концентрация цианида 0,6 г/дм³, скорость перемешивания 200 об/мин, температура 20 °С. Рекомендуется провести укрупненные испытания на Акбакайском ГМК с уточнением расхода бактерий и при рН раствора 10-11 в объеме 1,5 м³.

4.6 Разработка технологии селективного сорбционного концентрирования золота. Разработка сорбционных способов разделения золота и примесных компонентов

При создании технологии селективной сорбции золота в ее основу были заложены разработанные способы сорбционного разделения золота и примесных элементов и концентрирования золота в фазе анионита АМ-2Б из цианидно-щелочных растворов.

Испытания разработанной технологии были проведены на промышленных растворах кучного выщелачивания сульфидных руд Васильковского месторождения. Цианидные золотосодержащие растворы кучного выщелачивания характеризуются повышенной концентрацией примесных металлов и серосодержащих соединений при низком содержании золота, а также наличием значительного количества тонких взвесей размером в несколько микрон и мельче ($< 0,001$ мм), удерживающихся в течение длительного времени во взвешенном состоянии, что обуславливает трудность переработки таких растворов.

Взвешенные вещества, представленные тонкодисперсными частицами, закрывают поры сорбента и, являясь нерастворимыми осадками, препятствуют доступу ионов дицианоауратов к активным группам сорбента, вызывая его экранизацию и пассивацию. Основу адсорбированного осадка по данным рентгенофазового анализа, проведенного снятием рентгенограмм образцов на рентгеновском спектрофотометре ДРОН - 3М с использованием $\text{Co} - \text{K}\alpha$ - излучения со скоростью 2 град/мин, составляет кальцит CaCO_3 , вторая по содержанию фаза - кварц $\alpha \cdot \text{SiO}_2$, далее слюда типа мусковит $\text{K}_{<1} \text{Al}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, каолинит $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$, полевой шпат типа альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, что идентифицируется с составом крупнодисперсного осадка, выделяемого из растворов известными способами (отстоем, фильтрацией). Сорбция золота из неочищенных растворов осуществляется всего на 30 - 50 %.

Существующая в настоящее время операция очистки растворов, осуществляемая методом фильтрации на рамных фильтр-прессах или вакуум-фильтрах весьма проблематична и сложна из-за быстрого забивания фильтровальной ткани и проскока тонковзвешенных частиц. Дальнейшая операция переработки, получаемых в результате осаждения, цианидных осадков (шламов) с весьма сложным вещественным составом, заключающееся в сернокислотном их выщелачивании, протекающее с бурным пенообразованием и сопровождающееся выделением ядовитых газов: синильной кислоты HCN , арсина AsH_3 , стибина SbH_3 , обуславливает необходимость проведения процесса в изолированном помещении с кислотоупорной герметичной аппаратурой и мощной приточно-вытяжной системой.

В этой связи были проведены исследования и установлена возможность очистки золотосодержащих растворов от тонких взвесей путем кратковременной обработки промышленных растворов анионитом АМ-2Б, при незначительном его расходе, составившем 0,1 % от объема исходного

раствора, что позволило ускорить сорбцию золота примерно в два раза и попутно частично очистить растворы от серусодержащих соединений. При переработке цианидных растворов с повышенным содержанием серы 200 - 1000 мг/дм³ и более происходит резкое снижение селективности извлечения золота из-за ее сорбции, оказывающей депрессирующее влияние на рабочую емкость анионита АМ-2Б по золоту, и значительного количественного превышения серы над содержанием золота в фазе ионита.

Удалением из цианидных растворов кучного выщелачивания только тонковзвешенных частиц и серусодержащих соединений, требуемой селективности извлечения золота не достигается. Степень извлечения, как золота, так и примесных металлов из очищенных растворов значительно возрастает. Соизвлечение присутствующих в цианидных растворах примесей цветных металлов и железа, оказывает депрессирующее влияние на рабочую емкость анионита по золоту, значительно снижая его величину. Количество примесей в фазе анионита может во много раз превышать содержание золота. Ранее установлено, что изменением объемного соотношения сорбента и раствора, возможно, повысить степень разделения золота и примесных компонентов. Однако, ограничиваясь лишь преимущественным распределением золота в фазу ионита невозможно добиться качественного отделения его от сопутствующих примесей (табл. 4.4).

Таблица 4.4 Влияние объемного соотношения сорбента и раствора на сорбционную способность золота и примесных металлов

$\frac{V_{\text{см}}}{V_{\text{р-ра}}}$	Степень извлечения, %				Содержание на смоле, мг/г				Коэффициент разделения			Селективность
	Au	Cu	Zn	Fe	Au	Cu	Zn	Fe	Au/Cu	Au/Zn	Au/Fe	
1:200	97	69,1	76	50	1,16	7,6	2,1	0,65	13,2	8,8	29	0,11
1:400	81	50	69	24	0,97	5,5	1,86	0,31	4,2	1,91	13,5	0,13
1:600	68	30	48	17,6	0,82	3,3	1,31	0,23	5,0	2,3	10,3	0,17
1:1000	40	15,7	25	5,2	0,48	1,7	0,68	0,1	3,5	1,2	6,7	0,19

Как видно из данных таблицы, примесные металлы, совместно сорбирующиеся из технологического раствора, состава, мг/дм³: золота - 1,2; железа - 1,3; цинка - 2,7; меди - 11,0; кобальта - 0,2; никеля - 0,3; г/дм³: цианид ионов - 0,06; гидроксил-ионов - 0,9, при времени сорбции равном 20 часам, концентрируются в фазе сорбента АМ-2Б, значительно снижая селективность извлечения золота и рабочую емкость сорбента, что обуславливает повышенный расход смолы. Поэтому возникла необходимость в разработке способов по депрессированию сорбируемости примесных компонентов в очищенных золотосодержащих растворах.

Ранее проведенные исследования по влиянию различных факторов на сорбционную способность примесных компонентов и выявленные

закономерности, стали основой новых разработанных способов селективного извлечения и концентрирования золота для получения высокочистых и богатых по золоту элюатов [1].

При разработке способов использовали цианидно-щелочной раствор кучного выщелачивания, постоянного состава, мг/дм³: золота - 1,9; железа - 0,4; цинка - 0,9; меди - 21,2; кобальта - 0,5; никеля - 0,5; г/дм³: сульфат-ионов - 0,29; тиосульфат-ионов - 0,25; цианид ионов - 0,06; гидроксил-ионов - 0,3.

I способ. Сорбция золота анионитом смешанной основности, в котором исходный раствор предварительно обрабатывают анионитом в количестве не более 0,1 % от объема исходного раствора при времени контакта фаз 1-3 часа. После отделения анионита и тонких взвесей в очищенный раствор добавили цианид-ионы до концентрации 0,5 г/дм³ и дальнейшую сорбцию золота ведут свежей порцией анионита АМ-2Б, при его расходе 0,1 % от объема приготовленного раствора.

Проведение предварительной обработки растворов анионитом, взятом в количестве более 0,1 % от объема исходного раствора при времени контакта фаз более 3 часов приводит к соизвлечению золота. При проведении предварительной обработки растворов анионитом менее 1 часа не достигается полнота очистки от тонких взвесей. Проведение сорбции золота при снижении концентрации цианид-ионов менее 0,5 г/дм³ приводит к снижению селективности извлечения золота и рабочей емкости анионита. Проведение предварительной обработки цианистых растворов сложного солевого состава и последующей сорбции золота в заданных условиях позволяют сконцентрировать золото в фазе сорбента до 16 мг/г [2].

II способ извлечения золота из цианистых растворов сложного солевого состава, включает сорбцию золота анионитом смешанной основности, в котором сорбцию ведут при концентрации цианид-ионов 0,5 - 1,5 г/дм³, гидроксил-ионов не менее 10 г/дм³ и расходе анионита 0,17 - 0,25 % от объема раствора.

Проведение сорбции золота при заданной концентрации цианид- и гидроксил-ионов и указанном расходе анионита позволяет повысить селективность извлечения золота и рабочую емкость ионита за счет депрессирования сорбции примесей цветных металлов, железа и серосодержащих соединений.

Проведение сорбции золота при концентрации цианид- и гидроксил-ионов менее 0,5 г/дм³ и 10 г/дм³, соответственно, и расходе анионита более 0,25 % от объема раствора приводит к повышению степени извлечения примесных элементов и снижению селективности извлечения золота. При повышении концентрации цианид-ионов более 1,5 г/дм³ и снижении расхода анионита менее 0,17 % от объема раствора происходит замедление скорости извлечения золота и скорости насыщения анионита.

III способ извлечения золота из цианистых растворов сложного солевого состава, сорбцией золота анионитом смешанной основности, в котором исходный раствор предварительно обрабатывают анионитом в количестве не более 0,1 % от объема исходного раствора при времени контакта фаз 1 - 3 часа,

а сорбцию ведут при концентрации цианид-ионов 0,5 - 1,5 г/дм³, гидроксил-ионов не менее 10,0 г/дм³ и расходе анионита 0,17 - 0,25 % от объема раствора.

Проведение предварительной обработки цианистых растворов сложного солевого состава при заданных условиях позволяет очистить их от тонковзвешенных частиц, являющихся носителями коллоидных свойств, адсорбцией. Кроме того, предварительная обработка растворов позволяет частично удалить из них серосодержащие соединения (~ 30 - 50 %). Проведение сорбции золота из очищенных растворов при указанных концентрациях цианид- и гидроксил-ионов и расходе анионита обеспечивает депрессирование сорбции примесных компонентов. Совокупность отличительных признаков позволяет повысить селективность извлечения золота и рабочую емкость анионита.

В табл. 4.5 представлены сравнительные данные Васильковской насыщенной смолы и смол, насыщенных разработанными способами.

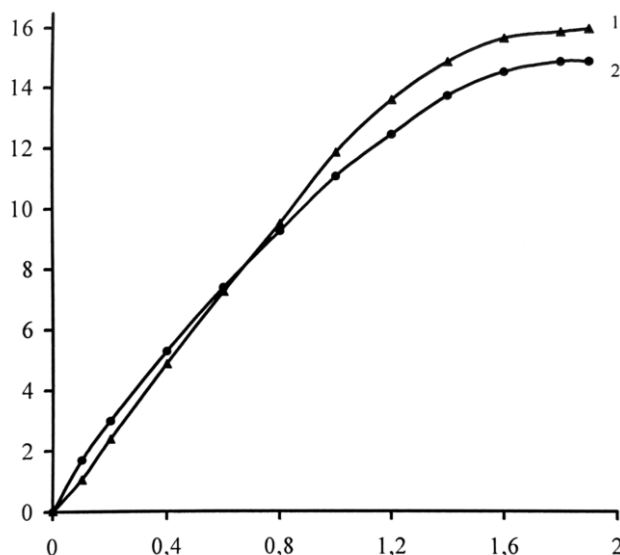
Таблица 4.5 Сравнительные данные Васильковской насыщенной смолы

Примеры	Сорбционная емкость, мг/г						Относительная селективность, Au X примесей
	Au	Zn	Cu	Fe	Co	Ni	
I способ	16,0	6,0	7,0	0,30	0,38	0,92	1,10
II способ	14,5	1,5	6,0	0,20	0,30	0,90	1,63
III способ	16,1	1,50	5,0	0,4	0,30	0,9	1,99
Насыщенная смола Васильковск	5,0	4,6	4,8	1,7	5,1	0,8	0,29

4.7 Распределение золота и примесных компонентов при сорбции анионитом АМ-2Б из производственных растворов

С целью проверки разработанных способов изучена сорбция из цианидно-щелочных растворов кучного выщелачивания руд Васильковского ГОКа содержащих, мг/дм³: золота - 1,9; железа - 0,4; цинка - 0,9; меди - 21,2; кобальта - 0,5; никеля - 0,5; при соотношении объема сорбента и объема раствора равном 1:1000.

Обязательным условием при проведении исследований является снятие и изучение изотерм сорбции, которые характеризуют ионообменное равновесие при постоянной температуре. Ионообменное равновесие для анионита АМ-2Б в принятых условиях проведения процесса сорбции характеризуется полученными кривыми насыщения, т.е. изотермами сорбции (рис. 4.8).



Ось абсцисс - концентрация золота (водн.), мг/дм³, ось ординат - концентрация золота (орг.), мг/г. Обозначения кривых: при Т:Ж = 1:1000 (1); Т:Ж=1:500(2)

Рис. 4.8 Изотермы сорбции золота анионитом АМ-2Б

Анализируя первую изотерму сорбции золота, полученную при $V_{см}:V_{р-ра}$ равном 1:1000 и концентрации, г/дм³: CN^- - 1,5; OH^- - 1,0 (кривая 1), можно выделить два участка - прямолинейный и горизонтальный. Концентрация золота в фазе сорбента, отвечающая горизонтальному участку изотермы сорбции характеризует емкость сорбента в данных условиях. Насыщение сорбента достигается при $V_{см}:V_{р-ра} = 1:1000$ и составляет по золоту 16,2 мг/г, при содержании в нем, мг/г: цинка - 6,0; меди - 6,6; железа - 0,3.

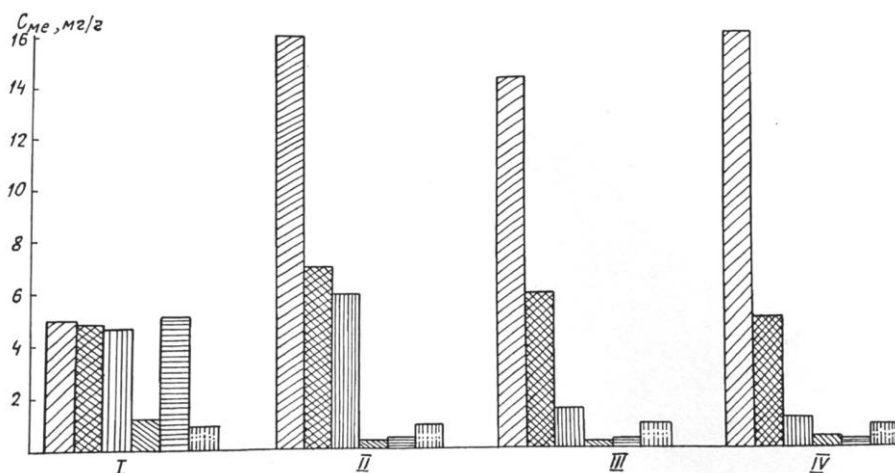
Выпуклая изотерма сорбции золота указывает на извлечение комплексного аниона золота из растворов с достаточной селективностью и полнотой.

Уменьшение соотношения объема сорбента к объему раствора до 1:500 при концентрации, г/дм³: CN^- - 1,5; OH^- - 1,0; приводит к резкому снижению селективности извлечения благородного металла, понижению содержания золота на смоле до 10,0 мг/г и повышению концентрации примесных металлов в фазе сорбента, особенно меди (с 6,6 мг/г до 13,8 мг/г).

Учитывая, что положение кривой изотермы сорбции в значительной степени зависит от состава раствора, была снята изотерма сорбции золота для цианидно-щелочных растворов при Т:Ж = 1:500 и концентрации, г/дм³: CN^- - 1,5; OH^- - 10,0 (кривая 2). Повышение щелочности до 10,0 г/дм³ и наличие свободных CN^- - ионов в исследуемых растворах позволяет добиться высокой селективности процесса. Однако сорбент обладает несколько пониженной емкостью по золоту (15,7 мг/г) в растворах с высокой равновесной концентрацией. Менее выпуклый вид изотермы сорбции при 1:500 свидетельствует о конкурирующей сорбции металлов - примесей. Введение в указанные растворы дополнительных CN^- - и OH^- - ионов позволяет обеспечить не только высокую емкость сорбента по золоту, но и требуемую

селективность. Содержание основных примесных компонентов в фазе сорбента составило, мг/г: меди - 5,0; цинка - 1,5; железа - 0,4.

Благодаря разработанным способам очистки и депрессирования сорбционной способности примесных элементов, составляющих основу новой технологической схемы селективного извлечения драгоценного металла, удалось сконцентрировать золото в объеме сорбента до 16 мг/г, что превышает его содержание в насыщенной смоле, применяющейся в технологической схеме Васильковского ГОКа, в 3 - 5 раз (3,3 - 5,0 мг/г), повысить селективность извлечения золота в 3,2 - 6,9 раз, рабочую емкость в 3 раза (рис. 4.9).



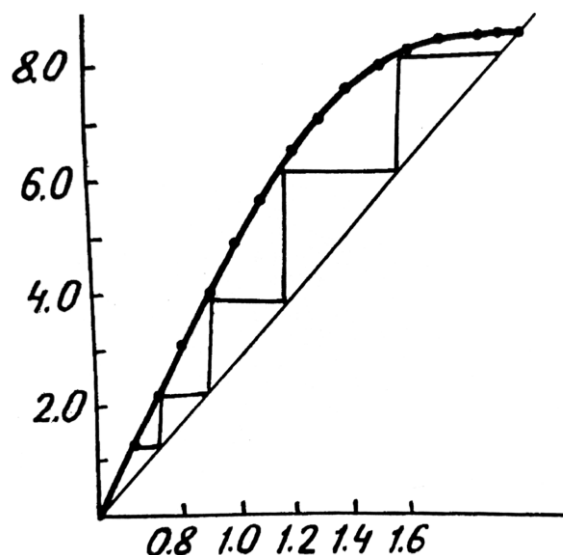
I - по технологии Васильковского ГОКа, II, III, IV - разработанными способами.

Рис. 4.9 Содержание золота и примесных металлов в насыщенном анионите АМ-2Б

Проверка предлагаемых способов показала перспективность их использования не только для свежих сорбентов, но и для сорбентов, находящихся в технологическом цикле сорбции.

Для оценки селективности рабочей смолы Васильковского ГОКа к дицианоаурат анионам построена изотерма обмена, позволяющую оценить оптимальные пределы извлекаемого иона по разработанным способам. Опыты проводились в статических условиях. Навеска анионита составляла 1 г. Время контакта системы ионит - раствор 24 ~ 48 часов. Исходный раствор содержал, мг/дм³: золота - 1,9; железа - 0,4; цинка - 0,9; меди - 21,2; кобальта - 0,5; никеля - 0,5; при соотношении объема сорбента и объема раствора равном 1:500 и концентрации, г/дм³: CN⁻ - 1,5; OH⁻ - 10,0. Экспериментальные данные представлены на рис. 4.10. Выпуклость изотермы обмена анионита характеризует его селективность и полноту к поглощаемым анионам золота, а также свидетельствует о большой движущей силе процесса при максимальном его извлечении и минимальном числе ступеней сорбции. Насыщение сорбента составляет по золоту - 8,5 мг/г. Рабочая линия, построенная по изотерме обмена, показывает, что для полного насыщения сорбента требуется не менее 6 ступеней сорбции.

Следовательно, при проведении сорбции золота при соотношении Т:Ж равном 1:500 и концентрации, г/дм : CN^- - 1,5; OH^- - 10,0; обеспечивается полнота извлечения и концентрирования золота анионитом АМ-2Б с отделением его от основной массы примесных металлов (меди, цинка, железа и кобальта).



Ось абсцисс - концентрация золота (водн.), мг/дм³, ось ординат - концентрация золота (орг.), мг/г.

Рис. 4.10 Изотерма сорбции золота анионитом АМ-2Б

Таким образом, разработанные способы селективного извлечения золота в фазу сорбента легли в основу новой сорбционной технологии, позволяющей сконцентрировать золото до 16 мг/г сорбента, увеличить продолжительность цикла сорбции и более рационально использовать сорбент, что отражается весьма благоприятно на себестоимости процесса.

4.8 Разработка способа разделения золота и примесных металлов на стадии элюации

Установленная закономерность влияния цианидно-щелочного раствора на элюацию кобальта, меди, цинка, железа, никеля и серусодержащих соединений и определения оптимальных режимов проведения процесса позволили разработать эффективный способ разделения золота и примесных компонентов на стадии элюации, включающий кратковременную обработку смолы щелочным цианидным раствором с концентрацией 25 - 30 г/дм CN^- и 8 - 10 г/дм OH^- ионов [3]. Обработка насыщенной смолы, с содержанием, мг/г: Аи - 3,36; Со - 3,1; Си - 4,6; Zn - 2,5; Fe - 8,1; Ni - 0,6 цианидными растворами заданной концентрацией позволяет разрушить прочные комплексы металлов - примесей со смолой, тем самым, снижая их концентрацию в фазе смолы. При этом извлечение кобальта и меди определяется заданной концентрацией

цианида натрия в промывном растворе. Более полное вымывание кобальта происходит вследствие образования в крепких цианидных растворах при контакте с насыщенной смолой роданистых соединений, являющихся хорошими десорбентами кобальта. Одновременно с кобальтом и медью в раствор переходит частично никель и цинк. Увеличение концентрации гидроксил-ионов в промывном цианидном растворе до 10 г/дм позволяет, более чем, в три раза повысить степень перехода цинка в промывной раствор. Степень очистки смолы от примесей составляет, %: 90 - 95 кобальта; 95 - 91 меди; 30-35 цинка; 25-30 никеля. Потери по золоту составляют не более 0,9 % за счет сокращения соотношения объемов насыщенной смолы и элюентов, а также сокращения времени их контакта при высокой скорости элюации.

Кроме того, проведение обработки смолы в заданных условиях позволяет осуществить очистку при обычной температуре, что упрощает технологический процесс и предотвращает разрушение смолы.

Предлагаемый способ позволяет существенно повысить степень очистки, насыщенной из цианидных растворов кучного выщелачивания, золотосодержащей смолы от примесей кобальта, меди, цинка и никеля, за счет чего увеличивается рабочая емкость смолы по золоту и снижается расход дорогостоящего сорбента.

4.9 Описание технологической схемы

Способы разделения золота и примесных компонентов на стадии сорбции и элюации составили основу разработанной технологии селективного концентрирования золота из цианидных растворов кучного выщелачивания.

Предлагаемая технология основана на схеме селективного сорбционного концентрирования золота анионитом АМ-2Б из цианидно-щелочных растворов кучного выщелачивания золотодобывающей промышленности. Перед стадией сорбции золота проводят предварительную очистку цианидных растворов анионитом АМ-2Б от тонких взвесей и серусодержащих соединений. На стадии сорбции золото концентрируют в фазе сорбента с отделением его от основной массы примесных компонентов: меди, цинка, железа, кобальта, никеля и других примесей.

При весьма низком содержании золота в промышленных растворах, относительно других компонентов, селективное сорбционное концентрирование драгоценного металла анионитом АМ-2Б позволяет получать насыщенные по золоту сорбенты, из которых в результате десорбции золота достигается высокая степень концентрации благородного металла в товарных регенератах.

Технологическая схема селективного концентрирования золота состоит из двух переделов: подготовки сорбента и непосредственно самой сорбции.

Подготовка сорбента предназначена для возвращения в технологический цикл сорбции насыщенной смолы после сорбции золотосодержащего концентрата Васильковского ГОКа, отравленной ядовитыми цианидными

соединениями кобальта и заключается в элюации цианидно-щелочными растворами. Сорбция золота включает следующие операции: предварительную очистку производственных растворов, корректировку очищенных золотосодержащих цианидных растворов, сорбцию золота из очищенных растворов, элюацию благородного металла, периодическую элюацию кобальта и электролиз (рис. 4.11).

Подготовка сорбента. Насыщенный металлами сорбент промывают раствором цианида натрия с концентрацией 25 г/дм³ цианид-ионов и 10 г/дм³ гидро-ксил-ионов. Промывной раствор подают в сорбционную колонну под напором насосом из бака для приготовления промывного цианидного раствора. Цианидная отмывка сорбента, предназначенная для его очистки от кобальта, меди и частично от никеля, цинка снимает со смолы 95 % кобальта, 97 % меди, до 25 - 30 % цинка и никеля. Продолжительность обработки смолы раствором цианида натрия составляет 0,5 - 1,0 часа, расход элюента - 5 - 10 объемов на 1 объем смолы. Температура процесса 294 К. Потерь благородных металлов из фазы сорбента не наблюдалось из-за кратковременной отмывки сорбента. Выходной раствор после обработки смолы используют для последующей цианид-ной отмывки насыщенного сорбента и так до достижения определенной концентрации металлов-примесей в растворе, меди до 3 г/дм³; кобальта до 1 г/дм³. Насыщенный примесями раствор выводится из оборота и самотеком поступает в бак для приготовления выщелачивающих растворов, где разбавляется обеззолоченным раствором до концентрации цианида натрия 0,5 - 1 г/дм³.

Подготовка золотосодержащих растворов кучного выщелачивания к сорбции. Производственные растворы кучного цианирования значительно загрязнены механическими и коллоидными взвесями, тонкими шламистыми или иловыми частицами, легко адсорбирующимися на поверхности сорбента, забивая поры ионита, что затрудняет проведение процесса и снижает извлечение золота. Поэтому для выделения механических взвесей, как и в промышленности, предусматривается осветление исходных золотосодержащих растворов в специальных шламоотстойниках. После проверки качества отстоя, осветленный раствор декантируется и закачивается в сорбционные колонны.

Очистка производственных растворов. Проведение предварительной обработки цианистых растворов сложного солевого состава позволяет очистить их от тонковзвешенных частиц, забивающих поры сорбента, а также частично удалить из них серосодержащие соединения (~ 30 - 50 %). Исходный раствор предварительно обрабатывают анионитом в количестве не более 0,1 % от объема исходного раствора при времени контакта фаз 1 - 3 часа, в одну стадию. Сорбент АМ-2Б после обработки раствора используют для последующей очистки производственного раствора.

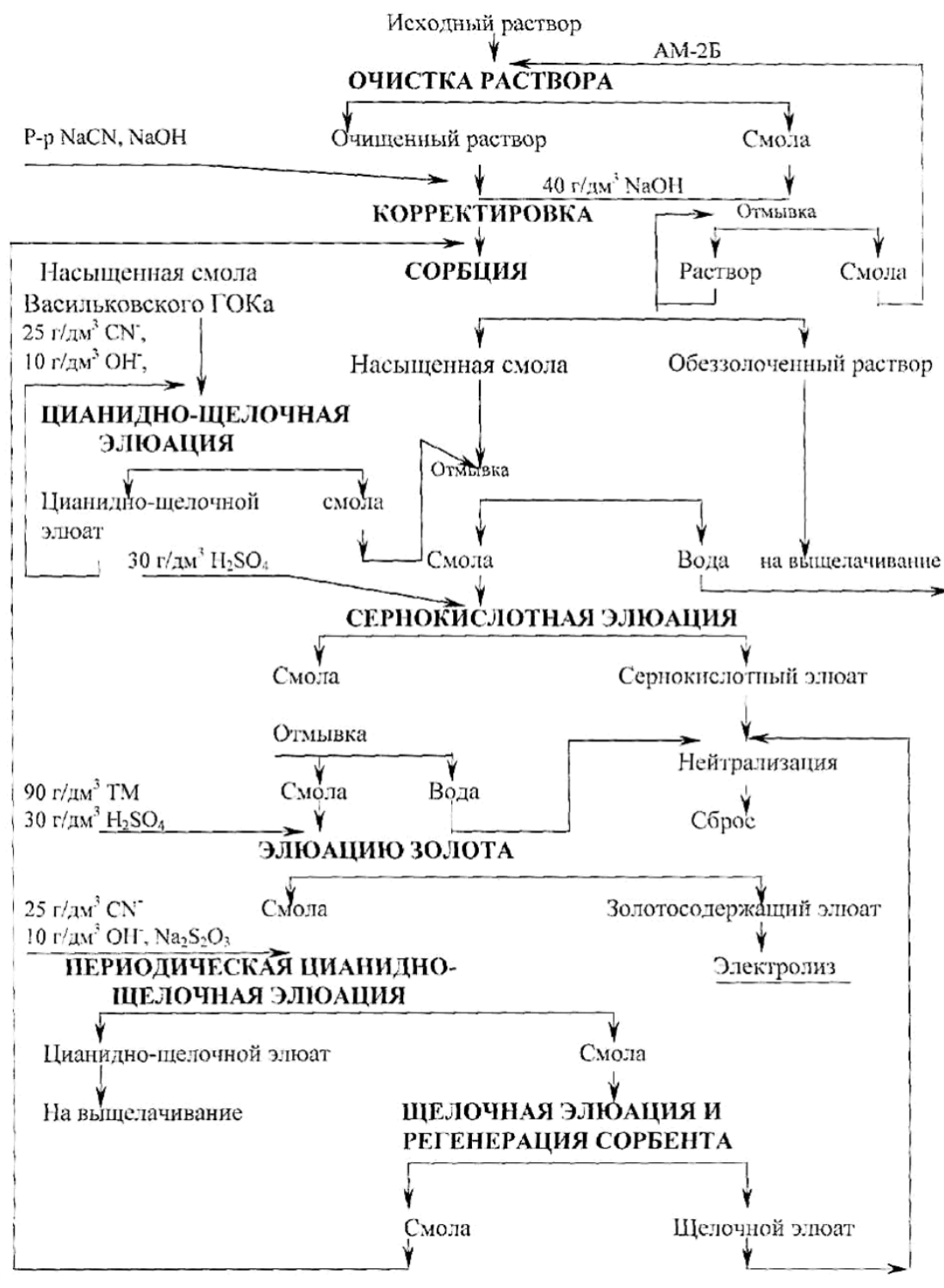


Рис. 4.11 Технологическая схема селективной сорбции золота из цианидных растворов кучного выщелачивания

Насыщенный примесями сорбент поступает в регенерационную колонну для десорбции примесей водно-щелочным раствором - $40 \text{ г/дм}^3 \text{ NaOH}$. По мере накопления золота в объеме смолы, ее выводят из оборота, добавляют к основному потоку насыщенного сорбента и направляют в отделение десорбции золота.

Корректировка очищенного золотосодержащего раствора.

Корректировка раствора является промежуточной операцией, необходимой для подготовки раствора к операции сорбции. Корректировка цианидно-щелочного раствора проводится растворами крепкого цианида натрия и крепкой щелочи (NaOH) при непрерывном перемешивании. Содержание цианид-ионов в растворе после корректировки должно быть в пределах 1,0 - 1,5 г/дм³, а гидроксил-ионов не менее 10 г/дм³.

Сорбция золота. Очищенный золотосодержащий раствор после корректировки закачивают насосом в сорбционные колонны, заполненные смолой АМ-2Б. Скорости потоков раствора и сорбента рассчитывают по формуле соответственно:

$$n = \frac{V_k}{T}$$

где V_k – объем сорбционной колонны, м³, T – время сорбции, час.

$$q = \frac{n(C_{\text{исх}} - C_{\text{обез}})}{(a_{\text{Au}} - a_{\text{ост.ем}}) \cdot \rho_{\text{см}}}$$

где q – поток смолы, дм³/мин, Π – поток раствора, м³/час, $C_{\text{исх}}$ – концентрация золота в исходном растворе, мг/дм³, $C_{\text{обез}}$ – остаточная концентрация золота в обеззолоченном растворе, мг/дм³, a_{Au} – емкость смолы по золоту, мг/г, $a_{\text{ост.}}$ – остаточная емкость смолы по золоту после регенерации, мг/г, $\rho_{\text{см}}$ – насыпная плотность смолы.

Расход анионита составляет 0,17 - 0,25 % от объема раствора в зависимости от концентрации золота. Обеззолоченные растворы самотеком стекают из сорбционных колонн в бак – сборник для приготовления выщелачивающих растворов. Насыщенный сорбент с содержанием золота 10-16 мг/г разгружается в разгрузочный бункер и далее поступает в отделение десорбции золота и регенерации сорбента.

Десорбция золота, регенерация сорбента и электролиз золотосодержащих элюатов проводятся в условиях, принятых в производстве.

Периодическая цианидно-щелочная элюация предназначена для удаления кобальта, по мере его накопления (~ 1 мг/г), из фазы обеззолоченного сорбента. Элюацию проводят цианидно-щелочным раствором с концентрацией 25 г/дм³ цианид-ионов и 10 г/дм гидроксил-ионов, в который вводят расчетное количество тиосульфата натрия, необходимого для образования и вымывания рода-нидных соединений кобальта.

4.10 Результаты укрупнено-лабораторных испытаний

Испытания разработанной технологии проводились на предварительно подготовленных цианидно-щелочных растворах кучного выщелачивания путем отстоя и контрольной фильтрации.

Очистку раствора проводили анионитом АМ-2Б взятом в количестве 0,1 % от объема исходного раствора в течение 1 - 3 час. Проведение очистки в заданном режиме позволяет удалить из раствора тонковзвешенные частицы,

серусо-державшие соединения (~ 50 %) и попутно соизвлекать в фазу смолы примесные металлы - медь, цинк на 0,5 и 20 % соответственно. Содержание золота в смоле составляет не более 10 %. Сорбент, содержащий, мг/г: Au - 0,4; Zn - 0,4; $S_{\text{общ}}$ - 120,0 и тонкодисперсные частицы, обрабатывали раствором 40 г/дм³ NaOH для удаления цинка и серусодержащих соединений. Удаление адсорбированного осадка проводили подогретой до 50 °С дистиллированной водой. Отмытый сорбент подавался заново на очистку продуктивных исходных растворов. Очищенный раствор с оставшейся основной массой золота, после корректировки крепкими растворами цианида натрия и щелочи до содержания их, г/дм³: 1,5 и 10,0 соответственно, поступает стадию сорбции. Сорбцию золота проводили в противоточном режиме при объемном соотношении сорбента и раствора равном 1:500. Остаточное содержание золота в обеззолоченных растворах не превышало следовых количеств за одну стадию. Проведение сорбции в предложенном режиме позволило максимально извлечь золото. Обеззолоченные растворы с остаточным содержанием Au < 0,2 г/дм³ при практически первоначальном содержании меди, цинка, железа, кобальта, никеля подавали на выщелачивание руды. Насыщенный сорбент, содержащий, мг/г: Au - 14; Cu - 5,0; Zn - 1,5; Co - 0,3; Ni - 0,5; Fe - 0,26, $S_{\text{общ}}$ - 0,25 поступал на десорбцию золота и регенерацию сорбента (табл. 4.6, 4.7).

Элюация золота проводится по технологической схеме Васильковского ГОКа, с использованием в качестве десорбентов сернокислых тиомочевинных растворов с концентрацией, г/дм³: 80 - 90 тиомочевины и 20 - 30 серной кислоты, температуре 318 - 328 К и объемном соотношении смолы и элюента равном 1:(1,5 - 2). Концентрация золота в товарном регенерате достигала 1,9 г/дм³. Периодическая элюация кобальта проводится по мере накопления кобальта в фазе сорбента до 1 мг/г, крепким цианидным раствором с концентрацией, г/дм³: 25,0 цианид-ионов; 10,0 гидроксил-ионов и 80 - 100 мг/дм³ тиосульфат-ионов. Продолжительность очистки 0,5 - 1 час при отношении $V_{\text{смолы}} : V_{\text{раствора}} = 1:(5-10)$.

Регенерация сорбента проводится при условиях, принятых в производстве, 4 % ным раствором гидроксида натрия.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных разработана технология селективного сорбционного концентрирования золота. В отличие от сорбционной технологии УКВ Васильковского ГОКа, предлагаемая технология позволяет повысить селективность извлечения золота из цианидно-щелочных растворов сложного солевого состава в 7 раз, рабочую емкость анионита АМ-2Б в 3 раза и концентрацию золота в товарном регенерате в 2 раза.

Внедрение данной технологии позволит обеспечить повышение производительности процесс, снижения расхода дорогостоящей смолы, повышение и концентрирование золота в фазе смолы и товарном элюате.

Таблица 4.6 Материальные потоки и распределение золота и примесных компонентов по сорбционному переделу технологической схемы в расчете на 200 дм³ цианидно-щелочного раствора

Операции и продукты	V, дм³	Концентрация, мг/дм³						Количество, мг						Извлечено, %							
		Au	Cu	Zn	Co	Ni	Fe	S,	Au	Cu	Zn	Co	Ni	Fe	S, r	Au	Cu	Zn	Co	Ni	Fe
I Очистка исходного раствора																					
Поступило:																					
1. Au-содержащий р-р	200	1,9	21,2	0,9	0,5	0,5	0,4	540	380	4240	180	100	100	80	108						
2. АМ-2Б	0,02																				
Получено:																					
1. Очищенный р-р	200	1,7	21,1	0,72	0,5	0,5	0,4	270	340	4220	144	100	100	80	54	10	0,5	20			
2. АМ-2Б	0,02	3,8	2,0	3,6	-	-	-	5,4	38	20	36	-	-	-	54						
II Сорбция золота																					
Поступило:																					
1. Очищенный р-р	200	1,71	21,1	0,72	0,5	0,5	0,4	270	340	4220	144	100	100	80	54						
2. АМ-2Б	0,04																				
Получено:																					
1. Обеззолоченный р-р	200	0,3	20,6	0,57	0,47	0,45	0,37	0,3	62	4120	114	94	90	74,8	49						
2. Насыщенный АМ-2Б	0,04	14	5	1,5	0,3	0,5	0,26	0,25	280	100	30	6,0	10	5,2	5	81,8	2,5	21	6	10	6,5

Операции и продукты	V, дм³	Концентрация, мг/дм³						Количество, мг						Извлечено, %							
		Au	Cu	Zn	Co	Ni	Fe	S,	Au	Cu	Zn	Co	Ni	Fe	S,	Au	Cu	Zn	Co	Ni	Fe
III Десорбция золота и регенерация сорбента																					
Поступило:																					
1. Вода	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-						
2. Насы- щенный АМ-2Б	0,04	14	5	1,5	0,3	0,5	0,26	0,25	280	100	30	6,0	10	5,2	5						
Получено:																					
1. Вода	0,4	Сл.	10	Сл.	-	-	Сл.	-	Сл.	4	-	-	-	-	-						
2. АМ-2Б	0,04	14	5	1,5	0,3	0,5	0,26	0,25	280	100	30	6,0	10	5,2	5	0,03	4				
Поступило:																					
1.Р-р 3% H₂SO₄	0,2	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-							
2. АМ-2Б	0,04	14	5	1,5	0,3	0,5	0,26	0,25	280	100	30	6,0	10	5,2	5						
Получено:																					
1. Р-р 3% H₂SO₄	0,2	-	14,5	120	1,5	36,5	Сл.		•	2,9	24	0,3	7,3	Сл.		-	3	80	5	73	0,12
2. АМ-26	0,04	14	4,7	0,3	0,3	0,14	0,26		-	93,1	6	5,7	2,7	5,2							
Поступило:																					
1.Р-р 3% H₂SO₄ + 9% ТМ	0,14																				
2.АМ-2Б	0,04	14	4-7	0,3	0,3	0,14	0,26														
Получено:																					

Операции и продукты	V, дм ³	Концентрация, мг/дм ³						Количество, мг						Извлечено, %							
		Au	Cu	Zn	Co	Ni	Fe	S,	Au	Cu	Zn	Co	Ni	Fe	S,	Au	Cu	Zn	Co	Ni	Fe
1. Товарный регенерат	0,14	1935	133	14,3	0,3	26,4	20,0		271	18,6	2	0,04	3,7	2,8		97	20	33	0,7	64	53,8
2. АМ-2Б	0,04	0,45	3,7	0,2	0,28	0,1	0,12		9	74,5	4	5,66	2,0	2,4							
Поступило:																					
1. Цианидный раствор	0,4																				
2. АМ-2Б	0,04	0,45	3,7	0,2	0,28	0,1	0,12		9	74,5	4	5,66	2,0	2,4							
Получено:																					
1. Цианидный элюат	0,4	Сл.	176	3	12,6	1,25	1,1		Сл.	70,3	1,2	5,04	0,5	0,43							
2. АМ-2Б	0,04	0,44	0,19	0,14	0,03	0,1	0,1		8,8	3,7	2,8	0,56	1,5	1,9		0,9	95	30	90	25	18

Таблица 4.7 Сравнительные результаты лабораторных испытаний десорбции золота из насыщенных смол

Наименование	Содержание золота и примесных металлов в насыщенной смоле, мг/г						Содержание золота и примесных металлов в обеззолоченной смоле, мг/г						Степень извлечения, %						Концентрация Au в тов. элюате, мг/дм ³
	Au	Cu	Zn	Co	Ni	Fe	Au	Cu	Zn	Co	Ni	Fe	Au	Cu	Zn	Co	Ni	Fe	
Смола Васильковского ГОКа, насыщенная по сыщенной по разработанной технологии	5,0	5,1	4,6	5,1	0,8	1,48	0,4	0,1	0,25	4,3	0,2	0,3	92	98	94,5	14	75	79,7	830
	14,0	5,0	1,5	0,3	0,5	0,26	0,44	0,19	0,14	0,03	0,1	0,1	97	96,2	90,7	90	80	61,5	1935

Ориентировочный экономический эффект

из расчета на 1 тонну насыщенную смолы.

Наименование	По сорбционной технологии Васильковского ГОКа	По предлагаемой технологии
Количество объема раствора на 1 объем насыщенной смолы	1,5-2,0	1,5-2,0
Концентрация золота в товарном регенерате, мг/дм ³	830,0	1935,0
Количество получаемого золота, кг	2000х830=1,66	2000х1935 = 3,87

Разница в количестве извлеченного золота составила: $3,87 - 1,66 = 2,21$ кг.

Ориентировочный экономический эффект составил: $2,21 \times 2,0 \text{ дол.} = 4420$ дол. США (640900 тенге).

где 2,0 дол. США примерная себестоимость одного грамма полученного золота.

Ориентировочный экономический эффект от повышения степени концентрирования золота в фазе смолы по предлагаемой технологии при промышленной годовой переработке 25 тонн насыщенную смолы составит 110500 дол. США (16022500 тенге по курсу)

4.11 Десорбция тяжелых цветных металлов из ионообменных смол

При выщелачивании золотосодержащих руд Васильковского месторождения цианидно-щелочными растворами получают продуктивные растворы состава, мг/дм³: Au 0,6-2,6; Cu 8,3-40,0; Zn 1,1-6,2; Co 0,3-0,6; Ni 0,3-0,6; Fe 0,4-8,5; CN⁻ 0,1-0,15; OH⁻ 0,9-1,2. Выше было показано, что золото и примесные металлы в цианидно-щелочных растворах и в фазе ионитов (глава 1) присутствуют в виде комплексных анионов типа $[\text{Me}(\text{CN})_n]^-$.

Для очистки золотосодержащих цианидно-щелочных растворов от примесных металлов - Zn, Cu, Ni, Co, Fe исследован процесс их сорбции анионитами Ионал А-1 и Ионал А-1а. Было установлено, что оба анионита в разной степени сорбируют анионы тяжелых цветных металлов и инертны по отношению к ионам цианокомплексов золота. Наилучшие результаты по сорбции примесных металлов – Zn, Cu, Ni, Co, Fe получены на анионите Ионал А-1. Средний состав очищенных растворов мг/дм³: Au-2,3; Cu-5,0; Zn-0,06; Co-0,005; Ni-0,009; Fe -1,6;

Проведены исследования и по десорбции примесных металлов из анионита АМ-2Б, широко применяемого на предприятиях Казахстана и стран ближнего зарубежья. Сорбционная способность этого ионита от цикла к циклу падает из-за накопления в нем тяжелых цветных металлов и железа, которые

не извлекаются элюентом, применяемом для десорбции золота. Регенерация ионита – большая и серьезная проблема предприятий – производителей золота.

4.12 Методика эксперимента

Для проведения исследований по десорбции использовали иониты, насыщенные из производственных растворов

Опыты по десорбции металлов проводили в статическом и динамическом режимах в зависимости от различных физико-химических факторов: природы реагентов и их концентрации, объема элюатов, времени контактирования ионитов с растворами. Содержание металлов в элюатах и смолах до и после десорбции определялось атомно-адсорбционным методом анализа на спектрофотометре «ОРТИМА-2000». О протекании десорбции судили, сопоставляя концентрации элементов в одних и тех же элюатах, и по анализу ионитов после десорбции.

4.13 Десорбция металлов из насыщенного анионита Ионал А-1 растворами соляной кислоты и цианида натрия.

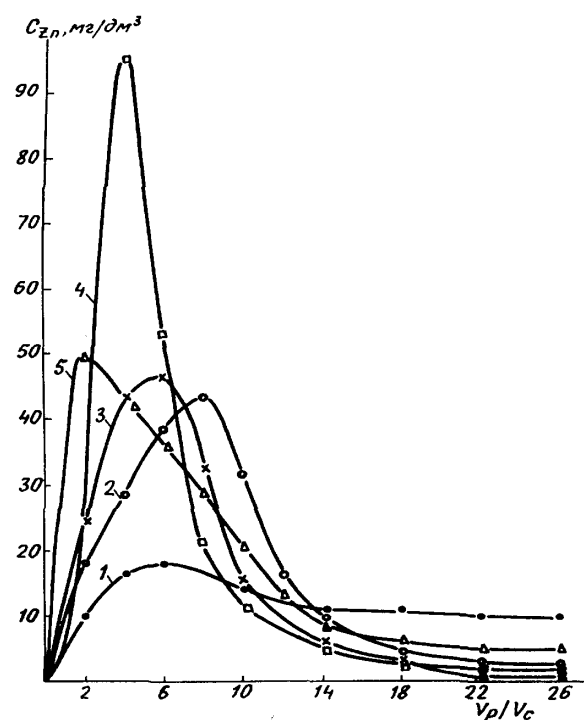
Авторы [3] в своих исследованиях по десорбции примесных металлов из анионита Ионал А-1 с использованием в качестве элюентов раствора серной кислоты и гидроксида натрия показали, что раствором серной кислоты с концентрацией 10 г/дм³ извлекается %: 97,3 Zn, 92,0 Ni, 87,7 Cu, 49,5 Fe.

Раствором гидроксида натрия 20 г/дм³ извлекается %: 65 Zn; 4 Cu; 6,8 Fe; 1,5 Ni. Это наилучшие показатели для этого реагента. Кобальт растворами серной кислоты и гидроксида натрия не десорбируется.

Применение для десорбции примесных металлов серной кислоты и гидроксида натрия является не эффективным. В наших исследованиях для изучения процесса десорбции металлов из насыщенных анионитов применены растворы соляной кислоты и цианида натрия.

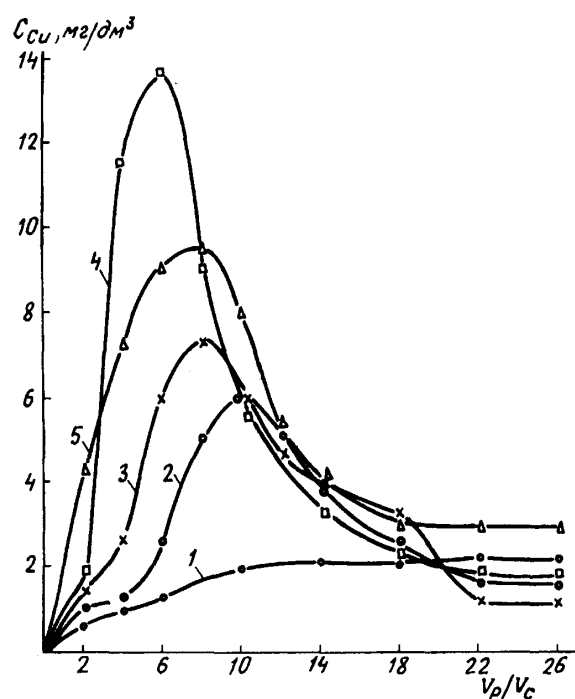
В качестве сорбентов использовали анионит Ионал А-1, содержащий, г/дм³: Au – 0,05; Zn – 1,96; Fe – 6,4; Cu – 106,0; Ni – 1,3; Co – 0,15. Концентрация реагентов изменялась от 10 до 50 мг/дм³ с шагом 10. В качестве элюентов использованы растворы соляной кислоты и цианида натрия, которые пропускали со скоростью 1 уд. об./ч. Для анализа отбирали по 2 удельных объема элюатов. Опыты проводили при комнатной температуре.

Из выходных кривых десорбции металлов, представленных на рис. 4.12-4.15 видно, что увеличение концентрации соляной кислоты в растворе приводит к повышению концентрации всех металлов, кроме кобальта, в элюатах. Кобальт в элюатах не обнаружен. Максимальная концентрация в элюатах, мг/дм³: цинка – 100, меди – 11,5, никеля – 1,0, железа – 12,5.



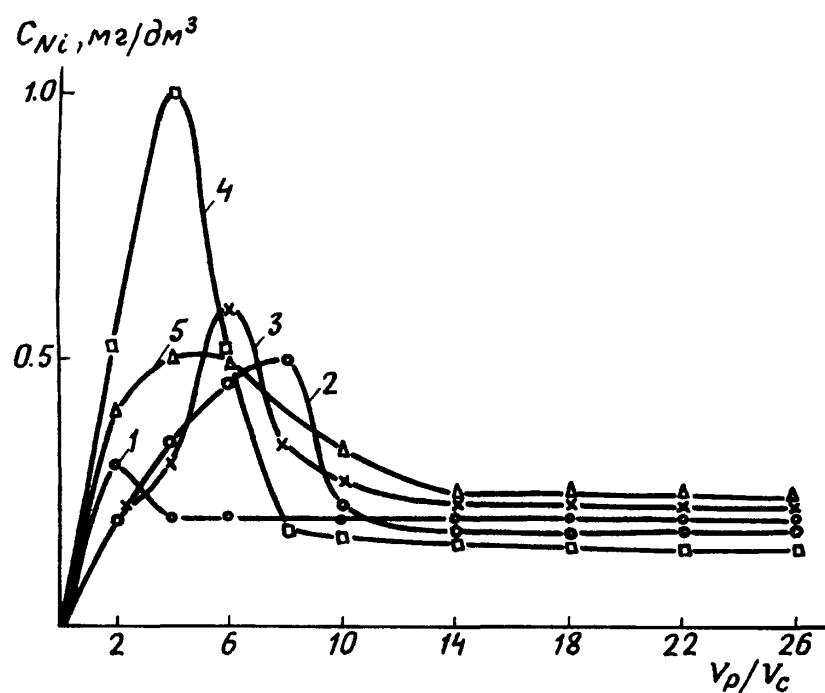
Концентрация, г/дм³: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50

Рис. 4.12 Зависимость элюирования цинка от концентрации соляной кислоты при определенном соотношении V_p/V_c



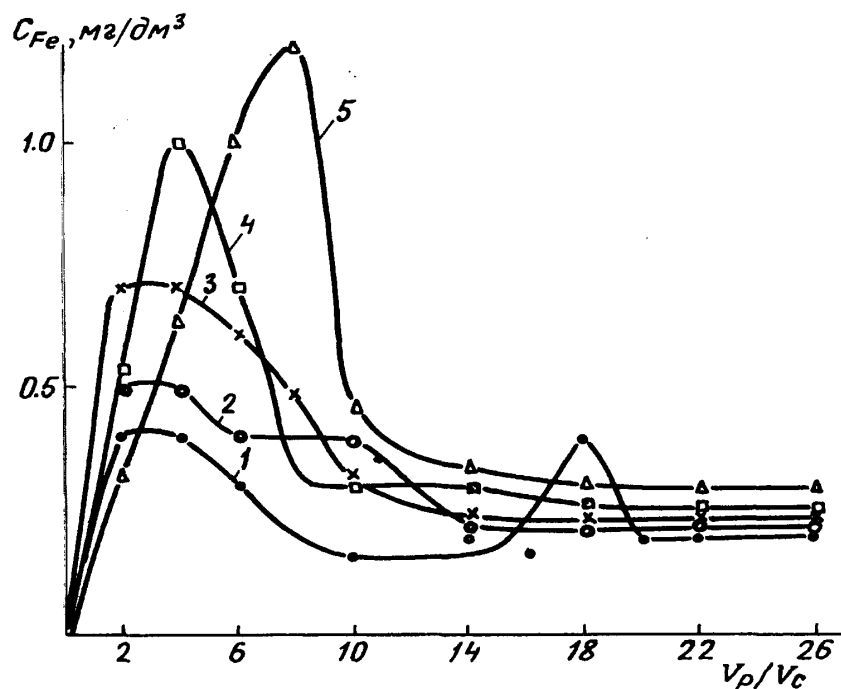
Концентрация, г/дм³: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50

Рис. 4.13 Зависимость элюирования меди от концентрации соляной кислоты при определенном соотношении V_p/V_c



Концентрация, г/дм³: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50

Рис. 4.14 Зависимость элюирования никеля от концентрации соляной кислоты при определенном соотношении V_p/V_c



Концентрация, г/дм³: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50

Рис. 4.15 Зависимость элюирования железа от концентрации соляной кислоты при определенном соотношении V_p/V_c

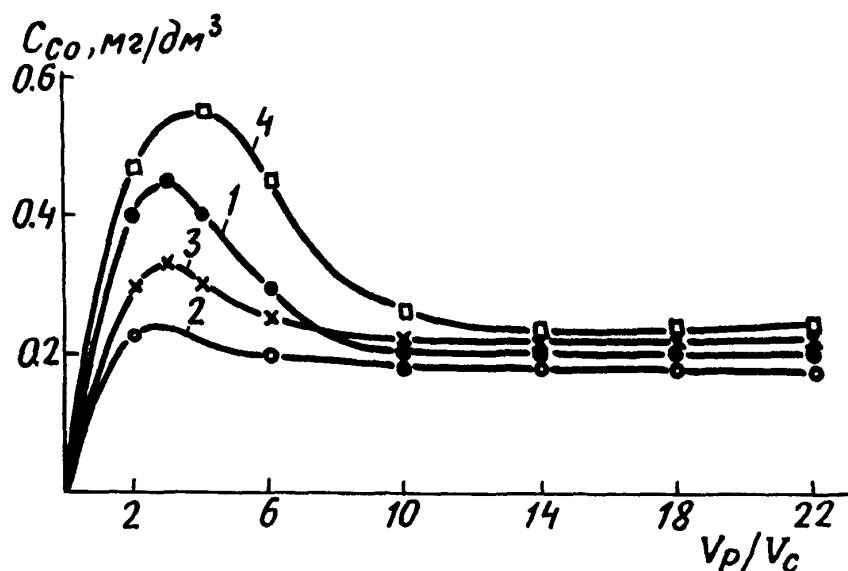
Ход концентрационных кривых свидетельствует о том, что процесс десорбции цинка заканчивается при пропускании 26 уд. об. элюента, а меди, никеля и железа при этом не завершается: кривые располагаются параллельно оси.

Вид кривых десорбции указывает и на то, что цинк и медь по сравнению с другими металлами десорбируются с более высокой скоростью.

Раствором соляной кислоты с концентрацией 30 г/дм³ десорбируется, %: Zn – 95,0; Cu – 46,0; Fe – 46,0; Ni – 66,0.

Частичная десорбция меди, железа, никеля, возможно, обусловлена медленной кинетикой процесса, нахождением в фазе ионита комплексов металлов различного состава и структуры, энергией связи между ними и ионогенными группами ионита

Аналогичная концентрационная зависимость получена и для растворов цианида натрия, с увеличением его концентрации возрастает концентрация металлов в растворе (рис. 4.16-4.20). Но в отличие от растворов соляной кислоты этот реагент десорбирует и кобальт.

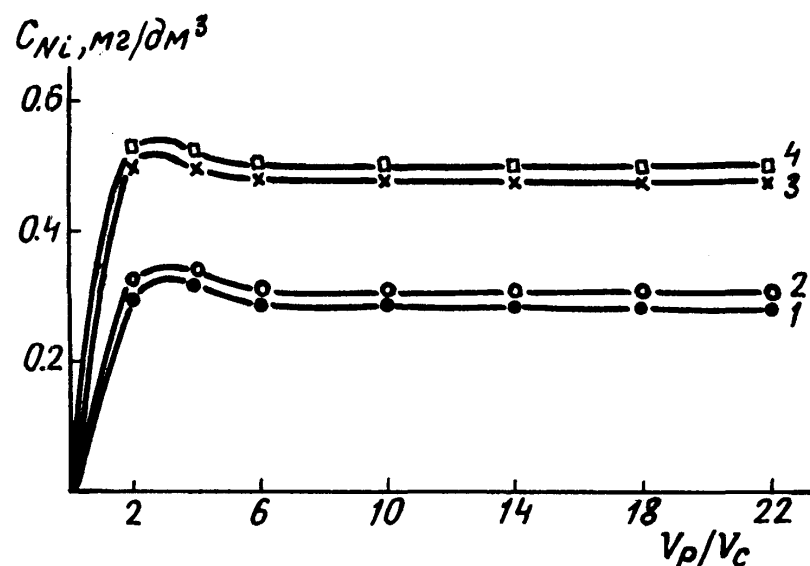


Концентрация, г/дм³: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50

Рис. 4.16 Зависимость элюирования кобальта от концентрации цианида натрия при определенном соотношении V_p/V_c

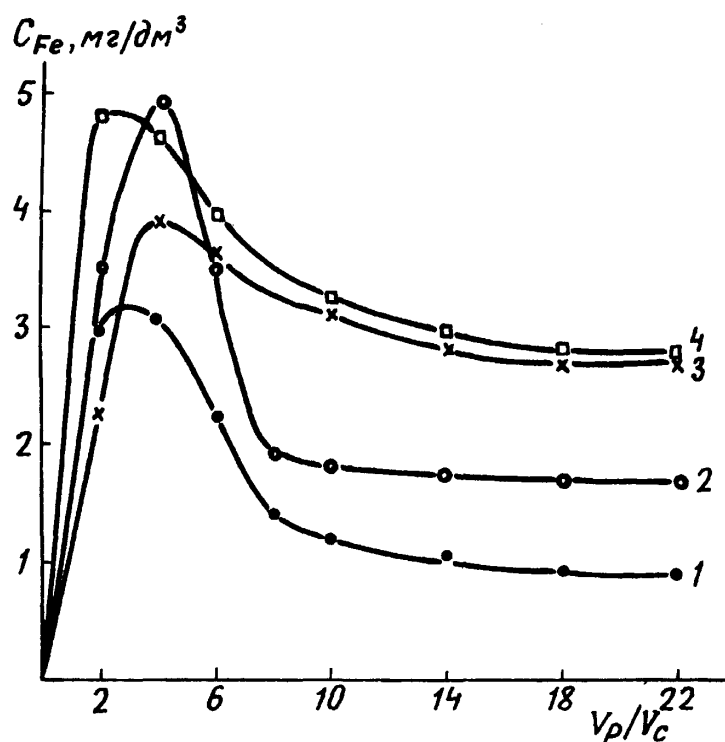
Из хода кривых видно, что скорость десорбции меди по сравнению со скоростями других металлов значительно выше. Это наглядно демонстрируют выходные кривые десорбции кобальта и никеля, которые после пропускания 6-10 уд. об. раствора идут параллельно оси абсцисс.

Наилучшие результаты по десорбции металлов получены при использовании растворов с концентрацией цианида натрия 50 г/дм³. Этим элюентом десорбируется %: Zn – 98,0; Cu – 98,0; Co – 75,0; Fe – 72,0; Ni – 66,0.



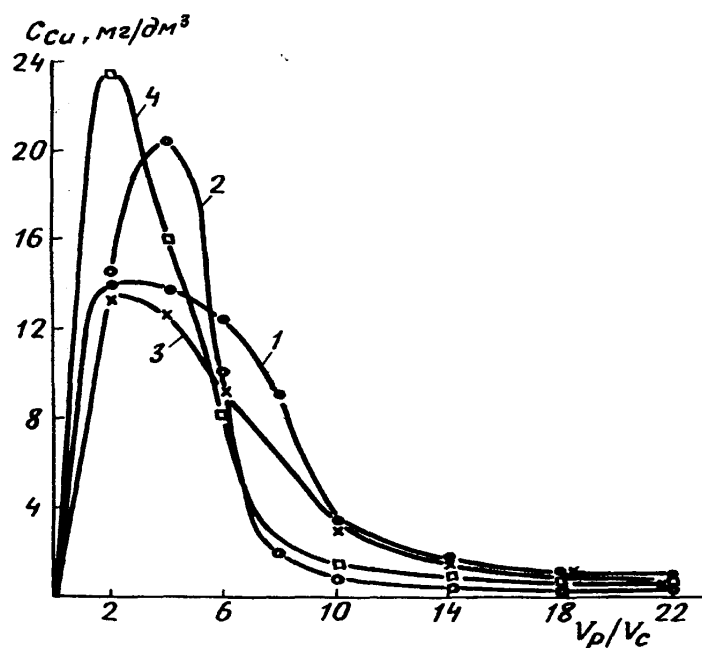
Концентрация, г/дм³: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50

Рис. 4.17 Зависимость элюирования никеля от концентрации цианида натрия при определенном соотношении V_p/V_c



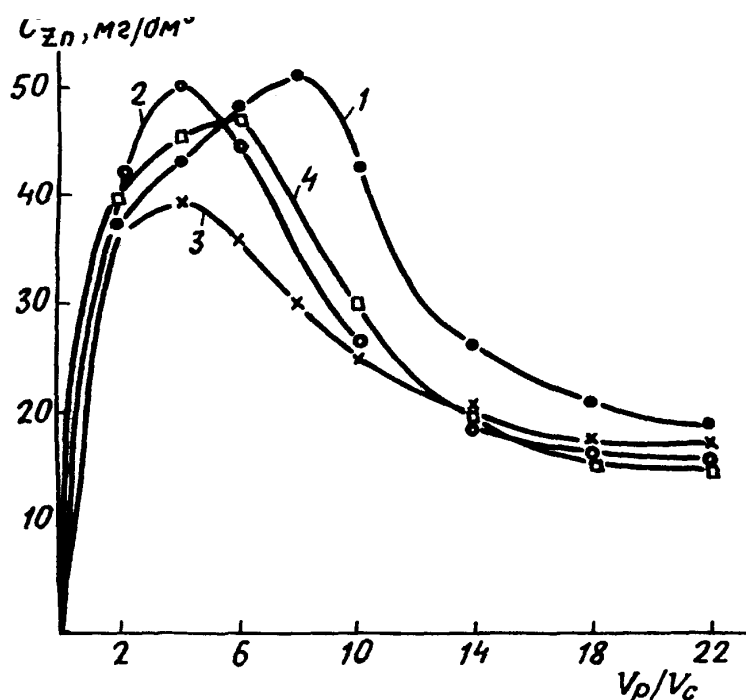
Концентрация, г/дм³: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50

Рис. 4.18 Зависимость элюирования железа от концентрации раствора цианида натрия при определенном соотношении V_p/V_c



Концентрация, г/дм³: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50

Рис. 4.19 Зависимость элюирования меди от концентрации цианида натрия при определенном соотношении V_p/V_c



Концентрация, г/дм³: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50

Рис. 4.20 Зависимость элюирования цинка от концентрации цианида натрия

Несмотря на высокие показатели по извлечению металлов из насыщенной смолы раствором цианида натрия высоких концентраций, применение его в качестве элюента из-за высокой стоимости считаем нецелесообразно.

4.14 Десорбция примесных металлов из насыщенного анионита АМ-2Б аммиаксодержащими растворами

Известно, что жидкий аммиак является хорошим комплексообразователем [4-6], обладающим ярко выраженной способностью образовывать со многими металлами, например, с катионами цинка, меди, никеля, кобальта, устойчивые аминокомплексы и аммиакаты (сульфаты) неопределенного состава. Поэтому по отношению к неполярным веществам аммиак является лучшим растворителем, чем вода. Главное отличие – повышенная основность аммиака и его более низкая, чем у воды, диэлектрическая проницаемость. Последняя способствует образованию ионных пар и ионных кластеров. Поэтому соединения, растворенные в аммиаке, оказываются в значительной степени ассоциированными. В работе указывается, что область существования той или иной ионной фазы аммиачного комплекса определяется концентрацией свободного аммиака, температурой и константой устойчивости.

Ионы меди (II) способны соединяться с молекулами с образованием комплексных ионов. При присоединении к иону меди четырех молекул аммиака образуется комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. При взаимодействии ионов меди с концентрированным раствором едкого натра, образуется комплексный ион $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$; в отличие от аммиачных комплексов меди, ион меди присоединяет к себе не только нейтральные молекулы, но и анионы OH^- , образуя комплексные анионы.

Для никеля большинство комплексных соединений образовано металлами в состоянии (II). В водных растворах, насыщенных аммиаком, могут существовать следующие ионы: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$.

Склонность к комплексообразованию у цинка (II) менее выражена, чем у меди. Он значительно активнее связывает избыточные гидроксильные ионы $\text{Me}[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, также образует комплексные катионы в результате присоединения нейтральных частиц, особенно аммиака, типа $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{X}_2$ (соли диаминцинка).

В отличие от аммиакатов других металлов аммиакаты кобальта (II) в присутствии избытка аммиака и солей аммония могут окисляться даже кислородом воздуха, образуя низкоспиновый комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Кобальт (III) связывает аммиак значительно прочнее, чем кобальт (II). Поэтому аммиачные растворы солей кобальта (II) склонны к окислению даже при пропускании кислородом воздуха с переходом в амминные соли кобальта (III).

В работе Вернера [6] указывается на тот факт, что соли кобальта (III) малоустойчивы, способны присоединять до шести молекул аммиака, образуя стабильный сложный радикал – гексаммин.

Гексаммины образуются в результате окисления солей Со (II) в присутствии избытка аммиака и солей аммония. Они содержат комплексный катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, который разлагается лишь при нагревании.

Способность аммиака образовывать с солями тяжелых цветных металлов различные амминокомплексы дает основание для использования его в качестве элюента.

В литературе имеются лишь единичные сведения о возможности десорбции цианокомплексов некоторых металлов растворами аммиака из ионитов различной структуры. В частности, сообщается, что растворами аммиака из слабоосновных анионитов АН-2Ф, АН-22×8, АН-21×4, насыщенных ионами цианокомплексов меди или цинка десорбируется по 90-95% металлов; цинка из сильноосновных анионитов АВ-17×4, АВ-17×8, АМ, АМП и смешанной основности ЭДЭ-10П – 80%

Кроме того, указывается, что растворами аммиака в смеси с сульфатом аммония из насыщенного амфолита АНКБ-35 десорбируется 97,2% никеля, 98,8 меди и 97,1 кобальта.

В связи с вышеизложенным нами проведены исследования по десорбции золота, тяжелых цветных металлов и железа растворами гидроксида аммония, гидроксида аммония в смеси с солями аммония, гидроксида аммония и цианида натрия.

В работе использовался анионит АМ-2Б, насыщенный золотом и примесными металлами в производственных условиях на Васильковском горно-обогатительном комбинате, с содержанием, мг/г: 5,1 Au; 5,0 Со; 4,8 Cu; 6,0 Zn; 0,58 Ni; 0,74 Fe. Опыты проводили в статических условиях.

Изучено влияние концентрации аммиака (5-25%), времени контакта ионита с раствором (1-3, 1-9, 3-9 ч), объема элюента (25-75 мл), температуры (20-60°C), состава элюента (аммиак + сульфат аммония; аммиак + цианид натрия).

Десорбция аммиаком. Как видно из табл. 4.8, при 20±22,5 °С золото слабо десорбируется раствором гидроксида аммония, извлечение его колеблется от 0,5% до 2%. Такие величины можно отнести к погрешностям методики определения в растворах. Анализ анионита подтвердил, что золото не десорбируется: в исходном ионите содержалось 5,03 мг/г, после десорбции 5,1. Отсутствие десорбции золота, вероятно, объясняется тем, что его цианокомплексы, находящиеся в фазе ионита, прочные соединения и не разрушаются аммиаком с трансформацией их в амминокомплексы.

Кобальт в среднем десорбируется на 18% независимо от изучаемых параметров и их пределов. Наблюдающийся численный разброс также очевидно является следствием погрешности определения его концентрации. Частичная десорбция кобальта, вероятно, обусловлена составом его комплексных анионов. Как было показано выше, кобальт из цианидных растворов сорбируется в виде цианокомплексов в состоянии II и III с постепенным образованием в фазе смолы полимерных соединений и, как предполагается нами, восстановлением и переходом кобальта из состояния III

в II. Присутствующие в смоле полиионы двухвалентного кобальта, вероятно по аналогии с галогенидными гексаамминкобальтатами (II), в частности $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, лучше растворимы в менее концентрированных растворах аммиака. Косвенным доказательством того, что кобальт в фазе смолы преимущественно находится в степени II, является низкая степень его десорбции. Поскольку кобальт (III) связывает аммиак значительно прочнее, чем кобальт (II). В этой связи, а, также учитывая склонность аммиачных растворов кобальта (II) к окислению даже под воздействием кислорода воздуха предполагается, что в элюатах присутствуют большей частью амминные соединения кобальта (III).

Никель также десорбируется незначительно. Одним из факторов, оказывающих, хотя и несущественное влияние на десорбцию никеля, является концентрация аммиака (2,8-13,9%), другие – не влияют. О чем свидетельствуют практически равные численные значения. Например, раствором аммиака с концентрацией 5 мас.об % независимо от времени контакта (1-3 ч), объема элюента (25-75 мл) десорбируется 2,8-2,9% его, раствором – 25 мас.об % – 13,1-13,9. Незначительная разница, как говорилось выше, погрешность методики. Остальные параметры не оказывают никакого влияния.

Таблица 4.8 Влияние концентрации гидроксида аммония, продолжительности контакта ионита с раствором, объема элюата на десорбцию металлов из анионита АМ-2Б

Концент- рация NH_3 , %	Время контакта, ч	Объем элюента, уд.об.	Степень десорбции металлов, %					
			Au	Co	Cu	Zn	Ni	Fe
5	1	25	0,41	16,0	23,0	37,6	2,8	8,8
5	2	50	0,50	16,6	27,8	47,3	2,9	11,2
5	3	75	0,53	17,0	30,8	51,4	2,9	20,0
7,0	1	25	0,50	17,7	23,6	38,2	3,2	9,6
7,0	2	50	0,57	18,9	28,4	48,1	3,5	12,5
7,0	3	75	0,61	19,2	31,0	52,6	3,7	21,0
10,0	1	25	0,50	18,5	26,6	43,5	3,6	11,3
10,0	2	50	0,60	20,5	31,8	52,8	3,7	14,4
10,0	3	75	0,68	21,0	34,4	56,1	3,9	22,6
12,5	1	25	0,73	16,5	27,8	44,8	3,7	13,7
12,5	2	50	0,74	17,5	32,4	55,6	3,9	16,3
12,5	3	75	0,79	17,9	35,4	59,4	4,0	25,5
12,5	3	25	0,83	17,9	40,1	—	8,0	27,0
12,5	6	50	0,95	18,6	46,2	—	8,3	28,4
12,5	9	75	1,03	18,7	48,9	—	8,5	32,1
25	3	25	1,15	17,5	49,1	—	13,1	35,0
25	6	50	1,82	18,2	54,9	—	13,4	42,1
25	9	75	2,08	18,3	57,5	—	13,9	42,7

Цинк, медь и железо по сравнению с никелем и кобальтом десорбируются значительно лучше. Причем на извлечение металлов оказывают влияние все параметры и их пределы. Максимально медь (57%) и железо (42,7%) десорбируются 75 мл 25 мас.об % раствора аммиака за 9 ч ; цинк (59,4%) за это же время и этим же объемом, но раствором с концентрацией аммиака 12,5 мас.об %.

Лучшая десорбция цинка, чем других примесных металлов, объясняется его способностью образовывать при взаимодействии с аммиаком разнообразные амминцинкатные комплексы, в катионной части которых цинк присутствует в основном в виде $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, а также цинкат-ионы, за счёт склонности к связыванию избыточных гидроксид-ионов, например, $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Влияние температуры (20-60°C) на десорбцию золота и примесных металлов изучали 12,5%-ным раствором аммиака при объемном соотношении фаз, равном 1:50, времени контакта фаз 2 часа. Применение разбавленного раствора аммиака продиктовано необходимостью снижения перехода золота в элюаты совместно с примесными металлами. Верхний предел температуры процесса (60°C) ограничен термостойкостью анионита АМ-2Б.

Как видно из табл. 4.9, показатели степени десорбции, особенно, меди, железа и никеля даже при кратковременном контакте фаз с повышением температуры до 60°C возрастают соответственно на 23,9; 19,9; 12,5% по сравнению с элюируемостью их разбавленным раствором гидроксида аммония при обычной температуре. Степень десорбции цинка и кобальта увеличивается на 6,8 и 3,8%. Однако, при этом, повышается ~ на 2,6%, доля теряемого с примесями золота. Исходя из полученных результатов, можно предвидеть, что дальнейшее увеличение продолжительности контакта фаз при повышенной температуре приведет к увеличению степени десорбции не только примесных металлов, но и золота. Полученные данные позволили определить, что по степени элюируемости растворами гидроксида аммония примесные металлы и золото располагаются в следующей последовательности: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Au}$.

Таблица 4.9 Влияние температуры на десорбцию металлов раствором гидроксида аммония из анионита АМ-2Б

Температура, °C	Степень десорбции, %					
	Au	Co	Cu	Zn	Ni	Fe
20	0,74	17,5	32,4	55,6	3,9	16,3
30	1,17	19,9	41,3	56,3	11,9	29,5
40	1,56	20,2	50,7	57,1	13,2	32,0
50	2,38	20,3	54,9	59,4	15,5	35,2
60	3,36	21,3	56,3	62,4	16,4	36,2

Для минимизации потерь золота и сокращения длительности процесса десорбции следующая серия экспериментов проведена при обычной температуре и не продолжительном времени контакта фаз.

Десорбция аммиачно-сульфатным раствором. Изучено влияние концентрации в аммиачном растворе сульфата аммония (9 и 14 г/дм³ по NH₄⁺), времени контакта (1-3 ч) и объема элюата. Растворы готовили растворением в 12,5 мас.об.% и 25 мас.об.% аммиаке навесок сульфата аммония из расчета получения концентраций иона аммония 9 и 14 г/дм³. Как видно из табл. 4.10, аммиачно-сульфатными растворами золото практически не десорбируется независимо от состава элюента, времени контакта и объема элюента. Но численные значения извлечения по сравнению с аммиаком несколько ниже. Эти данные также можно отнести к погрешностям методики.

Таблица 4.10 Влияние концентрации гидроксида и сульфата аммония, времени контакта ионита с раствором, объема элюента на десорбцию металлов из анионита АМ-2Б

Состав элюента		Время контакта, ч	Объем элюента, уд.об.	Степень десорбции, %					
NH ₃ , %	(NH ₄) ₂ SO ₄ , г/дм ³ по NH ₄ ⁺			Au	Co	Cu	Zn	Ni	Fe
12,5	9	1	15	0,40	26,1	46,2	84,0	7,6	25,6
		2	30	0,66	30,9	59,1	90,4	8,7	32,6
		3	45	0,74	33,0	64,3	92,0	9,5	39,5
12,5	14	1	15	0,36	25,6	44,6	83,0	6,6	22,7
		2	30	0,57	30,0	57,1	90,0	7,7	32,2
		3	45	0,66	31,8	62,5	91,7	8,4	38,9
12,5	19	1	15	0,35	24,5	43,2	82,4	6,3	21,6
		2	30	0,55	29,2	56,4	88,1	7,3	31,3
		3	45	0,63	31,2	62,2	89,9	7,5	37,6
25	9	1	15	0,71	25,6	44,0	73,0	14,0	38,5
		2	30	1,23	30,6	55,2	79,4	16,7	52,9
		3	45	1,31	32,9	61,0	80,4	17,8	59,2
25	14	1	15	0,42	23,2	42,4	67,8	10,4	37,2
		2	30	0,65	28,1	54,0	72,4	12,7	50,3
		3	45	0,78	30,2	60,9	73,4	13,4	56,6
25	19	1	15	0,38	22,4	41,3	61,6	8,6	31,9
		2	30	0,62	26,9	53,3	66,3	10,2	44,8
		3	45	0,72	28,8	60,5	67,3	10,7	50,2

Аммиачно-сульфатным раствором примесные металлы по сравнению с аммиаком десорбируются лучше: кобальта на 16%, меди – 36, цинка – 30, никеля – 3, железа – 12 (12,5 мас.об.%, время 3 ч); соответственно – 15, 21, (цинка нет данных), 6, 28 (25 мас.об.%, время 3 ч). Но концентрация его при

одном и том же времени контакта не играет положительной роли. Изменение численных значений извлечения находится в пределах погрешности определения концентраций. Очевидно, можно снижать концентрацию соли в элюенте.

Цинк десорбируется наиболее полно (92%) благодаря способности его образовывать множество комплексных соединений типа $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $n=2, 4, 5$.

Причем независимо от концентрации аммиака и сульфата аммония, а также времени контакта фаз примесные металлы по степени извлечения десорбируются в той же последовательности.

Десорбция аммиачно-цианидными растворами. Изучено влияние концентрации цианида натрия в пересчете на CN^- (0,015-0,423 моль/дм³) в 6,7 моль/л растворе аммиака. Условия проведения опытов: время контакта 3 ч, объем раствора 25мл, температура 25 °С.

Из данных табл. 4.11 видно, что введение в аммиачные растворы цианида натрия оказывает различное влияние на десорбцию металлов: улучшает извлечение кобальта, меди и железа, но подавляет цинка.

Таблица 4.11 Влияние концентрации цианид-ионов в растворе гидроксида аммония на десорбцию примесных металлов из анионита АМ-2Б

Концентрация, моль/дм ³		Степень десорбции, %			
NH_4OH	CN^-	Co	Cu	Zn	Fe
6,7	–	4,8	16,6	96,6	39,2
-//-	0,015	11,9	24,5	22,1	75,8
-//-	0,056	17,9	44,7	19,6	81,6
-//-	0,140	23,4	69,7	15,4	87,8
-//-	0,281	31,4	88,9	12,4	97,0
-//-	0,423	40,1	95,5	9,9	99,0

Увеличение его концентрации от 0,015-0,423 моль/дм³ по сравнению с чистым аммиаком способствует извлечению кобальта от 4,8 до 40,1%, меди от 16,6 до 95,5, железа от 39,2 до 99, но снижает извлечение цинка 96,6 до 9,9. Причем основное количество железа (76%) десорбируется раствором, содержащим 0,015 моль/дм³ цианида, а десорбция снижается до 22%.

Согласно литературным данным, извлечение этих металлов при той же концентрации цианид-ионов, но в растворе едкого натра, и более жестких условиях (температура 60 °С, время 24 ч) извлечение железа не превышает 54,0%, меди 29,4, кобальта 17,0.

Цианидно-щелочным элюентом основное количество железа и меди десорбируется только при ~5-ном избытке CN^- -ионов в растворе едкого натра, но при этом увеличивается количество теряемого с примесными металлами золота.

Лучшая десорбция железа, меди и кобальта аммиачно-цианидным раствором свидетельствует об их взаимодействии с аммиаком, гидроксид- и цианид-ионами.

По всей вероятности, элюация примесных металлов раствором гидроксида аммония в присутствии цианид-ионов протекает за счет образования не удерживаемых смолой устойчивых амминокомплексов: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ и многозарядных цианокомплексов металлов, способных координировать большое число циано-групп: $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, вытеснению которых из смолы способствует сорбция свободных цианид-ионов.

Ухудшение десорбции цинка свидетельствует о высоком сродстве цианокомплексных ионов этого металла к аниониту АМ-2Б. Согласно литературным сведениям, ионы тетрацианидного комплекса цинка, обладающие меньшей энергией гидратации в отличие от ионов цианокомплексов кобальта, никеля, меди и железа, проявляют высокое сродство к большинству анионитов, в числе которых, как установлено нами, слабоосновные аниониты на основе ПЭХГ с ПЭИ – Ионал А-1 и ДГЭР с ПЭИ – Ионал А-1а.

4.15 Десорбция примесных металлов из насыщенных анионитов АМ-2Б и Ионал А-1 растворами цианида цинка

В главе 3 показано, что цианокомплексные ионы цинка, никеля и меди оказывают взаимное конкурирующее влияние при извлечении их ионообменными смолами. Это обстоятельство послужило основанием для использования их в качестве элюентов.

Опыты проводили с анионитом АМ-2Б при соотношении ионита к раствору 1:25, времени контакта фаз 3 ч. Растворы комплексных цианидов цинка, никеля, меди с близкими концентрациями по металлам готовили растворением металлов в растворах цианида натрия. Результаты эксперимента представлены в табл. 4.12-4.13.

Таблица 4.12 Степень десорбции металлов из анионита АМ-2Б растворами комплексных цианидов цинка, никеля, меди

Состав элюента, г/дм ³			Сод-е элюирующего Ме в анионите, мг/г		Степень десорбции металлов, %							
					Au	Ag	Co	Cu	Zn	Ni	Fe	Mn
Me	CN ⁻	ОН ⁻	до десорбции	после десорбции								
Zn 1,9	6,3	2,55	6,0	13,8	2,87	56,5	72,8	99	–	75,4	99	42
Ni 1,9	6,4		0,58	10,9	2,87	61,5	51,8	39	26,5	–	73,2	50
Cu 1,39	2,4	8,0	4,8	3,3	1,4	14,6	36,3	–	10,6	14,4	60,8	46

Из данных табл. 4.12 видно, что растворы комплексных цианидов цинка, никеля и меди в разной степени десорбируют примесные металлы. При использовании в качестве элюента раствора комплексного цианида меди наблюдается даже небольшое снижение содержания меди в анионите с 4,8 до 3,3 мг/г, а некоторая десорбция других примесных металлов вероятнее всего связана с десорбирующим влиянием CN^- и OH^- -ионов, находящихся в элюенте, или отщеплением CN^- -ионов от комплексного цианида меди.

Учитывая сорбционную активность цианокомплексных ионов цинка и легкость элюации его растворами едкого натра изучена возможность вытеснения из золотосодержащего анионита АМ-2Б, намного хуже сорбирующихся ионов цианокомплексов кобальта, никеля, меди, железа, в зависимости от соотношения цинка, цианид- и гидроксид-ионов в растворах цианида цинка.

Как оказалась, при постоянном относительно низком соотношении концентрации цианид- и гидроксид-ионов, равном $\sim 2,0$ моль/дм³, элюирование кобальта, меди и железа возрастает с увеличением концентрации цинка в растворах цианида натрия до 0,049 моль/дм³ (табл. 4.13). Выше этой концентрации сорбция цинка начинает ухудшаться, в соответствии с чем снижается и десорбция металлов. Подтверждением тому является сначала увеличение содержания цинка в фазе смолы с 0,58 до 21,5 мг/г, а затем понижение до 18,7 мг/г.

Таблица 4.13 Влияние концентрации цинка в растворах цианида натрия на десорбцию металлов из анионита АМ-2Б

Концентрация цинка, моль/дм ³	Соотношение концентрации CN/OH , моль/дм ³	Степень десорбции, %		
		Co	Cu	Fe
0,012	2,00	11,2	5,3	4,5
0,023	1,92	39,0	42,8	37,4
0,049	2,10	69,3	99,0	71,7
0,079	2,00	63,7	95,1	63,7
0,162	2,10	62,7	91,3	60,2

Свидетельством образования многозарядных цианокомплексов металлов, вытесняемых из смолы не только сорбирующимися цианокомплексными ионами цинка, но и свободными гидроксид- и цианид-ионами, является эффективно возрастающая десорбция меди, кобальта и железа с увеличением соотношения концентрации цианид- и гидроксид-ионов даже при сравнительно низком содержании цинка (0,02 моль/дм³) в растворах цианида натрия (табл. 4.14). Варьированием концентрации цинка и соотношением концентрации цианид-и гидроксид-ионов определены условия, при которых достигается быстрая и полная комплексная очистка золотосодержащей смолы от меди, железа и кобальта за одну стадию десорбции при обычной

температуре в течение 3-х часов времени контакта при объемном соотношении фаз, равном 1:25.

Последующая обработка анионита раствором гидроксида натрия с концентрацией 20-40 г/дм³ в течение 4-х часов позволила не только снять весь цинк со смолы, но и элюировать кремний, алюминий и серусодержащие соединения (табл. 4.15).

Таблица 4.14 Влияние мольного соотношения цианид- и гидроксид-ионов в растворах цианида цинка на десорбцию металлов из анионита АМ-2Б

Концентрация цинка, моль/дм ³	Соотношение концентрации CN/OH, моль/дм ³	Степень десорбции, %		
		Co	Cu	Fe
0,023	1,92	39,0	42,8	37,4
0,023	6,70	49,4	52,8	44,0
0,020	11,73	87,2	99,3	83,3
0,034	11,70	94,2	99,9	86,3
0,049	11,50	80,3	98,2	90,8
0,052	15,00	90,0	97,4	96,6
0,066	17,90	85,8	95,5	93,8

Извлечение золота наряду с примесями при десорбции растворами цианида цинка не превышало 4%, что обусловлено большой разницей величины энергии гидратации дицианоаурат-ионов и тетрацианоцинкат-ионов. Аналогичные результаты, полученные при десорбции металлов из насыщенного анионита Ионал А-1а разными по природе и составу элюентами, подтвердили, что наиболее полно, быстро и одновременно медь, кобальт, никель и железа десорбируются растворами цианида цинка. Изучено влияние расхода цианида, который регулировали объемом элюента, содержащим, г/дм³: 1,4 – Zn; 5,5 – CN⁻; OH⁻ – 0,3, на извлечение металлов из ионита Ионал А-1.

Таблица 4.15 Влияние расхода раствора цианида цинка на степень элюации примесных элементов из анионита Ионал А-1

Расход раствора цианида цинка, уд.об/об смолы	Степень десорбции, %			
	Cu	Ni	Co	Fe
5,0	89,0	95,2	52,7	73,2
10,0	99,8	96,6	65,3	85,0
25,0	100	100	96,8	98,3

Как видно из табл. 4.15, увеличение количества цианида цинка в растворе от 2 и 5 раз незначительно влияет на извлечение меди (99,8 и 100%) и никеля (96,6 и 100%), но сказывается – кобальта (65,3-96,8%) и железа (85-98,3%).

Таким образом, экспериментами по десорбции тяжелых цветных и железа в зависимости от состава и концентрации аммиака, состава элюента, температуры, продолжительности, расхода элюентов впервые установлено, что при определенной концентрации гидроксида и сульфата аммония обеспечивается эффективная десорбцию цинка; смесью растворов гидроксида аммония и цианида натрия – меди и железа и до 40% кобальта; раствором цианида цинка – полноту очистки смол от всех примесных элементов. Цинк легко и быстро извлекается из ионитов раствором едкого натра.

Полученные результаты позволили сделать заключение о том, что десорбция ионов цианокомплексов примесных металлов аммиачными, аммиачно-сульфатными, аммиачно-цианидами растворами осуществляется в результате химического их взаимодействия с элюентами с образованием множества растворимых их соединений.

Комплексное извлечение из ионитов ионитов цианокомплексов кобальта, меди, никеля и железа легко сорбирующимися ионами тетрацианокомплексами цинка происходит за счёт более высокой их поляризуемости, обусловленной строением структуры и меньшей энергией их гидратации по сравнению с ионами три- и тетрацианокупратов, тетрацианоникелата, пента- и гексацианокобальтата, гексацианоферрата и феррита.

Найдены оптимальные условия, позволившие разработать эффективный способ очистки золотосодержащей смолы от примесных металлов растворами цианида цинка, исключаящий потери золота, обеспечивающий получение чистых товарных регенератов, существенно сокращающий расход реагентов, упрощающий и интенсифицирующий процесс десорбции.

4.16 Десорбция примесных металлов из насыщенного Ионал А-1 и отработанного анионитов АМ-2Б

Известно, что анионитом АМ-2Б из производственных растворов совместно с золотом коллективно сорбируются и тяжелые цветные металлы. Существующие методы десорбции примесных металлов с применением растворов минеральных кислот и крепких растворов цианида натрия даже при повышенной температуре не обеспечивают полноту их извлечения, а, следовательно, и регенерацию ионита. Одним из наиболее трудноэлюируемых примесных элементов является кобальт, присутствие незначительных количеств которого обуславливает резкое снижение сорбционной емкости ионита.

Постепенное накопление примесей приводит к потерям сорбционных свойств смолы, а термообработка к преждевременному её износу, что предопределяет повышенный расход дорогостоящего ионита. Кроме того, частичная десорбция примесных элементов совместно с целевым металлом

кислыми растворами тиомочевины существенно загрязняет товарные регенераты.

На основании проведенных нами исследований, выбран высокоэффективный элюент – цианид цинка, позволяющий при мягких условиях (комнатная температура, время контакта 3 ч) практически полностью извлечь из ионита примесные тяжелые металлы с минимальными потерями золота (~ 4%).

В этой связи, с целью определения возможности восстановления сорбционных свойств отработанного в производственных условиях на Васильковском ГОКе анионита АМ-2Б, а также анионита Ионал А-1, проведена проверка применимости указанных элюентов для регенерации этих смол и оборотного их использования.

Опыты проводили с производственным отработанным анионитом АМ-2Б содержащим, мг/г: Au – 0,34; Co – 4,3; Cu – 0,27; Zn – 0,58; Ni – 0,005; Fe – 0,44 и анионитом Ионал А-1, насыщенном в динамическом режиме из растворов перколяционного выщелачивания руды, содержащим, мг/г: Cu – 13,5; Co – 0,35; Ni – 0,14; Fe – 1,07.

В качестве элюентов апробированы раствор аммиака; аммиачно-сульфатные растворы с различной концентрацией сульфата аммония в них; растворы цианида цинка с различным соотношением в них цианид- и гидроксид-ионов. Опыты проводили в статических условиях, изучено влияние температуры и продолжительности процесса десорбции. Обработка экспериментальных данных, представленных в табл. 4.16, показала, что водным раствором аммиака десорбируется ~70% цинка, 39 железа и в незначительной степени остальные примесные металлы.

Аналогичные результаты, как было показано выше, получены при десорбции и золотосодержащего ионита. Добавление даже незначительного количества сульфата аммония (концентрация 5 г/дм³ по иону аммония) в растворы аммиака способствует резкому увеличению десорбции цинка, меди и железа. Извлечение этих элементов аммиачно-сульфатным раствором с концентрацией 12,5% NH₃ и 50 г/дм³ NH₄⁺ при объемном соотношении фаз 1:25 в течение 3-х часов достигает соответственно 99,5, 81,8, 80,5%. Однако кобальт, несмотря на высокую концентрацию сульфата аммония, извлекается всего лишь на 7%.

Введение в аммиачный раствор вместо сульфата аммония цианида натрия даже при гораздо меньшей его концентрации (11 г/дм³ CN⁻-ионов и 12,5% NH₃) при тех же условиях проведения процесса десорбции обеспечивает извлечение из анионита 99,0% железа, 99,5% меди и до 40% кобальта (табл. 4.17).

Однако присутствие незначительного количества цианид-ионов в растворе гидроксида аммония резко ухудшает десорбцию цинка (с 69,8% аммиачным раствором до 22,1% в случае элюации раствором гидроксида аммония с содержанием 0,4 г/дм³ CN⁻-ионов, а при большей их концентрации – 11,0 г/дм³ до 9,9%). При увеличении концентрации цианид-ионов в растворах гидроксида аммония цинк.

Таблица 4.16 Десорбция элементов из отработанных анионитов АМ-2Б и Ионал А-1 раствором аммиака и смесью растворов гидроксида и сульфата аммония

Состав элюента		Степень десорбции, %			
NH ₃ , %	(NH ₃) ₂ SO ₄ по NH ₃ г/дм ³	Zn	Cu	Fe	Co
Анионит АМ-2Б					
12,5	—	69,8	16,6	39,2	4,8
	5	97,0	57,9	58,3	6,5
	15	98,0	63,4	67,4	6,2
	25	99,0	65,5	68,6	6,7
	35	99,0	71,8	69,9	6,8
	50	99,5	81,8	80,5	7,1
Анионит Ионал А-1а					
12,5	—	68,0	15,0	38,0	4,3
	5	95,3	55,3	55,1	9,9
	15	96,0	58,4	60,1	5,8
	25	96,3	60,0	60,0	6,1
	35	97,0	62,0	63,0	6,2
	50	97,5	72,0	73,0	6,2

Таблица 4.17 Десорбция примесных элементов из отработанного анионита АМ-2Б смесью растворов гидроксида аммония и цианида натрия

Состав элюента		Степень десорбции, %			
NH ₃ , %	NaCN по CN ⁻ г/дм ³	Zn	Cu	Fe	Co
12,5	—	69,8	16,6	39,2	4,8
-//-	0,40	22,1	24,5	75,8	11,9
-//-	1,46	19,6	44,7	81,6	17,9
-//-	3,65	15,4	69,7	87,8	23,4
-//-	7,30	12,4	88,9	97,0	31,4
-//-	11,0	9,9	95,5	99,0	40,1

Проверкой возможности вытеснения активно сорбируемыми ионами тетрацианида цинка слабее сорбирующихся ионов цианокомплексов меди, кобальта и железа установлено следующее. Десорбция растворами цианида цинка при постоянном во всех экспериментах мольном соотношении Zn:CN⁻, равном ~ 1:4, соответствующим их стехиометрическому соотношению в анионном комплексе тетрацианоцинката [Zn(CN)₄]²⁻, и Zn:OH⁻, равном ~1:2, в тех же условиях показало, что с увеличением количества в растворах, г/дм³: цинка — до 3,2; цианид-ионов — до 5,5 и гидроксид-ионов — до 1,7 извлечение меди и кобальта возрастает, соответственно, до 99 и 69,3%, а железа понижается до 71,7% (табл. 4.18).

Таблица 4.18 Десорбция примесных элементов из отработанного анионита АМ-2Б растворами цианида цинка при эквивалентном мольном соотношении Zn:CN^-

Состав элюента, г/дм			Мольное соотношение		Степень десорбции, %		
Zn	CN^-	OH^-	Zn:CN^-	Zn:OH^-	Cu	Fe	Co
0,8	0,8	0,43	1:4,4	1:2,1	5,30	4,50	11,2
1,5	2,5	0,85	1:4,3	1:2,2	42,8	37,4	39,0
3,2	5,5	1,70	1:4,3	1:2,0	99,0	71,7	69,3
5,0	8,0	2,55	1:4,0	1:1,9	95,0	63,7	63,7
10,5	16,4	4,20	1:4,4	1:1,5	91,0	49,3	62,7

Выше указанного количества компонентов в элюенте десорбция меди, кобальта и железа ухудшается, поскольку сорбция цинка, как и любого другого элемента, снижается с увеличением концентрации его в растворах с одной стороны; с другой – из-за возрастающего количества несорбируемых цинкат-ионов, образующихся вследствие того, что цинк охотнее связывает избыточные гидроксид-ионы. Достоверным подтверждением этого является наблюдаемое сначала резкое увеличение содержания цинка в фазе смолы с 0,58 до 22,9 мг/г, а затем понижение до 18,7 мг/г.

Ранее нами было установлено, что интенсивное поглощение цинка протекает при определенном избытке цианид-ионов и незначительном содержании в растворах гидроксид-ионов, достаточном только для исключения образования и выделения в атмосферу ядовитого легколетучего цианистого водорода. Создание таких благоприятных условий обеспечивает нахождение цинка в растворах преимущественно в виде ионов тетрацианидного комплекса.

Подбором соответствующего состава элюента определено, что наиболее эффективно отработанная смола за 3 часа времени контакта фаз при обычной температуре очищается одновременно от меди (100%), кобальта (94,2%) и железа (86,3%) раствором цианида цинка, в котором концентрация металла составляет около 2 мг/дм³ при мольном соотношении Zn:CN^- , равном 1:8,5, что ~ в 2 раза больше стехиометрического их соотношения в тетрацианоцинкатном комплексе, и концентрации цианид-ионов в 18,3 раз превышающем содержание гидроксид-ионов (табл. 4.19).

Для удобства сопоставления, показатели десорбции примесных металлов, полученные в оптимальных условиях при воздействии разных по природе элюентов, сведены в табл. 4.20.

Проведением последующей операции щелочной десорбции при температуре 22-23 °С определено, что применение раствора едкого натра с концентрацией 40 г/дм³ NaOH позволяет за три часа времени контакта фаз полностью элюировать цинк и вместе с ним остаточное количество меди, железа и серосодержащих соединений. При этом достигается одновременный

перевод анионитов АМ-2Б, предварительно очищенных растворами цианида цинка от основной массы примесных элементов, в гидроксидную форму.

Пригодность применения раствора цинка проверена и на ионите Ионал А-1 (табл. 4.16).

Таблица 4.19 Десорбция примесных элементов из отработанного анионита АМ-2Б растворами цианида цинка при избытке цианид-ионов

Состав элюента, г/дм			Мольное соотношение		Степень десорбции, %		
Zn	CN ⁻	OH ⁻	Zn:CN ⁻	Zn:OH ⁻	Cu	Fe	Co
1,33	6,0	0,34	1:11,7	1:1	99,3	83,3	87,2
2,2	7,5	0,41	1:8,5	1:0,7	100	86,3	94,2
4,3	14,95	0,55	1:8,7	1:0,5	95,5	93,8	85,8
3,2	8,5	1,52	1:6,7	1:1,8	98,2	96,6	70,3
1,5	6,0	2,0	1:10	1:5,0	90,5	60,9	88,1

Таблица 4.20 Зависимость степени извлечения примесных металлов от природы и состава элюентов

Состав элюента			Степень десорбции, %			
			Zn	Cu	Fe	Co
NH ₄ OH (12,5 об. %)	(NH ₄) ₂ SO ₄ (50 г/дм ³)		99,5	81,8	80,5	7,1
NH ₄ OH (12,5 об. %)	NaCN, (10,5 г/дм ³)		9,9	95,5	99,0	40,1
Zn, г/дм ³	CN, г/дм ³	OH ⁻ , дм ³				
2,2	7,5	0,41		100	83,3	94,2
3,2	8,5	1,52		98,2	96,6	70,3
4,3	15,0	0,55		95,5	93,8	85,8

Для проверки полноты восстановления сорбционных свойств ионитов, регенерированных растворами цианида цинка и едкого натра аниониты АМ-2Б Ионал А-1 испытывались в течение года в многократных циклах сорбция – десорбция. Особых изменений сорбционной ёмкости смол не наблюдалось.

Таким образом, апробацией разных по составу аммиачных, аммиачно-цианистых и цианидно-щелочных растворов подтверждено, что наиболее полно примесные элементы вытесняются из отработанного анионита АМ-2Б и инертного к золоту анионита Ионал А-1 ионами тетрацианидного комплекса цинка. Подтвержден ранее установленный оптимальный состав растворов цианида цинка, применение которых обеспечивает быструю очистку ионитов одновременно от меди, никеля, железа и весьма трудноэлюируемого кобальта.

На основании полученных данных разработан универсальный способ регенерации ионообменных смол, применимый для комплексной очистки от примесных элементов как золотосодержащего, так и отработанного анионита АМ-2Б и инертного к золоту анионита Ионал А-1. Эффективность способа заключается в возможности исключения применяемой на практике операции кислотной термообработки, резком сокращении расхода реагентов и интенсификации процесса регенерации. Реализация способа обеспечит, в целом, существенное повышение рентабельности ионообменных процессов за счёт значительного продления эксплуатационных сроков службы ионитов, снижения материальных и энергетических затрат, возвращения в цикл производства отработанного анионита АМ-2Б, что будет способствовать сокращению твердых ядовитых отходов производства и решению проблемы оздоровления окружающей среды.

Новизна технического решения подтверждена положительным решением о выдаче предпатента РК.

Проведенные исследования позволили выбрать оптимальные условия, позволившие разработать эффективный способ очистки золотосодержащей смолы от примесных металлов растворами цианида цинка

4.17 Укрупненно-лабораторные исследования по регенерации металлов из насыщенного и отработанного анионита АМ-2Б раствором цианида цинка

Используя экспериментальные данные по десорбции примесных металлов и золота из анионообменных смол, были найдены оптимальные условия для проведения укрупненно-лабораторных исследований.

Объектами являлись:

1. Анионит АМ-2Б, насыщенный золотом и примесными металлами в производственных условиях на Васильковском горно-обогатительном комбинате (ГОК)

2. Анионит АМ-2Б, отработанный (из отвалов Васильковского ГОКа).

Раствор цианида цинка содержал г/дм³ : 2,2 -Zn; CN⁻ -7,5; 0,41-OH⁻.

Опыты по десорбции металлов из исследуемых анионитов проводили в статическом режиме при объемном соотношении фаз $V_T : V_{ж}$ 1:25. Время контакта фаз составляло 3 часа, температура комнатная. Навеска ионита в каждом опыте составляла 0,1 кг. Всего в опытах продесорбированно по 0,3 кг каждого ионита.

Данные укрупнено-лабораторных исследований по десорбции металлов из насыщенного анионита АМ-2Б и из отработанного анионита АМ-2Б представлены соответственно в табл. 4.21 и 4.22.

Полученные данные по десорбции металлов из насыщенного и отработанного анионитов с использованием невысокой концентрации раствора цианида цинка свидетельствуют о высокой степени очистки сорбента от примесных элементов: меди, никеля, кобальта и железа. Потери золота при

десорбции металлов из насыщенного ионита, содержащего 5,1 мг/г золота за время контакта фаз равном 3 часа составило всего лишь 2,87%, от содержания его в ионите; степень десорбции примесных элементов составила, %: 94,2 Co; 100 Cu; 0,58 Zn; 86,3 Fe, 75 Ni.

После десорбции оба образца смолы обработали 4% раствором гидроксида натрия, что позволило полностью извлечь цинк из фазы смолы и перевести в ОН форму.

Таким образом, данные укрупнено лабораторных исследований полностью совпали с данными, ранее полученными в ходе экспериментов, что позволяет рекомендовать способ для промышленных испытаний.

Разработанный эффективный способ очистки золотосодержащей смолы от примесных металлов с использованием растворов цианида цинка в укрупненно лабораторном масштабе подтвержден результатами опытов.

Наиболее эффективным элюентом для десорбции ионов тяжелых цветных металлов являются растворы цианида цинка, обеспечивающие при определенном соотношении концентраций цинка, цианид-, и гидроксид-ионов одновременную десорбцию кобальта, меди, никеля и железа из насыщенных ионитов Ионал А-1 и АМ-2Б. При этом соизвлечение золота не превышает 4%.

Обработка растворами гидроксида натрия, с содержанием 20 г/дм³ позволяет не только элюировать весь цинк со смолы, но и десорбировать кремний, алюминий и серусодержащие соединения. Цинк из фазы смолы хорошо десорбируется растворами гидроксида натрия с концентрацией не более 40 г/дм³. При этом наряду с цинком десорбируются кремний, алюминий и серусодержащие соединения.

4.17.1 Десорбция серебра и сопутствующих элементов из ионитов

Методика исследований и анализа.

Исследования процессов десорбции цианокомплексных анионов металлов, роданид-, тиосульфат- и арсенат-ионов проводили в статическом и динамическом режимах в зависимости от различных физико-химических факторов: природы реагентов и их концентраций, соотношения объемов элюентов и сорбентов, времени контакта ионитов с растворами, температуры. В статическом режиме эксперименты по десорбции проводили при максимальном соотношении объема элюента к объему смолы, равному 1:25 ($V_c=2$ мл), при перемешивании в течение 8 ч с периодическим отбором проб элюата на химический анализ. Для исследования процесса десорбции цианокомплексов металлов, а также роданид-, тиосульфат- и арсенат-ионов проводили предварительное насыщение анионита АМ-2Б из индивидуальных модельных растворов соответствующими анионами. Растворы цианида цинка готовили растворением навески оксида цинка в растворе цианида натрия.

Таблица 4.21 Десорбция металлов из анионита АМ-2Б, насыщенного в производственных условиях Васильковского ГОКа.

№ опыта	элюент		Содержание металлов в ионите, мг/г																Извлечение металлов, %				
			Исходный								после десорбции												
	Zn	CN ⁻	Au	Cu	Co	Ni	Fe	Zn	Au	Cu	Co	Ni	Fe	Zn	Au	Cu	Co	Ni	Fe				
1	2,2	7,5	5,1	4,8	5,0	0,58	0,74	6,0	4,95	0,048	0,46	0,14	0,06	13,8	2,87	99,0	90,8	75,4	92,0				
2	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	4,95	0,048	0,40	0,16	0,11	14,0	2,87	99,0	92,0	72,7	84,5				
3	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	4,95	0,048	0,36	0,15	0,09	13,8	2,87	99,0	92,8	73,8	87,7				

Таблица 4.22 Десорбция из отработанного анионита АМ-2Б (Васильковского ГОКа).

№ опыта	Элюент		Содержание металлов в ионите, мг/г																Извлечение металлов, %				
			Исходный								после десорбции												
	Zn	CN ⁻	Au	Cu	Co	Ni	Fe	Zn	Au	Cu	Co	Ni	Fe	Zn	Au	Cu	Co	Ni	Fe				
1	2,2	7,5	0,34	0,27	4,3	0,005	0,44	0,58	0,336	0,0027	0,25	—	0,06	12,5	1,8	99,0	94,0	—	86,0				
2	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	0,336	0,0027	0,32	—	0,05	13,0	1,8	99,0	92,5	—	89,0				
3	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	0,336	0,0027	0,32	—	0,05	13,1	1,8	99,0	92,5	—	87,7				

Концентрации металлов в элюатах и анионитах до и после десорбции определяли атомно-адсорбционным методом анализа на спектрофотометре «ОРТИМА-2000», концентрации роданид-, тиосульфат- и арсенат-ионов в элюатах и анионитах определяли химическими методами анализа. Степень десорбции исследуемых компонентов рассчитывали по их остаточному содержанию в ионите после десорбции по сравнению с исходным. Выборочно проводился ИК-спектроскопический анализ проб анионитов и элюатов.

4.17.2. Десорбция анионов цианидных комплексов серебра

Полная технологическая схема регенерации насыщенного золотом и серебром анионита АМ-2Б и его аналогов, применяемых в России и странах СНГ, отличается многостадийностью, включающей периодическую обработку анионита 4-5% раствором цианида натрия, затем серной кислотой для десорбции примесных металлов, сорбцию тиомочевины, десорбцию благородных металлов сернокислым раствором тиомочевины и щелочную обработку анионита [7, 8]. Из примесных металлов недостаточно полно десорбируются кобальт и железо, которые от цикла к циклу накапливаются в смоле, снижая сорбционную емкость анионита по благородным металлам.

Нами проведены исследования по десорбции цианокомплексных анионов серебра. В качестве десорбентов использовали растворы тиомочевины, цианида, хлорида, гидроксида натрия, серной кислоты, цианида цинка в статическом режиме при соотношении $V_c:V_p=1:25$ и времени контакта 8 ч.

На рис. 4.21 представлен график зависимости степени десорбции серебра из насыщенного серебром анионита АМ-2Б (11,2 мг/г) разными по природе

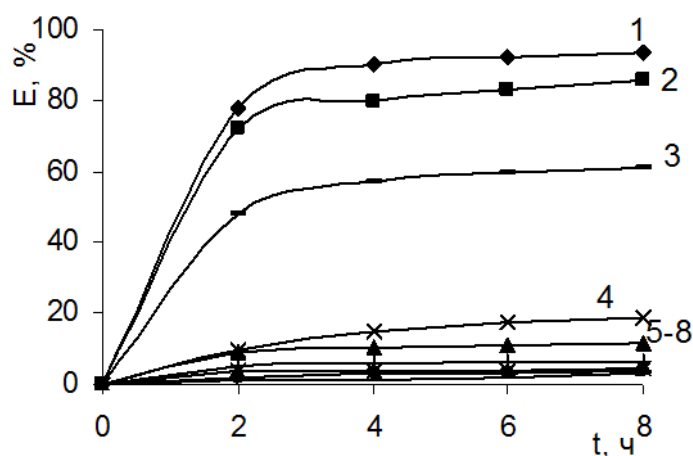


Рис. 4.21 Зависимость степени десорбции цианокомплексных анионов серебра от времени контакта с элюентами состава: 1 – 3% H₂SO₄+9% ThiO; 2 – 5% KSCN; 3 – 0,18% Zn; 1,1% NaCN; 4 – 3% H₂SO₄; 5 – 5% NaCN; 6 – 5% NaCl; 7 – 5% NaOH; 8 – 12% NH₄OH

десорбентами от времени контакта ионита с раствором. В качестве элюентов использовали: 9 % раствор тиомочевина в 3 % растворе серной кислоты; 5 % раствор роданида калия; 3 % раствор серной кислоты; 5 % растворы цианида, хлорида и гидроксида натрия; 12 % раствор гидроксида аммония и раствор цианида цинка состава, %: Zn – 0,18; CN⁻ - 0,6.

Как видно из экспериментальных данных, наиболее эффективными десорбентами цианокомплексных анионов серебра являются сернокислый раствор тиомочевина и 5% раствор роданида калия (или натрия), применение которых позволяет десорбировать до 92,3% и 88,9% серебра соответственно. Далее по эффективности, с небольшим отрывом следует раствор цианида цинка, который при сравнительно небольшой концентрации позволяет десорбировать до 62% серебра. Применение в качестве десорбента серебра 2% и 5% растворов цианида натрия при комнатной температуре позволяет десорбировать серебро всего на 12,5% и 4,5%, соответственно. Практически для всех элюентов достаточно 4-6 ч контакта с элюентом.

В табл. 4.23 приведены значения концентраций серебра в конечных пробах элюатов, остаточное содержание в смоле и показатели степени

Таблица 4.23 Результаты десорбции серебра разными по природе десорбентами

№ п/п	Состав элюентов	Показатели по элюатам		Показатели по иониту	
		Конц-ция Ag в элюате, мг/дм ³	Степень десорбции Ag по элюату, %	Остаточное содержание Ag в ионите, мг/г	Степень десорбции, Ag по иониту, %
1	3% H ₂ SO ₄ ; 9%ThiO	197,5	92,3	0,7	93,7
2	5% KSCN	190,2	88,9	1,6	85,7
3	0,18% Zn; 1,1% NaCN	135,0	63,5	4,3	61,6
4	3% H ₂ SO ₄	1,5	0,7	9,1	18,8
5	5% NaCN	36,9	17,2	9,8	12,5
6	2% NaCN	5,7	2,7	10,7	4,5
7	5% NaCl	12,1	5,6	10,5	6,2
8	5% NaOH;	0,6	2,8	10,8	3,6
9	12% NH ₄ OH	0,1	0,05	11,1	0,7

десорбции серебра, рассчитанные по элюатам и аниониту. Значения степени элюирования серебра, рассчитанные по элюатам и остаточному содержанию в анионите, практически совпадают для всех элюентов, кроме 3% раствора серной кислоты. Степень десорбции серебра серной кислотой составила 18,8%, а концентрация серебра в элюате всего 1,5 мг/дм³, что составляет 0,7%

серебра от исходного содержания. Разница в показателях десорбции, рассчитанных по элюату и аниониту, объясняется выпадением в осадок серебра в виде простого цианида AgCN в результате ступенчатой диссоциации цианидных комплексов серебра в кислой среде.

На рис. 4.22 приведены ИК-спектры анионита АМ-2Б, насыщенного серебром (1), и после десорбции сернокислым раствором тиомочевины (2), роданидом калия (3), и 0,2% раствором цианида цинка (4).

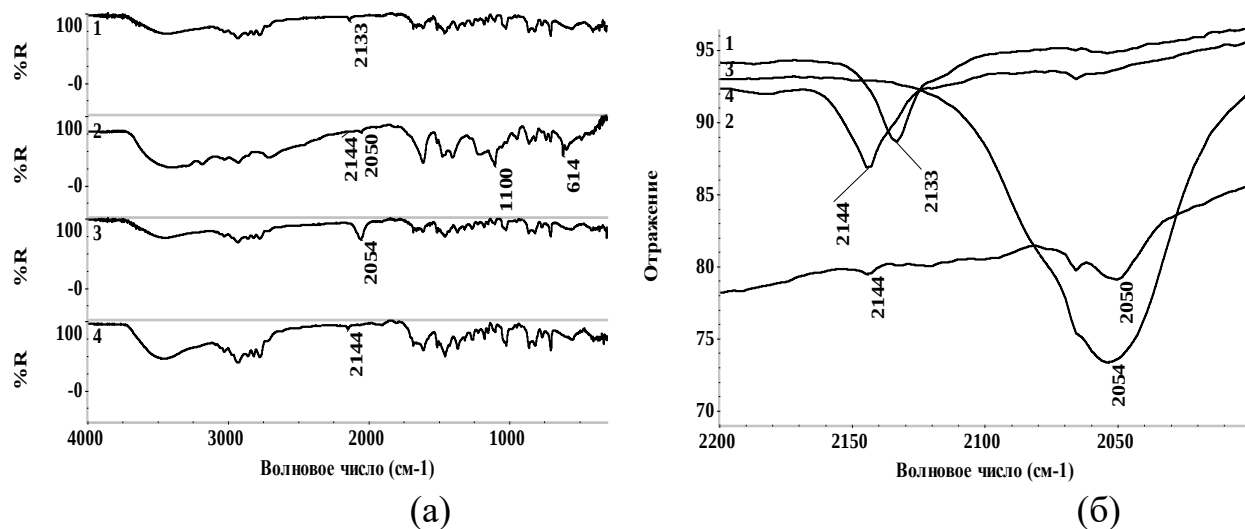


Рис. 4.22 Полные (а) и фрагменты (б) ИК-спектров анионита АМ-2Б: 1 – насыщенного серебром; после десорбции: 2 – сернокислым р-ром тиомочевины; 3 – раствором роданида калия; 4 – раствором цианида цинка

Десорбция серебра раствором серной кислоты осуществляется в результате разрушения аниона дицианидного комплекса с образованием нерастворимого моноцианида; сернокислыми растворами тиомочевины, как предполагается нами, отщеплением цианид-ионов и присоединением к иону одновалентного серебра тиокарбамида с образованием не удерживаемого смолой катиона тиомочевинного комплекса; растворами роданида калия – замещением цианид-ионов на роданид-ионы; растворами цианида натрия – присоединением цианид-ионов с образованием полизарядных сильно гидратированных ионов, соответственно роданидных и цианидных комплексов.

На рис. 4.24–4.26 представлены ИК-спектры элюатов, полученных при элюации серебра с образцов насыщенного анионита АМ-2Б, сернокислым раствором тиомочевины, 5 % растворами цианида натрия и роданида калия и 0,2 % раствором цианида цинка.

В спектре тиомочевинного сернокислого элюата (рис. 4.24) в диапазоне валентных колебаний O-H наблюдается широкая полоса поглощения валентных колебаний воды $\nu(\text{OH})$ с максимумом при волновом числе 3400 cm^{-1} ; полоса деформационных колебаний воды δHOH – 1638 cm^{-1} . В спектре зафиксированы полосы поглощения растворенной тиомочевины – валентные

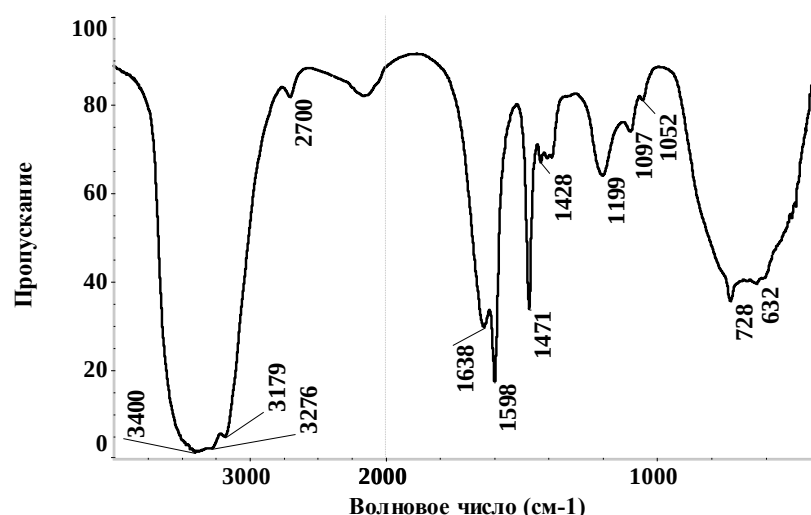


Рис. 4.24 ИК-спектр элюата серебра сернокислым раствором тиомочевины

колебания $\nu_{\text{N-H}}$ – 3276, 3179 cm^{-1} , $\nu_{\text{S-H}}$ – 2700 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-S}}$ – 728, 632 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-N}}$ – 1097 cm^{-1} и деформационные колебания $\delta_{\text{N-H}}$ – 1598, 1471, 1428 cm^{-1} . Гидросульфат-ион – HSO_4^- – 1199, 1052 cm^{-1} . Группа NH_4^+ – 3179, 1428 cm^{-1} .

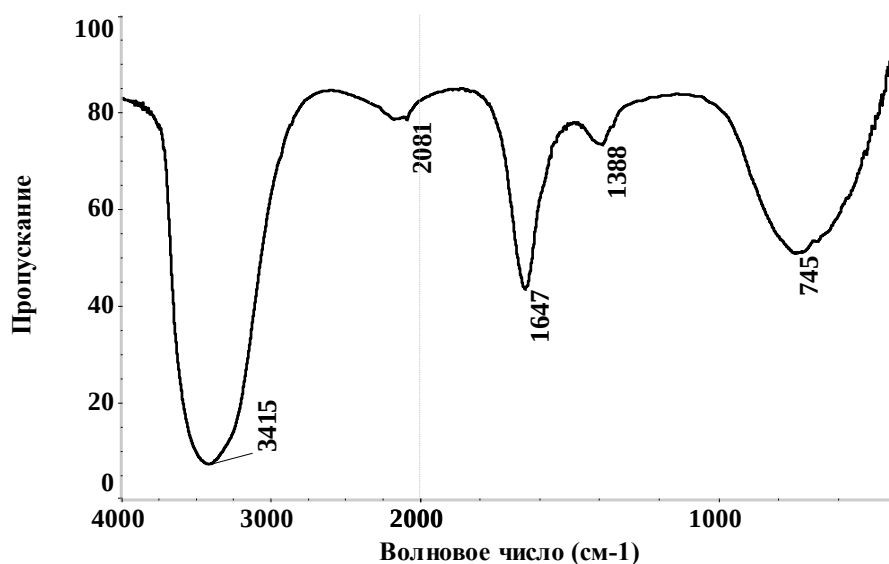


Рис. 4.25 ИК-спектр элюата серебра 5% раствором цианида натрия

В спектре элюата, полученного обработкой смолы раствором цианида натрия, наблюдаются полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ – 3415 cm^{-1} , $\delta\text{НОН}$ – 1647 cm^{-1} , $\nu_{\text{LH}_2\text{O}}$ – 745 cm^{-1} , $\nu_{\text{CO}_3^{2-}}$ – 1388 cm^{-1} [5]; CN^- – 2080 cm^{-1} , возможно присутствие цианокомплексов $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$ (рис. 4.25). В спектре роданидного элюата наблюдаются полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ – 3400 cm^{-1} , $\delta\text{НОН}$ – 1647 cm^{-1} , $\nu_{\text{LH}_2\text{O}}$ – 733 cm^{-1} ; SCN^- – 2066 cm^{-1} (рисунок 5.26). В спектре элюата (рис. 4.27) наблюдаются полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ – 3400 cm^{-1} , $\delta\text{НОН}$ – 1644 cm^{-1} , $\nu_{\text{LH}_2\text{O}}$ – 717 cm^{-1} [1].

При автоматической коррекции базовой линии в диапазоне 2200-2000 cm^{-1} возможно присутствие цианокомплексов типа: $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ – 2145 cm^{-1} $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ [669].

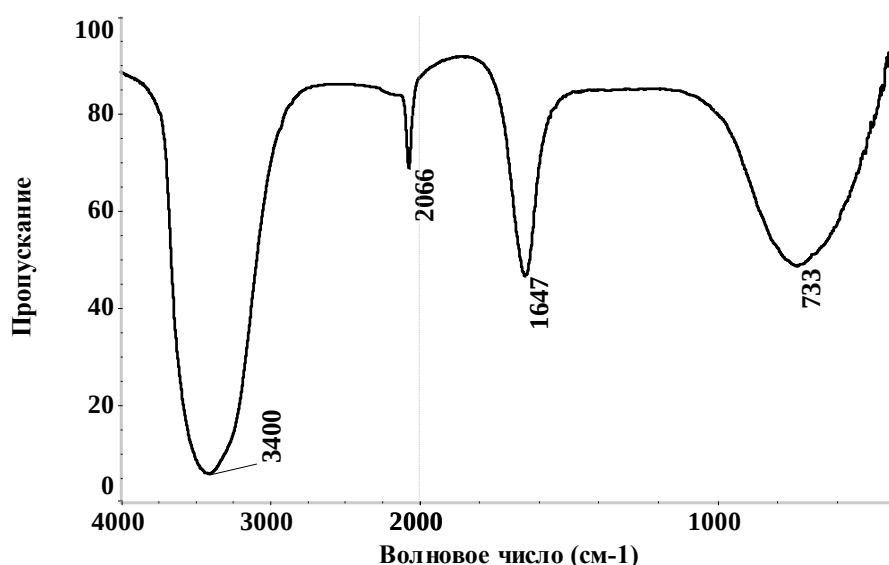


Рис. 4.26 ИК-спектр элюата серебра 5% раствором роданида калия

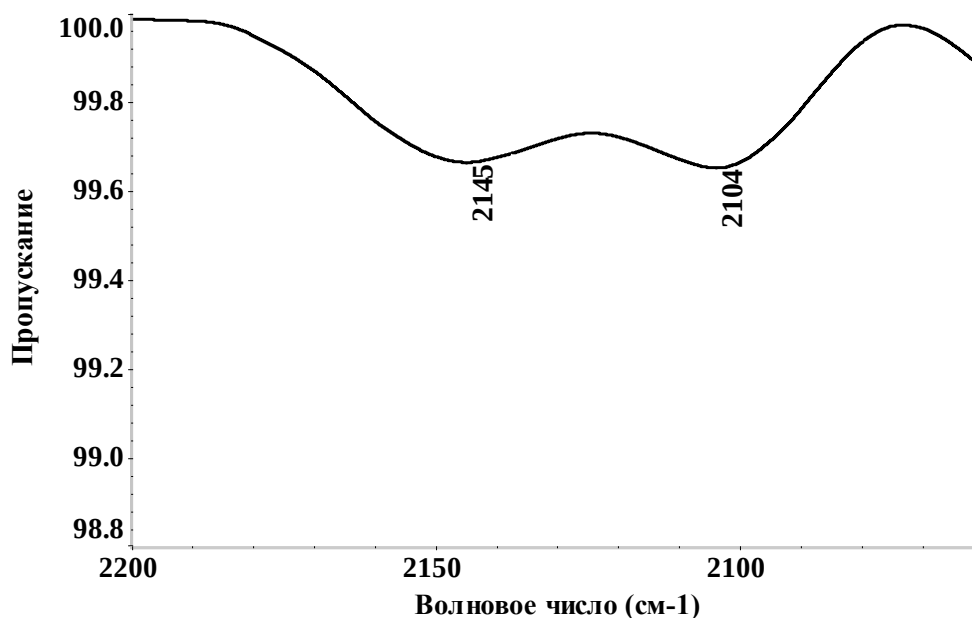


Рис. 4.27 ИК-спектр элюата серебра раствором цианида цинка

4.17.3 Десорбция анионов цианидных комплексов кобальта, железа и марганца

В литературе отсутствуют сведения о десорбции цианидных комплексов марганца, образующихся и впоследствии сорбирующихся наряду с цианидными комплексами железа при цианидном выщелачивании окисленных руд. Цианидные комплексы железа и кобальта значительно труднее десорбируются по сравнению с другими примесными металлами: медью, никелем, цинком. В связи с этим проведены исследования по их десорбции.

На рис. 4.28 и в табл. 4.24, приводятся результаты десорбции кобальта разными элюентами из анионита АМ-2Б, содержащего 9,4 мг/г кобальта. Как

видно из графиков рисунка и показателей табл, кобальт хорошо десорбируется 5% раствором роданида калия и раствором цианида цинка сравнительно небольшой концентрации (0,18% Zn; 0,6% CN) со степенью десорбции 92,5% и 80,8%, соответственно.

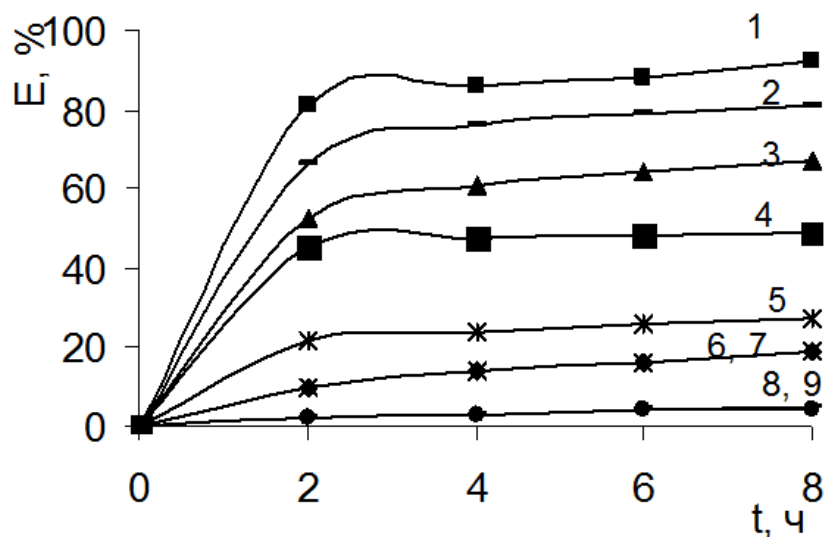


Рис. 4.28 Зависимость степени десорбции цианокомплексных анионов кобальта от времени контакта с элюентами состава: 1 – 5% KSCN; 2 – 0,18% Zn; 0,6% CN; 3 – 5% NaCN; 4 – 5% NaCl; 5 – 2% NaCN; 6 - 3% H₂SO₄; 7 – 3% H₂SO₄; 9% ThiO; 8 - 5% NaOH; 9 - 12% NH₄OH

Таблица 4.24 Результаты десорбции кобальта разными десорбентами

№ п/п	Состав элюентов	Показатели по элюатам		Показатели по иониту	
		Концентрация Со в элюате, мг/дм ³	Степень десорбции Со по элюату, %	Остаточное содержание Со в ионите, мг/г	Степень десорбции, Со по иониту, %
1	5% KSCN	165,0	91,9	0,7	92,5
2	0,18% Zn; 1,1% NaCN	142,0	79,1	1,8	80,8
3	5% NaCN	120,0	66,8	3,1	67,0
4	5% NaCl	72,5	40,4	4,8	48,9
5	2% NaCN	45,7	25,5	6,8	27,6
6	3% H ₂ SO ₄	1,1	0,6	7,6	19,1
7	3% H ₂ SO ₄ ; 9% ThiO	1,2	0,7	7,5	20,2
8	5% NaOH;	0,05	0,03	9,2	2,1
9	12% NH ₄ OH	<0,05	<0,03	9,2	2,1
10	12% NH ₄ OH; 8 % (NH ₄) ₂ SO ₄	0,26	0,15	8,4	10,6

Менее эффективно десорбируют цианокомплексные анионы кобальта 5%-ные растворы цианида и хлорида натрия, 67% и 49% соответственно. Серная кислота и сернокислый раствор тиомочевины десорбируют около 20% кобальта, причем разница в величинах степени десорбции кобальта, рассчитанных по элюатам и иониту, дает возможность предположить, что кобальт выпадает в осадок.

На рис. 4.29 приводятся ИК-спектры анионита АМ-2Б, насыщенного кобальтом и после его десорбции 0,18 % раствором цианида цинка.

На рис. 4.30 и в табл. 4.25 приведены результаты десорбции цианидных комплексов железа разными растворами. Насыщение анионита АМ-2Б проводили из модельного раствора ферроцианида(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$, содержание железа в насыщенном анионите составило 5,7 мг/г.

Полученные данные показывают, что применение в качестве элюента ферроцианид-иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 5% раствора роданида калия дает возможность десорбировать до 93,5% железа, несколько меньшие, но близкие между собой

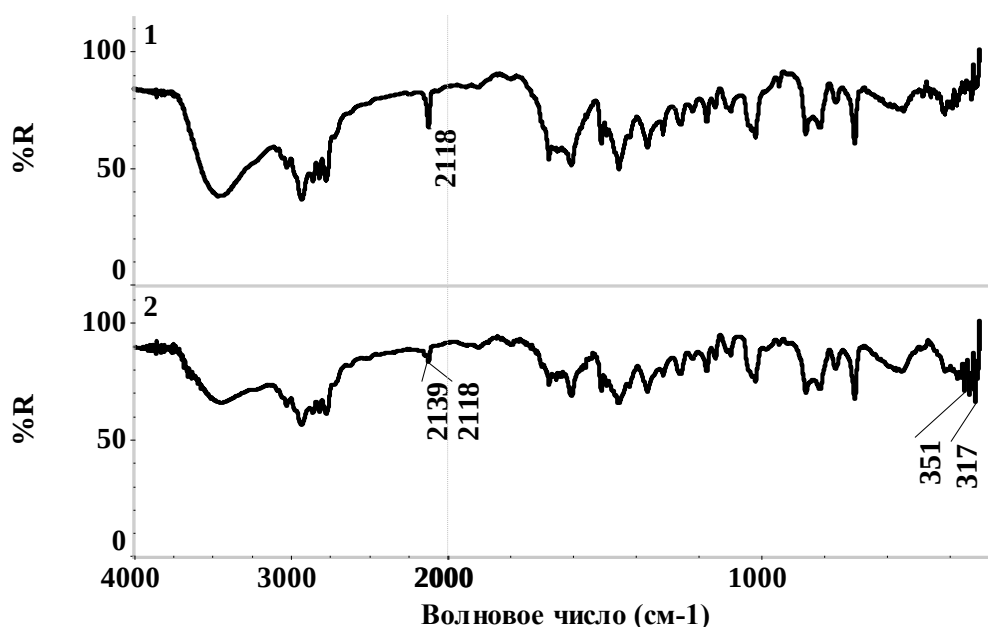


Рис. 4.29 ИК-спектры анионита АМ-2Б, насыщенного кобальтом и после его десорбции раствором цианида цинка

показатели десорбции железа в пределах 82 – 79%, дают 5%-ные растворы хлорида и цианида натрия и 0,18% раствор цианида цинка. Степень десорбции железа сернокислым раствором тиомочевины составляет 42%, при этом в растворе элюата содержится только 9% железа, т.е. идет частичное осаждение железа, напротив, при десорбции железа раствором серной кислоты в элюате концентрация железа составляет 15 мг/дм³, что соответствует степени десорбции железа по иониту ~ 13% (рис. 4.31, 4.32).

Напротив, при десорбции железа раствором серной кислоты в элюате концентрация железа составляет 15 мг/дм³, что соответствует степени десорбции железа по иониту ~ 13%.

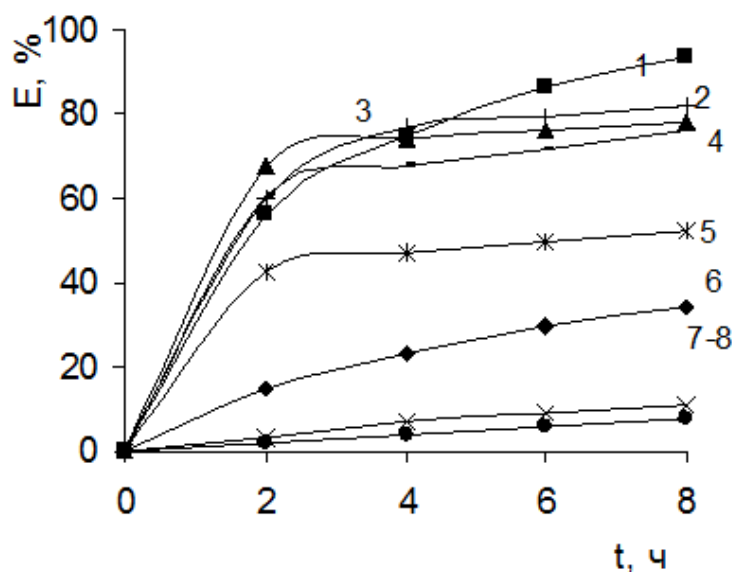


Рис. 4.30 Зависимость степени десорбции цианокмплесных анионов железа от времени контакта с элюентами состава: 1 – 5% KSCN; 2 – 5% NaCl; 3 – 5% NaCN; 4 - 0,18% Zn; 1,1% NaCN; 5 – 2% NaCN; 6 – 3% H₂SO₄; 9% ThiO; 7 - % H₂SO₄; 8 - 5% NaOH

Таблица 4.25 Результаты десорбции железа разными десорбентами

№ п/п	Состав элюентов	Показатели по элюатам		Показатели по иониту	
		Конц-ция Fe в элюате, мг/дм ³	Степень десорбции Fe по элюату, %	Остаточное содержание Fe в ионите, мг/г	Степень десорбции, Fe по иониту, %
1	5% KSCN	100,0	91,9	0,37	93,5
2	5% NaCl	87,5	80,4	1,0	82,4
3	5% NaCN	85,4	78,5	1,1	80,7
4	0,18% Zn; 1,1% NaCN	90,0	82,7	1,2	78,9
5	2% NaCN	62,5	57,4	2,4	57,9
6	3% H ₂ SO ₄ ; 9% ThiO	10,0	9,2	3,3	42,1
7	3% H ₂ SO ₄	15,0	13,9	5,0	12,6
8	5% NaOH	22,5	20,6	5,0	12,3

В табл. 4.26 приводятся результаты десорбции цианидных комплексов марганца разными по природе десорбентами из насыщенного анионита АМ-2Б с исходным содержанием марганца 8,0 мг/г, а на рисунке 67 – ИК-спектры анионита АМ-2Б, насыщенного марганцом и после его десорбции 0,2%

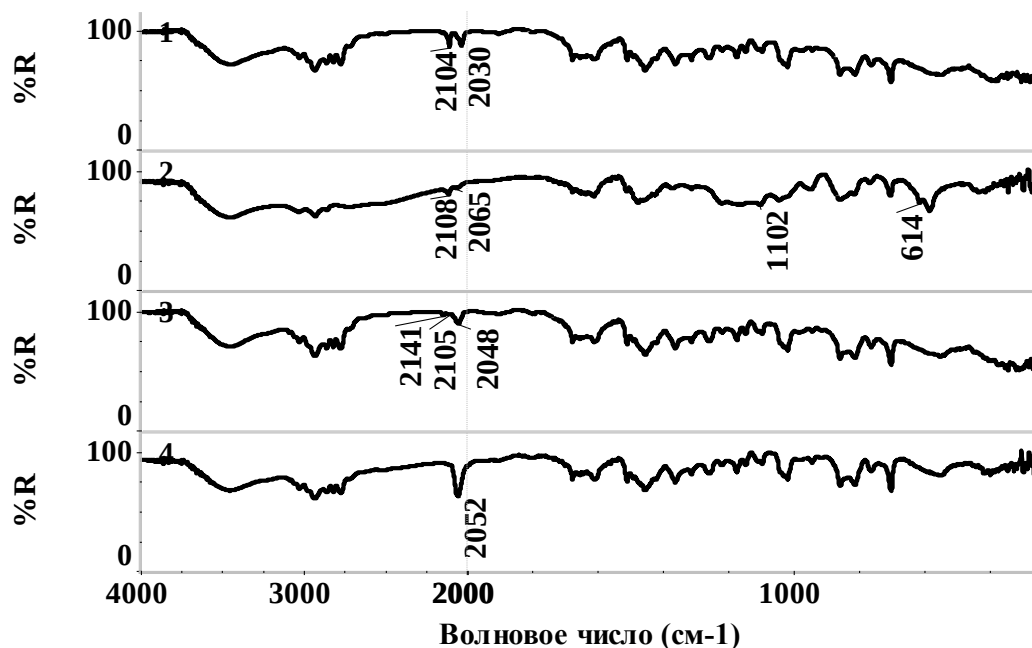


Рис. 4.31 ИК-спектры анионита АМ-2Б, насыщенного железом (1), и после десорбции серной кислотой (2), цианидом цинка (3), роданидом калия (4)

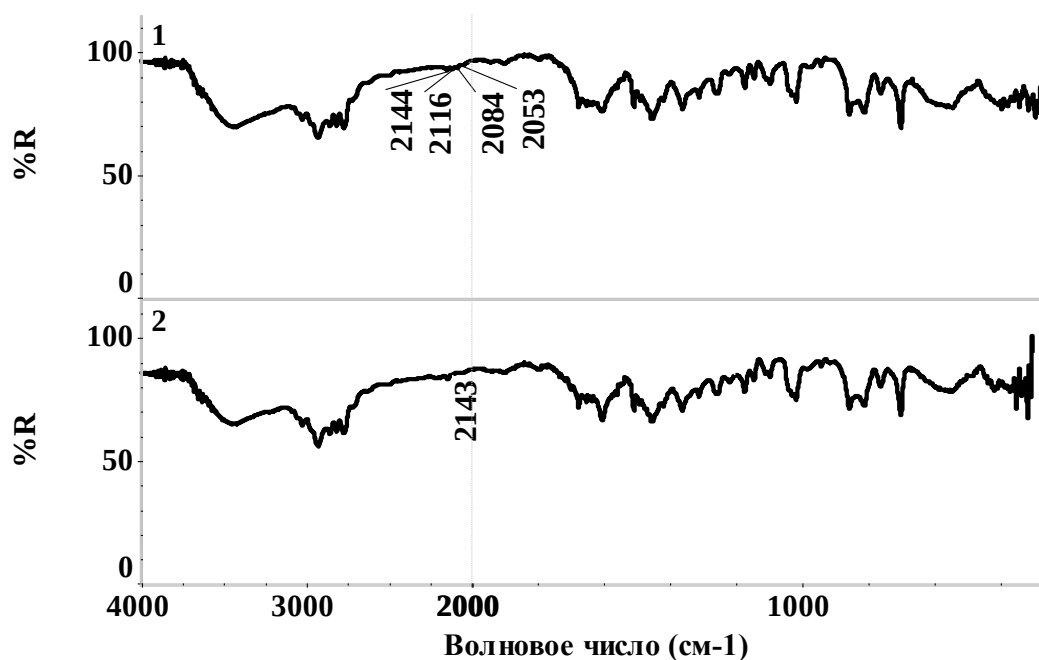


Рис. 4.32 ИК-спектры анионита АМ-2Б, насыщенного марганцем (1) и после десорбции цианидом цинка (2)

раствором цианида цинка. Наиболее высокая степень элюирования марганца достигается сернокислым раствором тиомочевины (99%) и серной кислотой (70%), в то время как 5%-ные растворы роданида, цианида, хлорида натрия и раствор цианида цинка, десорбируют марганец ~ на 30%, причем в кислых элюатах марганец находится в растворенной форме, а в нейтральных и щелочных – частично или полностью выпадает в осадок.

Таблица 4.26 – Результаты десорбции марганца разными десорбентами

№ п/п	Состав элюентов	Показатели по элюатам		Показатели по иониту	
		Конц-ция Мп в элюате, мг/дм ³	Степень десорбции Мп по элюату, %	Остаточное содержание Мп в ионите, мг/г	Степень десорбции, Мп по иониту, %
1	3% H ₂ SO ₄ ; 9% ThiO	158,0	103,4	0,08	99,0
2	3% H ₂ SO ₄	115,8	75,8	2,4	70,0
3	5% KSCN	1,25	0,8	5,3	33,7
4	5% NaCN	12,0	7,8	5,4	32,5
5	5% NaCl	2,5	1,6	5,4	32,5
6	0,18% Zn; 1,1% NaCN;	0	0	5,6	30,0
7	2% NaCN	5,0	3,3	7,1	11,2
8	5% NaOH	0	0	8,0	0
9	12% NH ₄ OH	0	0	7,8	2,5

4.17.4 Десорбция роданид-, тиосульфат и арсенат-ионов

Проведены исследования по десорбции роданид-, тиосульфат и арсенат-ионов. Условия проведения экспериментов те же, что и для десорбции цианидных комплексов металлов. Анионит АМ-2Б насыщали из индивидуальных растворов роданида натрия и тиосульфата натрия, содержание в ионите роданид-ионов составило 10,5 мг/г; тиосульфат-ионов – 48,3 мг/г (или 13,8 мг/г по S).

В табл. 4.27 и 4.28 представлены полученные результаты элюирования роданид- и тиосульфат-ионов, а на рис. 4.33 и 4.34 соответствующие ИК-спектры образцов анионита, насыщенных данными ионами, и после десорбции их раствором цианида цинка.

Известно, что десорбция роданид- (тиоцианат-) ионов представляет собой большую проблему. Полученные результаты десорбции подтверждают низкую эффективность таких элюентов, как серная кислота, кислый раствор тиомочевины, растворы гидроксида, хлорида и цианида натрия, при использовании которых степень десорбции роданид-ионов составляет не более 30%, а гидроксидом натрия еще меньше – 16%. Высокую элюирующую способность по отношению к роданид-иону проявляет, как было установлено нами, раствор цианида цинка. Степень десорбции тиоцианат-иона раствором цианида цинка, %: 0,18 Zn; 0,6 CN⁻ – составила 82,3%.

Таблица 4.27 Результаты десорбции роданид-ионов исследуемыми десорбентами

№ п/п	Состав элюентов	Показатели по элюатам		Показатели по иониту	
		Конц-ция SCN^- в элюате, мг/дм ³	Степень десорбции SCN^- по элюату, %	Остаточное содержание SCN^- в ионите, мг/г	Степень десорбции, SCN^- по иониту, %
1	3% H_2SO_4	62,5	31,1	-	-
2	3% H_2SO_4 +9% ThiO	57,5	28,7	-	-
3	5% NaOH	31,2	15,6	8,1	22,8
4	5% NaCl	62,5	31,2	8,1	22,8
5	5% NaOH + 5% NaCl	60,0	29,9	6,7	35,5
6	0,18% Zn ; 0,6 CN^- , %	165,0	82,3	0,9	91,4

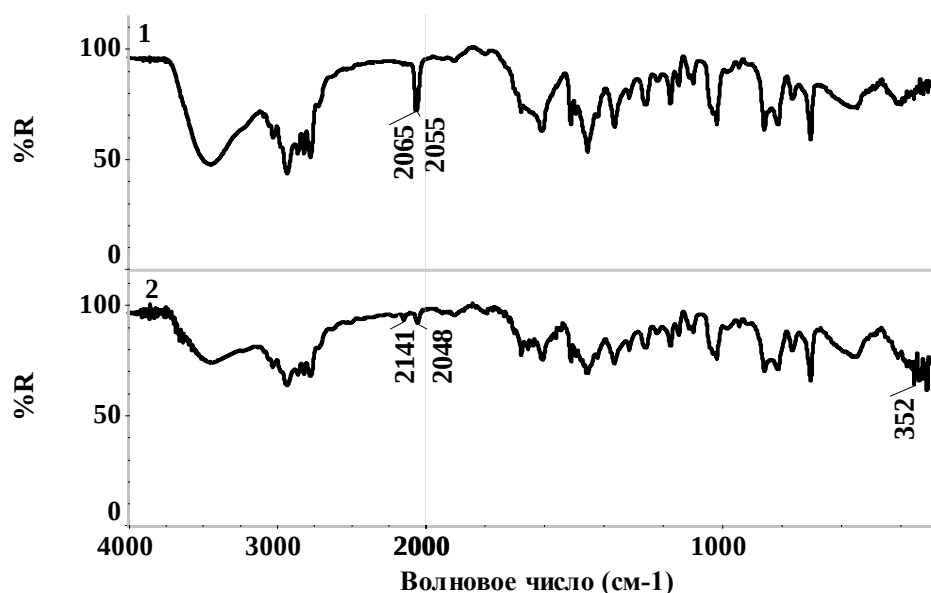


Рис. 4.33 ИК-спектры анионита АМ-2Б, насыщенного роданид-ионами (1), и после десорбции цианидом цинка (2)

ИК-спектры образцов анионита АМ-2Б, насыщенного роданид-ионами и отрегенерированного подтверждают высокую элюирующую способность раствора цианида цинка.

Степень десорбции тиосульфат-иона 5% раствором гидроксида натрия составляет 34%, 3% раствором серной кислоты – 70%, для остальных исследуемых элюентов – в пределах 80 – 90%.

Исследована десорбция мышьяка с анионита АМ-2Б, насыщенного из модельного раствора, содержащего арсенат и цианид натрия, мг/дм³: As -750; CN^- - 135. Содержание мышьяка в анионите составило 6,4 мг/г. Степень

десорбции мышьяка определяли по его остаточному содержанию в ионите (табл. 4.29).

Таблица 4.28 Результаты десорбции тиосульфат-ионов исследуемыми десорбентами

№ п/п	Состав элюентов	Показатели по элюатам		Показатели по иониту	
		Конц-ция $S_2O_3^{2-}$ в элюате, мг/дм ³	Степень десорбции $S_2O_3^{2-}$ по элюату, %	Остаточное содержание $S_2O_3^{2-}$ в ионите, мг/г	Степень десорбции, $S_2O_3^{2-}$ по иониту, %
1	3% H_2SO_4	600	69,8	-	-
2	1% NaCN	770	83,5	8,7	81,9
3	5% NaOH	260	28,2	31,9	34,0
4	5% NaCl	820	88,9	4,9	89,8
5	0,18 Zn; 0,6 CN^- , %	870	94,3	4,2	91,3

Таблица 4.29 Результаты десорбции арсенат-ионов исследуемыми десорбентами

№ п/п	Состав элюентов	Показатели по элюатам		Показатели по иониту	
		Конц-ция As в элюате, мг/дм ³	Степень десорбции As по элюату, %	Остаточное содержание As в ионите, мг/г	Степень десорбции, As по иониту, %
1	3% H_2SO_4	145	94,0	0,6	90,6
2	3% H_2SO_4 +9% ThiO	145	94,0	0,6	90,6
3	5% NaOH	145	94,0	0,7	89,1
4	1% NaCN	160	98,2	0,5	92,2
5	0,18 Zn; 0,6 CN^- , %	160	98,2	0,5	92,2

Как видно из данных таблицы, мышьяк хорошо десорбируется всеми исследуемыми элюентами и, следовательно, не накапливается в смоле при регенерации анионита.

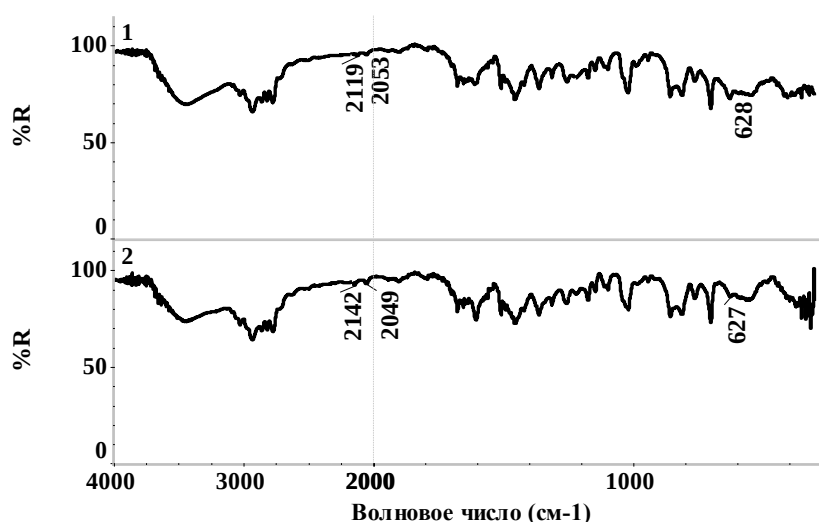


Рис. 4.34 ИК-спектры анионита АМ-2Б, насыщенного тиосульфат-ионами (1) и после десорбции цианидом цинка (2)

4.17.5 Десорбция благородных, цветных металлов и железа сернокислыми растворами тиомочевины

Как известно, цианид-ионы представляют собой мезомерноустойчивые анионы. Наряду с одноядерными цианидными комплексами металлов существует много смешанных, в частности, пентацианидных комплексов типа $[M(CN)_5L]^{n-}$, где $M=Fe^{3+}; Co^{3+}$; $L=H_2O, NH_3, SCN^-, SO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}$ и др. Предполагают существование в водных растворах димерных форм пентацианидных ионов $[Fe_2(CN)_{10}]^{6-}$ и $[Fe_2(CN)_{10}]^{4-}$.

Кроме того, цианид-ион в результате донорно-акцепторного взаимодействия $M' \leftarrow NC$ может образовывать мостиковые цианокомплексы $M-CN-M'$, в которых связь C–N упрочняется. Окисление $[Co(CN)_5]^{3-}$ гексацианоферрат(III)-ионом приводит к образованию биядерного комплекса $[(CN)_5Co^{III}NCFe^{II}(CN)_5]^{6-}$. Описаны также координационные соединения, в которых одна тиоцианат-группа образует связи с тремя атомами металлов [5]. Все мостиковые структуры отличаются большой устойчивостью и, следовательно, труднее десорбируются.

Нами проведены исследования поведения благородных и сопутствующих металлов в процессе десорбции по тиомочевинной схеме. Объектом исследований являлся анионит АМ-2Б, насыщенный в процессе кучного выщелачивания лежалых хвостов Васильковского месторождения с содержанием компонентов в фазе ионита, мг/г: Au - 5,1; Ag - 0,2; Co - 6,0; Cu - 5,0; Zn - 6,0; Ni - 0,7; Fe - 1,2; Mn - 1,2; $S_{общ.}$ - 21,5; S_{SO_4} - 10,2; As - 2,9; Sb - 0,03.

В табл. 4.30 приведены результаты десорбции цианокомплексных анионов металлов растворами серной кислоты, цианида натрия и цианида цинка (для сравнения). При обработке насыщенного анионита 3%-ным раствором серной кислоты хорошо десорбируются никель и цинк (98%), степень десорбции меди, железа и кобальта составляет, %: 36; 60 и 15 соответственно.

Таблица 4.30 Показатели десорбции цианидных комплексов металлов с насыщенного анионита АМ-2Б

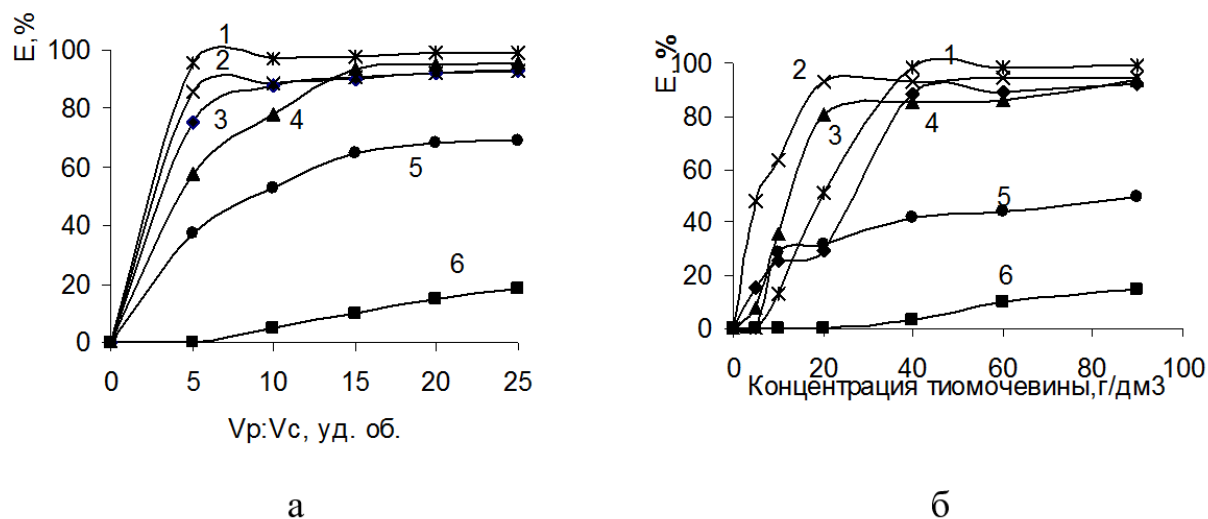
Состав элюентов	Степень десорбции металлов, %					
	Au	Cu	Co	Zn	Ni	Fe
3% H ₂ SO ₄	0,7	36,0	10,2	98,0	98,6	60,0
5% NaCN	5,0	93,4	46,7	43,3	22,8	30,9
Zn-1,8; CN _{общ.} -5,5 г/дм ³	1,2	97,0	75,8	-	82,8	62,5

По результатам химического анализа элюатов и анионита после десорбции установлено, что железо, никель, цинк частично, а медь и кобальт практически полностью выпадают в осадок. Степень десорбции железа 3% раствором серной кислоты составляет около 60%, это, вероятно, объясняется образованием осадков гексацианоферратов никеля и цинка в процессе элюирования, что приводит к смещению равновесия реакции вправо. 5% - ный раствор цианида натрия эффективно десорбирует медь и значительно хуже – цинк, кобальт, железо и никель, при этом потери золота составляют до 5%. Полученные данные свидетельствуют о недостаточной эффективности операций предварительной очистки золотосодержащих сорбентов от кобальта и железа по существующей технологии.

Исследовано поведение цианидных комплексов сопутствующих металлов при элюировании золота с насыщенного анионита АМ-2Б сернокислыми растворами тиомочевина. На рис. 4.35 и 4.36 представлены зависимости степени десорбции цианидных комплексов металлов от объема пропущенного элюента (72а); концентрации тиомочевина в элюенте при соотношении Thio:H₂SO₄=3:1 (72б) и концентрации серной кислоты в 9% тиомочевинном растворе (73).

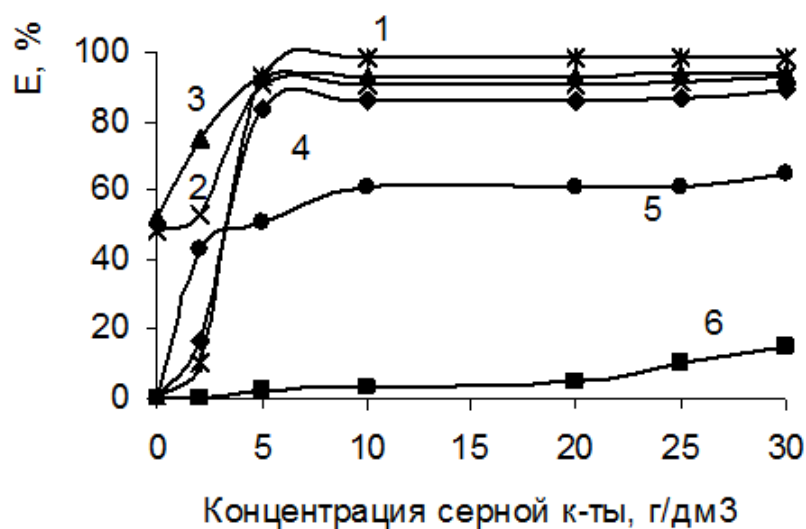
Раствором 9%-ной тиомочевина в 3%-ной серной кислоте при отношении V_p:V_c=15 степень десорбции металлов достигает максимума, и составляет, %: никеля, цинка, меди и золота около 100, железа – 70, кобальта менее 15. Все металлы лучше элюируются сернокислыми растворами тиомочевина с концентрацией по тиомочевине, г/дм³: от 90 до 40, при меньших значениях концентраций элюента степень десорбции металлов резко снижается. Наиболее легко десорбируется никель, труднее всех металлов – кобальт и железо. Степень десорбции золота элюентами состава, г/дм³: 90 – 40 тиомочевина, составляет от 93 до 88%.

Варьированием концентрации серной кислоты в 9% растворе тиомочевина установлено, что при концентрации серной кислоты 5 г/дм³ и более степень десорбции золота и примесных металлов изменяется мало и составляет, %: 90 меди, цинка и никеля, 85 золота, 60 железа и 15 кобальта, при этом около 50% цинка и железа и 100% кобальта выпадают в осадок (рис. 4.36). При концентрации серной кислоты менее 5 г/дм³ выпадение в осадок цинка увеличивается до 90%. Обработка смолы раствором тиомочевина без кислоты приводит к элюации около 50% меди и цинка, остальные металлы не элюируются.



Обозначение кривых: 1 – Ni; 2 – Zn; 3 – Cu; 4 – Au; 5 – Fe; 6 – Co

Рис. 4.35 Зависимость степени десорбции металлов элюентом состава, г/дм³: 90 Thio, 30 H₂SO₄; от объема элюента (а) и от концентрации тиомочевины при соотношении Thio:H₂SO₄=3:1 при Vp:Vc=10 (б)



Обозначение кривых: 1 – Ni; 2 – Zn; 3 – Cu; 4 – Au; 5 – Fe; 6 – Co

Рис. 4.36 Степень десорбции металлов сернокислыми растворами 9% тиомочевины в зависимости от концентрации H₂SO₄

По степени десорбции сернокислыми растворами тиомочевины цианидные комплексы металлов можно расположить в следующий ряд: Ni > Zn > Cu > Au > Fe > Co. На основании результатов химического анализа проб тиомочевинных элюатов и анионита после десорбции установлено, что золото и медь находятся в растворах элюатов, цинк, никель и железо частично, а кобальт полностью выпадают в осадок желто-зеленого цвета. Химический

анализ выделенных осадков подтвердил наличие в них цинка, железа, кобальта и никеля.

Известно, что цианидные комплексы рассматриваемых металлов значительно устойчивее соответствующих тиомочевинных, образование которых при десорбции происходит вследствие постепенного распада цианидных комплексов в кислой среде и высокой концентрации комплексообразователя – тиомочевины. Этот процесс проходит через образование промежуточных цианотиомочевинных комплексов. Описаны смешанные цианотиомочевинные комплексы железа, кобальта и никеля, из них два последних неустойчивы [7]. В то же время в кислой среде частично десорбируемые гексацианидные анионы железа и кобальта могут образовывать с катионами тяжелых металлов малорастворимые осадки, отличающиеся большим разнообразием состава вследствие образования многочисленных смешанных солей [9].

На основании полученных нами экспериментальных результатов, согласующихся с литературными данными, установлено, что при десорбции с насыщенного анионита АМ-2Б сернокислыми растворами тиомочевины цианидные комплексы железа и кобальта десорбируются в раствор в виде гексациановых кислот, частично осаждаясь в виде смешанных солей типа $\text{H}_2\text{Me}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{HMe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, где Me – цинк, никель [9-10], а золото, серебро и медь, образующие устойчивые тиомочевинные комплексы, остаются в растворах элюатов. Образование осадков при десорбции является большим недостатком существующей технологии.

4.17.6 Десорбция цианидных комплексов благородных и сопутствующих металлов растворами цианида цинка

Исследована зависимость степени десорбции серебра от соотношения объема раствора элюента к объему смолы 0,2% раствором цианида цинка (рис. 4.37). Степень десорбции растет с увеличением объема элюента до 15 уд. об., а далее увеличивается незначительно.

Изучено влияние концентрации цианида цинка на степень десорбции серебра с анионита АМ-2Б, насыщенного из модельного цианидного раствора серебра с содержанием 11,2 мг/г в статическом режиме, при соотношении $V_c:V_p=1:25$.

Изучено влияние концентрации цианида цинка на степень десорбции серебра с анионита АМ-2Б, насыщенного из модельного цианидного раствора серебра с содержанием 11,2 мг/г в статическом режиме, при соотношении $V_c:V_p=1:25$.

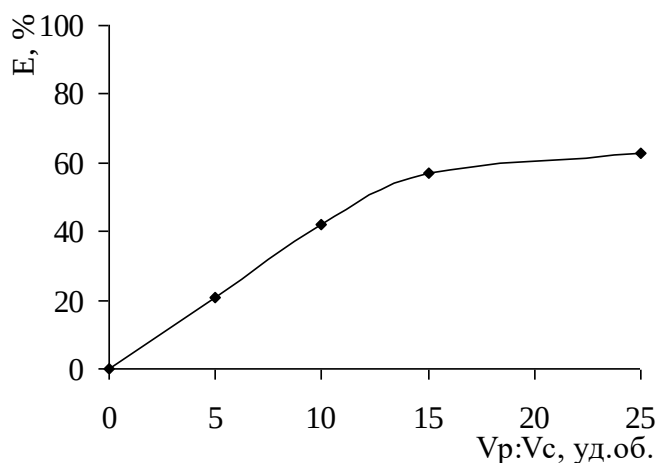


Рис. 4.37 Зависимость степени десорбции серебра 0,2% раствором цианида цинка от соотношения объема раствора элюента к объему смолы

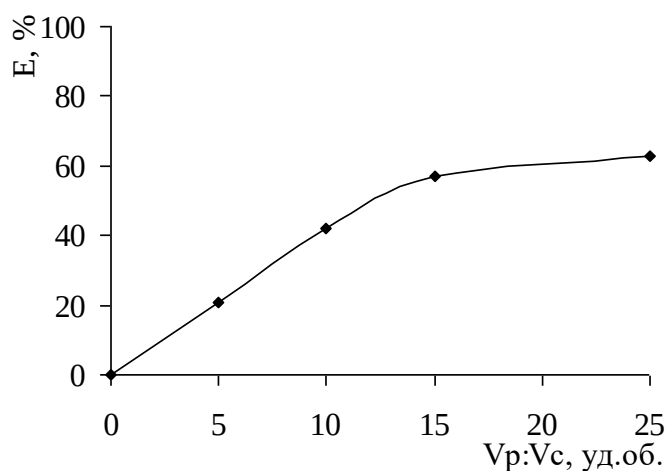


Рис. 4.38 Зависимость степени десорбции серебра 0,2% раствором цианида цинка от соотношения объема раствора элюента к объему смолы

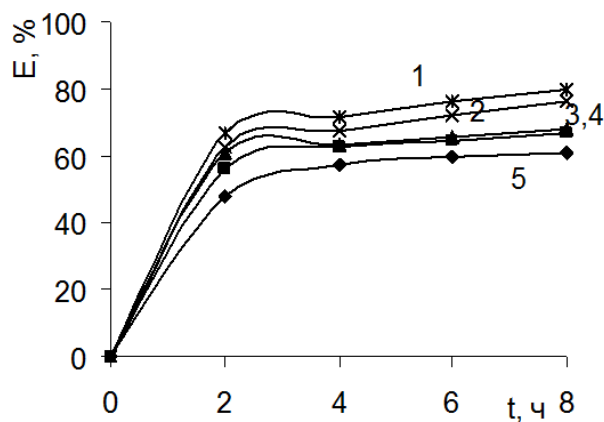


Рис. 4.39 Степень десорбции серебра растворами цианида цинка разной концентрации, г/дм³: 1 – 32 Zn; 50 CN⁻; 2 – 20 Zn; 30 CN⁻; 3 – 10 Zn; 15 CN⁻; 4 – 5 Zn; 8 CN⁻; 5 – 1,8 Zn; 6 CN⁻

Степень десорбции серебра при комнатной температуре с увеличением концентрации цианида цинка повышается незначительно; с увеличением концентрации цинка в 18 раз (от 1,8 до 32 г/дм³) степень десорбции серебра повышается с 62 до 80%.

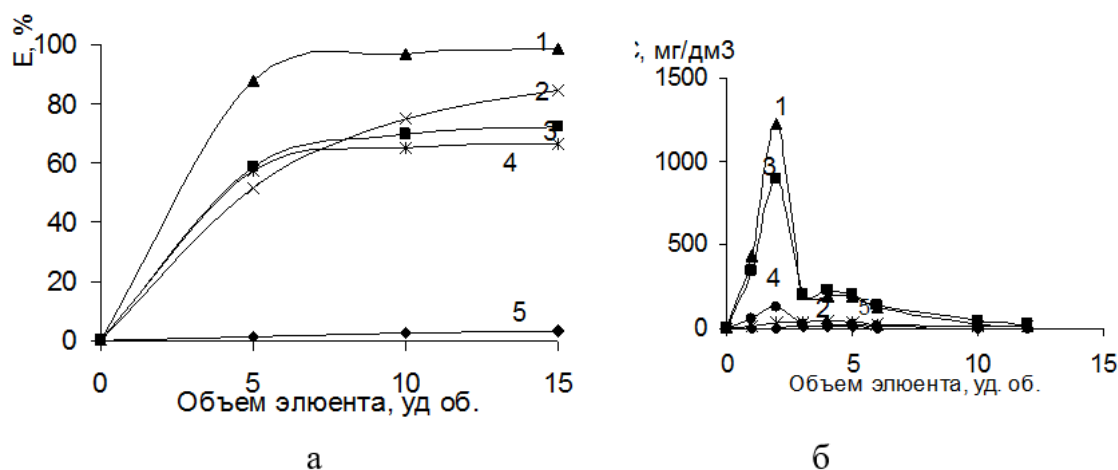
Для очистки смолы, насыщенной из цианидных растворов и пульп, от цветных металлов и железа нами был разработан эффективный способ, заключающийся в обработке анионита раствором цианида цинка небольших концентраций и рН менее 14 [7]. Способ обеспечивает одновременную очистку смолы от меди, железа, никеля и кобальта за счет вытеснения их легко сорбируемыми цианокомплексными анионами цинка и позволяет при этом снизить потери золота. Увеличение рН элюента приводит к перестройке формы нахождения цинка в растворе и образованию несорбируемых цинкатионов. Элюация цинка осуществляется раствором щелочи, что обеспечивает одновременный перевод смолы в ОН-форму. В разработанном способе рекомендуется применять растворы цианида цинка небольших концентраций, что позволяет снизить потери золота и обеспечивает сокращение расхода элюента.

Результаты десорбции примесных металлов при комнатной температуре раствором цианида цинка состава, г/дм³: Zn 1,8; CN⁻_{общ.} 5,5; рН 12,7; в сравнении с элюентами, применяемыми в тиомочевинной технологии, приведены в табл. 4.30. Степень десорбции всех примесных металлов, особенно меди и кобальта, раствором цианида цинка намного выше (Cu-97,0; Co-75,8 %), чем растворами серной кислоты и цианида натрия, при этом потери золота незначительны (1,2%).

На рис. 4.40 представлены результаты десорбции металлов раствором цианида цинка, г/дм³: Zn 1,8; CN⁻_{общ.} 5,5; в динамическом режиме. 5-тью удельными объемами элюента десорбируется около 90% меди и 50-60% кобальта, железа и никеля, 12-тью удельными объемами, %: 99 меди; 85 никеля; 75 кобальта и 68 железа. Степень десорбции суммы примесных металлов составляет более 80% при степени десорбции золота менее 1,8%. Максимальные концентрации кобальта, меди и железа приходятся на 2-ой удельный объем и составляют, мг/дм³: Cu-1230; Co-890; Fe-130.

Кривые элюирования имеют ярко выраженные пики, что дает возможность выводить небольшую часть элюата, а остальной объем заворачивать в оборот, при этом потери золота будут еще меньше. Кроме цианокомплексных анионов примесных металлов цианид цинка десорбирует серосодержащие компоненты (роданид-, тиосульфат- и сульфат-ионы), присутствующие в насыщенной смоле. Химический анализ 5-ти удельных объемов элюата показал содержание в нем, г/дм³: S_{общ.} - 7,0; S₂O₃²⁻ - 5,5; SO₄²⁻ - 0,8; при этом степень десорбции S_{общ.} составила 85,5%.

На рис. 4.41 приведены ИК-спектры элюатов, полученных при десорбции в статическом режиме 0,2% раствором цианида цинка с анионита АМ-2Б, предварительно насыщенного из индивидуальных цианидных растворов этих металлов.



Обозначение кривых: 1 – Cu; 2 – Ni; 3 – Co; 4 – Fe; 5 – Au

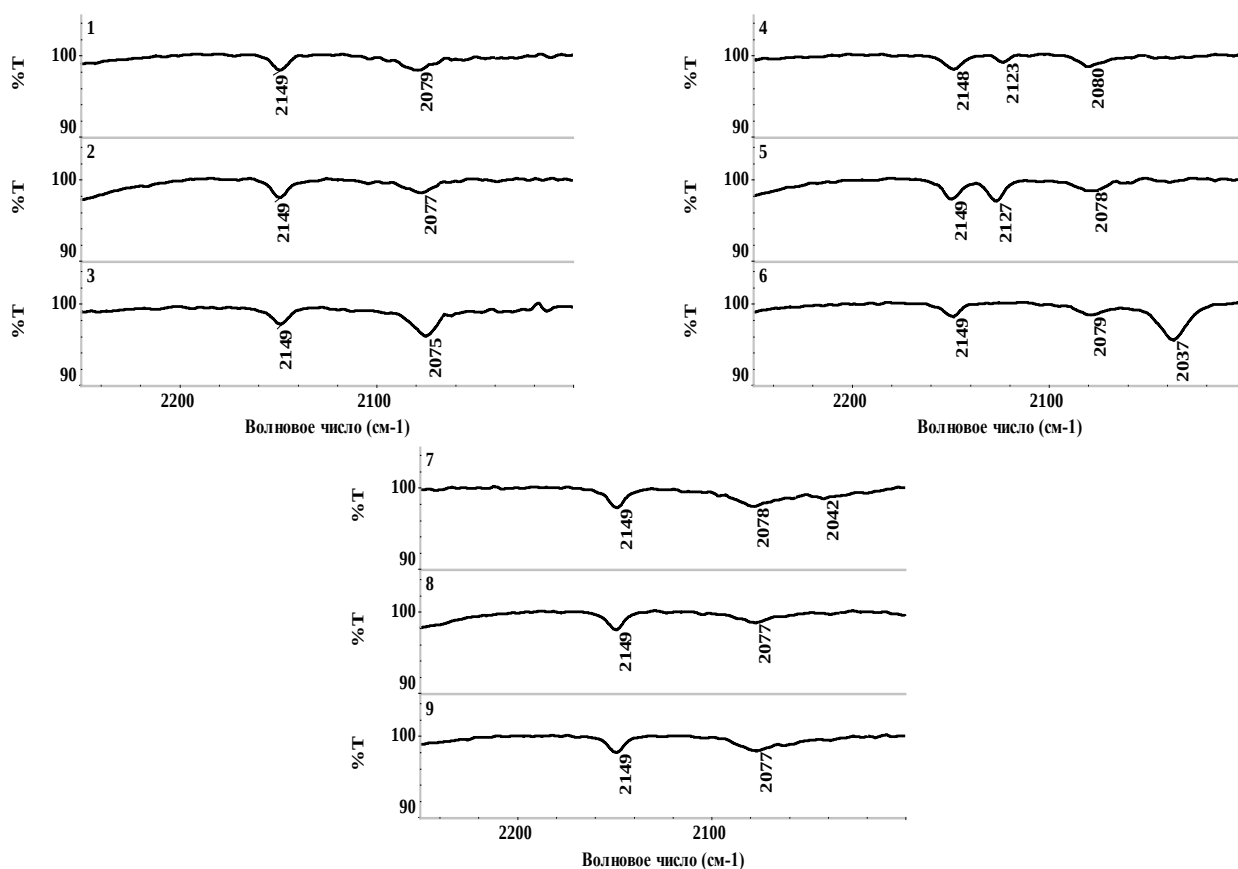
Рис. 4.40 Степень (а) и выходные кривые (б) элюирования металлов с насыщенного анионита АМ-2Б раствором цианида цинка состава, г/дм³: Zn 1,8; CN⁻_{общ.} 5,5

В работе [7-10] приводятся данные по элюированию золота с сильноосновной смолы А101ДУ 0,5 М раствором цианида цинка при температуре 55 °С в течение 24 ч, при этом цианидный комплекс цинка замещает в фазе смолы золотоцианидный комплекс, непрерывно извлекаемый из элюата электролизом в замкнутой схеме. Регенерация смолы осуществляется обработкой разбавленными растворами кислот. Сравнительный экономический расчет для трех элюентов золота: сернокислого раствора тиомочевины, растворов роданида натрия и цианида цинка – показал преимущество последнего.

Проведены исследования по элюации благородных и примесных металлов с анионита АМ-2Б, насыщенного в условиях Васильковского ГОКа, растворами цианида цинка в зависимости от концентрации и температуры. Влияние концентрации цианида цинка на степень десорбции благородных и сопутствующих металлов исследовали в статическом режиме, при 8 ч контакте смолы с каждым элюентом и соотношении V_с:V_р=1:25 при комнатной температуре. Состав цианид-цинковых элюентов, г/дм³: 1 - 1,8 Zn; 5 CN⁻; 2 - 3,5 Zn; 6 CN⁻; 3 - 6,9 Zn; 12 CN⁻; 4 - 22,4 Zn; 40 CN⁻; 5 - 32 Zn; 50 CN⁻. На рис. 4.42 полученные результаты приведены в виде зависимостей степени десорбции каждого металла от концентрации цинка в элюенте.

Как видно из графиков рис. 4.42, в первую очередь из насыщенного анионита десорбируются медь и никель, причем степень десорбции меди зависит незначительно от концентрации элюента и находится в пределах 93,2–98,8%, степень элюации никеля растет от 72,4 до 95,7% с увеличением концентрации цинка в элюентах 1 и 5 соответственно. Величины степени десорбции кобальта и железа близки и незначительно растут с увеличением концентрации цианида цинка с 65 до 80 и 75% соответственно. Показатели степени десорбции серебра

и золота с увеличением концентрации элюента пропорционально растут и достигают максимальных значений 70,0% по серебру и 9,8 % по золоту.



Обозначение спектров: 1 – Au; 2 – Ag; 3 – Cu; 4 – Ni; 5 – Co; 6 – Fe; 7 – Mn; 8 – SCN⁻; 9 – S₂O₃²⁻

Рис. 4.41 ИК-спектры цианид-цинковых элюатов

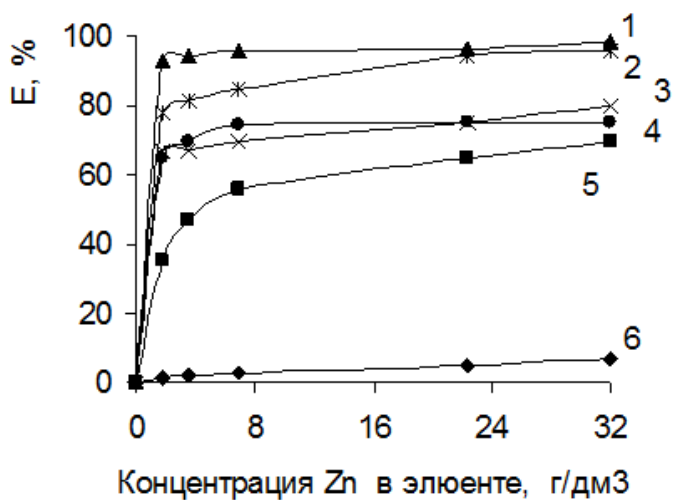


Рис. 4.42 Влияние концентрации цианида цинка на степень десорбции металлов: 1 – Cu; 2 – Ni; 3 – Co; 4 – Fe; 5 – Ag; 6 – Au

Исследовано влияние температуры на процесс десорбции металлов с насыщенного анионита АМ-2Б. Полученные данные представлены на рис. 4.43.

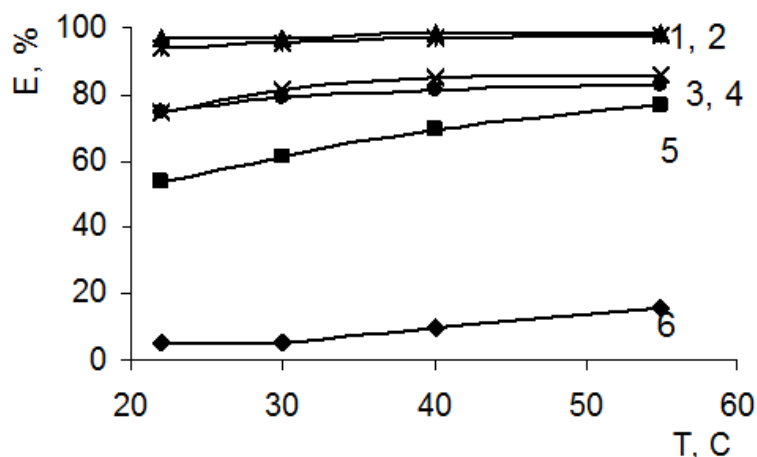


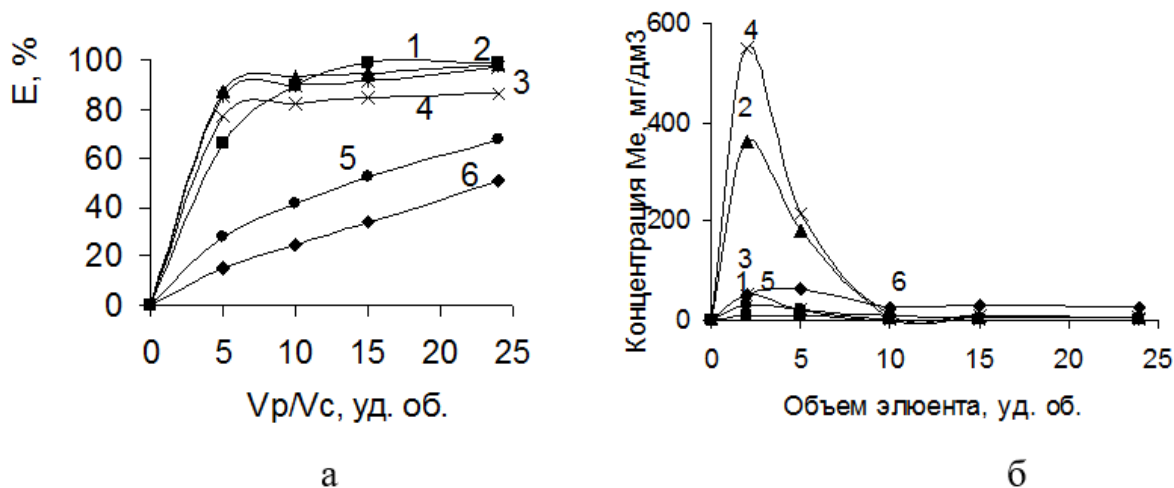
Рис. 4.43 Влияние температуры на степень десорбции металлов раствором цианида цинка, г/дм³: Zn-22; CN_{общ}-40: 1 – Cu; 2 – Ni; 3 – Co; 4 – Fe; 5 – Ag; 6 – Au

Как видно из полученных данных, температура практически не влияет на десорбцию меди и никеля, степень десорбции кобальта и железа незначительно увеличивается (~ на 5%) при повышении температуры с 25 до 30 °С, дальнейшее повышение температуры не оказывает влияния на их десорбцию. Степень элюации серебра увеличивается примерно на 20 % при росте температуры с 25 до 55 °С. Десорбция золота после 30 °С медленно растет, достигая 8% при максимальной температуре 55 °С.

С целью исследования возможности применения 0,5 М раствора цианида цинка для десорбции благородных металлов проведено элюирование с насыщенного АМ-2Б раствором цианида цинка состава, г/дм³: Zn-32; CN_{общ}-50; в динамическом режиме со скоростью пропускания раствора 1 уд. об./ч в течение 24 ч при температуре 55°С. На рис. 4.44 представлены экспериментальные данные в виде зависимости степени десорбции металлов (а) и концентрации их в элюате (б) от объема пропущенного элюента.

Степень десорбции металлов 0,5 М раствором цианида цинка в динамическом режиме при температуре 55 °С составила, %: Au- 56,4; Ag- 99,3; Cu- 99,0; Co- 87,2; Ni- 97,7; Fe- 80,0. Максимальные концентрации цианидных комплексов серебра и примесных металлов зафиксированы во 2-ом удельном объеме, цианидный комплекс золота элюируется равномерно, с небольшим пиком на пятом удельном объеме и концентрацией золота в элюате в пределах 23 - 60 мг/дм³. При уменьшении удельной нагрузки и увеличении времени элюирования возможно получение более высоких показателей элюирования золота. Несмотря на значительное увеличение концентрации цианида цинка, а также повышенную до 55 °С температуру, степень десорбции

цианокомплексов железа и кобальта по сравнению с десорбцией этих комплексов раствором цианида цинка состава, г/дм³: Zn-1,8; CN_{общ.}-5,5 – увеличилась незначительно ~ на 12%, что, вероятно, объясняется присутствием в насыщенном из технологических растворов анионите АМ-2Б сложных смешанных цианокомплексов кобальта и железа.

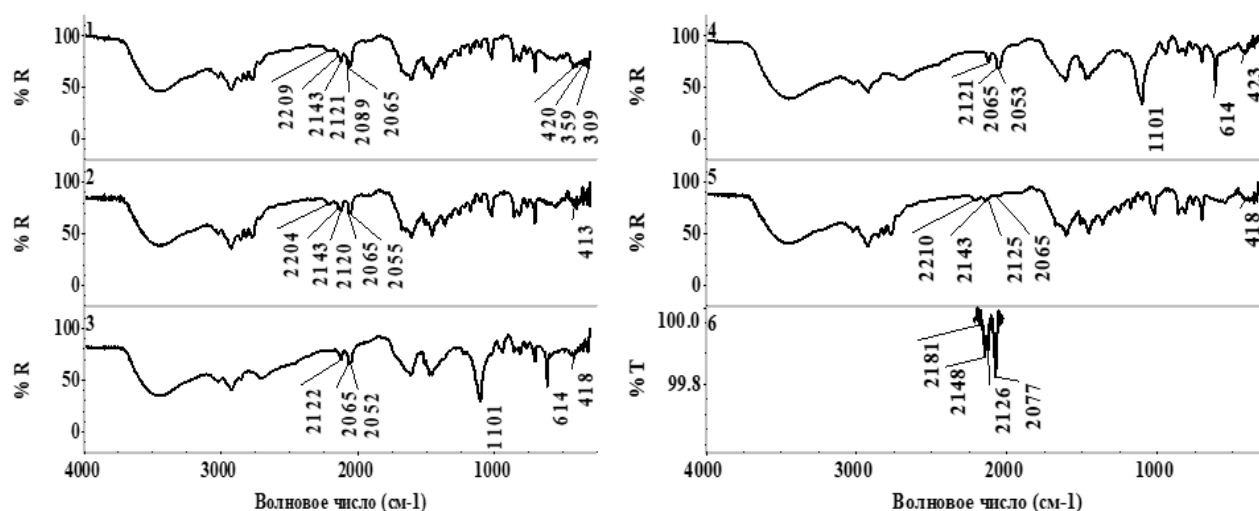


Обозначение кривых: 1 – Ag; 2 – Cu; 3 – Ni; 4 – Co; 5 – Fe; 6 – Au

Рис. 4.44 Степень (а) и выходные кривые (б) элюирования металлов раствором цианида цинка состава, г/дм³: Zn-32; CN_{общ.}-50; при t=55°C

При сравнении результатов десорбции кобальта и железа с анионита АМ-2Б, насыщенного цианидными комплексами этих металлов из модельных растворов, установлено, что степень десорбции железа 3% раствором серной кислоты составляет всего 10%, а для АМ-2Б, насыщенного из технологического раствора, – 60,0%. В то же время показатели десорбции кобальта и железа растворами цианидов натрия и цинка с анионита, насыщенного из модельных растворов, значительно выше, чем из технологического. Так, 5% -ным раствором цианида натрия степень десорбции этих металлов в равных условиях составляет, %: кобальта 67,0 и 46,7; железа 78,0 и 30,9; а раствором цианида цинка: кобальта 87,0 и 75,8; железа 76,0 и 62,5 соответственно. Вероятно, это объясняется наличием в анионите, насыщенном из технологического раствора, наиболее трудно элюируемых цианокомплексных анионов мостиковой структуры, идентифицированных методом ИК-спектроскопии [4].

На рис. 4.45 представлены ИК-спектры насыщенного из технологического раствора анионита АМ-2Б и после десорбции растворами: 5% цианида натрия, 3% серной кислоты, сернокислым раствором тиомочевина, раствором цианида цинка состава, г/дм³: Zn -1,8; CN⁻ 5,5 и жидкой пробы цианид-цинкового элюата.



Обозначение ИК-спектров: 1– насыщенный анионит; 2-5 –анионит после десорбции растворами: 2 – NaCN; 3 – H₂SO₄; 4 – Thio+H₂SO₄; 5 – Zn -1,8; CN⁻ - 5,5 г/дм³; 6 – цианид-цинковый элюат

Рис. 4.45 ИК-спектры анионита АМ-2Б и цианид-цинкового элюата

В спектре насыщенного анионита АМ-2Б (1) обнаружены максимумы полос поглощения при волновых числах, которые можно отнести к колебаниям ν CN, ν M-C, δ M-C $\equiv$ N цианокомплексов, см⁻¹: мостиковых цианогрупп – 2209; [Au(CN)₂]⁻ – 2143; [Zn(CN)₄]²⁻ – 2143, 359, 309; [Co₂(CN)₈]³⁻ – 2122, 2065; [Co(CN)₆]³⁻ – 2121; [Co(CN)₅·H₂O]²⁻ – 2209, 2143; [Fe(CN)₆]⁴⁻ – 2065; [Mn(CN)₆]⁴⁻ – 2065; [Cu(CN)₂]⁻ – 2121; [Cu(CN)₃]²⁻ – 2089.

Как видно из рисунка, на ИК-спектре анионита после элюирования 0,2% раствором цианида цинка (5) зафиксированы наименьшие пики полос поглощения цианокомплексных анионов примесных металлов, в том числе и мостиковых структур (2210 см⁻¹), что свидетельствует об эффективности данного элюента. В спектре цианид-цинкового элюата зафиксированы частоты ν CN цианокомплексов, см⁻¹: [Zn(CN)₄]²⁻ – 2148; [Co(CN)₆]³⁻ – 2126; [Cu(CN)₂]⁻ – 2126; [Cu(CN)₄]³⁻ – 2077. При волновом числе 2181 проявились ν CN мостиковых координированных групп полиядерных комплексов цинка и меди [6].

Таким образом, проведенными исследованиями по десорбции цианокомплексов золота, цветных металлов и железа с анионита АМ-2Б, насыщенного в производственных условиях Васильковского ГОКа, показано, что традиционная схема очистки анионита от примесных металлов является многоступенчатой и малоэффективной, особенно в отношении цианидных комплексов кобальта и железа. Сложность десорбции этих компонентов объясняется большим разнообразием и устойчивостью мостиковых структур цианидных комплексов металлов, наиболее характерных для кобальта и железа. Применение в качестве элюента примесных металлов 0,2% раствора цианида цинка по способу, разработанному авторами, позволяет достаточно эффективно, без использования кислых растворов и повышенной температуры

одновременно элюировать медь, никель, кобальт, железо и серосодержащие компоненты с минимальной потерей золота. После предварительной очистки анионита от примесных компонентов возможно применение в качестве элюента золота 0,5 М раствора цианида цинка при температуре 55 °С. Поскольку серебро хорошо десорбируется растворами цианида цинка, отделение серебра от примесных элементов необходимо проводить на стадии сорбции с использованием низкоосновных анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а. Степень десорбции серебра 0,2 % раствором цианида цинка достигает 62 % и с увеличением концентрации элюента незначительно возрастает.

При кислотной обработке насыщенного из технологического раствора анионита образуются нерастворимые ферроцианиды цинка, никеля, меди. Применение 0,2% раствора цианида цинка при комнатной температуре позволяет эффективно десорбировать цианидные комплексы примесных металлов, роданид- и тиосульфат-ионы.

4.18 Влияние остаточной концентрации примесных металлов на емкость анионитов, степень их регенерируемости и качество товарного элюата

Методика исследования и анализа. Для проведения исследований процесса элюации использовали иониты, насыщенные из производственных и очищенных растворов.

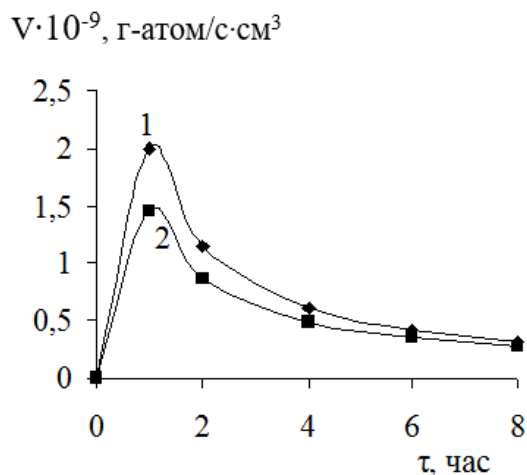
Опыты по десорбции металлов проводили в статическом и динамическом режимах в зависимости от различных физико-химических факторов: природы реагентов и их концентрации, объема элюатов, времени контакта ионитов с растворами. Содержание металлов в элюатах и смолах до и после десорбции определялось атомно-адсорбционным методом анализа на спектрофотометре «ОРТИМА-2000». О протекании десорбции судили, сопоставляя по анализу концентрации элементов в элюатах и ионитах.

4.18.1 Изучение емкости анионитов из очищенных от примесей цианидных растворов

Для изучения процесса сорбции золота анионитом Ионал А-7 технологический раствор, полученный перколяционным выщелачиванием сульфидной руды Васильковского месторождения предварительно очистили от примесных металлов сорбцией их в динамическом режиме инертным по отношению к синеродистому комплексу золота анионитом на основе полиэпихлоргидрина и полиэтиленimina–анионитом Ионал А-1. При этом золото практически полностью осталось в очищенном от примесей технологическом растворе (1,95 мг/дм³), а остаточное содержание сопутствующих металлов составило, мг/дм³: Cu–3,32; Zn–0,186; Co–0,1; Fe–0,186 [7, 9-10].

Исследованиями сорбционного поведения золота и примесных металлов из предварительно очищенных растворов было найдено, что, помимо

увеличения степени извлечения благородного металла, возрастает и скорость его извлечения. Так, при равном объемном соотношении твердой и жидкой фаз (1:500) скорость извлечения золота из очищенного раствора выше в 1,36 раза (рис. 4.46).



1 – из очищенного, 2 – из неочищенных растворов.

Рис. 4.46 Кинетические кривые сорбции золота анионитом Ионал А-7

Изучение сорбируемости золота и оставшихся в очищенных растворах примесных металлов анионитом Ионал А-7 проводили в статическом режиме в зависимости от объемного соотношения сорбентов и раствора, изменявшегося в интервале $V_c:V_p = 1:500 \div 1:2000$, и продолжительности времени контакта фаз (τ).

Анализом результатов исследования установлено, что при любом объемном соотношении и времени контакта фаз цинк, оставшийся в небольшом количестве в очищенных растворах, не сорбируется как анионитом Ионал А - 7 так и анионитом Ионал А-13.

С увеличением объемного соотношения фаз степень извлечения золота, меди, кобальта и железа анионитом Ионал А-7 снижается.

Отмечено, что сорбируемость золота ионитом при увеличении объемного соотношения фаз снижается в меньшей степени, чем примесных металлов (табл. 4.31), причем степень извлечения золота анионитом Ионал А-7 снижается ~ в 1,5 раза.

Среди примесных металлов при сорбции анионитом Ионал А-7 в большей степени снижается сорбируемость железа (~ в 5 раз).

Исследованиями влияния времени контакта фаз установлено, что при любом объемном соотношении фаз увеличение продолжительности процесса приводит к повышению степени извлечения ионитами как золота, так и примесных металлов.

Таблица 4.31 – Влияние $V_c:V_p$ и τ на степень извлечения золота и примесных металлов из очищенных растворов анионитом Ионал А-7

$V_c:V_p$	Извлечение, %			
	Au	Cu	Co	Fe
1:500	91,1	38,5	76,1	32,8
1:1000	81,4	34,6	62,3	35,5
1:1500	72,7	24,7	48,1	16,6
1:2000	61,6	13,8	36,1	7,1

Изучение процесса сорбции золота анионитом Ионал А-7 в динамическом режиме проводилось в сорбционных колонках ($d=0,7$ и $h=16$ см) с разной скоростью пропускания очищенных от примесей растворов, объемом $2,4 \text{ дм}^3$ через слой ионита, объемом $2,5$ мл. Анализом полученных данных установлено, что степень извлечения золота и примесных растворов ионитом из очищенных растворов с содержанием, мг/дм^3 : Au–2,0; Cu–6,79; Zn–0,213; Co–0,133; Fe–0,264, снижается с увеличением скорости пропускания и повышением объема пропускаемых растворов (табл. 4.32).

Таблица 4.32 Влияние скорости пропускания и объема пропущенных растворов на степень извлечения золота и примесных металлов ионитом Ионал А-7

V/V	Скорость пропускания очищенных от примесей растворов, V/V в час											
	20	40	80	20	40	80	20	40	80	20	40	80
	Извлечение, %											
	Au			Cu			Co			Fe		
80	94,1	90,1	87,4	66,8	54,5	51,9	80,1	73,1	69,1	42,9	33,4	31,8
320	86,3	85,6	71,3	58,3	53,1	39,9	69,6	52,1	41,3	37,9	29,7	25,3
480	78,4	76,2	70,1	52,6	46,3	38,7	61,6	48,8	39,8	34,5	28,5	15,9
960	66,9	64,5	56,4	38,5	36,3	31,6	39,1	31,7	30,3	24,1	19,4	10,6

Среди примесных металлов, судя по степени извлечения, больше всего ухудшается сорбируемость кобальта. Соответственно, селективность извлечения золота анионитом Ионал А-7 увеличивается.

Исследованиями сорбции золота и примесных металлов установлено, что сорбционные свойства анионита Ионал А-7 в значительной мере зависят от состава растворов и условий проведения процесса сорбции.

Изучением сорбируемости золота и примесных металлов из очищенных от примесей растворов в статическом и динамическом режимах установлено, что селективность сорбционных свойств анионита Ионал А-7 по цианокомплексным ионам золота резко возрастает.

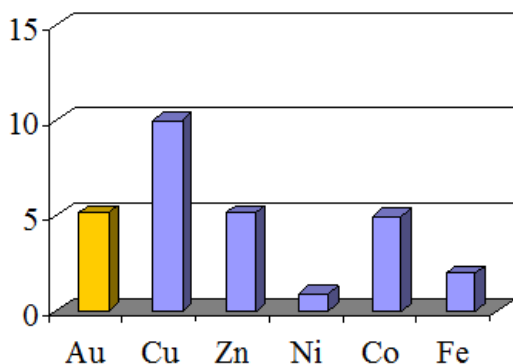
Следовательно, низкая селективность сорбционных свойств анионита Ионал А-7 по отношению к синеродистому золоту в неочищенных от примесей цианидных растворах обусловлена высокой конкурентной способностью ионов цианокомплексов цинка, никеля, меди, кобальта и железа, оказывающих депрессирующее влияние на сорбцию золота и снижающих сорбционную емкость ионита.

При насыщении анионитов АМ-2Б и Ионал А-7 из технологических растворов, в фазу сорбентов переходит большое количество сопутствующих металлов, тогда как концентрация целевого металла в твердой фазе колеблется от 2,5-6,5 мг/г (рис. 4.46).

Предварительная очистка сложных по составу цианидных растворов от примесных металлов позволяет существенно увеличить содержание золота в анионитах [9]. После предварительной глубокой очистки раствора емкость анионитов по целевому металлу существенно возрастает. Так, содержание золота в сорбентах АМ-2Б и Ионал А-7 возросло до 14,8 и 23,1 мг/г соответственно (рис. 4.47).

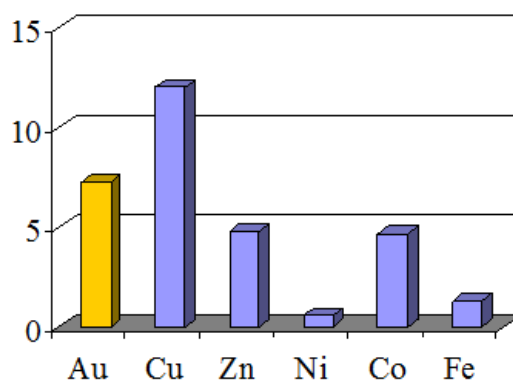
Поскольку анионит Ионал А-13 из технологического раствора, помимо золота, сорбирует лишь цинк, то для наиболее полного насыщения данного сорбента благородным металлом необходимо предварительно удалить из раствора именно этот примесный металл. Предварительное удаление из технологического раствора цинка позволило существенно увеличить рабочую емкость анионита Ионал А-13 по целевому металлу. Емкость анионита Ионал А-13 при насыщении из предварительно очищенного от цинка раствора составила 5,5 мг/г (рис. 4.48).

Сме, мг/г



а

Сме, мг/г



б

Рис. 4.46 Аниониты АМ-2Б (а) и Ионал А-7 (б) насыщенные из технологического раствора

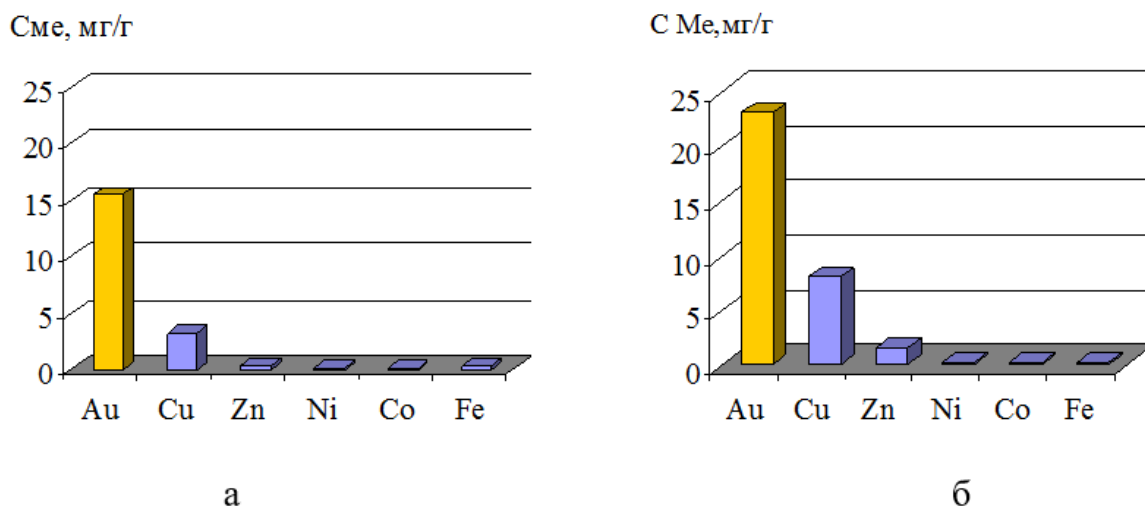


Рис. 4.47 Аниониты АМ-2Б (а) и Ионал А-7 (б) насыщенные из очищенного раствора

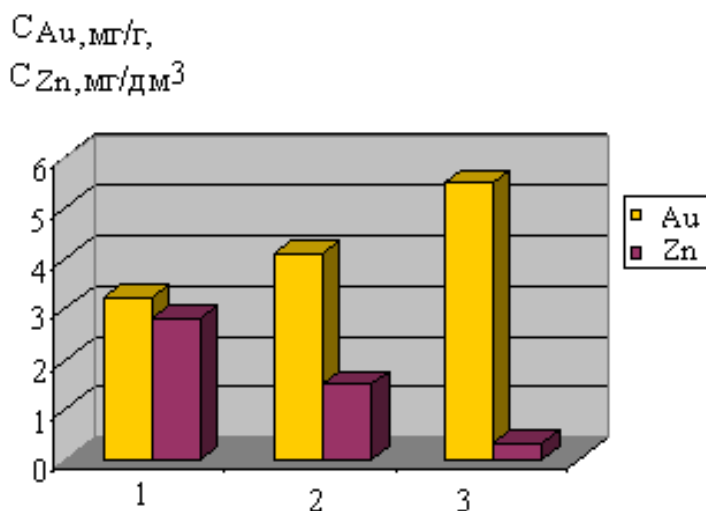


Рис. 4.48 Влияние степени очистки раствора от цинка на емкость анионита Ионал А-13 по золоту

4.18.2 Определение влияния природы, концентрации и расхода элюентов на степень десорбции примесных металлов из насыщенного анионита Ионал А-7

Для элюации примесных металлов из насыщенных ионообменных смол на практике обычно используют растворы минеральных кислот и цианида натрия [8]. В этой связи нами проведены исследования процесса десорбции примесных металлов, соизвлеченных в небольшом количестве из анионита Ионал А-7, насыщенного в предварительно очищенных золотосодержащих цианидных растворах, с использованием растворов соляной, серной кислоты и цианида натрия различной концентрации в динамическом режиме со скоростью пропускания 1 объем на 1 объем смолы в час. Для исключения образования и выделения легколетучей ядовитой синильной кислоты

растворы цианида натрия содержат небольшое избыточное количество (4-6 г/дм³) защитной щелочи.

Содержание золота и примесных металлов в фазе ионита составило, мг/г: 23,1–Au, 8,96–Cu, 1,39–Zn, 0,24–Ni, 0,24–Co, 0,65–Fe в анионите Ионал А-7 (табл. 4.31).

Для снижения концентрации примесных металлов в фазе ионитов и с целью получения более чистых регенератов перед элюацией золота была проведена очистка анионита Ионал А-7 в динамическом режиме пропусканием 2 объемов раствора серной кислоты с концентрацией 30-50 г/дм³ на объем смолы в час. Выбор данного элюента обосновывается исключением десорбции благородного металла и возможностью перевода основного количества цинка, железа, никеля и меди, и частичного кобальта в десорбат. После кислотной десорбции аниониты обрабатывались горячей дистиллированной водой при расходе 20 объемов на объем смолы для отмывки нерастворимых и малорастворимых соединений примесных металлов.

Таблица 4.31 Десорбируемость золота и примесных металлов растворами кислот и цианида натрия

Элюент	Концентрация элюента г/дм ³	Степень извлечения, %					
		Au	Zn	Cu	Fe	Ni	Co
HCl	10	–	45,2	11,3	18,2	41,6	–
	30	–	56,1	25,8	35,5	52,4	–
	50	–	39,6	17,3	57,6	38,3	–
H ₂ SO ₄	10	–	56,9	11,6	52,2	20,4	11,2
	30	–	64,7	24,28	95,83	41,7	33,3
	50	–	66,6	20,6	74,8	63,7	35,7
NaCN	10	7,4	–	7,5	23,4	12	17,2
	20	12,6	–	40,2	53,8	22,6	50
	50	14,8	–	98,3	95,2	27,8	50

Установлено, что степень десорбции примесных металлов зависит от природы и концентрации элюентов. Из таблицы 5.31 видно, что золото при обработке ионитов растворами минеральных кислот не десорбируется, но при этом в разных количествах элюируются примесные металлы. Наиболее полно десорбция меди и железа протекает при элюации раствором цианида натрия с концентрацией 50 г/дм³, однако при этом совместно с примесными металлами происходят частичные потери золота. В отличие от других примесных металлов, наиболее трудноэлюируемым является кобальт, постепенное накопление которого в смолах приводит к потере сорбционных свойств и невозможности повторного их использования.

4.18.3 Определение влияния природы, температуры, концентрации и расхода элюентов на степень десорбции золота из анионитов

Наиболее эффективным десорбентом золота являются серно- и солянокислые растворы тиомочевина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Десорбирующее действие тиомочевина (ThiO) обусловлено тем, что она образует с золотом прочный комплекс катионного типа $[\text{Au}(\text{ThiO})_2]^+$, не удерживаемый анионообменной смолой.

Элюирование смолы кислыми растворами тиомочевина не обеспечивает нужную степень регенерации ионита и восстановление его первоначальных свойств, поэтому регенерация смол, как правило, предусматривает проведение дополнительных операций с целью удаления всех примесей.

Кислый характер десорбирующего раствора способствует удалению цианида в виде летучей синильной кислоты. Оптимальному составу десорбирующего раствора соответствуют концентрации тиомочевина 80-90 и 20-30 г/дм³ серной кислоты. В качестве последней обычно применяют наиболее дешевую серную кислоту. Помимо золота, в тиомочевинный раствор переходят также серебро и медь.

Не будучи электролитом, тиомочевина не может сорбироваться смолой по ионообменному механизму, однако молекулы тиомочевина весьма интенсивно поглощаются анионитом в результате физической адсорбции. Поэтому, при пропускании через слой насыщенной золотом смолы первые 1-1,5 объема, вытекающего элюата практически не содержат тиомочевина, а, следовательно, и золота. И только после насыщения ионита тиомочевинной, когда концентрация последней в элюате достигнет 10-15 г/дм³, начинается десорбция золота.

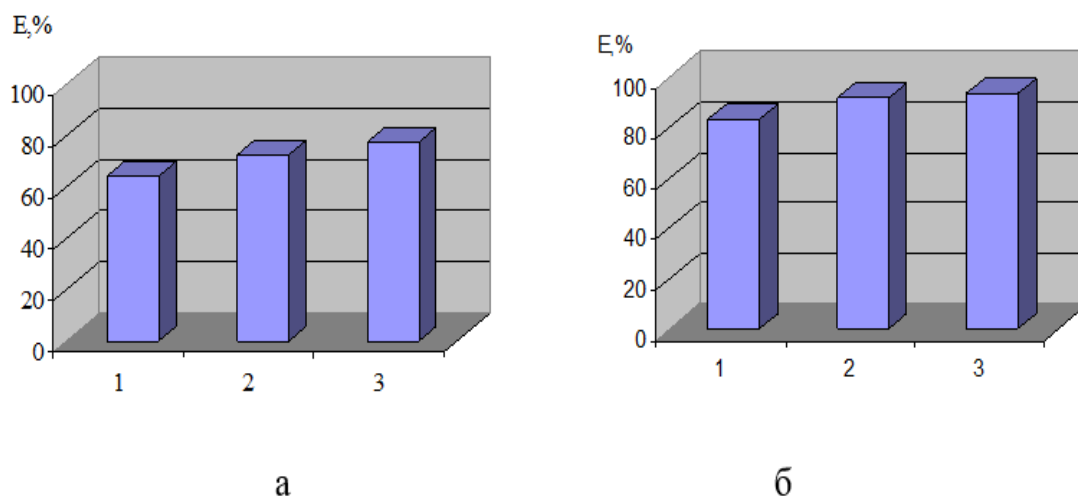
Учитывая эти особенности элюирования золота, операцию обработки смолы тиомочевинным раствором ведут в две стадии. На первой, называемой сорбцией тиомочевина, через слой смолы пропускают 1-1,5 объема обратного (обеззолоченного) раствора тиомочевина; в вытекающем элюате золото и тиомочевина отсутствуют. На второй стадии через насыщенную тиомочевинной смолу пропускают остальной тиомочевинный раствор, максимально полно десорбируя золото. Получаемый золотосодержащий раствор, так называемый товарный регенерат, направляют на осаждение золота.

Последовательность операций такова, что основная масса примесей удаляется из смолы перед десорбцией золота, поэтому концентрация примесей в товарном регенерате невелика и, после осаждения из него золота, отработанный тиомочевинный раствор может быть использован как обратный, что сокращает расход дорогостоящего реагента. Каналом для вывода небольшого количества примесей, которое все же переходит в тиомочевинный раствор, служит направляемый на сброс элюат сорбции тиомочевина. Завершающей операцией регенерации является щелочная обработка сорбента, в результате которой удаляются остатки примесей и восстанавливается пористость, ионит при этом переходит в ОН-форму [7-9].

С повышением температуры элюирующих растворов полнота и скорость десорбции золота и примесей возрастают. Для извлечения золота из насыщенной смолы применяли элюирование роданидом калия в 0,1 н растворе NaOH. Увеличение концентрации роданида калия (0,7–1,3 н) приводит к более полному извлечению благородного металла (рис. 4.49 а).

Наибольшая степень извлечения составила 72,5 % при концентрации элюента 1,3н, при этом максимальная концентрация в фазе десорбата составила 1020 мг/дм³.

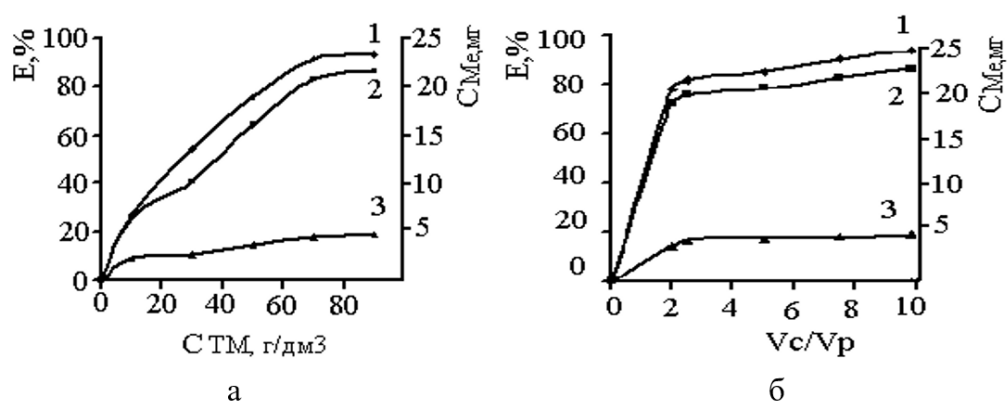
Увеличение температуры также способствует более полному извлечению золота из насыщенного сорбента (рис. 4.49 б). Наибольшая полнота десорбции роданидом калия достигается при концентрации KCNS 1,3 н и температуре 60 °С, составляя 91,7 %.



Столбцы извлечения золота: а – при концентрации KCNS, н: 1– 0,7; 2–1,0; 3–1,3; б – при температуре, °С: 1– 20; 2–40; 3–60.

Рис. 4.49 Элюируемость золота из анионита Ионал А-7 в зависимости от концентрации KCNS (а) и температуры (б)

Изучением процесса десорбции золота из насыщенного анионита Ионал А-7 в зависимости от концентрации тиомочевины в 3%-ном растворе серной кислоты в статическом режиме обнаружено, что благородный металл легко элюируется уже при обычной температуре (рис. 4.50 а). Увеличение расхода элюента мало отражается на полноте извлечения золота (рис. 4.50 б). Высокая степень извлечения благородного металла, достигающая 93 % при обработке смолы сернокислым раствором тиомочевины с содержанием ThiO 80 г/дм³, позволяет сократить расход дорогостоящего тиокарбамида на 10 %. Легкость элюации золота объясняется высокой концентрацией его в смоле и обеспечивается, по всей вероятности, меньшей плотностью сшивки анионита Ионал А-7.



Обозначение кривых степени сорбции: 1, 2– Au; 3– $\sum$ примесей в зависимости от концентрации ThiO в 3%-ном растворе H_2SO_4 (а) и объёмного соотношения фаз (б)

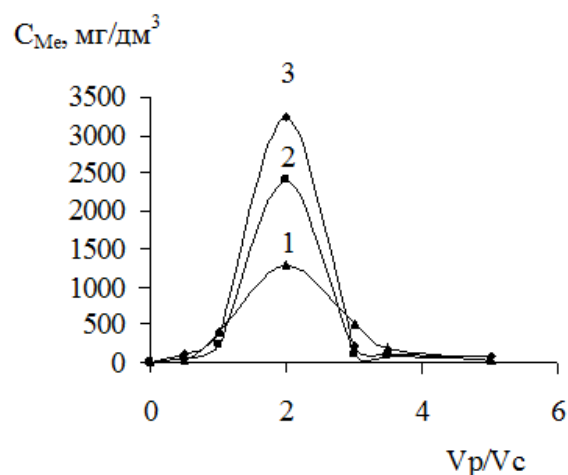
Рис. 4.50 Влияние концентрации тиокарбамида (а) и объёмного соотношения фаз (б) на десорбцию золота (1-Е, 2-С) и примесных металлов (3)

Учитывая, что элюация золота в производственных условиях эффективно осуществляется кислыми растворами тиомочевина, изучение процесса десорбции благородного металла проводили сернокислым раствором ThiO различной концентрации. Установлено, что наиболее полно десорбция золота протекает 8-9 % - ной ThiO в 3 %-ной H_2SO_4 (табл. 4.32).

Таблица 4.32 Состав анионитов и элюатов

Продукт	Т, °С	Содержание в сорбентах, мг/г и элюатах, мг/дм ³					
		Au	Cu	Zn	Ni	Co	Fe
Ионал А-7 после кислотной десорбции		23,1	4,28	0,46	0,06	0,15	0,12
Тиомочевинный элюат	20	1275	238,5	2,72	0,31	0,94	7,31
	40	2403	491,6	3,58	0,35	0,59	17,55
	60	3222,8	656,7	6,28	1,26	0,54	18,75

Найдено, что элюируемость золота возрастает с повышением температуры процесса (рис. 4.51). Степень извлечения золота из насыщенного анионита Ионал А-7 при температуре 60 °С и продолжительности процесса десорбции 10 часов, со скоростью пропускания элюирующего раствора указанной концентрации 0,5 объем на объем смолы в час достигает 97,4 %, соответственно. Содержание золота в наиболее богатой фракции тиомочевинного элюата при десорбции из анионита Ионал А-7 составило 3222,8 мг/дм³, при этом остаточное содержание металлов составило, мг/г: 0,60–Au, 0,46–Cu, 0,13–Zn, 0,054–Ni, 0,126–Co, 0,040–Fe. О целесообразности проведения предварительной очистки золотосодержащих цианистых растворов кучного выщелачивания от примесных металлов можно оценить по количеству золота в регенератах, полученных при десорбции благородного металла из анионитов Ионал А-7 и АМ-2Б, насыщенных в очищенных и неочищенных растворах (рис. 4.52) [9, 10-13].



Кривые элюирования золота ThiO при температуре, °C: 1– 20; 2–40; 3–60.

Рис. 4.51 Элюируемость золота из анионита Ионал А-7 в зависимости от температуры

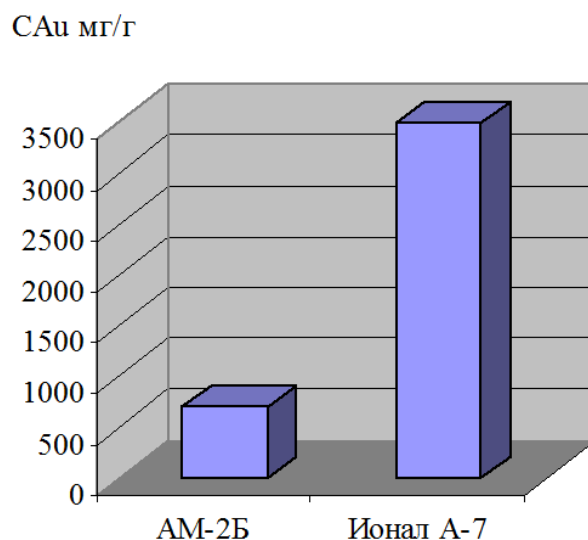


Рис. 4.52 Содержание золота в тиомочевинных элюатах, полученных при десорбции из анионита АМ-2Б насыщенного по схеме Васильковского ГОКа и Ионал А-7 (б) насыщенного по предлагаемому способу

4.18.4 Расчет экономического эффекта предложенного способа

Расчет производится на 100 тыс. тонн руды Васильковского месторождения с содержанием золота 1,65 г/т. При кучном выщелачивании в раствор переходит 60 % золота (99кг). Степень извлечения золота при сорбции анионитами составляет 94,6% (93,65 кг).

По схеме Васильковского ГОКа среднее содержание золота в фазе насыщенного анионита АМ-2Б составляет 5 кг/т. Необходимое количество смолы АМ-2Б: $93,65 : 5 = 18,730$ т.

По предлагаемому способу с предварительной очисткой раствора анионитом Ионал А-1 и последующей сорбцией благородного металла

Ионалом А-7, среднее содержание золота в фазе анионита Ионал А-7 составляет 22,7 кг/т. Необходимое количество смолы Ионал А-7: $93,65 : 22,7 = 4,120$ т. Для очистки технологического раствора, содержащего 99 кг золота (при среднем содержании золота $2\text{мг/дм}^3 - 49500\text{м}^3$ раствора) необходимо 25,120 т. анионита Ионал А-1. Цена анионита АМ-2Б – 18000 долл. США за 1 т. Ориентировочная цена анионита Ионал А-1 – 7500 долл. США за 1 т. Ориентировочная цена анионита Ионал А-7 – 8300 долл. США за 1 т. Расходы на смолу по схеме Васильковского ГОКа: $18,730 \cdot 18000 = 337140$ долл. США. Расходы на смолу по предлагаемому способу: $7500 \cdot 25,120 = 188400$ долл. США – Ионал А-1 - $8300 \cdot 4,120 = 34196$ долл. США – Ионал А-7. Суммарный расход составил $188400 + 34196 = 222596$ долл. США. Экономический эффект по смоле: $337140 - 222596 = 114544$ долл. США.

Для десорбции золота из 18,730 т. насыщенного анионита АМ-2Б по схеме Васильковского ГОКа необходимо 421,4 кг тиомочевина ($V_c/V_p=1/5$). Для десорбции золота из 4,120 т. насыщенного анионита Ионал А-7 по схеме предлагаемому способу необходимо 82,4 кг тиомочевина ($V_c/V_p=1/5$). Экономия тиомочевина составляет $421,4 - 82,4 = 339$ кг. Цена тиомочевина 2 долл. США за 1кг. Экономический эффект по элюенту: $339 \cdot 2 = 678$ долл. США. Суммарный экономический эффект составляет: $114544 + 678 = 115222$ долл. США (14,8 млн. тенге). Десорбируемость примесных металлов в значительной мере зависит от природы и концентрации элюентов. Кобальт не элюируется растворами соляной кислоты, а цинк – растворами цианида натрия, а никель лучше десорбируется растворами минеральных кислот.

Наилучшим элюентом, исключая десорбцию золота и обеспечивающим полноту извлечения железа с частичной элюацией других примесных металлов из анионита Ионал А-7, является раствор серной кислоты. Данный десорбент эффективно элюирует цинк, медь, железо, большую часть никеля и также частично кобальт. Десорбция золота из насыщенных анионитов достаточно легко осуществляется сернокислыми растворами тиомочевина, при этом элюируемость золота возрастает с повышением температуры процесса. Найдены оптимальные условия, при которых достигается максимальная полнота извлечения золота из анионита Ионал А-7.

Ориентировочный экономический эффект на 100 тыс. тонн перерабатываемой руды составляет 14,8 млн. тенге.

Литература

1. Джаппуев Р. К., Согдаев А. В., Залевская К. Н., Радченко Д. Н. Извлечение золота из техногенного сырья: практика АО "ЮГК" // Известия ТулГУ. Науки о Земле. 2020. №4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/izvlechenie-zolota-iz-tehnogennogo-syrya-praktika-ao-yugk>

2. Оценка возможности переработки техногенного сырья с применением ультранизких концентраций цианистого натрия. А. О. Василькова, А. В.

Бывальцев, О. Д. Хмельницкая, Г. И. Войлошников.
<https://doi.org/10.21285/1814-3520-2020-5-1105-1112>

3. Разработка новой высокорентабельной экологически чистой геобиотехнологии извлечения золота из упорного и некондиционного сырья. Разработка экологически чистой малоотходной сорбционной технологии комплексной переработки золотосодержащих многокомпонентных растворов с применением казахстанских сорбентов: отчет о НИР /РГКП «ИМиО» МОН РК. – Алматы, 2003. – 66 с. – Инв. № 0204РК00164.

4. Дж. Хьюи. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. – М.: Химия, 1987. – 696 с.

5. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Теория ступенчатых реакций. – М.: ИЛ, 1961. – 308 с.

6. Вернер А.Г. Новые воззрения в области неорганической химии. – Л.: ОНТИ, 1936.

7. Атанова О.В., Кенжалиев Б.К., Ахметова К.Ш., Захарова Н.А., Ерденева М.Б. Десорбция кобальта и других примесных металлов с золотосодержащей смолы растворами цианида цинка //Вестник МОН РК. – 2004. – №6. – С. 127-133.

8. Пунишко А.А., Ласкорин Б.Н. Исследование пористости анионообменных смол при сорбционном извлечении золота из руд // Цветные металлы. – 1974. – № 2. – С. 82-83.

9. Пат. РК 13157 Способ извлечения золота из цианистых растворов / Кенжалиев Б.К., Ахметова К.Ш., Абсалямов Х.К., Муканов Е.Ж., Тулешев Т.К., Ярмухамедов Е.К., Данайбеков К.Т., Курбанова А.Б., Турсунбаева А.К.; опубл.15.03.06, Бюл. № 3. – 95 с.

10. Пат. РК 13158 Способ извлечения золота из цианистых растворов / Ахметова К.Ш., Кенжалиев Б.К., Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Абсалямов Х.К., Ярмухамедов Е.К., Тулешев Т.К., Искакова Р.А., Курбанова А.Б., Турсунбаева А.К.; опубл.15.03.06, Бюл. № 3. – 95 с.

11. Kaumetova D.S., Koizhanova A.K., Toktar G., Magomedov D.R., Abdyldaev N.N. Study of the finely-dispersed gold recovery parameters// News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences [this link is disabled](https://doi.org/10.32014/2022.2518-170X.142). 2022. 2022(1). - P. 69–75. ISSN: 2224-5278 <https://doi.org/10.32014/2022.2518-170X.142>

12. Kaumetova D.S., Koizhanova A.K., Absalyamov Kh.K., Magomedov D.R., Banks C.E. Studies of the rate of gold sorption by the AM-2B anionite from cyanide-alkaline solutions// Complex Use of Mineral Resources. 2022.320(1). DOI: 10.31643/2022/6445.10.

13. Койжанова А.К., Кенжалиев Б.К., Магомедов Д.Р., Абдылдаев Н.Н. Разработка комбинированной технологии обогащения малосульфидных золотосодержащих руд. Обогащение руд (2021). Том 2021, Выпуск 2, С. 3–8. DOI: 10.17580/or.2021.02.01

Кенжалиев Б.К., Койжанова А.К., Беркинбаева А.Н.

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Монография

*Утверждена к печати Ученым советом
АО «Институт металлургии и обогащения»
(от 07.04. 2025 г.)*

Под авторской редакцией
Айгуль Койжановой

Подписано в печать 06.05.2025.
Бумага офсетная. Формат 60х84 1/16.
Усл. печ. л. 27. Тираж 1000 экз.

Отпечатано в типографии ТОО «Нурай ПринтСервис».
Адрес: г. Алматы, ул. Муратбаева, 75.
Тел. (8-727) 234 17 02, 253-77-40.
E-mail: NuraiPS@yandex.ru