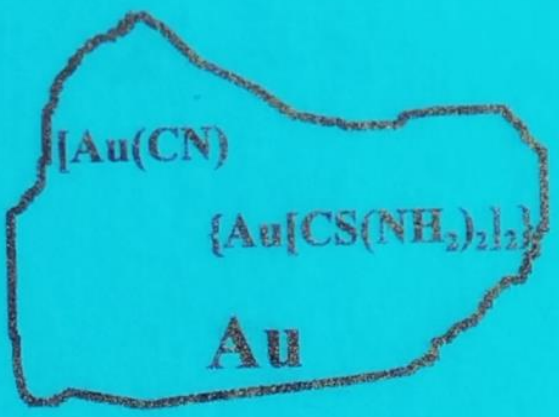
Б. Б. БЕЙСЕМБАЕВ
Б. К. КЕНЖАЛИЕВ
Х. К. АБСАЛЯМОВ
Б. Д. ЛЕРМАН
Б. С. ЛУЗИН
А. П. ДОРОНИН

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ – АКАДЕМИЯ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ПО КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ

Б.Б. Бейсембаев, Б.К. Кенжалиев, Х.К. Абсалямов, Б Д. Лерман, Б.С. Лузин, А.П. Доронин

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА

АЛМАТЫ
"ГЫЛЫМ"
1998

MINISTRY OF SCIENCE – ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
NATIONAL CENTRE FOR COMPLEX PROCESSING OF
MINERAL RESOURCES

INSTITUTE OF METALLURGY AND ORE BENEFICATION

B. B. Beisembaev, B. K. Kenzhaliev, Kh. K. Absalyamov, B. D. Lerman, B. S. Luzin, A. P. Doronin

THEORY AND PRACTICE OF HEAP LEACHING OF GOLD

ALMATY
"GYLYM"
1998

УДК 669.213.6.

Теория и практика кучного выщелачивания золота / Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К., Абсалямов Х.К., Лерман Б.Д., Лузин Б.С., Доронин А.П. - Алматы: Гылым, 1998. - 199 с.

Обобщены результаты лабораторных исследований, опытно- промышленных и промышленных испытаний процесса кучного выщелачивания золота тиомочевиной и цианидами щелочных металлов из различных типов золотосодержащих руд. Изложены физико-химические закономерности сорбции золота из растворов кучного выщелачивания на анионите АМ- 2Б, его десорбции и регенерации анионита, а также обезвреживания отработанных отвалов бактериальным способом.

Книга предназначена для научных и инженерно – технических работников. специализирующихся в области геотехнологических методов добычи полезных ископаемых.

Библиогр. 229 назв. Ил. 48. Табл. 30.

Ответственный редактор

член-корреспондент НАН РК Е.И. Пономарева

Рецензенты:

профессор, доктор технических наук А.Н, Загородняя,

профессор, доктор технических наук Г.А. Романов.

UDK 669.213.6

Theory and practice of heap leaching of gold / Beisembaev B.B., Keuzhalicv B.K., Absalyamov Kh.K., Lerman B.D., Luzin B.S. Doronin A.P. - Almaty: Gylym 1998 - 199 pp.

Results of laboratory studies, semi-industrial and industrial tests of the process of leap leaching of gold by thiourea and cyanides of alkali metals from various types of gold-containing ores are given. Chemical-physical mechanisms of sorption of gold from solutions of heap leaching on anionite AM-2B, its desorption and anionite regeneration and also disposal of worked out banks by bacterial method are reported.

The book is intended for the scientific and engineering-technical workers, specializing in the field of geotechnological methods of processing of mineral resources.

Bibliography. 229. titles. Illustrations 48. Tables 30.

Editor -in- chief

Corresponding member of NAN RK E.I. Ponomareva

Readers:

Professor, Doctor of technical sciences A. N. Zagorodnyaya

Professor, Doctor of technical sciences G.A. Romanov

ISBN 5-628-02404-X

Предисловие

Важнейшая проблема гидрометаллургии золота – изыскание рациональных способов его извлечения из низкосортных забалансовых и упорных руд, которая становится все более актуальной по мере открытия и эксплуатации новых месторождений, позволяющих увеличить золотой запас Республики Казахстан.

В мировой практике для переработки низкоконцентрированных золотосодержащих руд в последние десятилетия широко используется процесс кучного выщелачивания золота растворами цианидов щелочных металлов, расширяющий сырьевую базу и без значительных капитальных затрат повышающий технико-экономические показатели как действующих, так и новых золотодобывающих предприятий.

В горнодобывающей промышленности Республики Казахстан геотехнологические процессы, в частности, кучное выщелачивание, получили свое развитие сравнительно недавно, в связи с чем преимущества указанных способов переработки руд выявлены недостаточно полно.

Технология кучного выщелачивания золотосодержащих руд обычно предусматривает выделение золота процессом сорбции либо на активированных углях, либо на синтетических ионообменных смолах. Последнее направление получило широкое развитие в странах СНГ. Из обогащенных после десорбции растворов золото эффективно извлекается электрохимическими методами. Однако этот способ извлечения золота требует дальнейших целенаправленных теоретических и технологических исследований.

Авторы данной монографии предприняли попытку теоретически обосновать и разработать геотехнологические способы извлечения золота из различных бедных руд Казахстана, небольших месторождений и отвалов.

Авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам лаборатории спецметодов обогащения и гидрометаллургии, принимавшим участие в экспериментальных исследованиях и при написании книги, а также старшему научному сотруднику Галузо В.Н. за помощь в подготовке книги к изданию.

Preface

The most important problem of gold hydrometallurgy - search of rational methods of its extraction from low-grade lean and unyielding ores which becomes more and more actual by the reason of discovery and exploitation of the new deposits allowing to increase the gold reserve of the Republic of Kazakhstan.

In world practice for the processing of low concentrated gold-containing ores during last decades is widely used the process of heap leaching of gold by solutions of cyanides of alkali metals enlarging raw materials base and without considerable capital expenditures increasing technical-economical indices both working and also new gold - processing plants.

In mining industry of the Republic of Kazakhstan geotechnological processes in particular heap leaching have received its development comparatively recently in connection with what the advantages of these methods of ore processing are exposed insufficiently completely.

Technology of heap leaching of gold-containing ores foresees gold extraction by the process of sorption either on activated coals or on synthetic ion-exchange resins. The last direction has received large development in CIS-countries. From solutions concentrated after desorption gold is effectively extracted by electrochemical methods. But this method of gold extraction needs in further single-minded theoretical and technological studies.

The authors of this book have attempted to base theoretically and to develop geotechnological methods of gold extraction from various lean ores of Kazakhstan, small deposits and banks.

The authors express their sincere thanks to the members of the staff of the laboratory of special methods of ore beneficiation and hydrometallurgy, participating in the experimental studies and in the process of book writing and also to the senior scientific worker V. N. Galuzo for the help in preparation of this book for the publishing.

Г л а в а 1. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НИЗКОСОРТНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД

Золото – благородный металл, известный с древнейших времен благодаря своим физическим свойствам и значительному распространению. Алхимики обозначали его как солнце ("Сол") и стремились получить искусственно.

Концентрация золота в земной коре связана с кислыми (гранитными) магмами и продуктами их выветривания. В высокотемпературных гидротермальных месторождениях самородное золото часто присутствует либо как включения в арсенопирите, пирротине, пирите и др., либо в виде теллуридов золота. Средне – температурные гидротермальные месторождения содержат преимущественно самородное и отчасти рассеянное в сульфидных минералах золото, например, в пирите, халькопирите тетраэдрите – теннактите, развитых в кальците, доломите, барите и кварце. В низкотемпературных месторождениях самородное золото богато серебром. Значительная концентрация золота установлена в сульфидных месторождениях, подвергшихся выветриванию.

Самородное золото образует изоморфные окатанные выделения разнообразной формы, пластины, листочки различной степени дисперсности [108, 143].

На минералах золота часто встречаются довольно плотные пленки, состоящие из аргентита, арсенопирита, галенита, оксидов и железа и др., которые с трудом поддаются переработке [181] В зависимости от формы нахождения и концентрации золота в рудах определяется способ его извлечения.

Для переработки низкосортных руд и небольших место рождений с содержанием золота 0,6 – 4,0 г/т в настоящее время успешно применяются способы геотехнологии (кучного выщелачивания). Этот процесс начали применять в 60-х годах в США. За

основу была принята схема переработки забалансовых медных руд - отсыпка куч на влагонепроницаемое основание, монтаж оросительной системы и сборников продуктивного раствора, его доводка до готовой продукции, рекультивация отработанных горных пород. За 20 лет число предприятий, работающих по такой схеме, возросло до 84 [178], получавших до 20 % от общей добычи золота в США. В качестве растворителей золота было испробовано множество реагентов, но основными из них до настоящего времени остались растворы цианидов щелочных металлов, несмотря на их недостатки (высокую токсичность и длительность процессов при обработке руд).

Успехи США в этой области гидрометаллургии привлекли внимание исследователей других стран [178] 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.

Для кучного выщелачивания пригодны не все руды. Наиболее эффективно золото и серебро извлекаются из окремненных и известковых осадочных пород, песчаных доломитов и сланцев, кварцевых и вулканических пород [154, 216]. Осложняет процесс цианистого выщелачивания в кучах присутствие в руде частично окисленных сульфидов сурьмы, цинка, железа, меди, мышьяка, углеродистых материалов, кислотообразующих соединений, наличие золота и серебра с пассивированной поверхностью [193]. Присутствие в руде глинистых фракций затрудняет и даже предотвращает перколяцию раствора в куче, а также они значительно сорбируют растворенное золото. Поэтому выщелачивание целесообразно проводить на рудах с низким содержанием золота и серебра.

Большинство установок кучного выщелачивания в мире (в США их более 30) работает на цианистых растворах [5, 8, 21, 45, 57, 58, 89, 90, 101, 102, 113, 115, 116, 120, 139, 146, 153, 155, 167,

169, 194, 207, 211, 226, 227]. Извлечение золота и серебра этим способом колеблется в пределах от 50 до 95 %, составляя в большинстве случаев 50 – 70 %, что в среднем ниже, чем при чановом выщелачивании. Однако более высокому извлечению золота и серебра в последнем процессе успешно противопоставляются низкие капитальные и эксплуатационные затраты при кучном выщелачивании. В последние годы для углистых руд испытан тиомочевинный процесс [139], перспективный для кучного выщелачивания золота.

Известны более 20 растворителей золота: цианиды, гидрохлориды, тиокарбамиды и др.. Однако не все из них могут представлять интерес с технологической точки зрения, т.е. одновременно удовлетворять таким требованиям, как нетоксичность, кинетическая активность, избирательность по отношению к благородным металлам, умеренная стоимость, возможность производства в промышленном масштабе.

При выщелачивании золото переходит в раствор в виде устойчивых комплексных анионов с галогенами, аминами, серосодержащими и отчасти кислородсодержащими заменителями. Это обусловлено тем, что энергия образования соответствующих ионов велика, вследствие чего золото образует в значительной мере ковалентные связи с соответствующими лигандами. Комплексы имеют цепочную структуру с плоским или тетраэдрическим расположением лигандов около комплексообразователя [42, 52, 60].

Существует значительное число растворителей золота. При высоких температурах к ним относятся полисульфиды: $(NH4)_2S$, $(NH_4)_2S \cdot 1/2H_20$, $(NH_4)_2S_5 \cdot H_20$, H_2S_2, H_2S_3, H_2S_6 и т.д.. Тиосульфаты щелочных и щелочноземельных металлов: $Na_2S_20_3$, $K_2S_2O_3$, CaS_2O_3 и т.д. эффективно растворяют золото в присутствии кислорода, высоких температур и давления. Неорганические кислоты: горячая смесь HNO_3 и HC1 растворяют золото немного лучше, чем NaCN. Соляная, серная, фосфорная кислоты при особых условиях (давление кислорода, наличие O_3, $CuCl_2$, C_2H_5OH)

также способны растворять золото. Соли $CuCl_2$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ растворяют золото достаточно легко при 200 °С. Хорошо растворяется золото в цианидах, гуминовых соединениях, аминокислотах, галогенах, тиомочевине [34, 42, 60, 68, 69, 71-73, 91, 99, 100, 106, 122, 124 142, 143, 170, 179].

В современных условиях наиболее широкое распространение в качестве растворителей золота получили, цианиды щелочных металлов [5, 8, 21, 90, 101, 115, 116, 120, 143, 153, 167, 194, 211], для предотвращения гидролиза которых с образованием летучей цианистоводородной кислоты процесс ведут в щелочной среде (pH=11):

$$CN^- + H_2O = HCN + OH^-;\ K_{25} = 1{,}54 \cdot 10^{-5} \qquad (1)$$

Кинетику и механизм растворения золота, серебра и меди в цианистых растворах изучали многие исследователи [7 74, 75, 191]. Для золота характерны значительное сродство к электрону [70] $Au - e = Au^+$; $E_0 = +1{,}85$ В; $Au - 3e = Au^{3+}$; $E_0 = +1{,}58$ В, а также способность находиться в растворах в форме ионов с различной валентностью.

При цианировании золота в аэрированных растворах возможны следующие реакции:

$$2Au - 2e + 4CN^- + O_{2aq} + 2\,H_2O = 2Au(CN)_2^- + 2OH^- + H_2O_2, \qquad (2)$$

$$\Delta G^0 = -81{,}881 \text{ кДж};$$

$$2Au - 2e + 4CN^- + H_2O_2 = 2Au(CN)_2^- + 2OH^-, \qquad (3)$$

$$\Delta G^0 = -299{,}005 \text{ кДж};$$

$$4Au + 8CN^- + Q_{2aq} + 2H_2O = 4Au(CN)_2^- + 4OH^-; \qquad (4)$$

$$\Delta G^0 = -380{,}886 \text{ кДж};$$

$$2Au + 4CN^- + {}^1/_2\,O_{2aq} + H_2O = 2Au(CN)_2^- + 4OH^-; \qquad (5)$$

$$\Delta G^0 = -190{,}443 \text{ кДж}.$$

Однако термодинамический расчет позволяет оценить только вероятность осуществления процесса, но не действитель-

ное его протекание.

Для изучения гидродинамического режима растворения золота использовали методику вращающегося дискового образца [70], с увеличением числа оборотов которого скорость растворения золота возрастает пропорционально числу оборотов в первой степени, но уже при ω= 15,7 рад·с$^{-1}$ она становится постоянной. При продувке раствора кислородом скорость растворения снижается (рис.1), что можно объяснить пассивированием поверхности золота, возрастающим при большей концентрации кислорода в растворе.

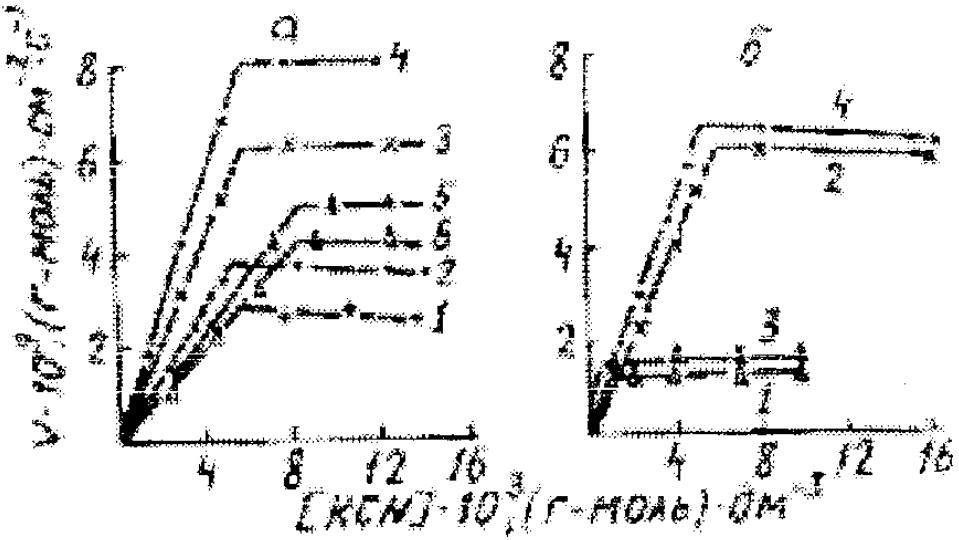


Рис. 1. Зависимость скорости растворения золота от концентрации цианида в растворе при различных скоростях вращения диска (а) и давлениях кислорода (б), а – n (1 - 0,2 с$^{-1}$; 2 - 0,5; 3 - 1,67; 4 - 2,5, 5 - 6,1; 6 - 18,3); б – 10^{-3} (г·моль)·дм$^{-3}$ КОН, п=1,67 с$^{-1}$ (1, 2 - 298 К; 3,4 – 308; 2,4 – Po_2=100 кПа, 1,3 – 21)

Отмечено существование допредельной (скорость растворения пропорциональна концентрации цианида) и запредельной

(скорость определяется концентрацией не цианида, а кислорода) областей. Предельная концентрация цианида в этом случае иная – $6{,}0 \cdot 10^{-3}$, а численное значение C_{II}: Co_2 равно 4,74 (рис.1). Этот стехиометрический коэффициент близок к коэффициенту фазы 2 уравнения Бодлендера, а некоторое его превышение вызвано разложением образующейся H_2O_2 и пересыщением раствора выделяющимся O_2.Последнее характеризует неполное использование окислительной способности кислорода. При повышении концентрации H_2O_2 скорость растворения серебра растёт, а – золота даже снижается [70].

Таким образом, если концентрация цианида ниже критической, скорость растворения определяется доставкой к поверхности CN^- -ионов, а выше – доставкой кислорода.

В области малых концентраций цианида (до критических) энергия активации растворения золота равна 15,1 кДж/моль, что типично для диффузионного режима, а выше критических – скорость очень мало зависит от температуры, так как влияние увеличения коэффициента диффузии кислорода в растворе с ростом температуры погашается понижением растворимости кислорода (при проведении опыта в открытом аппарате). Кинетические закономерности растворения золота в цианистых растворах легко объяснить, если принять электрохимический механизм растворения. Согласно этому механизму на поверхности металла образуются локальные электрохимические ячейки (анодные и катодные участки), что обусловлено неодинаковыми энергетическими уровнями электронов в различных точках поверхности вследствие наличия дефектов, примесей атомов других металлов [61].

На анодных участках поверхности золота образуется комплексный ион и освобождается электрон:

$$Au + 2CN^- = [Au(CN)_2]^- + e, \qquad (6)$$

а на катодных, к которым перетекают электроны, происходит

восстановление растворенного кислорода с образованием пероксида водорода и гидроксил-ионов (7):

$$O_2 + 2H_2O + 2e = H_2O_2 + 2OH^- \quad (7)$$

Скорость электрохимических процессов при растворении золота высокая, поэтому процесс растворения лимитируется подводом реагента – ионов CN^- и растворенного кислорода.

При атмосферном давлении воздуха над раствором и 293 К растворимость кислорода в воде $0{,}27 \cdot 10^{-3}$ моль/см^3. Следовательно можно ожидать, что увеличение концентрации свободных ионов CN^- (не связанных в комплекс) выше $1{,}62 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 (или ~0,01 % KCN) не приведет к росту скорости процесса. Вместе с тем при дефиците свободного цианида улучшение аэрации раствора также не увеличивает скорость. Поэтому нужно контролировать состав раствора по обоим реагентам таким образом, чтобы соотношение концентрации свободных ионов CN^- к O_2 было равно 5 - 6 .

Для ускорения процесса цианирования наряду с кислородом могут использоваться и другие окислители: BrCN, Na_20_2, $Ba0_2$ и т.п. [143]. Так, BrCN применяется в процессе бромцианирования; Na_20_2 употреблялся на некоторых цианистых золото – извлекательных установках Канады и дал положительные результаты; $Ba0_2$ применяется в лабораторных исследованиях процессов цианирования.

Интенсификация выщелачивания золота цианидсодержащими растворителями осуществляется двумя путями: 1 – совершенствованием аппаратуры (реакторов) для агитационного выщелачивания и созданием особых гидро- и аэродинамических условий [195, 219-221]: 2 – предварительной обработкой различными реагентами и использованием окислителей.

Для повышения степени извлечения золота из бедных сульфидных руд методом цианирования предложено руду пред-

варительно обрабатывать водным раствором, содержащим ионы переходных металлов – V(V), Co(III), Mn(VII) [223].

Способ щелочного окислительного выщелачивания золотосодержащих арсенопиритных руд, включающий автоклавное выщелачивание в щелочной среде, цианирование остатков, осаждение мышьяка и сульфат – иона из оборотного раствора выщелачивания при оптимальных условиях позволяет перевести в раствор > 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 [190].

В США для переработки упорных сульфидных золотосодержащих руд используется автоклавное окисление пульпы кислородом под давлением кислорода в присутствии H_2SO_4, затем цианирование [222]. Для интенсификации процесса извлечения благородных металлов в Австралии разработан метод выщелачивания в присутствии окислителя и под действием переменного электрического поля [127]. В качестве окислителя используются Fe(III), гипохлорит, в качестве растворителей и комплексообразователей, наряду с цианидами, Cl-ионами – тиомочевина, тиосульфат.

Предварительная обработка пульпы диоксидом хлора при pH = 6-9 и последующее выщелачивание хвостов цианидами, используется для извлечения благородных металлов из углеродсодержащих руд [227]. После окисления органических соединений золото извлекают из раствора ионным обменом или адсорбцией на активированном угле.

Проводятся исследования процессов механоактивации при измельчении концентратов и кеков цианирования [223, 161] в растворах специально подобранных реагентов, которая обеспечивает повышение извлечения золота по сравнению с безреагентным способом. Оптимальный режим механоактивации для определенного упорного концентрата связан с природой сульфидов, их относительным содержанием и т.п. Для повышения сквозного

извлечения золота рекомендуется выведение свободного золота перед активацией, т.е. переработка упорных концентратов и других продуктов по схеме "цианирование – активация - цианирование". Для ряда упорных сульфидных концентратов получено значительное повышение извлечения золота в цианистые растворы после механоактивации в растворах окислителей [161].

Цианирование в настоящее время - основной метод в гидрометаллургии золота, наиболее широко разработан и применяется в различных вариантах в мировой практике. Вместе с тем следует отметить, что оно экономично при переработке самородных, силикатных и карбонатных руд и становится невыгодным для глинистых, углистых и сульфидных золотосодержащих руд Однако существует ряд растворителей и окислителей, которые также можно использовать в технологии извлечения золота наряду с цианидами (табл. 1).

Таблица 1. **Растворители и окислители золота**

Растворитель	pH среды	Окислитель	Примечание
Растворы цианидов	9-11	Кислород воздуха	Из всех видов руд
Растворы тиомочевины	1-3	Кислород воздуха	Из всех видов руд
Аммиачные растворы	9-11	Без окислителя	Из окисленных руд
Сульфат-бисульфатные растворы	1-11	В кислой среде	Из всех видов руд
Хлоридные растворы	8-11	В щелочных средах	Преимущественно из окисленных руд
Хлорвдные растворы	1-6	В кислых средах	Преимущественно из окисленных руд

Известно, что в присутствии достаточно сильных окислителей, например, Fe (III), металлическое золото может растворяться в соляно- и серно-кислых растворах тиомочевины с обра –

зованием катионных комплексов [225].

Способ тиомочевинного выщелачивания испытан на ряде золото- и серебросодержащих руд, концентратов и продуктов гидрометаллургии. Установлено, что во многих случаях извлечение золота и серебра при тиомочевинном и цианидном выщелачиваниях практически одинаково, но при переработке углистых руд тиомочевина обеспечивает более высокую скорость и степень извлечения [127, 133, 136, 137, 192, 196, 188, 209, 229]. Известны способы интенсификации процессов тиомочевинного выщелачивания путем предварительной бактериальной обработки золотосодержащего концентрата, добавки сульфита натрия, мочевины и моносульфата натрия [133, 192].

Наряду с преимуществами тиомочевинного выщелачивания необходимо отметить и недостатки этого способа:

- относительно высокая стоимость и дефицит тиомочевины;
- наличие кислотостойкой аппаратуры;
- большой расход кислоты (120-180 т/кг Аи);.
- разложение (окисление) тиомочевины, что в процессе выщелачивания приводит к увеличению расхода этого реагента.

Последний недостаток в значительной степени устранен в процессе SKW за счет использования SO_2 в качестве селективного восстановителя. В результате расход тиомочевины сокращается в 60 раз, а извлечение золота повышается. Наличие в растворе Cu(II) и Fe(III) также повышает расход тиомочевины, т.к. Cu(II) образует с ней слаборастворимый комплекс (> 0,5 г/дм^3) предположительно следующего состава: $CuS0_4[CS(NH_2)_2]_{5-6}$, а Fe(III) – растворимый, что может привести к медленной деградации реагентов [196, 209, 229]. Несмотря на то, что, по мнению ряда исследователей, в ближайшее десятилетие нельзя ожидать замены цианистых солей другими растворителями, тиомочевина является перспективной. Существенный эффект от применения тиокарбамидной технологии может быть получен в случае переработки

упорных для цианирования руд.

Гидрохлорирование применимо для обработки руд с содержанием сульфидов не более 1 %. В промышленных условиях процесс хлоринации был осуществлен в 1845 - 1848 г.г. Перси и Платтнером [143]. В настоящее время он применяется для плати- носодержащих руд и для извлечения золота из особо упорных золотосодержащих руд на небольших установках и заключается в обработке материала хлором в водной среде, золото при этом переходит в раствор в форме $AuC1_3$ [34, 68, 69, 71, 73, 91, 100, 122, 124, 170].

Тиосульфатное выщелачивание золота и серебра из сульфидных концентратов применяется для переработай упорных для цианирования концентратов и осуществляется в присутствии гидроксида аммония и его солей, в условиях аэрации пульпы. В отсутствии тиосульфата, а также при его высоком содержании (> 0,8 моль/дм^3) извлечение не превышает 20 %, тогда как при оптимальном содержании тиосульфата 0,5 – 0,8 моль/дм^3 оно составляет 95 % Au [127, 200, 210].

В США предложен способ аммиачного выщелачивания Au и Ag из сульфидных руд или вторичного сырья раствором, содержащим аммиак, соли аммония (йодиды, фосфаты, бромиды, карбонаты, ацетаты или их смеси), а также 1-10 г/дм^3 окислителя ($CuCl_2$, O_2, O_3, $KMnO_4$, $KClO_4$, H_2O_2) в автоклаве. Золото и серебро переходят в раствор в виде аммиачных комплексов [141].

Из упорных руд (сульфидных или карбонатных марганцевых руд) золото и серебро можно извлекать выщелачиванием соляной и серной кислотами в присутствии MnO_2 и восстановителя. Для улучшения процесса выщелачивания в раствор вводят ионы Cl^-. Для регенерации HC1 используют пирогидролиз $MnCl_2 \cdot H_2O$, при котором HCl отгоняется, а MnO_2 выпадает в твердую фазу [140].

К новым перспективным растворителям золота относятся гуминовые кислоты, аминокислоты, органические цианиды. Пер-

вые сравнительно дешевые и нетоксичные реагенты. Известны исследования по растворению золота с использованием в качестве растворителя гуматов натрия и аммония, приготовленных из гуминовой и гумусовой кислот. Наиболее эффективными оказались гуматы аммония. Процесс растворения золота завершался за 10 дней [117, 119].

Оптимальными условиями для растворения золота гуми- новыми соединениями являются: восстановительная среда, отсутствие углекислых солей и других связывающих 1уминовые кислоты веществ (Pe, Mn и др., pH среды > 10). Оптимальная концентрация гуминовых кислот до 3 % [141]. Проведенные в "ИрГИРедмет" исследования [86, 114, 180] показали, что определяющая роль в растворении золота принадлежит аминокислотам, белкам, пептидам и нуклеиновым кислотам. В аминокислоты целесообразно добавлять перманганат калия, который в 6 – 7 раз эффективнее, чем пероксид натрия.

При взаимодействии аминокислот с золотом образуется комплексный анион состава $[AuA_2]^-$, а растворение металла на примере глицина протекает по следующей схеме (8):

$$2Au + 4NH_2CH_2COOH + 2NaOH + {}^1/_2\, O_2 =$$
$$= 2Na[Au(NH_2CH_2COO)_2 + 3H_2O] \qquad (8)$$

В настоящее время для извлечения металлов (золота, меди, урана и др.) из бедных руд и отвалов, содержащих сульфидные минералы, широкое распространение приобретает бактериальное выщелачивание автотрофными бактериями, живущими за счет потребления неорганических веществ: thiobacillus thiooxidans, thiobacillus ferrooxidans и др. [31, 38, 62, 65, 78, 113, 147]. Они применяются для вскрытия кристаллических решеток золотосодержащие сульфидных минералов тяжелых цветных металлов и железа, особенно арсенопирита и последующего извлечения золота цианированием [4, 53, 64, 65, 76, 113, 189, 199, 206].

Предварительная обработка железоокисляющими тиобактериями повышает извлечение золота и серебра из свинцово- цинковых сульфидных отвалов тиомочевиной в присутствии окислителей: Au с 23 до 92,3 %, Ag с 45 до 78,4 % . Испытан процесс прямого перколяционного биовыщелачивания Au с использованием гетеротрофных организмов из родов Candida, Penicillium и т.п., продуктами метаболизма которых являются аминокислоты. 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 [201, 213].

В Великобритании для выщелачивания Cu-Ag-содержащих сульфидных концентратов предложено наряду с железоокисляющими тиобактериями использовать бактерии Sulfolobus и др. [214J.

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

Г л а в а 2. ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА

Характеристика руд и выбор растворителя

Васильковское месторождение сложено мелкозернистыми габбро и среднезернистыми кварцевыми диоритами, пересеченными кварц-арсенопиритовыми, кварцевыми, турмалиновыми и карбонатными прожилками с включениями золотосодержащего оруденения.
Сульфидные руды представлены преимущественно силикатными минералами: альбитом ($Na[AlSi_3O_8]$), микроклином ($K[AlSi_3O_8]$), кварцем ($Si0_2$), каолинитом ($Al_4(OH)_8[Si_4O_2]$) , биотитом ($K(MgFe)_3(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]$), роговой обманкой ($Na_3Fe_3Fe_2Si_8O_{23}(OH)$), Из рудных минералов присутствуют арсенопирит (FeAsS), пирит (FeS_2), марказит (FeS_2), халькопирит ($CuFeS_2$), гематит (Fe_20_3), висмутин (Bi_2S_3), самородный висмут (Bi) (рис. 2), которые равномерно распределены в кварцевых жилах. Содержание золота в них 1,5-4 г/т.

Самородное золото приурочено к кварц-арсенопиритовым жилам и прожилкам, а также к участкам окварцевания вмещающих пород с вкрапленным арсенопиритом. Единичные выделения золота или их гнездовидные скопления, содержащие до 15-20 знаков, приурочены либо к микротрещинам в кварце и арсенопирите, к интерстициям агрегата арсенопирита, либо к трещинам в темноцветных минералах измененных вмещающих пород. Довольно часто зерна золота образуют тесные срастания с висмутином. Форма их неправильная, пластинчатая, волосовидная, т.е. ксеноморфная. Иногда наблюдаются кристаллы и каплевидные образования золота в висмутине. Размеры их колеблются от 0,0005 до 0,53 мм, причем 79 % замеренных зерен имеют размер от - 0,0008 до - 0,008 мм.

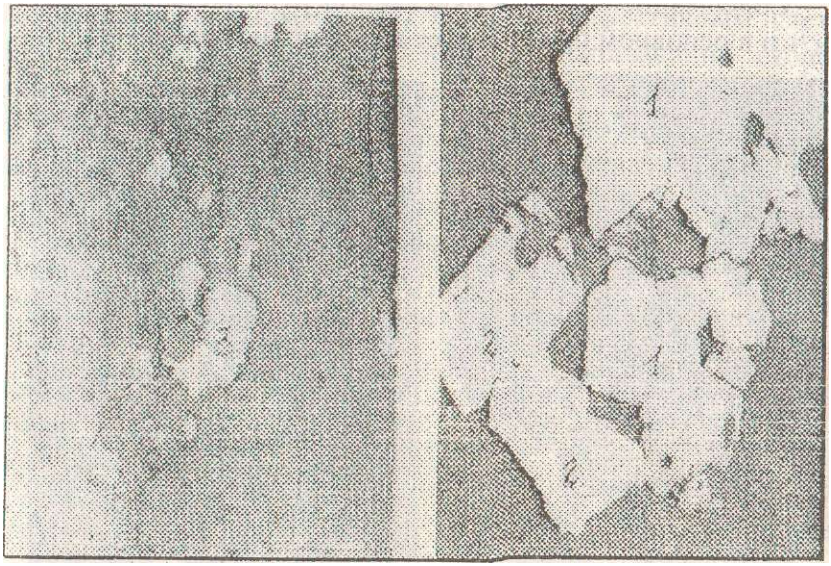


Рис. 2. Микроструктура сульфидной руды Василъковского месторождения 1 - висмут самородный; 2 - висмутин; 3 - халькопирит, Ув. 210

Висмутин, относящийся к продуктивной золото – висмутиновой ассоциации, пространственно тесно ассоциирует с арсенопиритом. Обычно единичные неправильные, пластинчатые, удлиненные зерна, реже - мозаичные агрегаты приурочены к интерстициям зерен кварца и арсенопирита, к микротрещинам в этих минералах. Часто висмутин образует срастания с самородным висмутом и самородным золотом. В редких случаях – ксеноморфные срастания с вкрапленным арсенопиритом в зонах околожильного окварцевания размерами от - 0,0005 до - 0,17 мм.

Руды окисленной зоны по минеральному составу аналогичны сульфидным, но в них отсутствует роговая обманка. Из рудных - преобладают гематит, халькопирит, халькозин (Cu_2S), висмутин и самородный висмут, которые в виде тонкодисперсных образований пропитывают силикатную часть пород.

Содержание золота в окисленной руде колеблется от 1,5 до 2 г/т и в основном присутствует в самородном виде - 43,75;

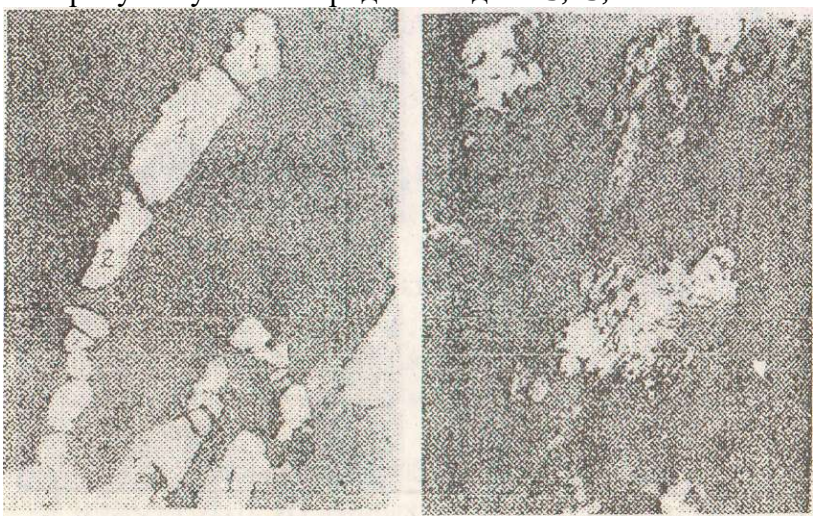


Рис. 3. Микроструктура окисленной руды 1 - висмут самородный; 2 - висмутин; 3 - халькозин; 4 - халькопирит.
Ув, 210

кроме того, в сростках – 37,50; покрытое пленками карбонатов – 3,12; в сульфидах – 6,25; в кварце и пустой породе – 9,38 % и, на наш взгляд, должно хорошо извлекаться цианированием.

Исследования по перколяционному выщелачиванию окисленной золотосодержащей руды проводили на пробе состава, мас. %: SiO_2 64,2; $A1_20_3$ 8,1; Fe_2O_3 2,37; As 0,22; Zn 0,034, Cu 0,045; Co 0,023; $S_{общ}$, 0,35; Au 1,58 г/т.

Для проведения экспериментов в качестве растворителей золота использовались щелочные растворы NaCN (pH = 10) и серно-кислые (H_2SO_4- 5 г/дм^3), содержащие KBr, NaCl, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CS(NH_2)_2$, $CO(NH_2)_2$ в различных концентрациях. Из исследованных ранее окислителей ($H_2O_2, K_2S_2O_8, KHSO_5, Fe_2(SO_4)_3$ [204,224], для растворения золота и серебра в

кислых растворах тиомочевины, наиболее эффективным и технологичным оказался сульфат Fe(III), увеличивающий скорость растворения золота в 4 раза, тогда как скорость окисления тиомо – чевины при ее большом избытке значительно ниже, чем при использовании других вышеперечисленных окислителей.

Концентрации $CO(NH_2)_2$ и $CS(NH_2)_2$ изменялись от 20 до 40, Fe(III) - от 1 до 7,5 кВт – от 5 до 20, NaCN - от 0,5 до 2,5 г/дм^3

Гранулометрический состав руд, (мас. %) приведен ниже:

Класс,мм	+1,0	-1,0+0,3	-3,0+0,08	-0,08+0,05	-0,05
Месторождение					
Мукурское	1,5	2,4	10,0	18,0	68,1
Васильковское	1,3	2,7	9,6	16,8	69,6

Опыты по агитационному выщелачиванию золотосодержащих руд проводились в термостатированном стакане при температуре 293 К при соотношении Т:Ж=1:3, навески руды 200 г, время выщелачивания 6 часов. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Максимальное извлечение золота в отсутствие окислителя (табл. 2) наблюдается при использовании выщелачивающих растворов, содержащих, г/ дм$^{-3}$: тиомочевину - 5,0 и мочевину 20,0 – 54,4 % для руды Мукурской зоны и 51,8 % для руды Васильковкого месторождения в то время, как при выщелачивании раздельно растворами тиомочевины и мочевины с концентрацией 20 г/дм^3 извлечено, соответственно, 45,5 и 36,1 % золота (табл. 2) для руды Мукурской зоны, 43,6 и 33,8 % для руд Васильковского месторождения. При использовании в качестве растворителя бромида калия (20 г/дм^3) извлечение составило 40,5 и 41,0 % Au, соответственно (табл. 2).

Применение раствора хлорида натрия 250 г/дм^3 в присутствии окислителя – хлорного железа, позволило извлечь 28,1 и 29,2 % Au максимально при концентрации FeCl 7,5 г/дм^3 (табл. 2). Основной причиной низкого извлечения золота являются коллективность растворителя и связанный с этим расход реагентов на побочные реакции.

Присутствие в качестве окислителя Fe(III) в количестве 2,5 г/дм^3 в растворах мочевины (5 г/дм^3), тиомочевины (5 г/дм^3) и в их смесях (табл. 2) значительно повышает извлечение золота – до 80,0, 80,2, 82,6 и 77,1, 77,5, 78,0 % соответственно. При увеличении концентрации Fe(III) извлечение золота снижается, т.к. предельная концентрация $Fe_2(SO_4)_3$ в растворах тиомочевины составляет 0,32 % [75], а тиомочевины – 0,4 %. Превышение этих концентраций реагентов при выщелачивании золота приводит к снижению эффективности процесса.

Предварительная обработка руды кислым раствором Fe(III) – 1,5 г/дм^3 перед орошением растворами тиомочевины с концентрацией 10 г/дм^3 повышает извлечение золота до 90 и 84,9 %. Предварительная обработка руды позволяет вывести из нее кислоторастворимые примеси, в противном случае они могут загрязнять рабочие золотосодержащие растворы, а также частично вступать во взаимодействие с тиомочевиной, повышая её расход.

Цианидное выщелачивание золота в щелочной среде также дает высокое извлечение золота (табл. 2). При повышении концентрации цианида натрия от 0,5 до 2,0 г/дм^3 извлечение золота возрастает с 47,8 до 86,3 % для руды Мукурской зоны и с 52,1 до 92,5 % для руды Васильковского месторождения. Дальнейшее увеличение концентрации цианида натрия не влияет на извлечение золота, т.к. в обычных условиях растворения кислорода совершенно недостаточно для использования всего дополнительно введенного цианида. Оптимальное отношение концентрации свободных ионов CN^- к концентрации O_2 по некоторым

Таблица 2. **Зависимость извлечения золота (мас. %) от вида и концентрации растворителя**

Растворитель	Концентрация, г/дм^3							
	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0	15,0	20,0	40,0
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тиомочевина	-	25,0/ 23,2	35,0/ 33,7	-	40,4/ 39,4	-	45,5/ 43,6	46,3/ 45,1
Мочевина	-	20,5/ 18,9	28,1/ 26,4	-	30,1/ 28,7	-	36,1/ 33,8	-
Мочевина в присутствии тиомочевины ($C_{тм}$ –5 г/дм^3)	-	35,0/ 32,4	44,0/ 41,3	-	50,0/ 47,2	-	54,4/ 51,8	-
KBr	-	-	13,6/ 14,2	-	16,4/ 17,1	30,0/ 29,8	40,5/ 41,0	-
$FeCl_3$ в присутствии NaCl (C_{NaCl} –250 г/дм^3)	17,1/ 17,8	20,0/ 21,1	26,4/ 27,0	-	28,1/ 29,2	-	-	-
Мочевина в присутствии $Fe_2(SO_4)_3$ ($C_{Fe_2(SO_4)_3}$-1,5 г/дм^3)	-	78,0/ 75,9	80,0/ 77,1	-	70,3/ 67,0	-	65,2/ 61,8	60,0/ 57,0
$Fe_2(SO_4)_3$ в присутствии тиомочевины ($C_{тм}$-5 г/дм^3)	76,1/ 71,4	80,2/ 75,1	77,1/ 72,3	74,0/ 68,8	-	-	-	-

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$Fe_2(SO_4)_3$ в присутствии мочевины ($C_м$-5 г/дм^3) и тиомочевины ($C_{тм}$-5 г/дм^3)	80,0/ 76,3	82,6/ 78,0	76,1/ 73,9	70,0/ 67,9	-	-	-	-
Тиомочевина (руда после предварительной обработки $Fe_2(SO_4)_3$ ($C_{Fe_2(SO_4)_3}$ – 1,5 г/дм^3))	-	80,0/ 75,6	86,1/ 80,9	-	90,3/ 84,9	-	92,2/ 87,0	-
NaCN	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5			
	47,8/ 52,1	61,4/ 67,0	75,9/ 80,8	86,3/ 92,5	85,5/ 91,1	-	-	-

Примечание. Числитель - руда Мукурского месторождения, знаменатель - Васильковского.

данным [61] равно 5:6.

Таким образом, проведенные исследования по выбору растворителя золота показали высокую эффективность как цианидного, так и тиокарбамидного выщелачивания в присутствии окислителя – сульфата Fe(III). Причем тиокарбамидное выщелачивание дает более высокое извлечение золота из руды Мукурской зоны, а цианидное - из руды Васильковского месторождения.

Руда Мукурского месторождения

Перколяционное выщелачивание проводилось на укрупненно-лабораторной установке ИМиО НЦ КПМС МН-АН РК, с навесками определенной крупности массой 20 кг. Перколяторы были снабжены ложными днищами и полиэтиленовыми сосудами ал я сбора растворов после орошения.

Оптимальные параметры перколяционного (кучного) выщелачивания руд, такие как концентрация растворителя, плотность и паузы в орошении, зависят от химического и минералогического составов руды и устанавливаются экспериментально. Перед загрузкой в перколятор руду подвергали дроблению, при гом выход фракций составил, мае. %: +80 - 4,60; -80+50 - 4,75; - 50+30 - 7,95, -30+10 - 27,20; -10+5 - 34,75; -5+0 - 20,75.

Выщелачивающий раствор подавали в перколятор сверху и, пропустив через массу руды, собирали в сборную емкость. При достижении определенной концентрации золота в растворе последний подавали на сорбцию (с использованием активированного угля). Хвостовые растворы, полностью или частично подкрепленные растворителем и восполненные водой до требуемого объема, направляли на повторное орошение. Корректировку кислотности осуществляли с помощью pH-метра.

Перед началом выщелачивания производили влагонасыщение руды в течение 4 – 20 сут водой. В начальной стадии про-

цесса изучали влияние концентрации тиомочевины при постоянных плотности орошения и паузах между орошениями на показатели процесса.

Концентрацию тиомочевины при перколяционном выщелачивании руды в соответствии с результатами исследования по выбору растворителя изменяли от 2,5 до 40 г/дм^3. Плотность орошения составила 50 дм^3/т руды, паузы в орошении не вводились. Процесс вели в двух режимах: перколяции и затопления руды в перколяторе, поочередно заливая руду на сутки сернокислыми растворами сульфата железа (III) и тиомочевины. Результаты представлены в табл. 3. Выщелачивание проводили раствором, содержащим H_2S0_4 - 5,0, Fe^{3+} - 1,5 г/дм^3, при 293 К. Как видно, при концентрации тиомочевины в растворе 10-20 г/дм^3

Таблица 3. **Зависимость извлечения золота (мас %) от концентрации тиомочевины**

$\tau_{выщ}$, сут	Концентрация тиомочевины, г/дм^3				
	2,5	5,0	10,0	20,0	40,0
80	8,0	15,2	18,5	20,4	22,2
100	15,4	28,5	30,5	32,4	34,4
120	18,6	34,6	36,2	37,9	40,2
140	22,2	40,6	43,3	45,2	47,4
160	24,4	47,2	43,3	50,2	52,1
180	28,3	53,2	45,4	56,5	57,0
200	31,5	58,4	60,1	61,9	62,4
220	34,6	60,5	61,5	62,4	63,4
240	36,1	65,0	67,0	68,4	69,6
300	42,1/4,3	72,0/5,5	87,4/6,2	74,2/7,7	75,1/8,0

Примечание. При $\tau_{выщ}$, сут=300 сут числитель – извлечение Au, знаменатель – расход тиомочевины, т/кг Au

расход ее на извлечение одного грамма золота почти в 1,5 раза выше, чем при содержании тиомочевины в орошающем растворе 2,5 - 5,0 г/дм^3. Однако при концентрации тиомочевины 2,5 г/дм^3

очень низки скорость извлечения золота и концентрация его в растворе. Для растворения одного и того же количества золота требуется вдвое большее количество орошений, чем при концентрации тиомочевины 5,0 г/дм^3. С учетом этого оптимальная концентрация тиомочевины в растворе - 5,0 г/ дм^3, при которой достигаются вполне удовлетворительные результаты по всем показателям кучного выщелачивания в сравнении с действующими производствами.

Влияние плотности орошения изучали без пауз в орошении и при концентрации тиомочевины 5 г/дм^3 в соответствии с данными предыдущих экспериментов. Плотность орошения изменяли от 25 до 100 дм^3 на тонну руды. Результаты приведены в табл. 4. Как видно, увеличение количества орошений повышает показатели извлечения золота.

Таблица 4. **Влияние плотности орошения на извлечение золота, мас %**

$\tau_{выщ}$, сут	Плотность орошения, дм^3/т		
	25	50	100
80	9,4	15,2	20,4
100	14,2	28,5	34,5
120	19,4	34,6	41,5
140	23,6	40,3	46,2
160	27,8	47,2	53,4
200	34,6/4,5	58,2/5,4	67,5/8,2

Примечание. При $\tau_{выщ}$, сут=200 сут числитель – извлечение Au %, знаменатель – расход тиомочевины т/кг

Следует отметить, что с увеличением плотности орошения (Табл. 4.) увеличивается степень извлечения золота и его общее излечение при одинаковом числе орошений. Концентрация же окота в растворе после выщелачивания, наоборот, снижается.

Так, при плотности орошения 100 дм^3 на тонну руды извлечение золота за одно орошение больше примерно в 2 раза, чем

при 25 дм^3 на тонну руды. Концентрация же золота в полученном растворе, наоборот, в два раза ниже. Выщелачивание руды при высоких плотностях орошения и, следовательно, при низких концентрациях золота и примесей, снижает диффузионное сопротивление на границе фаз твердое – жидкое и способствует увеличению скорости растворения не только золота, но и элементов пустой породы. С увеличением плотности орошения (табл. 4) повышается расход реагентов. Так, при выщелачивании с плотностью орошения 100 дм^3 на тонну руды он почти в два раза выше, чем при 25 дм^3.

Таким образом, увеличивая плотность орошения, можно добиться высокого валового выхода металла в единицу времени при соответствующем высоком извлечении золота из руд. Однако это не всегда целесообразно и связи с большим расходом реагентов, воды, значительными затратами электроэнергии на перекачку орошающего раствора. В технологическом отношении растворы, полученные при высокой плотности орошения, характеризуются сравнительно низкой концентрацией металла, что резко снижает показатели его извлечения из растворов.

Учитывая вышеизложенное, а также данные действующих производств по геотехнологии, в качестве оптимальной принята плотность орошения 50 дм^3 раствора на тонну руды. При этом достигается высокое среднее извлечение золота и удовлетворительная концентрация металла в растворе.

При изучении влияния продолжительности пауз в орошении выщелачивание проводили растворами, содержащими 5 г/дм^3 тиомочевины, при плотности орошения 50 дм^3 на тонну руды. Паузу в орошении изменяли в пределах от одних до трех суток (табл. 5). Увеличение паузы в период орошения значительно снижает степень извлечения золота и повышает расход реагента.

Это объясняется тем, что при длительной паузе в результате взаимодействия оставшейся кислоты с минералами повышается pH раствора, а также вследствие испарения влаги увеличива-

Таблица 5. **Влияние продолжительности паузы в орошении на извлечение золота, мас %**

$\tau_{выщ}$, сут	Пауза между орошениями, сут			
	0	1	2	3
80	15,2	7,8	5,1	2,5
100	28,5	14,1	8,7	4,1
120	34,6	16,7	11,2	4,7
160	47,2	23,1	14,4	6,1
180	53,2	25,4	16,2	7,2
200	58,4	27,2	17,4	7,7
240	65,0	30,4	20,7	8,1
300	72,0/5,4	33,7/6,1	28,4/7,2	9,4/8,5

Примечание. При $\tau_{выщ}$, сут=300 сут числитель – извлечение золота %, знаменатель – расход тиомочевины т/кг.

ется концентрация солей железа, что создает благоприятные условия для их гидролиза. Выпавшие соли железа экранирую т поры кусков руды и пассивируют реагирующую поверхность минералов золота. Вследствие этого снижается извлечение золота и повышается расход реагента, что, очевидно, вызвано вторичным растворением солей.

Таким образом, при выщелачивании золотосодержащих руд Мукурской зоны пауза в орошении не приносит положительного эффекта. Наоборот, с увеличением продолжительности паузы снижаются все технологические показатели процессов выщелачивания. Оптимальная плотность орошения 50 дм^3/т руды, концентрация тиомочевины 5,0 г/дм^3, Fe (III) - 1,5 г/дм^3.

В производственных условиях обогащенный золотом раствор после орошения направляется на извлечение золота и после подкрепления растворителем (по необходимости) поступает вновь на орошение. При этом для извлечения золота может выводиться весь раствор или его часть. Нами принят метод с полным

выводом раствора на сорбцию золота , как способ, позволяющий получать растворы с более высокой концентрацией металла.

Исследованиями, проведенными в Институте "Иргиредмет", установлено, что золото из идентичных растворов сорбируется примерно в равной степени на активированных углях марок СКТ, СКТА, К АД, ОУ и др.

В наших экспериментах в качестве осадителя испытан уголь марки ОУ-А технический, пылевидный или порошкообразный, сорбционная емкость которого по золоту 2 мг/г. Опыты - проводились с растворами, полученными при перколяционном выщелачивании золотосодержащих руд Мукурского месторождения. Состав продукционных растворов, мг/ $дм^3$: Au 0,25; Fe 11,71; Cu 6,20; pH=2,0. Сорбция осуществлялась в статическом режиме, скорость перемешивания и 200 об/мин. Отношение веса сорбента к объему раствора составляло 1:1000. Равновесие в системе "сорбент – раствор" наступало при этих условиях в течение 30 мин.

Растворы после сорбции и осадки после озоления анализировали на золото.

В начальный момент времени активированные угли, наряду с золотом, сорбируют SiO_2, Fe, Cu, $S0_4^{2-}$ и др. примеси, которые снижают емкость углей по золоту.

По мере насыщения активированных углей большая часть сорбционной емкости приходится на само золото, сопутствующие примеси вытесняются. После сорбции содержание золота в растворе снизилось до 0,01 мг/$дм^3$. Извлечение золота при этом составило 96 %.

Перколяционное выщелачивание окисленной золотосодержащей руды Василъковского месторождения цианидными Растворами

Золото в рудах находится в ассоциации с медными и железосодержащими минералами, которые перед выщелачиванием

необходимо вскрывать. Скорость растворения золота зависит от скорости вскрытия золотосодержащих минералов.

Использование кислых растворов тиомочевины для выщелачивания золота повлекло бы значительный перерасход серной кислоты на реакции с вмещающими породами, особенно карбонатами кальция и магния, и частичное загипсование руды. Поэтому, в соответствии с результатами исследований по выбору растворителя для выщелачивания был использован щелочной раствор цианида натрия.

Установлено, что растворение оксидных и сульфидных минералов меди в низкоконцентрированных растворах серной кислоты происходит стадиально и с различной скоростью. Проведенные лабораторные исследования перколяционного выщелачивания медных руд подтвердили наличие стадиальности Процесса в зависимости от минералогического состава руд и выявили необходимость изменения основных технологических параметром на различных стадиях. Растворение сульфидных медных минералов в щелочных цианидных растворах происходит стадиально [70], как и в серно-кислых [26, 28, 81, 82, 95].

В соответствии с этим изучено влияние различных факторов на показатели перколяционного выщелачивания золота циа- нидными растворами в зависимости от стадии выщелачивания [2, 3, 25, 80], при крупности руды- 20 мм. Масса пробы в каждом перколяторе составляла 10 кг, pH не ниже 10.

В водных растворах цианидов щелочных металлов имеет место реакция гидролиза:

$$NaCN + H_2O \rightarrow HCN + NaOH \qquad (9)$$

При высоких значениях pH≥10 равновесие этой реакции практически нацело смещается в левую сторону, что обеспечивает минимальное загрязнение окружающей среды синильной кислотой. Кроме того, щелочи предотвращают образование ком-

плексных солей Fe(II), что сокращает расход цианида. В качестве защитной щелочи использовался гидроксид натрия. После каждого орошения весь раствор выводился из цикла выщелачивания и анализировался на содержание золота и остаточного цианида.

Влияние плотности орошения от 10 до 60 дм^3/т изучали при концентрации цианида натрия в выщелачивающем растворе 0,1 г/дм^3. В каждом цикле выщелачивания проведено по 10 орошений, при плотности орошения 10, 20, 40 и 60 дм^3/т руды.

Результаты (табл. 6), показывают, что для каждой плотности орошения все показатели выщелачивания руды улучшаются с увеличением продолжительности выщелачивания до извлечения 20-25 % золота: растет концентрация Au в растворе и падает расход цианида натрия. После этого показатели ухудшаются, уменьшается содержание золота в растворе; увеличивается расход цианида натрия.

Следует отметить, что с ростом плотности орошения (табл. 6) увеличивается степень извлечения золота за 1 орошение и его общее извлечение при одинаковом числе орошений. Концентрация же золота в растворе после выщелачивания, наоборот, снижается. Так, при плотности орошения 60 дм^3/т руды извлечение золота за 1 орошение примерно в 2 раза больше у чем при 10 дм^3/т руды. Концентрация золота в полученном растворе ~ в 3 раза ниже.

С увеличением плотности орошения отношение $C_{Au}/\Sigma C$ примесей уменьшается, что связано с уменьшением диффузионного сопротивления на границе раздела твердой и жидкой фаз, расход цианида натрия растет. Так, расход NaCN при плотности орошения 60 дм^3/т руды в сутки в 3 раза выше, чем при 10 дм^3/т. При снижении интенсивности орошения увеличивается продолжительность контакта растворителя с рудной массой, что позволяет применять менее концентрированные растворы, однако это связано с существенным увеличением продолжительности выщелачивания.

Таблица 6. **Влияние плотности орошения на показатели перкуляционного выщелачивания золота**

$\tau_{выщ}$, сут	Плотность орошения, дм^3/т	Концентрация Au в растворе, мг/дм^3	Извлечение золота, %	Расход цианида натрия, т/кг Au
1	2	3	4	5
10	10	0,64	2,74	1,185
20	10	1,24	8,04	0,981
30	10	1,44	14,20	0,754
40	10	1,56	21,32	0,573
50	10	1,98	30,47	0,581
60	10	1,76	38,50	0,584
70	10	1,68	44,10	0,590
10	20	0,44	3,57	1,425
20	20	0,88	10,80	1,260
30	20	1,04	20,87	0,980
40	20	0,90	29,32	1,010
50	20	0,90	37,51	1,030
60	20	0,64	43,10	1,057
10	40	0,42	7,63	1,580
20	40	0,72	19,79	1,440
30	40	0,70	32,31	1,560
40	40	0,31	42,92	1,600
10	60	0,50	13,90	1,770
20	60	0,48	26,80	1,530
30	60	0,44	38,21	1,710
40	60	0,38	48,31	1,800

Учитывая вышеизложенное, а также данные (табл. 6), в начальной стадии выщелачивания золота (до 20 % Au) в качестве оптимальной рекомендована плотность орошения 40 $дм^3$/т руды в сут, с возможным использованием растворов в обороте с целью увеличения концентрации золота в растворе. При этом достигается сравнительно высокое извлечение золота за 1 орошение (≈ 1,07 %) при относительно низком расходе цианида натрия - 1,66 т/'кг Au. После извлечения 20 % Аи выщелачивание рекомендуется проводить при плотности орошения 10-20 $дм^3$/т до достижения степени извлечения золота 40-45 %.

При выборе оптимальной концентрации цианида натрия следует учитывать, что ее величина связана с концентрацией кислорода в растворе при данных условиях. Например, при 15 °С и P_{02} = 0,021 МПа растворимость кислорода $0{,}314 \cdot 10^{-6}$ моль/$см^3$, поэтому оптимальная концентрация свободного (не связанного в комплексные соединения) цианида должна быть 1 г/$дм^3$ NaCN. На практике применяются более крепкие цианистые растворы (2 - 5 г/$дм^3$ NaCN), т.к. в рабочих цианистых растворах обычно присутствует значительное количество примесей, снижающих активность цианистых растворов. Сопутствующие минералы, окисляющиеся с заметной скоростью, способствуют уменьшению содержания кислорода, расходуемого на побочные реакции. Это приводит к уменьшению скорости растворения золота, что связано также с образованием плотных пленок на его поверхности.

Вещественный состав золотосодержащих руд является одним из основных факторов, определяющих показатели цианистого процесса. Поэтому для каждого типа золотосодержащих руд оптимальная концентрация цианида натрия определяется экспериментально.

Анализ результатов (табл. 7) показывает, что для каждой концентрации NaCN степень извлечения золота в раствор и концентрация металла в последнем растут с увеличением числа орошений до достижения общего извлечения золота из руды 40 – 45

%, расход цианида натрия при этом в целом возрастает. Так, при концентрациях цианида натрия в растворе 0,8-1,0 г/дм^3 расход его на извлечение 1 кг золота в 1,9 – 2,7 раза выше, чем при содер-

Таблица 7. **Влияние концентрации цианида натрия на показатели перколяционного выщелачивания золота**

$\tau_{выщ}$, сут	C_{NaCN} г/дм^3	C_{Au} мг/дм^3 в растворе	Извлечение Au, %	Расход NaCN, т/кг Au
10	0,4	0,44	7,79	0,762
20	0,4	0,50	16,91	0,573
30	0,4	0,58	27,26	0,570
40	0,4	0,64	38,73	0,580
50	0,4	0,56	48,79	0,583
10	0,6	0,48	8,44	1,095
20	0,6	0,94	25,42	0,950
30	0,6	1,06	40,78	0,855
35	0,6	0,88	47,99	0,850
10	0,8	0,58	8,97	1,345
20	0,8	1,06	26,82	1,090
30	0,8	1,03	44,76	1,100
10	1,0	0,4	7,63	1,580
20	1,0	0,72	19,79	1,440
30	1,0	0,72	32,31	1,560
40	1,0	0,62	42,92	1,600

жании NaCN 0,4 г/дм^3. Однако при концентрации цианида натрия 0,4 г/дм^3 низки скорость извлечения золота и концентрация его в растворе. Для перевода в раствор одного и того же количества золота при концентрации цианида натрия 0,4 г/дм^3 требуется в 1,7 раза большее количество орошений, чем при 0,4 г/дм^3 NaCN. С учетом всего вышесказанного оптимальной в начальной стадии выщелачивания золота (до извлечения Au~20 %) признана концентрация цианида натрия 0,6–0,8 NaCN г/дм^3. Затем, до достижения извлечения золота 40-45 %, она может быть снижена до 0,04 – 0,06 г/дм^3 NaCN.

В случае необходимости для повышения концентрации золота рекомендуется использовать выщелачивающий раствор в обороте или для последовательного орошения нескольких участков рудной массы.

При изучении влияния продолжительности пауз в орошении выщелачивание проводили растворами, содержащими 0,6 г/дм^3 NaCN, при плотности орошения 40 дм^3/т руды. Пауза в орошении (табл. 8) продолжительностью до двух суток и извлечения примерно 20 % золота из руды не оказывает заметного влияния на расход цианида натрия. Так, расход цианида натрия при извлечении 17,9 % Au при односуточной паузе 0,956 т/кг Au, а при двухсуточной - 0,972 т/кг Au (извлечение золота – 18,62 %). При увеличении паузы в орошении до 3-х сут на извлечение 22,51 % Au требуется расход цианида натрия уже несколько больший - 1,070 т/кг Au.

Следует отметить, что с увеличением продолжительности паузы в орошении скорость извлечения в единицу времени закономерно падает, хотя при этом извлечение золота за одно орошение может оставаться примерно одинаковым. При нулевой и односуточной паузе извлечения Au за 1 орошение 1,37 и 1,43 %, при двухсуточной - 1,23 %, при трехсуточной -1,35 %.

Исходя из полученных данных, для выщелачивания окисленной золотосодержащей руды Васильковского месторождения рекомендовано использовать паузу в орошении продолжительностью от 0 до 2 сут (до извлечения 20-25 % Au), после чего она может быть увеличена до 3-х сут, это создает условия для интенсификации процессов естественного окисления сопутствующих минералов за счет проникновения кислорода воздуха в поры и трещины руды. Оптимальная продолжительность паузы в орошении при извлечении золота 20-40 % 1-3 сут.

После того, как из руды было извлечено 40-45 % Au, показатели выщелачивания резко ухудшились. Поэтому нами были

Таблица 8. **Влияние продолжительности паузы в орошении на показатели перколяционного выщелачивания золота**

$\tau_{Выщ}$, сут	τ паузы в орошении, сут	C_{Au} в растворе, мг/дм^3	Извлечение золота, %	Расход NaCN, т/кг Au
10	0	0,48	8,44	1,095
20	0	0,94	25,42	0,950
30	0	1,06	40,78	0,855
35	0	0,88	47,99	0,850
10	1	0,42	3,75	1,182
20	1	0,56	8,85	1,050
30	1	0,92	17,19	0,956
40	1	0,88	25,26	0,960
50	1	0,98	34,39	0,920
60	1	0,98	43,48	0,927
20	2	0,30	3,35	1,240
40	2	0,58	10,48	1,150
60	2	0,64	18,62	0,972
80	2	0,82	28,90	1,000
100	2	0,98	40,77	1,010
20	3	0,32	2,60	1,410
40	3	0,52	7,10	1,290
60	3	0,74	13,47	1,210
80	3	1,02	22,51	1,070
100	3	0,82	32,38	1,069
120	3	0,92	40,76	1,080

проведены исследования по определению оптимальных условий доизвлечения золота из отработанных на 40-50% окисленных руд Васильковского месторождения: концентрации цианида натрия, плотности орошения и паузы в орошении.

Исследование влияния концентрации цианида натрия от 0,2 до 1,0 г/дм^3 проводили при плотности орошения 15 дм^3/т, без пауз в орошении.

Как следует из табл. 9, наиболее эффективно извлекается золото при концентрациях цианида натрия 0,2 - 0,4 г/дм^3, при которых в раствор за 40 сут (40 орошений) извлечено 17,76 - 21,96 % Au при низком расходе цианида натрия -0,26 - 0,43 т/кг Au.

С увеличением концентрации NaCN до 1,0 г/дм^3 расход его резко возрастает и достигает 1,07 т/кг Au, извлечение же золота практически не возрастает. Поэтому на данном этапе выщелачивания: в качестве оптимальной рекомендована концентрация 0,2-0,4 г/дм^3.

Влияние плотности орошения исследовалось в интервале 5-50 дм^3/т руды в сутки при концентрации цианида натрия 0,2 г/дм^3, без пауз в орошении (табл. 10).

При увеличении плотности орошения от 5 до 50 дм^3/т руды растет извлечение золота (с 11,1 до 26,45 %), однако при этом увеличивается расход цианида натрия (с 0,16 до 0,72 т/кг Au) и значительно снижается концентрация Au в растворе (≈ в 3-4 раза), что неблагоприятно сказывается на эффективности процесса сорбции золота и всего процесса в целом. При плотности орошения 25 дм^3 руды извлечение золота в растворе ниже в 1,6 раза. Использование плотности орошения выше 25 дм^3/т руды является нецелесообразным по технологическим и экономическим причинам. Вполне приемлемые результаты по извлечению золота и расходным коэффициентам достигаются при плотности орошения 5-15 дм^3/т руды, которую рекомендуется использовать на заключительном этапе выщелачивания.

Влияние продолжительности паузы в орошении исследовалось в интервале 0-6 дней. Выщелачивание проводилось при

Таблица 9. **Влияние концентрации цианида натрия (г/дм^3) на извлечение золота**

$\tau_{выщ.}$, сут	C_{NaCN}=0,2			C_{NaCN}=0,4			C_{NaCN}=0,6			C_{NaCN}=1,0		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
10	0,62	3,93	0,24	0,59	4,38	0,60	1,00	6,77	0,56	0,86	6,23	1,06
10	0,75	5,07	0,20	0,81	5,79	0,38	0,68	5,03	0,72	0,95	6,79	0,80
10	0,52	4,50	0,36	0,83	5,86	0,40	0,82	5,78	0,62	0,62	4,53	1,18
10	0,62	4,26	0,24	0,87	5,93	0,36	0,49	3,67	0,98	0,67	4,66	1,26
Итого 40		17,76	0,26		21,96	0,43		21,25	0,72		22,21	1,07

Примечание: 1 - концентрация золота, мг/дм^3; 2 - извлечение золота, %; 3 – расход цианида натрия, т/кг Au.

Таблица 10. **Влияние плотности орошения на извлечение золота**

$\tau_{выщ}$, сут	5 дм^3/т руды			10 дм^3/т руды			25 дм^3/т руды			50 дм^3/т руды		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
10	1,12	2,57	0,14	0,83	3,95	0,20	0,53	6,25	0,360	0,39	8,55	0,66
10	1,20	3,08	0,16	0,87	4,56	0,22	0,49	5,14	0,375	0,28	6,16	0,65
10	1,38	3,27	0,15	0,89	4,05	0,26	0,49	6,16	0,40	0,34	7,58	0,74
10	0,95	2,18	0,17	1,00	4,48	0,25	0,55	6,97	0,40	0,17	4,16	0,75
Итого 40	1,16	11,10	0,16	0,90	17,04	0,23	0,51	24,52	0,39	0,29	26,45	0,72

Примечание: 1 - концентрация золота, мг/дм^3; 2 - извлечение золота, %; 3 – расход цианида натрия, т/кг Au.

плотности орошения 15 $дм^3$/т руды в сут и концентрации NaCN 0,2 г/$дм^3$. Результаты исследований предоставлены в таблице 11.

Пауза в орошении продолжительностью до 4 сут не оказывает заметного влияния на показатели процесса перколяционного выщелачивания. - извлечение золота - 17-17,7 %. Дальнейшее увеличение паузы в орошении снижает степень извлечения золота и повышает расход цианида натрия. Так, при паузе 6 сут извлечение золота составляет 15,90 %, а расход NaCN 0,48 т/кг Au против 0,27 - 0,34 т/кг Au при паузе меньшей продолжительности. Однако с увеличением продолжительности паузы в орошении резко возрастает срок выщелачивания от 40 сут при нулевой паузе до 274 - при 6 сут для примерно одинакового извлечения золота. В качестве оптимальной на заключительном этапе выщелачивания рекомендована пауза в 2-4 сут.

После того, как были определены оптимальные режимы выщелачивания золота на различных этапах процесса, проведен балансовый опыт по перколяционному выщелачиванию золота из руды Васильковского месторождения при оптимальных условиях. Для исследований использована окисленная золотосодержащая руда, химический и минералогический состав который приведен выше, содержание золота в ней 2,5 г/т. Опыты проводились на укрупненной перколяционной установке, описанной ранее. Масса руды, загруженной в перколяторы, составляла 15 кг, крупность - 30 мм.

Выщелачивание золота растворами цианида натрия осуществлялось в три этапа (табл. 12), с постепенным снижением плотности орошения, что позволяет поддерживать концентрацию золота в растворе на более высоком уровне, в данном случае > 2 г/$дм^3$, pH исходного раствора цианида натрия во всех случаях равен 10.

После каждого орошения весь раствор выводился из цикла выщелачивания, т.е. орошение руды в каждом цикле про-

Таблица 11. **Влияние продолжительности паузы (сут) в орошении на извлечение золота**

Число орошений	Продолжительность паузы, сут											
	0			2			4			6		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
10	0,57	4,11	0,25	0,59	4,16	0,32	0,55	3,93	0,35	0,54	3,84	0,46
10	0,58	4,06	0,24	0,63	4,54	0,33	0,68	4,86	0,34	0.52	3,75	0,48
10	0,65	4,71	0,27	0,62	4,49	0,36	0,64	4,49	0,37	0,59	4,25	0,49
10	0,57	4,14	0,28	0,61	4,32	0,37	0,60	4,40	0,38	0,56	4,06	0,48
Итого 40	0,59	17,02	0,27	0,61	17,51	0,34	0,61	17,68	0,36	0,55	15,90	0,48
$\tau_{выщ.}$, сут	40			118			196			274		

Примечание: 1 - концентрация золота, мг/дм^3, 2 - извлечение золота, %, 3 - расход цианида натрия, т/кг Au

водилось свежим щелочным раствором цианида натрия. Выведенный из оборота золотосодержащий раствор анализировался на содержание золота, остаточного цианида, щелочи, периодически определялось содержание железа и цветных металлов: кобальта, никеля, цинка, меди.

Полученные данные представлены в табл. 12 и 13. Общая продолжительность выщелачивания составила 162 сут, максимальная концентрация золота в растворе 5,63 мг/дм^3. Степень извлечения золота в раствор за весь период выщелачивания - 75,17 %. По мере увеличения продолжительности на каждом из трех этапов концентрация золота в растворе вначале возрастала, а затем равномерно снижалась.

Среднее содержание золота в растворе на 1 этапе выщелачивания (τ - 16 сут) 1,93, на втором (22) - 3,13, на третьем (124) 4,08 мг/дм^3, извлечение за 1 орошение 1,40, 1,81, 0,78 %, соответственно. За весь период выщелачивания средняя концентрация золота в растворе составила 2,50 мг/дм^3, извлечение за 1 орошение 1,09 %. Наиболее заметное падение концентрации золота наблюдалось на заключительном этапе выщелачивания. Винтервале от 65 по 69 орошений концентрация золота в растворе снизилась с 2,54 до 1,54 мг/дм^3. Для получения более концентрированных по золоту растворов (> 2 мг/дм^3) на заключительном этапе выщелачивания рекомендуется периодически проводить орошение без вывода растворов.

Расход цианида натрия за весь период выщелачивания составил 0,150 т/кг золота (табл.13). Высокий расход цианида натрия за первые пять орошений (3,891 т/кг Au) связан с расходованием цианида натрия в основном на взаимодействие с присутствующими в руде минералами меди, железа и мышьяка. За следующие 5 орошений расход цианида натрия снизился до 0,664 т/кг Au, после чего равномерно снижался до 67 орошения и стабилизировался на значении 0,150 т/кг Au. Расход цианида натрия на трех этапах выщелачивания составлял 0,360:0,132:0,037 т на 1

Таблица 12. **Показатели перкуляционного выщелачивания золота из руды Васильковского месторождения**

Кол-во орошений	$\tau_{Выщ}$, сут	C_{Au} в растворе, мг/дм^3	Извлечение Au, %	Расход NaCN, т/кг Au
1	2	3	4	5
I этап. Концентрация NaCN– 0,6 г/дм^3, плотность орошения 25 дм^3/т руды, без пауз в орошении				
1	1	0,006	0,006	88,498
2	2	0,08	0,08	12,189
3	3	0,08	0,16	9,468
4	4	0,15	0,30	6,586
5	5	0,32	0,64	3,891
6	6	0,62	1,25	2,414
7	7	1,43	2,62	1,342
8	8	1,50	4,08	0,985
9	9	1,69	5,75	0,787
10	10	1,90	7,57	0,664
11	11	2,38	9,89	0,559
12	12	2,73	12,58	0,479
13	13	3,03	15,53	0,421
14	14	2,64	18,08	0,389
15	15	2,37	20,34	0,371
16	16	2,06	22,35	0,360
II этап. Концентрация NaCN – 0,4 г/дм^3, плотность орошения 15 дм^3/т руды, пауза 1 сут				
17	17	2,10	23,58	0,349
18	19	2,46	25,02	0,336
19	21	2,62	26,52	0,324
20	23	3,07	28,28	0,310
21	25	3,37	30,17	0,297
22	27	3,85	32,38	0,282
23	29	3,91	34,67	0,268
24	31	4,00	36,97	0,257
25	33	3,65	39,06	0,248
26	35	3,05	40,85	0,241
27	37	2,52	42,26	0,237

Продолжение табл. 12

1	2	3	4	5
III этап. Концентрация NaCN – 0,2 г/дм^3, плотность орошения 15 дм^3/т руды, пауза 2 сут				
28	39	2,45	42,71	0,236
29	42	2,75	43,23	0,233
30	45	3,17	43,82	0,231
31	48	3,64	44,47	0,228
32	51	3,98	45,23	0,225
33	54	4,40	46,02	0,222
34	57	4,55	46,89	0,218
35	60	4,88	47,80	0,215
36	63	4,98	48,66	0,211
37	66	5,24	49,64	0,208
38	69	5,46	50,63	0,204
39	72	5,35	51,65	0,201
40	75	5,59	52,68	0,197
41	78	5,48	53,71	0,194
42	81	5,55	54,74	1,191
43	84	5,60	55,80	0,188
44	87	5,60	56,92	0,185
45	90	5,63	58,03	0,182
46	93	5,61	59,13	0,179
47	96	4,98	60,10	0,177
48	99	4,90	61,01	0,175
49	102	4,85	61,94	0,172
50	105	4,81	62,84	0,170
51	108	4,65	63,74	0,168
52	111	4,60	64,65	0,166
53	114	4,51	65,52	0,165
54	117	4,37	66,33	0,163
55	120	4,31	67,16	0,162
56	123	4,15	67,97	0,160
57	126	4,01	68,72	0,159
58	129	3,90	69,47	0,157
59	132	3,70	70,16	0,156
60	135	3,55	70,82	0,155
61	138	3,61	71,47	0,154
62	141	3,40	72,12	0,153
63	144	3,15	72,72	0,152

Окончание табл. 12

1	2	3	4	5
64	147	2,85	73,26	0,152
65	150	2,54	73,74	0,151
66	153	2,27	74,17	0,151
67	156	2,03	74,55	0,150
68	159	1,76	74,88	0,150
69	162	1,54	75,17	0,150

Таблица 13. **Результаты поэтапного выщелачивания золота**

№ этапа	$\tau_{Выщ}$, сут	Количество орошений	C_{Au}, мг/дм^3	Извлечение Au за 1 орошение, %	Извлечение Au за этап, %	Расход NaCN, т/кг Au
1	16	16	1,93	1,40	22,35	0,360
2	22	11	3,13	1,81	19,91	0,132
3	124	42	4,08	0,78	32,91	0,037
Σ	162	69	2,50	1,09	75,17	0,150

кг Au. Минимальный расход NaCN на 3 этапе выщелачивания связан с низкими значениями плотности орошения и концентрации цианида натрия на этом этапе. Кроме того, можно предположить, что на заключительном этапе выщелачивания происходит вымывание из руды комплексных соединений золота, образовавшихся ранее, что не связано с расходованием цианида натрия на данном этапе.

В золотосодержащих растворах выщелачивания определялась концентрация цветных металлов, мг/дм^3: Co 0,24-0,48; Ni 0,15 - 0,40; Zn 0,30-1,40, Cu 15,95-40,09. Железо в растворах до 34 орошения не обнаружено. Во второй половине периода выщелачивания его концентрация составила 3,3 - 7,2 мг/дм^3.

Проведенные исследования показали эффективность перколяционного выщелачивания золота цианидными растворами в рекомендованном режиме выщелачивания. Высокое извлечение золота (75 %) при низком расходе цианида натрия

(0,150 т/кг Au) достигнуто за относительно короткий период ≈5,5 месяцев.

Физико-химические исследования продуктов перколяционного выщелачивания руды

В процессах кучного выщелачивания золотосодержащих руд в раствор, наряду с золотом, переходят и другие компоненты породы. Исследованиями на двухканальном ИК-спектрофотометре "Спекорд М-80" препаратов, приготовленных из исходной руды (рис.4, кривая 1) и руды после выщелачивания золота на 20, 40 и 60 % растворами NaOH+NaCN (рис.4, кривые 2, 3, 4) в виде таблеток прессованием 1 мг пробы со 180 мг CsJ, в спектральном диапазоне 4000-200 $см^{-1}$ установлено: на кривой 1 полосы 430, 460, 536, 584, 610, 648, 730, 776, 1024, 1040 $см^{-1}$ характеризуют присутствие альбита $Na[AlSi_3O_8]$; 430, 536, 584, 648, 1040, 1140 $см^{-1}$- ортоклаза $K[(Si, A1)_4O_8]$; - 430, 470, 536, 584, 610, 650, 730, 776, 1024, 1050, 1080, 1140 $см^{-1}$ - микроклина $K[AISi_3O_8]$ и 460, 510, 776, 794, 1080, 1160 $см^{-1}$- α-кварца SiO_2

После обработки щелочным раствором NaCN основные фазы практически остаются без изменения (рис.4, кривые 2, 3, 4), что говорит в пользу выбранного растворителя, так как применение тиомочевины для выщелачивания золота повлекло бы значительный перерасход кислоты на реакции с вмещающей породой. Но при этом наблюдаются полосы, характерные для слоистых силикатов типа мусковита $KAl_2[(OH, F)_2[AlSi_3O_{10}]$ - 415, 430, 470, 535, 690, 750, 830, 920, 1030, 1050, 1620, 3430, 3630 $см^{-1}$; пирофиллита $Al_2[(OH)_2Si_4O_{10}]$- 430, 470, 540, 570, 830, 920, 950, 1008, 1080, 1130, 1630, 3630, 3700 $см^{-1}$; талька $Mg_3[(OH)_2Si_4O_{10}]$ - 415, 455, 470, 505, 535, 670, 690, 800, 1030, 1050, 3680 $см^{-1}$; каолинита $Al_4[(OH)_8Si_4O_{10}]$ - 435, 475, 540, 690, 760, 794, 920, 940, 1008, 1030, 1100, 3630, 3660, 3672, 3702 $см^{-1}$.

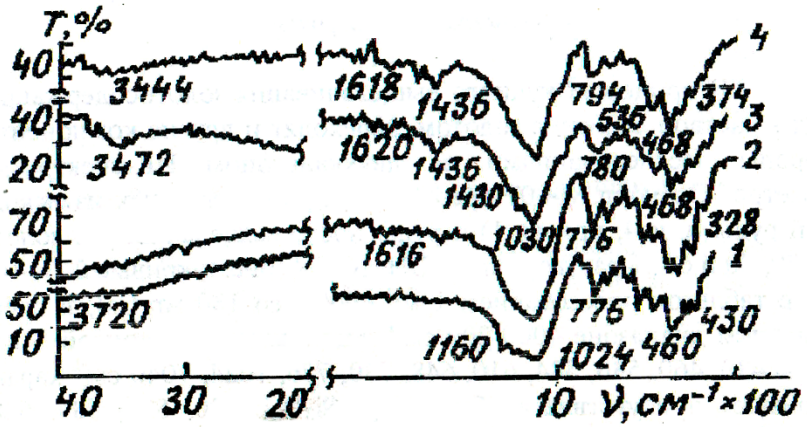


Рис. 4. ИК-спектры золотосодержащей руды. 1 - исходная; 2- после выщелачивания 20; 3 - после выщелачивания 40; 4 - после выщелачивания 60 % золота.

Структурный анализ показывает присутствие в пробе группы $[CO_3]^{2-}$690, 865, 1436 $см^{-1}$, содержание которой возрастает с увеличением длительности выщелачивания. В низкочастотной части спектра видно некоторое перераспределение интенсивностей в пользу полос 536 и 468 $см^{-1}$, которые могут принадлежать также Fe_2O_3.

Необходимо отметить, что при длительной обработке золотосодержащей руды в породе замечен процесс появления новообразований силикатных, алюмосиликатных и карбонатных форм, что является результатом частичной перекристаллизации минералов.

Г л а в а 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИОНООБМЕННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА АНИОНИТОМ АМ - 2Б ИЗ БЕДНЫХ ЦИАНИДНЫХ РАСТВОРОВ

Сорбция золота из растворов

В современной технологии извлечения золота и серебра из растворов выщелачивания широко применяются процессы сорбции цианидных комплексов этих металлов. При этом получили развитие два принципиальных направления: а) сорбция активированными углями [19, 43, 44, 46, 48-51 55, 63, 83, 92, 93, 107, 123, 138, 145, 156, 166, 168, 177, 186, 187, 203, 205, 208, 212, 215], о) сорбция синтетическими ионитами [9, 20, 23, 37, 47, 49, 97, 98, 104, 128, 129, 148, 159, 160, 165, 172, 174-176, 198, 218].

Основными недостатками активированных углей для сорбции золота являются их малая сорбционная емкость, невысокая механическая прочность, необходимость высокотемпературных операций для регенерации углей, отсутствие сырья для производства качественных угольных сорбентов в Казахстане. Этот процесс получил развитие в странах дальнего зарубежьях. Процесс ионного обмена активно развивался в странах СНГ и является наиболее перспективным для горнодобывающей промышленности Казахстана.

Золото было одним из первых металлов, который пытались извлекать из разбавленных растворов с помощью ионного обмена. Приоритет по использованию анионитов для извлечения золота из цианистых растворов принадлежит английской компании "Пермутит" и относится к 1945 г. [172, 218]. В 1953 г. опубликована работа Ф. Берстела с соавторами [198], в которой сорбция золота из цианидных растворов осуществлялась сильноосновным анионитом Амберлит IR-400. Фирма Sela Inc (США) предлагает для извлечения золота селективный анионит марки PAZ-4L, пригодный для сорбции из растворов, содержащих

медь, железо и др. металлы [88, 107]. В ЮАР проведены полупромышленные испытания процесса извлечения золота на сильно- и слабоосновных анионообменных смолах из продуктов цианидного выщелачивания пиритных концентратов. По мнению фирмы "Minter", извлечение золота анионообменными смолами более экономично и эффективно по сравнению с углями [108, 109, 163, 197]. Фирмой «КОР» (ЮАР) построен завод по производству ионообменных смол для золотоизвлекательных и урановых фабрик страны. При испытаниях на заводе «President Brand» (ЮАР) опробовались сильноосновная смола ДИА 101 и слабоосновная ДИА 7 [107], которые показали значительное превосходство по сравнению с углями: при той же емкости сорбента по золоту требовалось меньшее число ступеней сорбции, содержание золота в растворах также было меньшим. Вместе с тем, испытания смолы ДИА 101 на заводе «Western Areas» (ЮАР) показали, что смола более чувствительна к содержанию примесей в растворах. Испытания ионообменного процесса в Советском Союзе были начаты в 1957 г. Широкие исследования в этом направлении ведутся в Институте горючих ископаемых, Иргиредмете, ИОНХ СО РАН, ЦНИГРИ, Казмеханобре [9, 98, 148, 172, 198, 218].

В основе ионообменного процесса благородных металлов с анионитами лежит реакция (10):

$$ROH + [Au(CN)_2]^- \text{ -> } RAu(CN)_2 + OH^-, \qquad (10)$$

которая обратима, в связи с чем с повышением равновесной концентрации благородных металлов в растворе растет величина равновесной обменной емкости анионита по золоту.

Реальные золото-серебросодержащие растворы в своем составе содержат целый ряд примесей в анионной форме, причем в количествах, значительно превышающих содержание золота. Ионный обмен на анионитах более чувствителен к примесям неблагородных металлов, чем угольно-сорбционный [107, 160, 172].

Практически все металлы-примеси (медь, цинк, никель, кобальт, железо, мышьяк, сурьма, свинец и др.), а также свободные цианид-ионы способны в той или иной степени сорбироваться на анионите, что снижает его обменную емкость по основному металлу. В связи с этим, практически, емкость анионитов по золоту не превышает 15 кг/м^3 смолы [172].

Анионы, присутствующие в цианидных растворах, сорбируются анионитами в разной степени. В работах [23, 37, 104] величину сродства цианидных комплексов металлов связывали с величиной их поляризуемости. При исследовании анионитов [107], производимых в СНГ, установлены следующие закономерности: бифункциональные аниониты превосходят по емкости сильноосновные. Наибольшую емкость по золоту имеет бифункциональный анионит АМ-2Б. Аналогичные зависимости наблюдаются и в отношении селективности анионитов к золоту, наибольшую селективность проявляет анионит АМ-2Б [98, 107, 138, 148, 160].

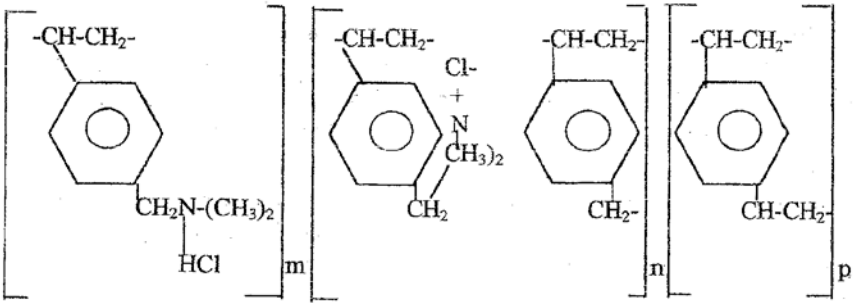
Процесс сорбции золота на анионитах практически может быть осуществлен в двух принципиально различающихся вариантах: 1) непосредственно из пульп в процессе выщелачивания [98, 104, 107, 129, 138, 174]; 2) из осветленных цианистых растворов [47, 107, 159, 165].

Обычно сорбционное выщелачивание проводят в непрерывном режиме в каскаде из нескольких последовательно соединенных аппаратов, соблюдая принцип противотока [107, 129, 174]. Пульпу подают в первый аппарат и выводят из последнего. Свежий (регенерированный) анионит загружают в последующий (по ходу движения пульпы) аппарат; насыщенную золотом смолу выводят из первого. Это позволяет получать максимально насыщенную золотом смолу при минимальных потерях золота с отвальной пульпой. В качестве аппаратуры для сорбционного выщелачивания используется реактор с механическим и пневматическим перемешиванием (пачук) [20, 107, 174, 175].

Сорбцию из осветленных растворов обычно используют при переработке продуктивных золотосодержащих растворов кучного выщелачивания [47, 128, 165] или обедненных сбросных цианистых вод, например, обогатительных фабрик [49]. Процесс сорбции ведется в сорбционных колоннах [47], отличительной особенностью его в этом случае является низкая концентрация благородных металлов в растворах, поступающих на осаждение.

Таким образом, при анализе литературных данных определена перспективность разработок технологических схем по сорбции золота сильно- и слабоосновными анионитами.

В последнее время возникла проблема извлечения золота из низкоконцентрированных растворов выщелачивания с содержанием 0,005 - 0,01 мг-экв/дм^3 Аи. Поэтому настоящие исследования проводились с целью возможного применения известного сорбента АМ-2Б для переработки таких растворов. Анионит АМ- 2Б (ОСТ 95.291-79) смешанной основности, макропористой структуры с бензилдиметиламинными и дибензилдиметиламмониевыми функциональными группами:



АМ-2Б по сравнению с другими анионитами (АП-2, АБ- 17 и т.п.) [163] обладает более высокой СОЕ и селективностью по отношению к золоту, но может также сорбировать цианиды цветных металлов и железа, в результате чего сорбционно-обменная емкость может значительно снижаться.

Для выявления механизма конкурирующего влияния цветных металлов и железа при сорбции золота анионитом АМ-2Б нами были проведены технологические и физико-химические исследования [27].

Для исследований модельные растворы, содержащие цианид и гидроксид натрия, готовили путем растворения либо золота 999 пробы, либо металлов-примесей, используя оксиды цинка, меди (II), железа (III), кобальта, никеля, марок «х.ч.» или «ч.д.а.». Цианидный раствор приготовляли из NaCN марки «ч.», щелочной - из NaOH «х.ч.». Первоначально получали цианидный раствор с концентрацией NaCN - 20 г/дм^3, и - NaOH с концентрацией 20 г/дм^3, в которые после смешения и разбавления дистиллированной водой до необходимой концентрации вводили золото или примесь металла. Подготовку ионита к исследованиям проводили по известным методикам [39]. Перевод ионита в OH-форму осуществляли путем его обработки растворами NaOH.

Опыты по насыщению смолы АМ-2Б проводили при изменении концентрации золота в растворах от 0,002 до 0,02 мг-экв/дм^3 без введения металлов-примесей. Результаты, полученные в процессе исследований, представлены на рис 5 и показывают, что с увеличением концентрации золота в указанных пределах сорбционная емкость ионита возрастает в 15-20 раз [39].

Сорбционная емкость ионита возрастает с увеличением концентрации золота в растворах, поступающих на сорбцию. Вместе с тем отмечается, что в интервале пониженных концентраций золота 0,005-0,01 мг-экв/дм^3 увеличение СОЕ происходит в незначительной степени (площадки на кривых).

В экспериментах по влиянию примесных компонентов использовали золотосодержащие растворы с постоянной концентрацией Au - 0,01 мг-экв/дм^3, в которые вводили расчетное количество примеси в соответствии с методикой. Полученные результаты представлены на рисунке 6.

Как следует из полученных данных, сорбционная емкость ионита по золоту в присутствии примесей снижается. Такое снижение СОЕ объясняется тем, что часть активных групп смолы занимается анионами элементов примесей, т.е. процесс сорбции в этом случае протекает в условиях конкуренции между цианид- ными комплексами золота и примесей. Увеличение содержания примеси приводит к снижению СОЕ ионита по золоту, но при этом наблюдается предел соотношения между примесью и золотом, выше которого СОЕ остается постоянной. Об этом свидетельствует перегиб на кривых в горизонтальный участок. Это, по-видимиму, связано со строением комплексов примесных металлов и способностью ионита к селективному сорбированию каждого вида анионов.

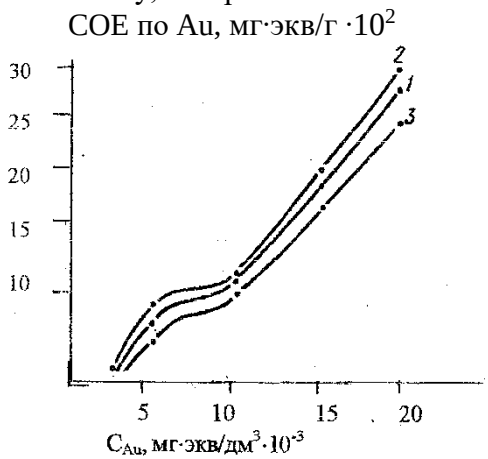


Рис. 5. Влияние концентрации золота в исходных растворах на СОЕ анионита

Полученные результаты в качественном отношении согласуются с литературными данными [97,107] о сродстве различных цианидных комплексных анионов к сорбентам. В количественном отношении депрессирующее действие на СОЕ по золоту определяется, очевидно, как природой примесных анионов, так и величиной соотношения между всеми составляющими раствора, участвующими в процессе сорбции. В приложении к промышленным растворам кучного выщелачивания в условиях пониженной концентрации

золота в растворах и высокой концентрации примесей следует ожидать значительного снижения сорбционной емкости смолы по золоту. СОЕ по Au, мг·экв/г $\cdot 10^2$

На рисунке 7 представлены изотермы сорбции золота из растворов, содержащих примеси а количествах, близких к их содержанию в продукционных промышленных растворах Васильковского ГОКа. Изотермы снимали в статических условиях, величина удельной нагрузки золота на анионит варировалась в пределах от $3 \cdot 10^{-5}$до $17 \cdot 10^{-5}$ моль/г сухого ионита. Исходный раствор содержал $1 \cdot 10^{-2}$ мг-экв/дм^3 золота, содержание примесей мг-экв/дм^3 : Fe и Cu по 0,1; Zn, Co и Ni по 0,05. Количество NaCN и NaOH по 1 г/дм^3.

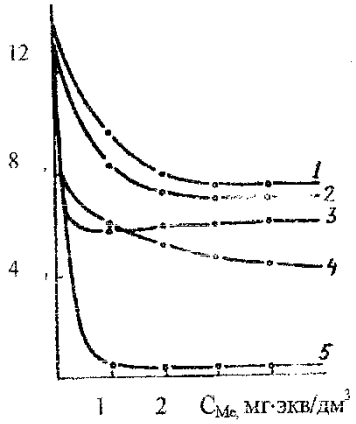


Рис. 6. Влияние цанидных комплексов металлов-примесей на сорбционную емкость анионита АМ-2Б по золоту. 1-5, -соответственно, растворы, содержание Fe (III), Cu (II), Ni (III), Co (III), Zn (II)

Приведенные изотермы сорбции подтверждают предыдущие результаты исследований по влиянию примесей и показывают, что снижение сорбционной емкости ионита зависит от природы и количества примесей в растворе. При их суммарном присутствии сорбционная емкость ионита понизилась с 0,123 до 0,014 мг-экв Au на 1 г смолы.

Влияние температуры на сорбцию золота изучали на примере золотосодержащих растворов с концентрацией 1,0 мг-экв/дм^3 в интервале 288-318 К. Продолжительность насыщения

смолы составила 24 ч, удельная нагрузка на анионит по золоту $17 \cdot 10^{-2}$ мг-экв на 1 г смолы.

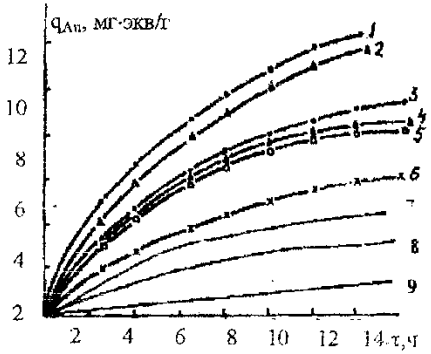


Рис. 7. Изотермы сорбции золота анионитом АМ-2Б: 1-без примесей; 2-7 соответственно, в присутствии Co, Ni, Fe, Zn, Cu, и суммы металлов; 8-обработка смолы Fe (III) после десорбции; 9-регенерация смолы по схеме ОПЗИФ

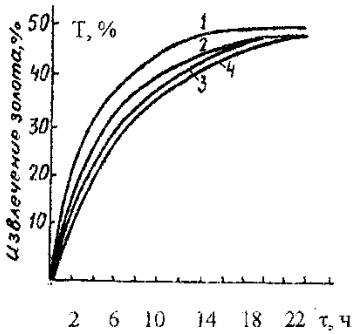


Рис. 8. Влияние температуры на извлечение золота в процессе сорбции анионитом АМ-2Б: 1-4, соответственно, температура сорбции 298,288, 308 и 318 К

Приведенные на рисунке 8 данные по извлечению золота в зависимости от времени при различных температурах показывают, что наиболее благоприятно 298 К. Повышение температуры до 308-318 К, а также снижение ее до 288 К отрицательно сказывается на скорости и глубине сорбции золота. Аналогичная зависимость наблюдается и для СОЕ по золоту (рис. 5). Уменьшение скорости при снижении температуры, по-видимому, связано с диффузионными процессами в растворе, аналогичное снижение скорости сорбции при повышении температуры, вероятно, объясняется изменением свойств анионита.

Теория ионного обмена базируется на законах Фика для шарообразной частицы [85]. Кинетику ионного обмена между ионитом и раствором можно рассматривать на примере сферической частицы ионита, погруженной в поток жидкости (рис.

9). Скорость движения жидкости в потоке между частицами ионита неравномерна. Она уменьшается от ядра потока к поверхности. Практически у поверхности скорость жидкости становится равной нулю.

При рассмотрении кинетики ионообменных процессов можно использовать модель с неподвижной пленкой определенной толщины, окружающей частицу ионита. Понятие неподвижной пленки весьма условно. Более близкой к реальной картине является модель пограничного диффузионного слоя, окружающего зерно ионита. Основное изменение концентрации происходит вблизи поверхности ионита, где перенос массы осуществляется за счет диффузии. Толщина пленки или диффузионного слоя зависит от гидродинамической обстановки около частицы. В общем случае наименьшая толщина пленки наблюдается в боковых частях ионита и увеличивается с уменьшением скорости потока.

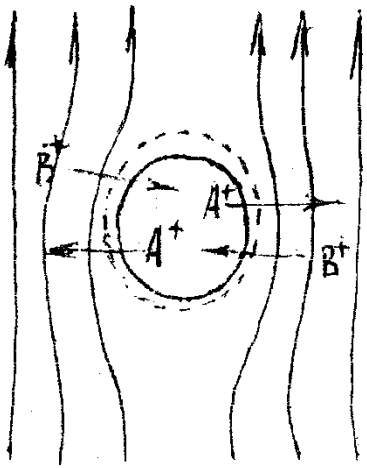


Рис. 9. Обтекания частицы ионита в потоке раствора. Пунктиром обозначена воображаемая пленка ламинарного слоя жидкости

Известно, что ионообменный процесс включает пять стадий: 1) диффузию ионов к поверхности смолы; 2) ионов внутри зерна; 3) химический обмен ионов; 4) обмениваемого противоиона внутри зерна и 5) обмениваемого противоиона от поверхности в объеме раствора. Скорость ионного обмена определяется либо скоростью диффузии внутри зерна ионита сорбируемых или обмениваемых ионов (гелевая диффузия), либо скоростью прохождения этих ионов через пленку жидкости, примыкающую к поверхности

зерна (внешняя или пленочная диффузия), в некоторых случаях процесс может контролироваться обеими стадиями (смешанная диффузия).

При пленочной кинетике скорость процесса описывается уравнением первого закона Фика. Уравнение для зерна сферической формы при постоянстве концентрации ионов во внешнем растворе будет [85]:

$$F = 1 - exp\left(-\frac{3DC\tau}{r_0 b\bar{C}}\right), \qquad (11)$$

где $F = \frac{Q\tau}{Q_\infty}$ - степень обмена; Q_∞ и Q_τ- количество поглощенного компонента к моменту равновесия и к моменту времени τ, мг; D - коэффициент диффузии ионов в растворе, $см^2/с$; C и $\bar{C}$ концентрации ионов в фазе раствора и ионита, мг/дм^3; b - толщина диффузионной пленки, см; r_0 - радиус ионита в набухшем состоянии, см.

Для описания процессов диффузии, лимитируемых диффузией в зерне смолы, необходимо исходить из второго закона Фика, при этом условие постоянства концентрации ионов во внешнем растворе сохраняется [85, 148].

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}exp\left(-\frac{\bar{D}\pi^2 n^2\tau}{r^2}\right), \qquad (12)$$

где n=1,2,3; D – коэффициент диффузии в ионите. Степень превращения F зависит только от безразмерного параметра $\bar{D}\,\tau/r^2$.

В области малых превращений можно пользоваться приближенными уравнениями [85, 148].

$$F = \frac{6}{r^2}\sqrt{\frac{\bar{D}\tau}{\pi}}; \qquad F = \frac{2A}{W}\sqrt{\frac{\bar{D}\tau}{\pi}}; \qquad (13)$$

$$B_\tau = \frac{\bar{D}\pi^2\tau}{r_0^2}; \qquad B_\tau = \frac{\bar{D}\pi^2}{r_0^2},$$

где буквенные обозначения соответствуют уравнению (11); А - поверхность ионита, см^2; W - объем ионита, см^3; B_τ - безразмерная величина, связанная функционально со степенью обмена F, которая определяется по таблицам [143, 168].

Определить лимитирующую стадию процесса сорбции на основании уравнений (11 - 12) можно графически, построив зависимость F = f (τ) ; B_τ = f (τ); ln (l – F) = f (τ). При этом прямолинейные зависимости B_τ = f(τ), $F = f\sqrt{\tau}$ свидетельствуют о внутренней диффузии. Для внешней диффузии характерна прямолинейная зависимость - ln(l - F) = f(τ). Кроме того, можно определить контролирующую стадию процесса методом «прерывания» (кинетической памяти), который заключается в том, что через определенное время от начала опыта, прерывают контакт ионита и раствора, а затем их вновь вводят в контакт. При гелевой кинетике после перерыва скорость обмена возрастает, так как градиент концентрации внутри зерна успевает снизиться; при контроле процесса внешней диффузией ход кривых не изменяется [148].

Для определения лимитирующей стадии процесса сорбции золота применен метод «прерывания» процесса сорбции золота

анионитом АМ-2Б. При этом, через определенное время (в зависимости от концентрации золота в растворе) проводили отделение ионита от раствора, а через 0,5 часа вновь вводили смолу в раствор. На рисунках 10 и 11 представлены зависимости степени обмена золота между

фазами (F) от продолжительности сорбции. Ход кривых на рисунке плавный, без изменения скорости после «прерывания» процесса, что свидетельствует о протекании процесса во внешнедиффузионной области при всех изучаемых концентрациях, а также при изменении температуры сорбции.

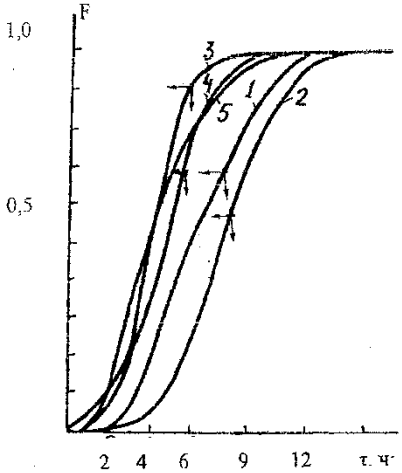


Рис. 10. Зависимость F от τ при «прерывании»: 1-5, соответственно, концентрация золота в растворе 0,002, 0,005, 0,010, 0,015 и 0,020 мг - экв/дм^3

Метод ограниченного объема был применен для дальнейших исследований кинетики процесса сорбции, исследования проводилось по описанной ранее методике. Расчет кинетических параметров проводился по уравнениям (11-13).

В соответствии с рекомендациями [85,87] для определения лимитирующей стадии процесса сорбции построены зависимости ln(1-F) и B_τ от продолжительности сорбции золота, представленные на рисунках 12-15.

Ход кривых ln(1-F) = f (τ) (рис. 12 и 13) имеет криволинейный характер как при изменении концентрации золота в исходных растворах, так и при проведении процесса сорбции в раз-

личных температурных условиях. Это свидетельствует о преобладании внутридуффузионных ограничений процесса диффузии при всех изучаемых параметрах.

Вместе с тем, построенные графические зависимости $B_\tau = f(\tau)$ (рис. 14,15) также носят криволинейный характер во всем изученном интервале концентраций исходных растворов по золоту и изученных температур. Вид кривых характерен для диффузионных ограничений во внешнедиффузионной области, что не согласуется с предыдущими данными по зависимости $\ln(1\text{-}F) = f(\tau)$.

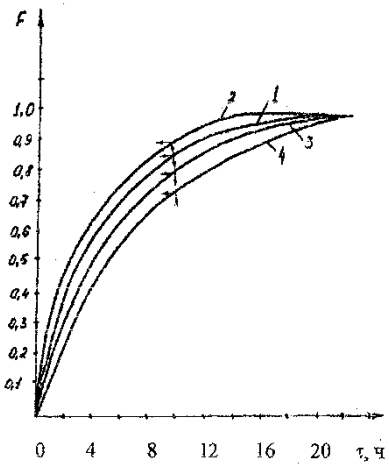


Рис. 11. Зависимость F от τ при различных температурах с "прерыванием" процесса сорбции: 1-4, соответственно, 288,298, 308 и 318 К

Таким образом, данные, полученные методом «прерывания», согласуются с результатами расчетов и построения зависимости $B_\tau = f(\tau)$ по методу «ограниченного объема» и свидетельствуют о внешнедиффузионном контроле процесса сорбции золота. В тоже время они не согласуются с результатами полученной зависимости $\ln(i\text{-}F) = f(\tau)$, которые предполагают внутридиффузионный контроль процесса сорбции в интервале изучаемых технологических факторов. Вероятно, процесс сорбции протекает в «смешанной» области, когда обе стадии в определенной степени контролируют скорость сорбции золота на ионите.

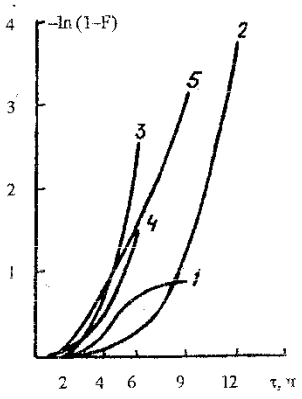


Рис. 12. Зависимость – ln(1-F) от τ при различных концентрациях золота в растворе: 1-5, соответственно, 0,002; 0,005; 0,010; 0,015 и 0,020 мг-экв/дм^3

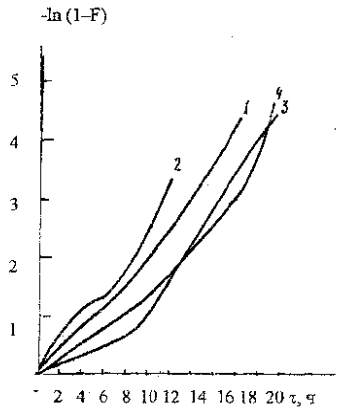


Рис. 13. Зависимость – ln(1-F) от τ при различных температурах: 1-4, соответственно, 288,298,308 и 318 К

Изменения скорости в ходе сорбции в статических условиях изучали в зависимости от концентрации золота, температуры процесса и наличия примесей в растворе. Интервал концентраций золота в исходном растворе составил 0,002 - 0,020 мг-экв /дм^3, температурный интервал - 288-318 К, примеси вводились в раствор в количествах, близких к производственным. Результаты расчетов скорости сорбции в зависимости от продолжительности сорбции приведены на рисунках 16 - 18.

Повышение концентрации золота увеличивает скорость сорбции (рис. 16), при возрастании температуры свыше 298 К скорость сорбции убывает (рис. 17). Последнее может быть объяснено следующими причинами. В процессе сорбции устанавли-

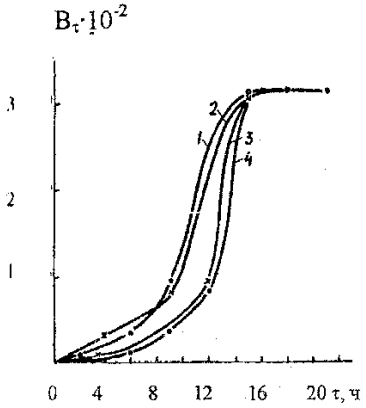


Рис. 14. Зависимость B_τ от τ при различной концентрации золота в растворе: 1-5,- соответственно, 0,002; 0,005; 0,010; 0,015 и 0,020 мг-экв/дм^3

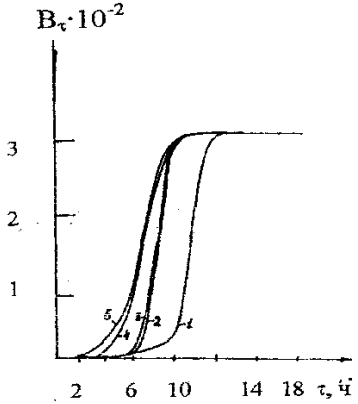


Рис. 15. Зависимость B_τ от τ при различных температурах: 1-4, соответственно, 288,298,308 и 318 К

вается динамическое равновесие между ионами, переходящими в состав смолы и выходящими из нее в каждый период времени. Вероятно, с повышением температуры выше определенного предела возрастает скорость обратной десорбции ионов золота, что снижает скорость прямой сорбции. Присутствие примесей в составе растворов также снижает скорость сорбции (рис. 18), причем величина снижения скорости определяется соотношением между концентрациями конкурирующих анионов, а также - сродством примеси к иониту.

В целом зависимости $\frac{\Delta\Phi}{\Delta\tau} = f(\tau)$ носят сложный экстремальный характер. В начальный период сорбции наблюдается увеличение скорости процесса, которая, достигая определенной максимальной величины, на последующем этапе начинает снижа-

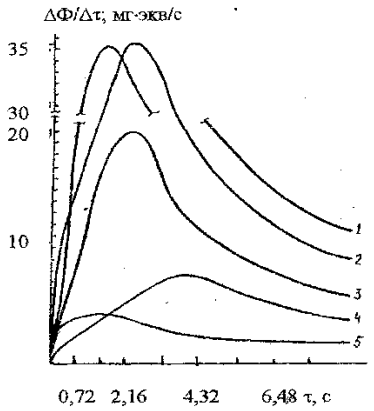


Рис. 16. Изменение скорости сорбции золота во времени при различной концентрации золота в растворе: 1-5, - соответственно, 0,002; 0,005; 0,010; 0,015 и 0,020 мг-экв/дм^3

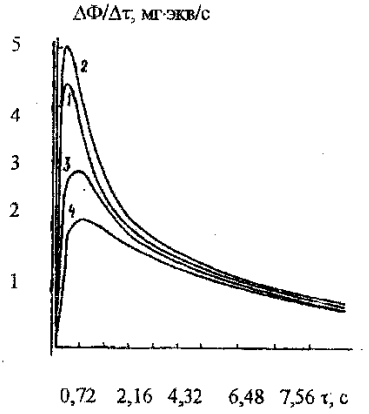


Рис. 16. Изменение скорости сорбции золота во времени при различной температуре: 288(1), 298(2), 308(3) и 318(4) К

ться. Такая закономерность, вероятно, связана превалированием на первом этапе процесса во внешнедиффузионном режиме. С течением времени происходит накопление сорбируемых ионов в составе смолы, что, вероятно, приводит к определенным затруднениям во внутридиффузионных стадиях сорбции и постепенному преобладанию внутридиффузионных ограничений процесса. Расчет констант скорости сорбции проводили в соответствии с рекомендациями [22,36], заключающимися в обработке данных экспериментов по уравнению скорости сорбции

$$C\frac{dx}{dt} = \frac{\Delta\Phi}{\Delta\tau} \cdot KC_0^n(1-x)^n, \qquad (14)$$

где: Со - начальная концентрация золота; мг-экв/дм^3; х - доля сорбированного золота, К - константа скорости, n - стехиометрический коэффициент; $\Delta\Phi/\Delta\tau$ - скорость сорбции.

Для нахождения неизвестных параметров – n и К строили графическую зависимость $lg\frac{\Delta\Phi}{\Delta\tau}$ от $lgC_0(1-x)$ (рис.19). Тангенс угла наклона прямой соответствует n, а отрезок, отсекаемый осью абцисс, - lgK. Полученные в результате расчетов значения констант скорости для различных температур сорбции в зависимости от временного периода представлены ниже:

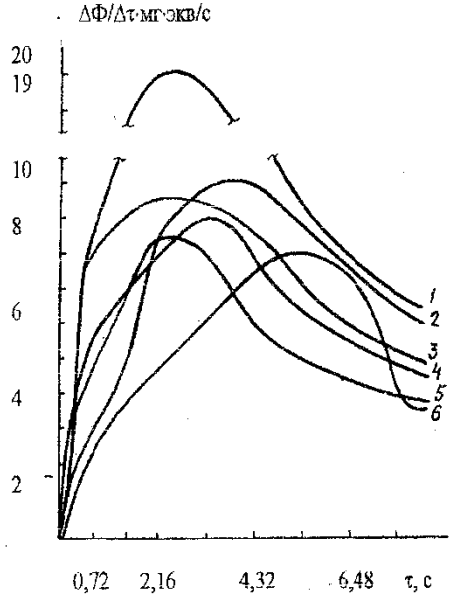


Рис. 18. Изменение скорости сорбции золота во времени в присутствии примесей: 1-6 соответственно, без примесей и в присутствии Co, Zn, Cu, Fe, Ni

T, K	288	298	308	318
n	1,00/2,50	2,44/3,60	1,93/0,79	1,38/0,20
K	0,56/1,2	0,12/0,83	2,3/0,67	2,95/1,2

где числитель – константа сорбции I стадии – знаменатель – II.

Как вид зависимостей $\lg W = f[\lg C_0(1-x)]$ для различных температур, так и изменение величины К для различных периодов времени, свидетельствуют о различных механизмах процес-

сов в начальный и конечный периоды времени сорбции, что подтверждает наши прежние выводы о смешанном механизме процесса.

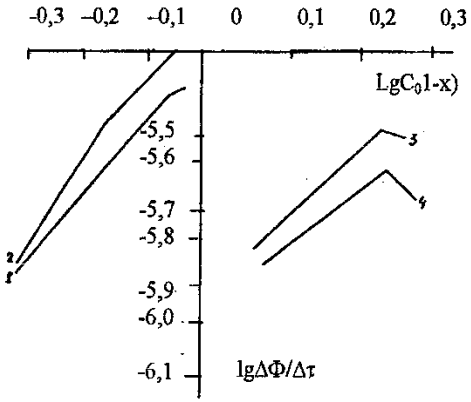


Рис. 19. Зависимость $lg\frac{\Delta\Phi}{\Delta\tau}$ от $lgC_0(1-x)$ при различных температурах: 1-4, соответственно, 286, 298, 308 и 318 К

Коэффициенты диффузии (D) в процессе сорбции золота анионитом АМ-2Б рассчитывали по результатам статических экспериментов в соответствии с уравнениями (11-13), т.е. с применением метода ограниченного объема.

В качестве переменных факторов приняты концентрации золота в растворе в пределах 0,002-0,020 мг-экв/ $дм^3$ и температура 288-318 К. Результаты расчетов представлены в виде графических зависимостей D ($см^2/с$) от продолжительности сорбции при различных концентрациях золота в исходном растворе (рис. 20) и при различных температурах (рис. 21).

Полученные зависимости D = f (τ) носят сложный характер. В начальный период сорбции в течение 6-12 часов наблюдается возрастание D до определенного максимума, после чего он постепенно снижается. Рост D на первом этапе и его снижение на последующих стадиях сорбции, вероятно, объясняется постепенным переходом из области преобладания внешнедиффузионных ограничений сорбции в область, в которой начинают сказываться

внутридиффузионные ограничения, т.е. в ходе процесса происходит изменение механизма сорбции. Таким образом, данные по изменению коэффициента диффузии согласуются с данными контроля скорости диффузионного процесса в смешанной облас-

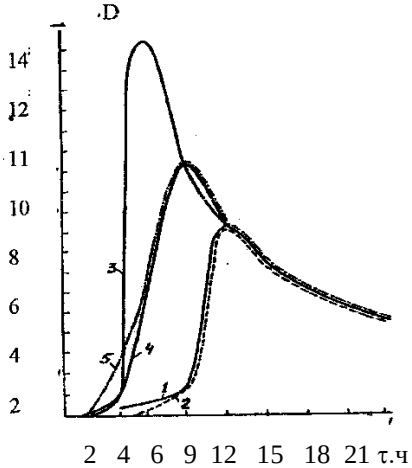


Рис. 20. Зависимость D от τ при различных концентрациях золота в растворе: 1-5, соответственно, 0,002; 0,005; 0,010; 0,015 и 0,020 мг-экв/дм^3

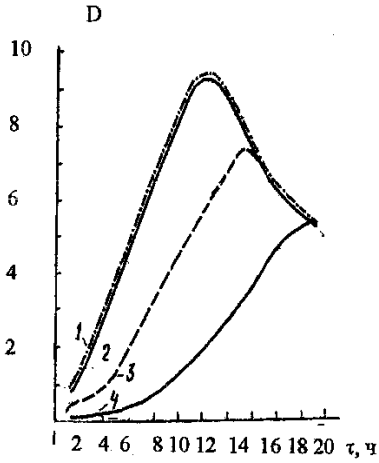


Рис. 21. Зависимость D от τ при различных температуре: 1-4, соответственно, 288, 298, 308 и 318 К

ти, причем на том или другом этапе сорбции преобладает либо внешне – либо внутридиффузионное ограничение процесса.

Расчет энергии активации проводили на основании температурной зависимости коэффициентов диффузии [87, 144] по формуле

$$D = Ke^{-E/RT}, \qquad (15)$$

где D – коэффициент диффузии, см^2/сек; E – энергия активации, Дж · моль$^{-1}$; T – абсолютная температура, К; e – основание нату-

ральных логарифмов; R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж · моль$^{-1}$К$^{-1}$).

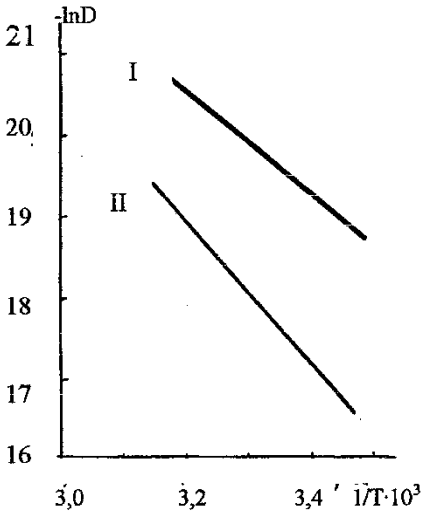


Рис. 22. Зависимость ln D от $f\left(\frac{1}{T}\right)$ I и II – стадии процесса

Логарифмируя это выражение и построив графическую зависимость -lnD = f ($\frac{1}{T}$) (рис. 22), определяют энергию активации:

$$E = 2{,}3 \cdot R \cdot tg\alpha, \qquad (16)$$

Зависимость –lnD от $\frac{1}{T}$ носит прямолинейный характер (рис. 22).

Энергия активации процесса сорбции зависит от стадии. Для I она равна 65,10, а для II – 50,70 Дж · моль$^{-1}$.

Таким образом, на основании проведенных исследований по определению констант скоростей и коэффициентов диффузии можно сделать вывод о том, что на сорбцию золота анионитом АМ-2Б накладываются как внешние, так и внутридиффузионные ограничения, что говорит о ее смешанном механизме.

ИК-спектроскопическое изучение сорбции металлов

ИК-спектроскопия сложных комплексных соединений является одним из источников информации о координационной на-

сыщенности, строении комплекса, прочности и характере связи металл - лиганд [121]. Валентные колебания нитрильной группы C≡N расположены в области 2240-2260 см$^{-1}$, где обычно нет других полос, и частота их мало меняется при переходе от простых цианидов к цианистым комплексным соединениям тяжелых металлов. Поэтому, несмотря на малую интенсивность, полоса $\gamma_{C\equiv\mathrm{N}}$ достаточно характеристична. Сопряжение может смещать данную полосу в сторону меньших частот [213].

Некоторые металлы, в частности, серебро, медь, никель в зависимости от концентрации свободного цианида и других факторов могут существовать в виде комплексов переменного состава. В то же время, для толкования природы селективности анионитов необходимо знать форму сорбируемых цианистых анионов. В табл. 14 даны значения валентных колебаний C≡N для некоторых изучаемых нами соединений. В ионитах, насыщенных из технологических растворов, CN^- содержится в пределах 0,1-1,00 мг-экв/г. В этом случае анионы металлов будут сорбироваться анионитом в виде следующих комплексных анионов в порядке возрастания зарядов [105]:

$$[Au(CN)_2]^- > [Zn(CN)_4]^{2-} > [Ni(CN)_4]^{2-} > [Ag(CN)_3]^{2-} > [Cu(CN)_4]^{3-} > [Fe(CN)_6]^{4-}.$$

Исходя из теории [105], рассматривающей селективность анионного обмена как результат взаимодействия ионов с водой вне смолы, наиболее активно должны сорбироваться наибольшие по размеру анионы, имеющие наименьший заряд и слабые основные свойства. Качественно теория хорошо объясняет представленный выше ряд сродства и наблюдаемую на практике последовательность взаимного вытеснения анионов.

В технологических цианистых растворах выщелачивания помимо благородных металлов присутствуют значительные количества примесей, концентрация которых в десятки и даже сотни раз может превышать содержание золота. Поэтому в процессе

Таблица 14. **Значение величин валентных колебаний некоторых цианистых соединений**

Формула вещества	Координационное число	Валентные колебания, $см^{-1}$
1	2	3
NaCN	-	2080
$Na_3[Cu(CN)_4]$	4	2076
$Na_2[Cu(CN)_3]$	3	2094
$Na[Cu(CN)_2]$	2	2125
$Cu_2(CN)_2$	1	2172
$Na_2[Zn(CN)_4]$	2	2149
$Zn(CN)_2$	1	2225
$Na_3[Ag(CN)_4]$	4	2092
$Na_2[Ag(CN)_3]$	3	2105
$Na[Ag(CN)_2]$	2	2135
AgCN	1	2178
$Na[Au(CN)_2]$	2	2143
AuCN	1	2239
$Na[Ni(CN)_4]$	4	2123
$Na_4[Fe(CN)_6]$	6	2062

сорбции наряду с золотом и серебром в фазу ионита в заметных количествах переходят анионы CN^-, CNS^- а также, так называемые, металлы-примеси:

$$\overline{ROH} + CN^- \leftrightarrow \overline{RCN} + OH^-, \qquad (17)$$

$$\overline{ROH} + CNS^- \leftrightarrow \overline{RCNS} + OH^-, \qquad (18)$$

$$\overline{2ROH} + [Zn(CN)_4]^{2-} \leftrightarrow \overline{R_2[Zn(CN)_4]} + 2OH^-, \qquad (19)$$

$$\overline{2ROH} + [Cu(CN)_3]^{2-} \leftrightarrow \overline{R_2[Cu(CN)_3]} + 2OH^-, \qquad (20)$$

$$\overline{4ROH} + [Fe(CN)_6]^{4-} \leftrightarrow \overline{R_4[Fe(CN)_6]} + 4OH^-, \qquad (21)$$

$$\overline{2ROH} + [Ni(CN)_4]^{2-} \leftrightarrow \overline{R_2[Ni(CN)_4]} + 2OH^-, \qquad (22)$$

При изучении методом ИКС образцов анионита АМ-2Б, насыщенных из растворов с pH = 10,3, концентрацией каждого из металлов 10^{-4} М и CN^- - 10^{-2} М. подтвердилось присутствие в смоле цианистых комплексов металлов.

Чистые цианистые соединения цинка, никеля, кобальта и серебра для исследований получали растворением соответствующих гидратов в избытке цианида натрия с последующим высаливанием [30]. Раствор цианистого золота получали путем длительного растворения металлического золота в растворе цианида натрия. На рис. 23 представлены различные ИК-спектры цианида натрия. Спектр соли имеет четкий максимум в области валентных колебаний групп CN^- - 2080 $см^{-1}$. Такой же четкий спектр имеет в этой области и анионит, насыщенный раствором цианида натрия. Однако последний получается менее рельефным, размытым в интервале 2000-2100 $см^{-1}$. Объяснить это можно либо большой гидратацией цианид-иона, либо тем, что концентрация молекул воды в растворе немного выше, чем цианида натрия, и группа H-O-H «забивает» обертонами данную область. Полное совпадение ИК-спектров соли цианида натрия и анионита, насыщенного из его растворов, свидетельствует о прочности и сохранении CN^- - группы при растворении соли и при сорбции.

Как отмечалось ранее, одновалентная медь имеет три прочных цианкомплекса. ИК-спектр кристаллов комплексного цианида меди $Cu2(CN)_2$ (рис. 24, кривая 2) имеет две ярко выраженные полосы колебаний в области 2076 $см^{-1}$ и 2095 $см^{-1}$, кото-

рые могут быть отнесены к ионам $[Cu(CN)_4]^{3-}$и $[Cu(CN)_3]^{2-}$, соответственно (табл. 24). ИК-спектр раствора этой соли получился такой же размытый, как и для раствора цианида натрия, но можно отметить, что

интервалы этого максимума лежат в пределах 2080-2100 см$^{-1}$, свидетельствующих о наличии смеси комплексных ионов меди.

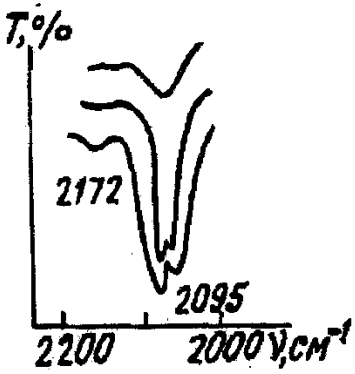


Рис. 23. ИК-спектры раствора цианида натрия (1), соли NaCN (2) и анионита АМ-2Б после сорбции из раствора NaCN (3)

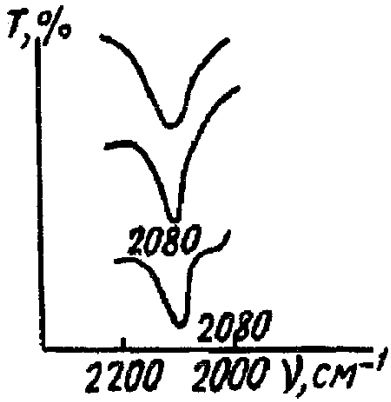


Рис. 24. ИК-спектры раствора медноцианидой соли (1), соли $Cu_2(CN)_2$ (2) и анионита АМ-2Б после сорбции медноцианидных анионов (3)

В раствор медноцианидной соли помещался анионит АМ-2Б для насыщения его соответствующими ионами. ИК-спектр такого ионита (рис. 24, кривая 3) имеет почти полную аналогию со спектром кристаллов соли. При растворении цианида меди в избытке цианида натрия происходит образование цианокомплексных солей. Поэтому наличие полосы в области 2172 см$^{-1}$ можно объяснить образованием мостиковых медноцианидных комплексов типа $Cu[Cu(CN)_4]$, которые обуславливают у цианокомплексов сдвиг частоты на 20-70 см$^{-1}$.

Присутствие координационно насыщенного цианидного аниона меди $[Cu(CN)_2]^-$ не удалось обнаружить ни в твердой соли, ни на анионите, хотя его наличие вполне вероятно, так как в растворе имеет место следующее динамическое равновесие:

$$[Cu(CN)_4]^{3-} \leftrightarrow [Cu(CN)_3]^{2-} + CN^-, \qquad (23)$$

$$[Cu(CN)_3]^{2-} \leftrightarrow [Cu(CN)_2]^{-} + CN^-, \qquad (24)$$

Аналогично изучены комплексные соли цианистого цинка, железа, никеля, кобальта. Записаны спектры твердых солей растворов и анионита, насыщенного цианидными анионами этих металлов (рис. 25-28). ИК-спектры твердых солей и анионита

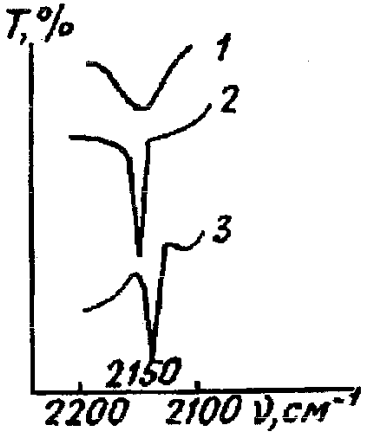


Рис. 25. ИК-спектры цинк-цианистой соли: 1-раствора; 2-твердой соли; 3-анионита АМ-2Б после сорбции цианистого аниона цинка

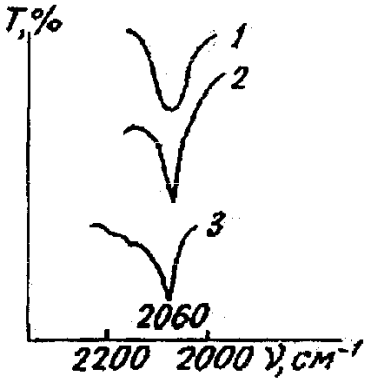


Рис. 25. ИК-спектры цинк-цианистой соли: 1-раствора; 2-твердой соли; 3-анионита АМ-2Б после сорбции цианистого аниона цинка

имеют аналогичный вид, а спектр растворов также размыт, как и в случаях цианидов натрия и меди.

Из цианистых растворов золота и серебра путем предвари-

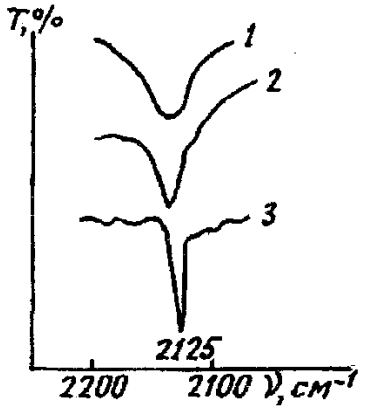


Рис. 27. ИК-спектры раствора цианида никеля (1), никельцианидной соли (2) и анионита АМ-2Б после сорбции цианидного аниона никеля (3)

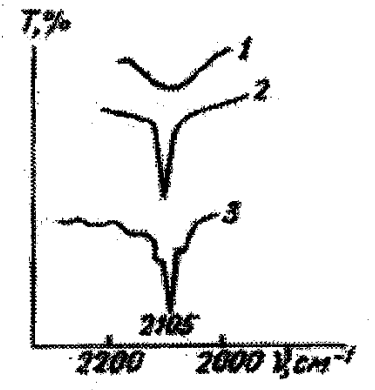


Рис. 28. ИК-спектры раствора цианида кобальта (1), кобальтцианидной соли (2) и анионита АМ-2Б после сорбции цианидного аниона кобальта (3)

тельного концентрирования и последующего высаливания спиртом получали цианидные комплексные соли. Затем для цианидных комплексов золота и серебра записывались ИК-спектры твердых солей, их растворов и, соответственно, анионита. Как также, как и медь, смесь комплексных солей: $Na_3[Ag(CN)_4]$; $Na[Ag(CN)_2]$; $Na_2[Ag(CN)_3]$.

ИК-спектр анионита, насыщенного цианидными анионами серебра, имеет полную аналогию со спектром твердой соли (рис. 29, кривая 2 и 3). Спектр раствора соли имеет сильно размытый максимум в интервале 2080-2140 $см^{-1}$. Цианидная соль зо-

лота и анионит, насыщенный из раствора этой соли, имеют также

аналогичные спектры с характерным максимум в области 2150 $см^{-1}$ (рис. 30), наличие которого указывает на то, что золото в цианидном растворе образует устойчивый комплексный анион с координационным числом 2 - $[Au(CN)_2]^-$.

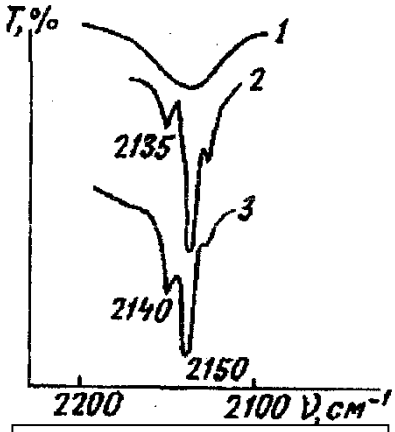


Рис. 29. ИК-спектры раствора цианида серебра (1), серебросодержащей цианидной соли (2) и анионита АМ-2Б после сорбции цианидных анионов серебра (3)

Таким образом, с помощью метода ИК-сперктроскопии установлено, что цианидные комплексные анионы сохраняют свою форму и устойчивость как при растворении соответствующих солей, так и при сорбции их анионитами. Исходя из этого, можно полагать, что связь активных групп анионита и сорбируемых анионов имеет ту же природу, что и в твердой соли, т.е. преимущественно электростатическую. В том случае, когда металл образует несколько цианидных комплексных анионов (медь, серебро) метод ИК-спектроскопии позволяет по количеству ионов поглощения оценить количество этих форм.

Кроме того, следует отметить тот факт, что при рассмотрении ИК-спектров анионита АМ-2Б, насыщенного цианидными комплексными анионами меди, цинка, серебра и золота (рис. 24-30), нам не удалось обнаружить полосу поглощения для свободного цианид-иона в области 2060-2080 $см^{-1}$, тогда как на рисунке

23, где представлен ИК-спектр анионита, насыщенного из чистого раствора цианида натрия (кривая 3), эта полоса отчетливо видна.

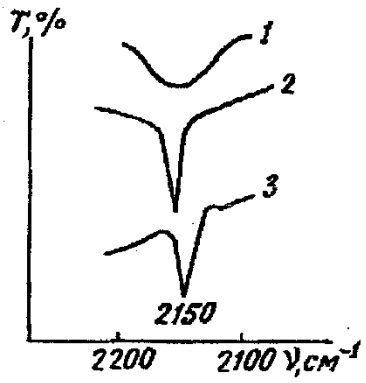


Рис. 30. ИК-спектры цианистой соли золота: 1-раствора; 2-твердой соли; 3-анионита АМ-2Б после сорбции цианистых анионов золота

Обнаруженное явление можно объяснить тем, что свободный цианид-ион при ионном обмене из многокомпонентных цианидных растворов при насыщении анионита вытесняется комплексными цианидными анионами металлов (золота, серебра, цинка, меди и др.).

Необходимо отметить интересную закономерность. Предложенный ранее ряд сродства практически полностью совпадает с порядком снижения частот валентных колебаний C≡N групп:

Комплекс	$[Au(CN)_2]^-$	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
ϑ, см$^{-1}$	2150	2150	2125
КрМе $\cdot 10^{-3}$	1,72	0,87	0,62
Комплекс	$[Ag(CN)_3]^{2-}$	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
ϑ, см$^{-1}$	2150	2095	2060
КрМе $\cdot 10^{-3}$	0,22	0,11	0,09

По данным исследований [23, 33, 37, 104], положение частот валентных колебаний связи C≡N в ИК-спектрах цианидных комплексов

находится в зависимости от электроотрицательности, степени окисления и координационного числа металла. Отсюда можно сделать вывод, что это совпадение не случайное. 11о-видимому, положение цианидного комплексного аниона в ряду сродства может быть предсказано по положению пика в области 2000-2200 $см^{-1}$, на ИК-спектре. Сопоставление этих ИК- спектров позволяет в определенной мере оценить степень селективности анионита АМ-2Б к благородным металлам, определить связь между основностью анионита и его селективностью к золото цианидному комплексу.

На рис. 31. представлен ИК-спектр анионита АМ-2Б, насыщенного в поликомпонентном цианидом растворе, содержащим золото и металлы-примеси, на котором четко видны полосы поглощения, соответствующие железоцианидному (2060 $см^{-1}$) и медноцианидному аниону (2095 $см^{-1}$), цианидным анионам кобальта (2105 $см^{-1}$) и никеля (2125 $см^{-1}$). Полоса поглощения (2150 $см^{-1}$) может быть отнесена к цианидному комплексу золота, ввиду того, что положение полосы поглощения C≡N группы в спектрах комплексных анионов определяется отношением координационного числа центрального иона и его валентности.

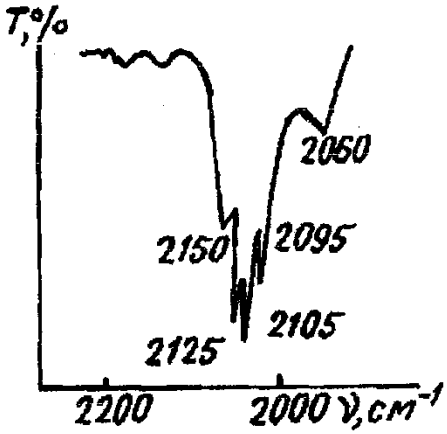


Рис. 31. ИК-спектр анионита АМ-2Б, насыщенного в поликомпонентном цианистом растворе, содержащим золото, серебро и металлы-примеси

Относительно слабая интенсивность полос в области 2050-2100 см$^{-1}$ может указывать на достаточно низкое сродство бифункционального анионита АМ-2Б к ионам : $[\mathrm{Fe(CN)_6}]^{4-}$ (ϑ = 2060 см$^{-1}$), $[\mathrm{Cu(CN)_3}]^{2-}$ (ϑ = 2095 см^{2}), $[\mathrm{Co(CN)_4}]^{2-}$ (ϑ = 2100 см$^{-1}$) и $\mathrm{CN^-}$ (2080 см$^{-1}$).

Высокая селективность анионита АМ-2Б к золотоцианистому комплексу обусловлена определенным размером пор матрицы этой смолы, которые препятствуют проникновению ионов октаэдрической и тетраэдрической структуры, таких как $[Fe(CN)_6]^{4-}$; $[Zn(CN)_4]^{2-}$; $[Ni(CN)_4]^{2-}$; $[Co(CN)_4]^{2-}$ внутрь смолы. Считается, что железо сорбируется только на поверхности смолы, вызывая тем самым быстрое насыщение анионита железом. Проведенные исследования с применением ИК-спектроскопии показали, что цианистые комплексные анионы не претерпевают изменений в результате сорбции их анионообменными смолами, и ИК-спектр насыщенной смолы позволяет определить форму цианистых комплексных анионов, находящихся в растворе.

В процессе насыщения анионита в поликомпонентном цианистом растворе, содержащем золото и металлы-примеси, происходит увеличение структурного порядка в смоле, что подтверждено рентгеноструктурным анализом (рис. 32).

На рис. 32 показана дифрактограмма цианидных комплексов Au, Zn, Ni, Cu, Co, Fe с анионитом АМ-2Б. Общий вид полученных дифракционных картин для проб (1-7) свидетельствует, что эти продукты являются аморфными веществами, которые обладают структурой ближнего порядка.

На дифрактограммах присутствуют два различных пика, которые отличаются положением максимумов и формой линий.

Исходная смола имеет значительно размытую дифракционную картину, которая является результатом наименьшей структурной упорядоченности по сравнению с другими пробами.

Положения пиков 4,7 и 8,6 Å характеризуют среднее межмолекулярное расстояние.

При поглощении смолой комплексных анионов Au, Cu, Co, Zn, Fe, Ni рентгенограммы проб имеют более четкую дифракционную картину, что является следствием увеличения структурного порядка в смоле. Как видно из рис. 32, местоположение первого дифракционного максимума (9,2 Å) сохраняется, а местоположение второго пика (4,3-5,0 Å) меняется. Однако интенсивность второго пика резко возрастает с поглощением цианидных анионов Au, Cu, Co, Fe, Zn, Ni по-видимому положение максимумов 4,3-5,0 и 9,2 Å характеризует расположение первой и второй координационных сфер анионов.

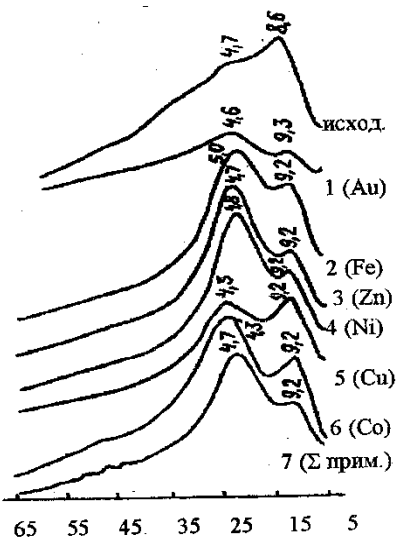


Рис. 32. Дифрактограмма цианидных комплексов металлов с анионитом АМ-2Б

Дифрактограммы проб, содержащих комплексные аниониты золота и меди, отличаются от дифрактограммы исходной смолы тем, что дифракционные пики стали более разрешенными. Однако интенсивность их резко уменьшилась. Это результат некоторой упорядоченности в ближнем порядке расположения атомов.

Таким образом, рентгенографические исследования анионита АМ-2Б, насыщенного комплексными цианидными анионами металлов сорбцией, подтверждают данные ИК-спек-

троскопии и показывают, что процесс их сорбции приводит к упорядочиванию его структуры ближнего порядка. Это, вероятно, связано с введением в состав ионита анионов, имеющих упорядоченное строение.

Проведенные комплексные исследования по сорбции золота и металлов-примесей позволяют рекомендовать для повышения эффективности процесса в условиях Васильковского ГОКа изменение технологической схемы сорбции. При этом, вероятно, более эффективен переход от двух- к многоступенчатой противоточной схеме процесса, количество стадий сорбции следует выбирать в зависимости от состава продукционного раствора выщелачивания в данный период и температурного (сезонного) режима.

Г л а в а 4. ДЕСОРБЦИЯ ЗОЛОТА И РЕГЕНЕРАЦИЯ ИОНИТОВ

Насыщенный ионит, получаемый в процессе сорбции, содержит значительное количество примесей, сорбирующихся в той или иной степени из промышленных продуктивных растворов. Обычно их регенерируют, что позволяет извлечь благородные металлы в обогащенные растворы свежего ионита в процессе сорбции.

Регенерация сорбента – одна из самых сложных операций в технологическом цикле сорбции благородных металлов. Цель которой – во-первых, десорбция (элюирование) благородных металлов с получением растворов, пригодных для их дальнейшего использования, и во-вторых, восстановление сорбционных свойств анионита для возможности его повторного использования в процессе сорбции золота и др. благородных металлов. Существует множество схем восстановления сорбционных свойств анионитов, они определяются, главным образом, количественным содержанием благородных металлов и примесей в сорбенте, а также технологическими особенностями производств, использующих этот процесс.

Для элюирования золота с насыщенных смол наиболее эффективным десорбентом является раствор тиомочевины $CS(NH_2)_2$ в соляной или серной кислотах, способной образовывать с золотом прочный комплекс катионного типа $[Au(ThiO)_2]^+$, который не удерживается анионитами.

Для интенсификации процесса десорбции золота растворами тиомочевины в последние годы разработаны способы электроэлюирования, т.е. проведение процесса с наложением электрического тока. И.Д. Фридманом с сотрудниками ЦНИГРИ исследован процесс элюирования золота с насыщенных смол кислыми растворами тиомочевины с наложением постоянного тока и

создана конструкция аппарата для электроэлюирования, которая испытана на опытной фабрике "Балейзолото". Предлагается также проводить процесс десорбции золота тиомочевинным раствором с наложением переменного тока.

Насыщенный золотом ионит всегда содержит ряд примесей (анионы цианидных комплексов меди, серебра, цинка, никеля, железа и др. элементов), что снижает его сорбционную емкость по золоту и вызывает необходимость регенерации (т.е. восстановления сорбционной емкости анионита и выведения примесей).

Десорбцию железа проводят с помощью крепкого раствора цианида натрия (30-50 г/дм^3), оно вытесняется из состава смолы с обменом на ионы цианида. Вместе с железом такими растворами десорбируется медь, частично цинк, кобальт и небольшое количество золота и серебра. В целях утилизации последних, а также цианида натрия элюат направляют на сорбционное цианирование.

Цинк и никель с анионита АМ-2Б десорбируют раствором серной кислоты концентрации 20-30 г/дм^3, одновременно десорбируются анионы CN^-. Кислотную обработку смолы рекомендуется проводить после удаления основной массы железа, в противном случае в присутствии аниона $Fe(CN)_6^{4-}$ в фазе смолы возможно образование нерастворимых соединений типа $Zn_2[Fe(CN)_6]$, берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ и берлинской зелени $Fe_4Fe_3[Fe(CN)_6]_6$. После удаления основного количества цинка его остатки десорбируют раствором щелочи (20-40 г/дм^3). Рекомендовано также удалять с анионита АМ-2Б цинк и некоторые компоненты полностью растворами едкого натра. Щелочная обработка позволяет восстановить пористую структуру анионита и одновременно с цинком десорбировать алюминий, кремневую кислоту, мышьяк, анионы, содержащие серу [20, 96, 98, 104, 107, 130, 171-176].

Однако предлагаемые технологические решения по регенерации анионита АМ-2Б не удовлетворяют современным требованиям и поэтому для более полной десорбции металлов-примесей и повышения его СОЕ по золоту необходимо проведение дополнительных исследований.

Десорбция золота из насыщенных смол участка кучного выщелачивания (УКВ) проводится на опытном производстве золотоизвлекательной фабрики (ОПЗИФ) Васильковского ГОКа в двух реакторах емкостью по 5,0 м^3, по технологической схеме [160], предлагающей насыщенную смолу после отмывки от шламов обрабатывать растворами серной кислоты 30-35 г/дм^3 в течение 1- 1,5 ч при 48-55 °С. При этом в растворы частично переходят ионы Zn^{2+} и Ni^{2+} . Смола после кислотной обработки проходит стадию сорбции тиомочевины, в которой используются растворы, полученные после II стадии кислотной отмывки смолы от тиомочевины. В результате сорбции тиомочевины значительная часть металлов-примесей десорбируется со смолы и удаляется с раствором.

Десорбцию золота осуществляют оборотными кислыми растворами тиомочевины, которые доукрепляют по тиомочевине до 80-90 г/дм^3 и серной кислоте до 30 г/дм^3. Процесс ведут при 50-55 °С в течение 1-1,5 ч на каждой стадии (количество стадий зависит от содержания золота в смоле). После десорбции золота проводят I и II отмывку смолы от тиомочевины и золота раствором серной кислоты 30 г/дм^3 при 50-55 °С в течение 1-1,5 ч. Третью отмывку смолы от тиомочевины, кислоты и металлов-примесей осуществляют водой при 50-55 °С в течение 1-1,5 ч. Щелочную обработку смолы ведут 30 г/дм^3 раствором гидроксида натрия при 18-22 °С до pH 10-11 в течение 1,5 ч.

После частичной регенерации смолы марки АМ-2Б по данной технологической схеме содержание в ней золота и металлов-примесей должны были находиться на уровне, рекомендуемом в [160]. Однако, как показали результаты десорбции смол

марки "АМ-2Б" и "Россион-12", применяемы на УКВ, десорбция золота из смол происходит медленно в течение 16-18 часов и в них остается до 40 % примесей, отрицательно влияющих на процесс сорбции. Поэтому возникла необходимость в проведении дополнительных исследований по десорбции из анионита остаточного количества металлов-примесей.

Процесс регенерации смолы АМ-2Б, включающий десорбцию металлов и перевод анионита в ОН-форму, изучали в статических условиях. В термостатированный стакан помещали необходимый элюент в количестве 200 $см^3$ и смолу, насыщенную цианид- анионами металлов в промышленных условиях в количестве 40 г (по сухому иониту). После проведения очередной стадии десорбции раствор отделяли от смолы и анализировали, смолу направляли на последующую стадию десорбции. В дальнейшем, после кислотной и водной отмывки, смолу обрабатывали раствором NaOH концентрации 30 $г/дм^3$ с целью перевода ее в OH^- форму.

Исследования десорбции проводили по двум вариантам. По первому – принятому на ОПЗИФ Васильковского ГОКа, технология, включает следующие стадии:

- водную отмывку смолы от илов и механических примесей при 20 °С;
- последующую обработку серно-кислым раствором (H_2SO_4- 30-35 $г/дм^3$) при 50-55°С;
- насыщение смолы тиомочевиной из раствора с концентрацией ТМ-90, H_2SO_4- 30 $г/дм^3$;
- десорбцию золота аналогичным раствором тиомочевины в 4 отдельных стадиях;
- кислотную обработку раствором H_2SO_4-30 $г/дм^3$;
- водную промывку смолы ;
- щелочную обработку смолы раствором NaOH 30 $г/дм^3$ для перевода ионита в ОН-форму.

Второй вариант технологической схемы, предложенный нами [151], помимо указанных стадий, включает дополнительную обработку смолы раствором сульфата железа (III), что позволяет резко увеличить скорость процесса десорбции золота и сократить расход тиомочевины. Предлагаемая принципиальная технологическая схема десорбции золота представлена на рис. 33.

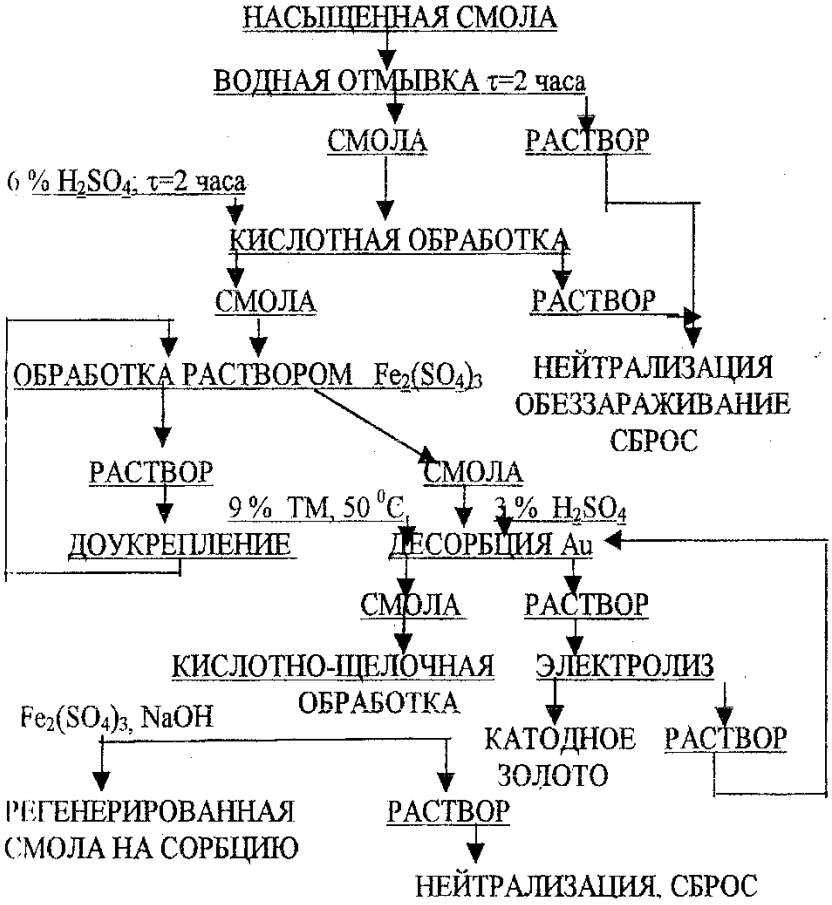
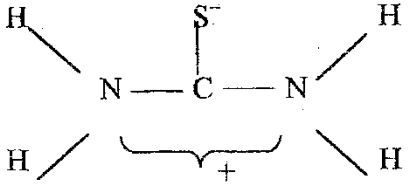
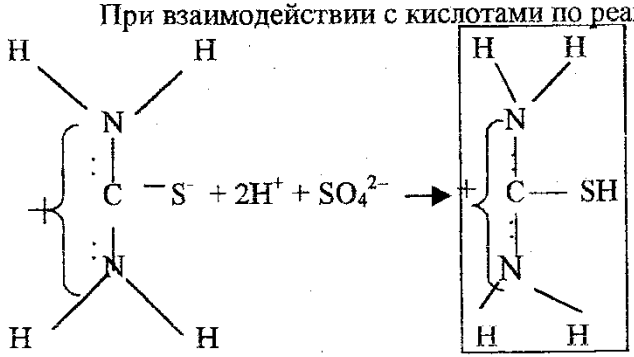


Рис. 33. Технологическая схема регенерации насыщенной смолы

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. Так, в настоящее время для десорбции золота из анионообменных смол успешно применяются соляно- и серно-кислые растворы тиомочевины (80-90 г/дм^3) и кислоты (20-30 г/дм^3), однако недостаточно раскрыт механизм десорбции золота. Считалось [107], что будучи неэлектролитом, тиомочевина не может сорбироваться смолой по ионообменному механизму, и что молекулы ее интенсивно поглощаются анионитом в результате физической адсорбции. Необходимо отметить, что для тиомочевины (тиокарбамида) $NH_2C(S)NH_2$характерны реакции, в которых в качестве нуклеофильного центра выступает атом S. Истинное строение ее правильнее выражать биополярной формулой [84]:



При взаимодействии с кислотами по реакции:



(25)

тиомочевина образует комплексные соединения, формулы которых представляют собой электролиты.

На рис. 34 приведены ИК-спектры продуктов эксперимента, на которых хорошо видны все изменения, происходящие при технологическом процессе. Характерные для кристаллической тиомочевины (кр. 1) частоты валентных VN-H – 3396, VN-H – 3278, VN-H – 3184, VC-N – 1086, VC-S – 736, VC-S – 630 и деформационных колебаний δ_{N-H} – 1428, δ_{N-H} – 1466, δ_{N-H} – 1552 см$^{-1}$ проявляются на всех спектральных кривых продуктов исследования (2 – 6). При этом наблюдается гипсохромный сдвиг полос на 8 – 10 см$^{-1}$ для валентных и батохромный на 10 – 20 см$^{-1}$ для деформационных колебаний.

В результате взаимодействия тиомочевины с серной кислотой на спектральной кривой (3) появляется полоса валентных колебаний Vs-н – 2690, что говорит в пользу образования ее сернокислой соли (реакция 25). При сорбции серно-кислых форм тиомочевины анионитом АМ-2Б полоса смещается до 2716 см$^{-1}$, вероятно, в результате образования связей Me - S.

Таким образом, учитывая вышесказанное, можно с большей долей вероятности предположить ионообменный характер сорбции тиомочевины смолой, а не за счет межмолекулярного взаимодействия, как утверждалось ранее [107]:

$$2\overline{ROH} + [CS(NH_2)_2]\overset{\overset{H}{|}}{HSO_4^-} \rightarrow \overline{RHSO_4CS(NH_2)_2} + H_2O. \qquad (26)$$

Это, в свою очередь, может дать объяснение тому, что при пропускании тиомочевинного раствора через слой насыщенной смолы в первых 1-1,5 объемах элюата отсутствуют тиомочевина и золото, но содержится некоторое количество меди, цинка, никеля и железа. Имея большее сродство к смоле, тиомочевина,

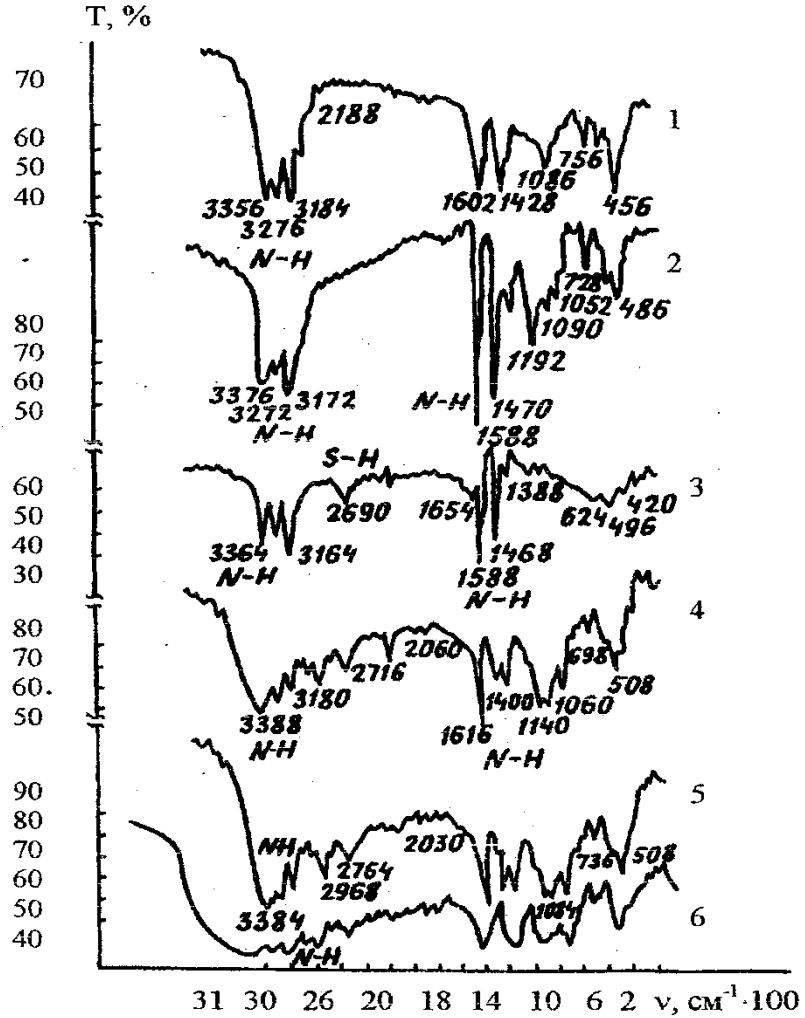


Рис. 34. ИК-спектры растворов тиомочевины и ее соединений: 1-кристаллической; растворов: 2-в воде; 3-в серной кислоте; смол: 4-насыщенной тиомочевиной; 5-после десорбции золота; 6-после обработки $Fe_2(SO_4)_3 - 5г/дм^3$

сорбируясь, может частично вытеснять из ее сферы цветные металлы в соответствии с рядом сродства:

$$[Au(CN)_2]^- > [Zn(CN)_4]^{2-} > [Ni(CN)_4]^{2-} > [Ag(CN)_3]^{2-} > [Cu(CN)_2]^{3-} > [Fe(CN)_6]^{4-}$$

что и наблюдается на практике.

Вытесняемые из ионита цианиды разрушаются на границе смола-раствор в кислой среде, и происходит образование HCN, а также катионных комплексов с тиомочевиной за счет связи Me – S, поскольку частоты валентных колебаний CN возрастают, а CS - уменьшаются без заметных изменений в частотах валентных колебаний NH. Для золота процесс десорбции можно записать в виде:

$$\overline{ROH} + \overline{RAu(CN)_2} + CS(NH_2)_2\overset{H}{\overset{|}{\underline{HSO_4^-}}} + CS(NH_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow \overline{RHSO_4CS(NH_2)_2} + [AuCS(NH_2)_2]^+ + 2HCN + H_2O + \overline{R_2SO_4} \quad (27)$$

В [6] показано, что элюирование металлов происходит успешно при условии разложения цианистых соединений, образования растворимых в десорбенте соединений и образования с десорбентом таких соединений, в которых металлы присутствуют в виде катионов. Определено, что разложение цианистых соединений успешно можно проводить в кислых средах (H_2SO_4) с добавлением окислителей (соли Fe(III) и др.) и комплексообразователей (тиомочевина – ТМ).

Окислитель способствует разложению циаиидных комплексов с образованием синильной кислоты. Известно, что в процессе сорбции в фазе сорбента постепенно накапливаются комплексные анионы металлов-примесей и CNS^-, присутствующие в продуктивных растворах выщелачивания, которые, обладая по-

вышенным сродством к иониту, отравляют смолу, снижая ее обменную емкость.

Для регенерации АМ-2Б, содержащей большое количество роданид-ионов, гексацианоферритов и др., нами предложено при кислотной обработке смолы вводить окислитель.

В анализируемой газовой фазе обнаружены: COS, CO_2, HCN, NO_2. Содержание тех или иных компонентов зависит от соотношения серная кислота: окислитель (HNO_3 или соли Fe(III))

$$R-\overline{CNS}+2H_2SO_4+H_2O \leftrightarrow \overline{RHSO_4}+(NH_4)HSO_4+COS\uparrow, (28)$$

$$\overline{R-CNS}+3HNO_3+O_2 \rightarrow \overline{R-NO_3}+H_2SO_4+HCN\uparrow+2NO_2\uparrow, (29)$$

Процесс десорбции на примере $[Fe(CN)_6]^{4+}$ растворами H_2SO_4 предположительно можно представить в виде:

$$7R_4\overline{[Fe(CN)_6]}+14H_2SO_4+O_2 \rightarrow 14\overline{R_2SO_4}+24HCN \uparrow +Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow+2H_2O, (30)$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-}+3H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4+6HCN+2SO_4^{2-}, (31)$$

Сернокислое $Fe_2(SO_4)_3$ переводит легкорастворимый ферроцианид в нерастворимый:

$$3[Fe(CN)_6]^{4-}+2Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow+6SO_4^{2-}, (32)$$

Введение дополнительной обработки смолы на стадии регенерации кислотой и сульфатом железа (III) способствует десорбции большей части оставшейся тиомочевины из фазы анионита резкое снижение интенсивности валентных и деформационных колебаний (рис.34, кривая 6), и повышению его СОЕ (рис. 34, кривая 8).

На первом этапе исследования проводили на смоле АМ-2Б, которую предварительно насыщали соответствующим циани-

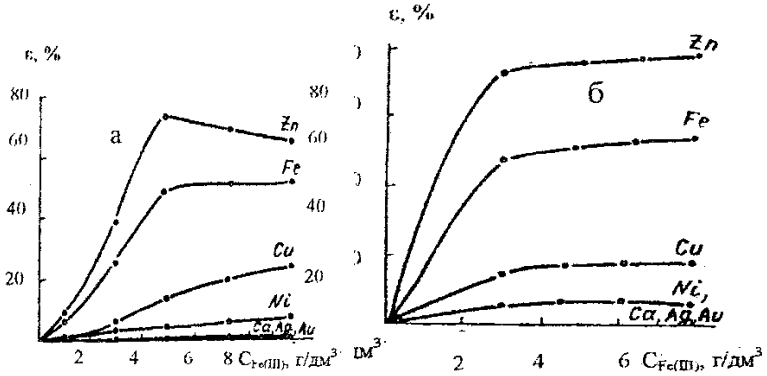


Рис. 35. Влияние концентрации сульфата железа (III) (а) и серной кислоты (б) на степень десорбции (ε) металлов при обработке смолы АМ-2Б: а-концентрация H_2SO_4 – 30; б-сульфата Fe(III) – 5 г/дм^3

дом металла из модельного раствора, который содержал лишь один месяц, с концентрацией 1 г-экв/дм^3. Концентрация цианид-иона и щелочи поддерживалась во всех случаях насыщения одинаковой (NaCN – 1%; NaOH – 1%). Насыщение ионита проводили в динамических условиях до полного проскока металла. Затем смолу отделяли, промывали от илов и механических примесей и проводили обработку раствором серной кислоты (30 г/дм^3) и затем – сульфатом железа (III) в выбранных условиях. После обработки смолу подвергали насыщению модельным раствором тиомочевины и последующей десорбции золота таким же раствором. Все растворы анализировали на соответствующий металл, по результатам анализов судили о степени десорбции металла из смолы на каждой стадии.

На рис. 35 показано влияние концентрации Fe(III) (а) и H_2SO_4 (б) в растворах сульфата железа (III) на степень перехода металлов из смолы в растворы. Как следует из представленных данных, на указанной стадии регенерации смолы перехода в раствор соединений золота, серебра и кобальта не наблюдалось. Десорбция меди и особенно, никеля находится на низком уровне

(Ni до 6 %, Cu до 18 %). Однако с увеличением концентрации как железа (III), так и кислоты, степень перехода металлов в раствор возрастает.

Наиболее эффективным элюентом раствор сульфата железа (III) является для соединений железа и, особенно, цинка. Так, степень десорбции цинка в определенных условиях (концентрация Fe (III) более 5 г/дм^3, H_2S0_4 более 30 г/дм^3) превышает 70-75 %. Высокое количество железа в растворе объясняется, вероятно, его высоким содержанием в обрабатывающем растворе.

На рис. 36 представлены результаты исследований по десорбции металлов на различных стадиях обработки насыщенной смолы. Следует отметить, что большая часть металлов переходит в элюаты до начала десорбции золота при обработке смолы $Fe_2(S0_4)_3$ 5 г/дм^3.

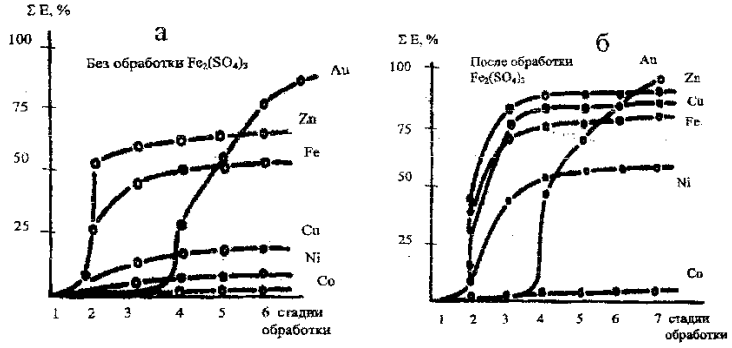


Рис. 36. Степень десорбции металлов в зависимости от стадии обработки насыщенной смолы АМ-2Б: а) без обработки; б) после обработка $Fe_2(S0_4)_3$ 5 г/дм^3

Таким образом, на основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о положительном влиянии дополнительной обработки смол перед насыщением тиомочевиной. Рекомендуемые концентрации растворов для этих целей по содержа-

нию Fe (III) – 5, по H_2S0_4 – 30-35 г/дм^3. При этом основная часть примесей десорбируется отдельно от золота, процесс десорбции золота и примесей в значительной степени ускоряется, а состав золотосодержащих растворов наиболее благоприятен для последующей переработки (например электролиза).

Изучение влияния технологических факторов на процесс десорбции золота и поведение примесных компонентов в дальнейшем проводили на примере анионита АМ-2Б, насыщенного в производственных условиях и содержащего практически все элементы, присутствующие в растворах кучного выщелачивания в условиях Васильковского ГОКа. Условия проведения экспериментов: концентрация тиомочевины по всем вариантам десорбции 90 г/дм^3, Т-50 °С. Содержание золота и других металлов в составе смолы представлено в табл. 15.

По результатам проведенных экспериментов построены кривые десорбции золота, в координатах - удельный расход тиомочевины (грамм на 1 см^3 смолы), степень десорбции золота (%), которые представлены на рис. 37 и 38.

Полученные данные показывают, что обработка смолы раствором сульфата железа (III) благоприятствует процессу элюирования золота. Так, если смола не обрабатывалась сульфатом железа (III) (рис. 36, а), то для насыщения ионита требовалось вдвое большее количество тиомочевины, по сравнению с вариантами, включающими стадию обработки (рис. 36, б), и золота десорбировалось меньше.

Степень десорбции после четырех стадий десорбции не превышала 35 %. В то же время из смолы, обработанной $Fe_2(S0_4)_3$, элюирование золота возрастало, причем увеличение концентрации железа в растворе при обработке позволило практически нацело элюировать золото уже на третьей стадии десорбции (рис. 37, кр. 4).

Увеличение кислотности растворов сульфата железа (Ш) также способствует десорбции золота со смолы (рис. 38).

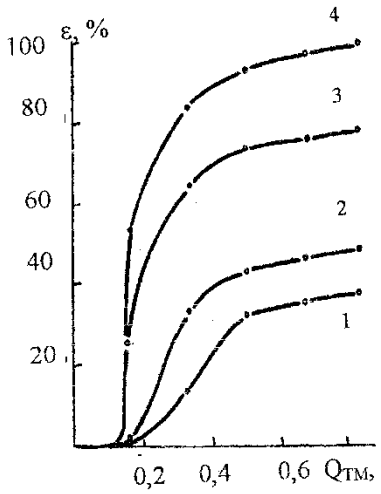


Рис. 37. Десорбция золота растворами тиомочевины: 1 - без обработки смолы; 2 - 4, соответственно, смола обработана раствором сульфата железа (III) с концентрацией H_2S0_4 -30, Fe(III) -5;7,5 и 10 г/дм^3

Таким образом, исследования, проведенные на промышленной смоле, полностью подтверждают полученные ранее результаты на модельных продуктах – введение операции обработки смолы раствором сульфата железа (III) положительно сказывается на десорбции золота. Кроме того, примененный прием обработки смолы сульфатом железа (III) приводит к резкому снижению расхода дефицитного реагента – тиомочевины как на стадии насыщения им смолы, так и на последующих стадиях десорбции золота.

В таблице 15 приведен результат анализа состава смолы АМ-2Б до и после десорбции по различным вариантам технологической схемы, показывающий, что основная часть цианидных комплексов металлов-примесей, в том числе Ag, Cu, Zn, Ni извлекается из состава смолы в ходе десорбции и переходит в растворы на той или иной стадии технологии. На поведении железа в ходе десорбции сказывается процесс обработки смол сульфатом железа (III), т.е. дополнительно вводится определенное количество соединения железа. В результате этого суммарное количество железа в составе регенерированных смол несколько больше, чем других элементов. Вместе с тем, необходимо отметить,

что практически все дополнительно введенное в составе сульфата железо удаляется из смол уже на стадиях ее насыщения тиомочевиной и первых стадиях десорбции золота.

Наглядное представление об элюации металлов из состава насыщенной смолы приведено на рисунке 39. При этом на оси абцисс расположены: номера стадии десорбции из смолы, (1-7 – соответственно) – кислотная обработка смолы, обработка сульфатом железа (III), насыщение смолы тиомочевиной и с первой по четвертую стадии десорбции золота – тиомочевинным раствором, а на оси ординат отложены значения степени перехода в раствор указанных металлов на соответствующей стадии процесса. Номера кривых соответствуют условиям проведения опытов по регенерации смолы в табл. 15.

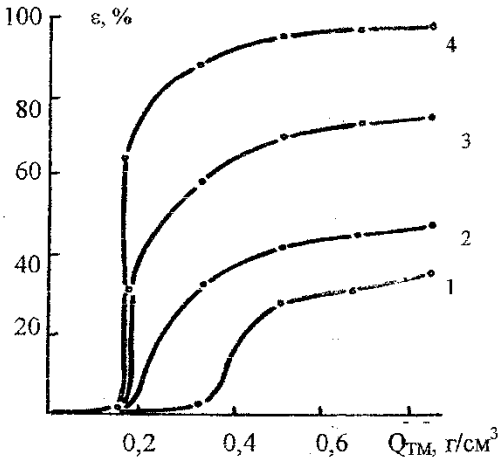


Рис. 38. Десорбция золота растворами тиомочевины, после обработки смолы раствором с концентрацией Fe (III) - 5 г/дм^3: 1 – 4, соответственно, концентрация H_2S0_4 в растворе сульфата железа (III) 0; 30; 45 и 60 г/дм^3

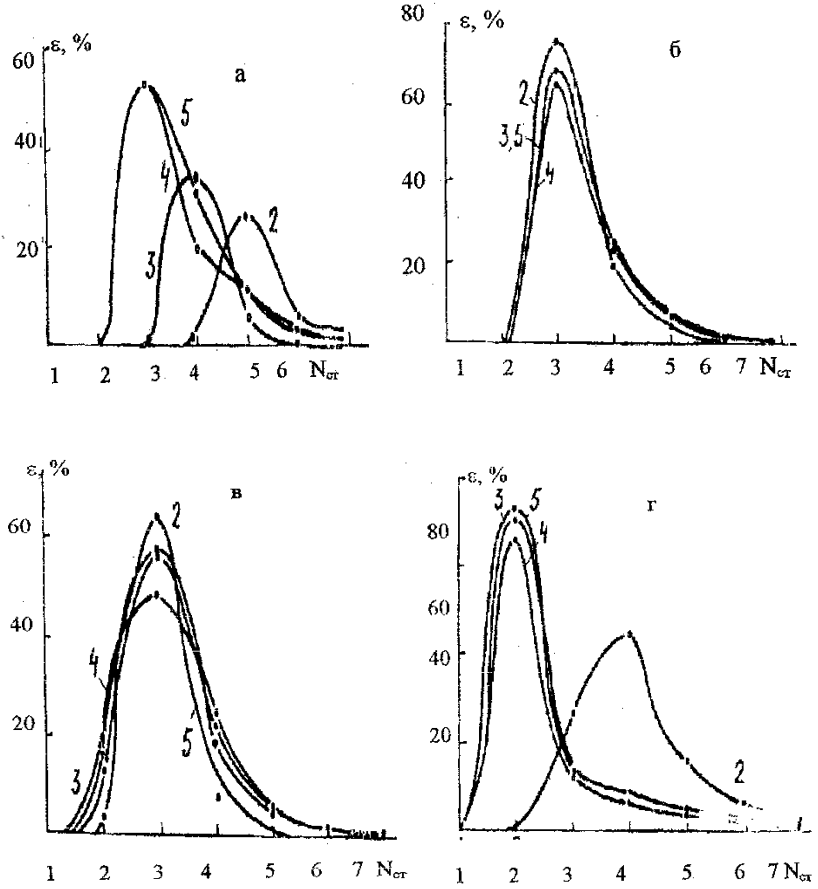
Полученные результаты по элюированию золота и примесей из насыщенной смолы подтверждают необходимость обработки анионита раствором сульфата Fe(III), особенно высокой концентрации, когда процесс десорбции золота ускоряется и может происходить с достаточной степенью эффективности уже на

Таблица 15. **Извлечение металлов при десорбции тиомочевиной из насыщенной смолы АМ-2Б по различным вариантам технологии**

Условия десорбции	Содержание металлов в анионите, мг/г							Извлечение металлов при десорбции смолы, %						
	Au	Ag	Cu	Fe	Zn	Ni	Co	Au	Ag	Cu	Fe	Zn	Ni	Co
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1. Смола насыщенная	4,20	0,21	8,95	1,48	4,52	0,71	5,82	—	—	—	—	—	—	—
2. Смола после десорбции по схеме ОПЗИФ	2,71	0,02	0,10	0,32	0,10	0,02	4,80	35,5	90,5	98,9	78,4	97,8	97,2	17,5

Продолжение табл. 15

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
3. Смола после десорбции с обработкой раствором Fe (III) – 5, H_2SO_4-30 г/дм^3	2,27	0,02	0,10	0,33	0,10	0,02	4,80	45,9	90,5	98,9	77,7	97,8	97,2	17,5
4. Смола после десорбции с обработкой раствором Fe (III)- 10, H_2SO_4 - 30 г/дм^3	0,013	0,02	0,08	0,51	0,25	0,02	5,00	99,7	90,5	99,1	65,6	94,5	97,2	14,1
Смола после десорбции с обработкой раствором Fe (III)- 5, H_2SO_4 - 60 г/дм^3	0,025	0,02	0,05	0,31	0,22	0,02	4,80	99,4	90,5	99,4	79,0	95,1	97,2	17,5


а
б
в
г
ε, %
$N_{ст}$

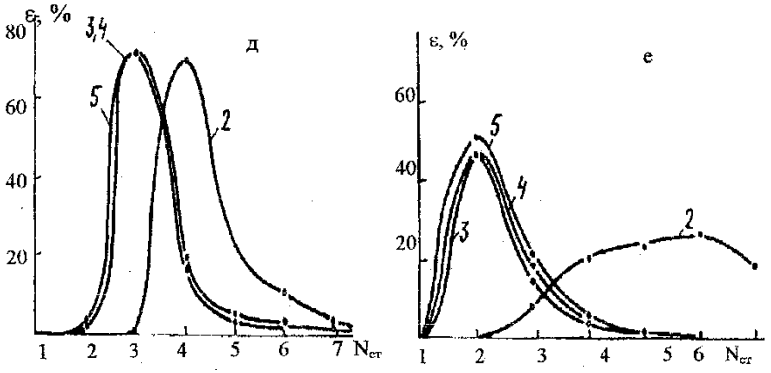


Рис. 39. Поведение Au (а), Ag (б), Cu (в), Zn (г), Ni (д), Fe (е) на различных стадиях регенерации ионига АМ-2Б по вариантам технологических схем

стадии насыщения смолы тиомочевиной и заканчиваться на первых стадиях десорбции золота. Вместе с тем, на этих стадиях в значительной степени происходит элюирование серебра, меди, никеля, в определенной степени пинка и железа. Таким образом, вывод о загрязнении растворов примесями на стадии насыщения смолы тиомочевиной также подтверждается. Следовательно, в случаях высокой концентрации раствора сульфата железа (III) при обработке смол, когда на стадии насыщения происходит активное вымывание золота, будут получены элюаты с высоким солевым фоном, что усложняет последующие операции по электровосстановлению золота.

Представленные результаты также подтверждают, что оптимальным вариантом получения наиболее чистых растворов для электролиза является применение при обработке смолы раствора сульфата железа (III) с концентрацией по Fe(III) - 5, по H_2S0_4 - 30 г/дм^3 (табл. 16, вариант 2).

При этом содержание примесей в золотосодержащем рас-

Таблица 16. **Состав растворов при различных схемах десорбции (по данным лабораторных исследований**

Условия десорбции	Стадии десорбции	Степень десорбции Au, %	Содержание компонентов, мг/дм^3						
			Au	Ag	Cu	Fe	Zn	Ni	Co
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.Схема ОПЗИФ Васильковский ГОК	Насыщение тиомочевиной	0,04	0,06	28,4	1337,2	19,0	243,0	0,09	0,05
(H_2SO_4-30 г/дм^3; ТМ-90 г/дм^3;т-ра- 50 °С)	Десорбция Au, 4 стадии	32,49	123,7	2,32	113,1	37,0	155,2	33,4	—
2.Обработка смолы сульфатом железа (III)	Насыщение тиомочевиной	0,12	0,18	25,3	997,2	255,5	107,4	97,4	0,5
(С в растворе: Fe -5; H_2SO_4 - 30; ТМ-90 г/дм^3)	Десорбция Au, 4 стадии	45,77	171,5	3,00	117,2	26,7	28,2	9,1	—

Продолжение табл. 16

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3.Обработка смолы сульфатом железа (III)	Насыщение тиомочевиной	53,14	797,0	24,5	852,7	165,9	107,2	97,2	0,5
(С в растворе: Fe - 10; H_2SO_4 - 30; ТМ-90 г/дм^3)	Десорбция Au, 4 стадии	46,44	174,2	3,23	141,0	13,3	31,8	9,7	-"-
4.Обработка смолы сульфатом железа (III)	Насыщение тиомочевиной	53,19	798,0	25,6	1026,7	244,1	102,4	98,6	0,5
(С в растворе: Fe - 5; H_2SO_4 – 60; ТМ-90 г/дм^3)	Десорбция Au, 4 стадии	46,10	172,9	2,90	128,3	23,8	24,3	8,3	-"-

творе минимально, они могут быть выделены из процесса на стадиях кислотной обработки и насыщения смолы тиомочевиной. Потери же золота на первых стадиях десорбции минимальны. Кроме того, хотя значение концентрации золота в растворе в этом случае меньше (в 3-4 раза), чем в вариантах 3 и 4 (табл. 16), однако вполне достаточно для высокоэффективного электролиза.

Следует особо обратить внимание на проблему элюадии кобальта из смол. Все примененные приемы его десорбции не дали положительного результата. Содержание кобальта в элюатах всех стадий составило менее 0,5 мг/дм^3, хотя количество его в насыщенной смоле довольно значительно и составляет 5,8 мг/г. Суммарное извлечение кобальта в процессе регенерации составило 14-18 % по всем вариантам схемы. Накопление его в смолах в условиях Васильковского ГОКа, где в перерабатываемых рудах содержится довольно значительное количество этого элемента, может явиться причиной отравления смол и привести к значительному ухудшению свойств сорбента и даже полной его непригодности после нескольких циклов сорбции-десорбции. Поэтому, исходя из вышесказанного, десорбция кобальта из смол может служить предметом специального исследования.

Таким образом, необходимо отметить, что:

- наиболее приемлемым в условиях Васильковского ГОКа вариантом технологии регенерации насыщенного ионита является процесс, совмещающий десорбцию золота тиомочевиной с процессом окисления тиомочевинного комплекса золота, при этом эффективным окислителем может служить сульфат железа (III);

- исследования подтвердили теоретические предпосылки об изменении взгляда на механизм десорбции золота и цветных металлов серно-кислыми растворами тиомочевины. На основе химического анализа и ИК-спектр о в нами предложено, что тио- мочевина сорбируется смолой в результате ионообменного про-

цесса, а не только способом физической адсорбции, как утверждалось раньше;

- изучение поведения комплексов металлов в процессе регенерации смол подтвердило, что оптимальными условиями обработки анионита растворами железа (III) являются: концентрация по Fe (III) - 5, по H_2SO_4 - 30 г/дм^3. При этом на стадии обработки железом (III) выводится свыше 70 % цинка, до 50 - железа, 15-20 - меди, до 4-5 - никеля. На стадии насыщения смолы тиомочевиной элюируется до 70 % серебра, до 50 - меди, 70 - никеля, около 20 - железа и 10 - цинка. Потери золота на этих стадиях невелики и не достигают 0,2 %.

Кроме того, обработка смолы окислителем на стадии регенерации способствует удалению сорбированной тиомочевины на 60 % и повышению СОЕ анионита по золоту.

Г л а в а 5. ПОЛУ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО (КУЧНОГО) ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД МУКУРСКОЙ ЗОНЫ

Для полупромышленных испытаний с месторождения была доставлена представительная проба руды, отобранная в ходе проведения геологоразведочных работ в количестве 3-4 тонн. Полученная руда была загружена в два перколятора. Для опытной установки ИМиО МН-АН РК была отобрана средняя проба в количестве 100 кг. Химический анализ руды, загруженной в перколяторы опытной установки, %: Au – 1,7 г/т; Ag – 2 г/т, SiO_2 – 60,00; Cu – 0,01-0,1; Mo – 0,01; $A1_2O_3$ – 19,50; Fe_2O_3 – 7,65.

Судя по данным, золотосодержащая руда имеет невысокое содержание основного полезного компонента – золота (1,7 г/т). Основную массу руды составляет кремнезем (60,0 %) и глинозем (19,50 %). Обращает на себя внимание сравнительно высокое содержание оксидов железа (7,65 %). Суммарное содержание оксидов кальция и магния 2,0 % и незначительное меди - 0,006 %.

Таким образом, руда относится к силикатным при значительном содержании глинистых пород. Эти данные, а также результаты минералогического анализа позволяют судить о золотосодержащем материале, как пригодном для выщелачивания. Вместе с тем, по результатам лабораторных исследований установлено, что для этой руды требуются особые методы подготовки ее к выщелачиванию, в частности, предварительная обработка кислым раствором окислителя. Ситовой анализ руды проведен на пробе весом 1,5 т и представлен ниже:

Размер зерен, мм:	-200+100	-100+50	-50+15	-15+0
Содержание, %:	22,25	4,71	18,18	54,84

Доставленная для промышленных испытаний руда представляет собой материал, основная часть которого (78 %) имеет размер менее 100 мм, т.е. наиболее подходящий для перколяци-

ного выщелачивания. Вместе с тем, в ней достаточно много мелких классов, например, -15 + 0 мм - 54,84 %.

Таким образом, вещественный состав пробы руды свидетельствует, что данный материал является благоприятным для перколяционного (кучного) выщелачивания.

Технологическая схема установки перколяционного выщелачивания

Аппаратурная трехуровневая схема для проведения полупромышленных испытаний перколяционного выщелачивания золотосодержащих руд Мукурской зоны изготовлена из плексигласа и титана (рис. 40). Перколяторы высотой в 6 м имеют круглое сечение и снабжены приемными емкостями (баками), а также напорными баками. На установке имеется емкость для приготовления орошающих растворов, а также емкость для хранения товарных растворов.

Выщелачивающие растворы готовились в приемном баке (I), емкостью 1 $м^3$, затем с помощью насосов (2) подавались в напорные баки (3), емкостью примерно 1,0 $м^3$, из которых через душевые устройства – (полиэтиленовые) перфорированные трубы, установленные над перколяторами, направлялись самотеком в перколяторы. Орошающий раствор проходил через массу руды и накапливался в приемном баке (I). При использовании серно-кислого раствора сульфата железа (III), растворы перегонялись в отдельную емкость (5), объемом 0,5 $м^3$, снабженную мешалкой. Затем эти растворы направлялись в приемный бак (I), руда в этот момент тиомочевиной не обрабатывались.

Осветленные, отстоявшиеся от илов продуктивные товарные растворы направлялись в оборот на выщелачивание или выводились на переработку. Насосы для перекачки орошающих и товарных растворов были изготовлены из коррозионностойкого

материала. Осветленные продуктивные растворы либо направлялись в оборот на выщелачивание после подкрепления их реаген-

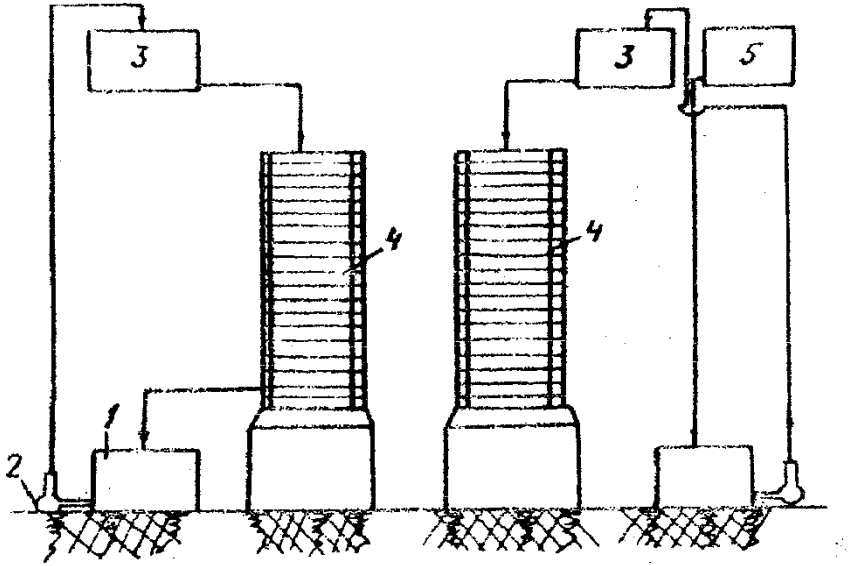


Рис. 40. Аппаратурно-технологическая схема опытной установки: 1-приемный бак; 2-насос; 3-напорный бак; 4-перколятор; 5-емкость для приготовления растворов

том и восполнения водой, либо сбрасывались в хвостовой прудок.

Методика проведения испытаний

Выщелачивание осуществлялось разбавленными серной кислотой растворами тиомочевины в присутствии окислителей. Испытания проводились в двух перколяторах. В первом - перед выщелачиванием тиомочевиной руду обрабатывали кислыми растворами сульфата трехвалентного железа. Во втором - орошение проводилось серно-кислым раствором тиомочевины в присутствии окислителя.

На первом этапе уточнено влияние концентрации тиомочевины на показатели выщелачивания золота, которое осуществ-

лялось с полным оборотом орошающих растворов без их промежуточного вывода с целью накопления максимально возможного количества золота в товарном растворе. Причем выщелачивание проводилось при постоянных паузах и плотности орошения. Продолжительность этого цикла 20-40 сут. Режим выщелачивания: пауза в орошении – 0,1 сут, плотность орошения 40 $дм^3$/т руды.

На втором этапе при выбранной оптимальной концентрации тиомочевины по результатам первого этапа, уточнялось влияние плотности орошения при прочих равных условиях первого этапа. Продолжительность этапа – 10-20 сут. Задача третьего этапа состояла в уточнении влияния продолжительности пауз в орошении на показатели выщелачивания золота. Здесь поддерживали постоянную концентрацию тиомочевины и выбранную на втором этапе оптимальную плотность орошения. После получения результатов этих этапов повторяли испытания по программе предыдущих этапов в целях сравнения с результатами начального процесса и проверки воспроизводимости проведенных опытов. Уточнялось также влияние вывода товарных растворов и оборота хвостовых растворов на результаты выщелачивания золота. Кроме того, в этих циклах выщелачивания осуществляли полную технологическую схему: выщелачивание – сорбция – выщелачивание. Одновременно уточнялась возможность снижения концентрации тиомочевины, увеличения продолжительности пауз в орошении на последних стадиях извлечения золота.

Во время испытаний систематическому контролю подвергались следующие параметры: pH растворов, концентрация золота в них, объем растворов, подаваемых на выщелачивание и поступающих с выщелачивания: количество технологической воды, подаваемой для восполнения потерь на испарение, содержание золота и железа в растворах.

Выщелачивание руды серно-кислыми растворами тиомочевины в присутствии сульфата железа (III)

В перколятор было загружено 500 кг руды. Как уже указывалось выше, в задачу первого этапа входило уточнение влияния концентраций тиомочевины в растворе на показатели выщелачивания. С этой целью испытывались концентрации тиомочевины, г/дм^3: 2,5; 5,0; 10,0; 20. Режим орошения был следующим: пять орошений без вывода растворов и двое суток пауза. Вначале проводилась водная промывка и влагонасыщение руды. Результаты этой серии опытов представлены в таблице 17.

Установлено, что при выщелачивании ее растворами тиомочевины концентрацией 2,5 г/дм^3 золото в раствор практически не переходит. При увеличении концентрации тиомочевины до 5,0 г/дм^3 концентрация золота в растворе возрастает до 0,049 мг/дм^3. За 10 орошений извлечение золота в раствор при данной концентрации тиомочевины составило 1,17 %. Прирост извлечения золота за одно орошение - 0,11 %. Расход тиомочевины при этом составил 20 т на кг золота.

Дальнейшее повышение концентрации тиомочевины до 10 г/дм^3 приводит к увеличению концентрации золота в растворе до 0,08 м г/дм^3, а извлечение достигает 1,88 %. Прирост извлечения золота за одно орошение составил 0,18 %, расход тиомочевины - 22 т/кг золота. Повышение концентрации тиомочевины до 20 г/дм^3 приводит к увеличению концентрации золота в растворе до 0,013 мг/дм^3, а извлечение золота достигает 3,05 %. Прирост извлечения золота за одно орошение составил 0,30 %. Расход тиомочевины 25 т/кг золота. При изменении плотности орошения от 25 до 100 дм^3/т извлечение золота закономерно возрастает от 0,47 при 25 дм^3/т до 2,05 % при 100 дм^3/т.

Расход тиомочевины на один килограмм золота составил: при плотности орошения 25 дм^3/т - 16, при 40 дм^3/т - 20, при 100

Таблица 17. **Результаты полупромышленных испытаний перкуляционного (кучного) выщелачивания золотосодержащих руд Мукурской зоны (продолжительность цикла 10 сут)**

№ циклов	C_T, г/дм^3	Плотность орошения, дм^3/т руды	Пауза между орошениями, сут	C_{Au} за орошение, мг/дм^3	Извлечение золота		Расход Т, т/кг Au
					мг	%	
1	2,5	40	0	0,01	-	-	-
2	5,0	40	0	0,049	9,94	1,17	20
3	10	40	0	0,08	16	1,88	22
4	5,0	25	0	0,08	8	0,47	16
5	5,0	100	0	0,035	17,5	2,05	24
6	5,0	40	1	0,07	0,14	1,04	18
7	5,0	40	2	0,059	11,9	1,4	18
8	5,0	40	4	0,042	8,5	1,0	24
9	5,0	40	1	0,07	14	1,64	19
10	20	40	1	0,13	26	3,05	25

дм^3/т – 24 т. В сумме по проведенной серии опытов извлечение золота в раствор составило 8,85 %. Прирост золота за одно орошение составил при 25 дм^3/т 0,047 % ; 40 дм^3/т – 0,12, при 100 – 0,2. Во втором этапе определялось влияние концентрации тиомочевины и продолжительности пауз в орошении на показатели выщелачивания золота. Анализ данных таблицы 17 позволяет сделать вывод, что увеличение концентрации тиомочевины от 5,0 до 20 г/дм^3 приводит к увеличению прироста извлечения золота за одно орошение с 0,16 до 0,3 %. В случае поддержания в исход-

ном растворе концентрации тиомочевины 5 т/дм^3, при изменении паузы в орошении от одних до четырех суток прирост извлечения золота за одно орошение изменяется следующим образом: пауза нулевая – 0,12, одни сутки 0,10 %, двое суток – 0,14 %, четверо суток – 0,10 %. Таким образом, при изменении паузы от 2 до 4 суток прирост извлечения золота уменьшается.

Обобщая полученные результаты можно сказать, что увеличение продолжительности пауз в орошении при выщелачивании руды серно-кислым раствором тиомочевины в присутствии сульфата трехвалентного железа без предварительной обработки не приводит к положительным результатам, поскольку извлечение золота в единицу календарного времени (сут) при этом заметно уменьшается. Для практических целей целесообразно иметь паузу в пределах 1 -2 сут.

Выщелачивание руды серно-кислыми растворами тиомочевины после предварительной обработки ее растворами сульфата железа (III)

Испытания с учетом данных лабораторных и укрупненно- лабораторных опытов проведены в три этапа, или 13 циклов. В перколятор загружено 1000 кг руды. На первом этапе исследовано влияние концентрации тиомочевины и оборота головных растворов на результаты выщелачивания золота, а также определены максимально достижимые концентрации золота в растворе. В первом и втором циклах первого этапа показана возможность накопления золота в растворе.

При орошении головными растворами без вывода их из цикла выщелачивания извлечено 4,23 % золота (табл. 18), содержание его достигло 0,18 мг/дм^3, удельный расход тиомочевины составил 16 т/кг извлеченного в раствор золота. Прирост извлечения золота за одно орошение составил 0,42 %. При выщелачивании раствором тиомочевины 2,5 г/дм^3 концентрация золота в

растворе понижается до 0,14 мг/дм^3. Прирост извлечения золота составил за одно орошение 0,33 %. В третьем цикле выщелачивание осуществлялось с постоянным выводом головных растворов с целью изучения влияния интенсивности выщелачивания золота. При этом извлечение золота составило 6,12 % при удельном расходе тиомочевины 12 т/кг извлеченного в раствор золота. Прирост извлечения золота за одно орошение достигал 0,61 %. В четвертом цикле выщелачивание проводили с оборотом головных растворов для проверки воспроизводимости результатов первого цикла, а пятый цикл – для проверки воспроизводимости результатов второго цикла. Результаты четвертого и пятого циклов выщелачивания оказались адекватными результатам как для первого, так и для второго циклов. На втором и третьем этапах с уменьшением содержания золота в исходной руде исследовано влияние оборота хвостовых растворов, концентрации тиомочевины в орошающем растворе, плотности орошения и паузы в орошении. Так, при концентрации тиомочевины 5 г/дм^3, плотности орошения 40 дм^3/т руды и односуточной паузе за орошение извлечено в раствор 0,47 % золота при концентрации его в исходном растворе 0,20 мг/дм^3 и удельном расходе тиомочевины 9 т/кг извлеченного в раствор золота.

После растворения легкодоступных соединений с поверхности руды, что составляет 25-30 % золота, наступает вторая стадия выщелачивания, когда дальнейшее увеличение извлечения золота требует введения паузы в орошении для проникновения раствора в глубину рудной массы и выхода на поверхность растворимой формы. Результаты шестого цикла показывают, что введение односуточной паузы в орошении положительно влияет на все показатели выщелачивания, значительно приближая их к первоначальным. Как видно из табл. 18, при выщелачивании без оборота головных растворов с паузой в орошении в одни сутки, при плотности орошения 40 дм^3/т оптимальная концентрация тиомочевины 5,0 г/дм^3. При этом за одно орошение в раствор из-

влекается около 0,56 % золота при содержании его в растворе 0,24 мг/дм^3 и удельном расходе тиомочевины 10 т/кг золота. Сравнение средних результатов четвертого и пятого циклов испытаний показывает, что выщелачивание с оборотом головных растворов (4 цикл) происходит хуже, чем без него (6 цикл).

Поэтому нами проведено изучение влияния оборота хвостовых растворов, полученных после сорбции золота (цикл 7, 8), на основные показатели выщелачивания. Осуществлен полный технологический цикл: выщелачивание руды, сорбция золота на активированном угле и полный возврат хвостовых растворов в оборот или замена части их (40 %), в соответствии с существующей технологией кучного выщелачивания меди, свежим раствором. Выщелачивание хвостовыми растворами (7 и 8 цикл) проводили при паузе в одни сутки и плотности орошения 40 дм^3/т. Сравнение полученных данных с результатами циклов 9 и 10, проведенных без оборота хвостовых растворов, показывает, что при одинаковой концентрации тиомочевины в растворе в последнем случае извлечение золота за одно орошение на 0,12 % выше, а удельный расход тиомочевины на 1-2 т меньше, чем при выщелачивании с полным оборотом хвостовых растворов. При повышении в последних концентрации тиомочевины до 10 г/дм^3 извлечение возрастает до уровня выщелачивания без оборота хвостовых растворов, однако происходит увеличение на одну тонну удельного расхода тиомочевины.

Замена свежим раствором 40 % хвостовых растворов также значительно улучшает показатели процесса. Так, при концентрации тиомочевины 5 г/дм^3 степень извлечения золота за одно орошение и содержание золота в растворе при выщелачивании руды как без оборота (цикл 8, 9), так и с оборотом 40 % хвостовых растворов (цикл 7, 11) практически одинаковы и составляют соответственно 5,88 % и 0,25 мг/дм^3. Удельный расход тиомочевины при обороте хвостовых растворов на 1 т больше, чем без их

Таблица 18. **Результаты полупромышленных испытаний перкуляционного (кучного) выщелачивания золотосодержащих руд Мукурской зоны**

№ циклов	τ, сут	C_T, г/дм^3	Плотность орошения, дм^3/т руды	Пауза между орошениями, сут	C_{Au} за орошение, мг/дм^3	Извлечение золота		Расход Т, т/кг Au
						мг	%	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	10	5,0	40	0	0,18	72	4,23	16
2	10	2,5	40	0	0,14	56	3,29	13
3	10	5,0	40	0	0,27	108	6,12	12
4	10	5,0	50	0	0,17	68	4,0	17
5	10	2,5	40	0	0,15	60	3,52	14
6	10	5,0	40	1	0,24	96	5,64	10
7	20	5,0	40	1	0,20	80	4,7	9,0
8	20	5,0	40	1	0,20	80	4,7	9,9
9	20	5,0	40	1	0,25	100	5,88	8
10	20	10,0	40	1	0,27	104	6,48	7,90
11	20	5,0	40	1	0,25	100	5,88	11
12	20	5,0	40	1	0,17	68	4,0	12
13	92	5,0	20	1	0,30	272	16,0	8

оборота и составляет 10 т тиомочевины на кг золота, что подтверждается литературным» данными и является вполне приемлемым расходом для кучного выщелачивания.

Таким образом, выщелачивание золотосодержащих руд будет рентабельным при проведении процесса с частичным выводом хвостовых растворов при некотором увеличении удельного расхода тиомочевины. Данное обстоятельство крайне важно при

практическом внедрении процесса кучного выщелачивания в маловодных условиях Казахстана.

Следует отметить, что при выщелачивании руды раствором, содержащим 5 г/дм^3 тиомочевины, при плотности орошения 40 дм^3/т после достижения извлечения 58,37 % извлечение золота и концентрация его в растворе заметно снижаются (12 цикл). Повысить концентрацию золота на данной стадии с некоторым увеличением концентрации золота можно при уменьшении плотности орошения. Снижение же плотности орошения до 20 дм^3/т позволит вновь поднять концентрацию золота в растворе до 0,30 мг/дм^3, а степень извлечения золота за орошение – до 0,35 % (13 цикл). Удельный расход тиомочевины при этом снижается до 8,0 т на кг золота.

Перколяционное выщелачивание, проведенное в оптимальных условиях при концентрации 5 г/дм^3 тиомочевины, паузе в орошении одни сутки, при плотности орошения 20-40 дм^3/т, позволило за 300 суток извлечь в раствор 75 % золота.

Следует отметить, что в целом проведенные испытания подтверждают результаты лабораторных экспериментов и позволяют рекомендовать в зависимости от степени извлечения золота следующий режим выщелачивания руды

- на начальной стадии до извлечения 30-50 % золота - без паузы в орошении, при концентрации тиомочевины 5,0, серной кислоты 2,5-5, трехвалентного железа 1-1,5 г/дм^3, плотности орошения 40 дм^3 раствора на тонну руды;

2) на конечной стадии - при односуточной паузе растворами 2,5 - 5,0 г/дм^3 тиомочевины и плотности орошения 20 25 дм^3 на тонну руды.

Г л а в а 6. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ И ПРОМЫШЛЕННОЕ ОСВОЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД НА БАСИЛЬКОВСКОМ ГОКе

Опытно-промышленные испытания технологии кучного выщелачивания руды

Испытания проводились на опытно-промышленной установке кучного выщелачивания (УКВ) Васильковского ГОКа (рис. 41). Принципиальная технологическая схема УКВ приведена на рис. 42. Установка состоит из: штабеля золотосодержащей руды на водонепроницаемом основании (1); сорбционных колонок СЛК (2) и СК (2^a); модуля приготовления выщелачивающих растворов (3); отделения десорбции и регенерации смолы (4); электролизера (5); печи для плавки катодного осадка (6); емкости для приготовления раствора для регенерации смолы (7) [24, 25, 27, 149, 150].

Согласно технологической схеме, после формирования штабеля руды и подготовки его к орошению начинается процесс влагопасыщения кучи технической водой, по окончании которого следует процесс выщелачивания - получением продуктивных растворов, насыщенных золотом.

Вьпцелачивающий раствор поступал через трубы, расположенные на расстоянии 30 см от поверхности штабеля руды. После прохождения через слой руды раствор, обогащенный золотом, поступал в шламоотстойник, где освобождался от механических примесей, затем под напором поступал в сорбционные колонны на сорбцию золота. Обеззолоченные растворы использовались для приготовления исходного цианидного раствора. Насыщенный анионит поступал в отделение регенерации, где производилась десорбция золота и полная регенерация смолы. Золотосодержащий элюат направлялся на переработку.

В качестве объекта исследований использовались окисленная руда Васильковского месторождения. Выщелачивание проводилось в режиме, рекомендованном по результатам укрупненно-лабораторных исследований.

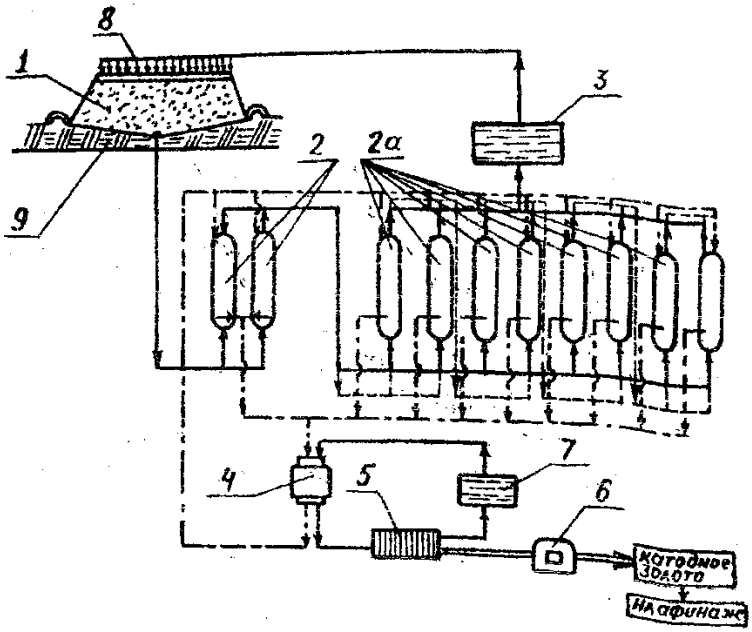


Рис. 41. Схема кучного выщелачивания золотосодержащих руд на АО Васильковский ГОК. Перемещение растворов по существующей схеме – непрерывные линии, по предлагаемой – пунктирные

Масса руды в куче составила 380 тыс. т, крупность – 300 мм. Химический состав руды, мас. %: SiO_2 64,2; Al_2O_3 8,1; Fe_2O_3 37; CaO 1,68; MgO 1,61; As 0,22; Na_2O 1,33; K_2O 5,80; Pb 0,048; Zn 0,034; Ni 0,035; Cu 0,045; Co 0,023; Bi 0,014; $S_{общ.}$ 0,35; Au 1,58 г/т.

По технологической схеме на 1 этапе выщелачивание золота осуществлялось в следующем режиме: концентрация цианида натрия 0,06 %, плотность орошения 25 дм^3/т в сут, без пауз в

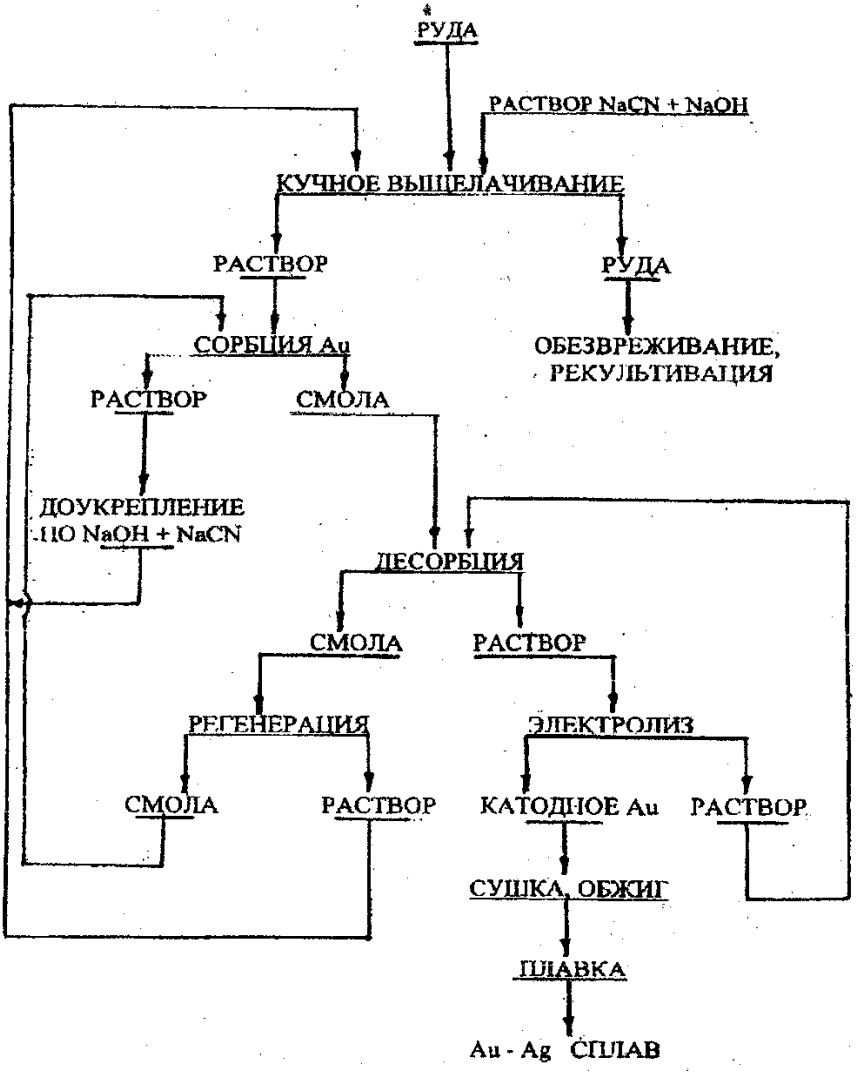


Рис. 42. Принципиальная технологическая схема проведения промышленных испытаний кучного выщелачивания на Васильковском ГОКе

орошении. Весь раствор после выщелачивания направлялся на сорбцию золота в сорбционные колонны. После достижения степени извлечения золота 23 %, интенсивность орошения была снижена до 15 $дм^3$/т руды в сут, концентрация цианида натрия до 0,04 %, паузы в орошении - 1 сут. Однако в связи с периодическим отсутствием реагентов, в частности, цианида натрия, полное соблюдение предложенных режимов выщелачивания было возможно только при орошении рудного штабеля по отдельным участкам поочередно. Поэтому усредненные данные, рассчитанные на всю массу руды, имеют некоторые отклонения от заданного режима.

Результаты испытаний кучного выщелачивания золота из 380 тыс. т руды, проведенных в 1995-1996 г.г., представлены в табл. 19. За 187 суток выщелачивания извлечено 34,44 % Au или 206722,53 г, причем на 1 этапе извлечение золота ≈ 23 % достигнуто за 108 суток, на 2 этапе за 79 суток, извлечено ≈ 11% Аи. Расход цианида натрия (0,71 т/кг Аи) выше, чем в лабораторных условиях, что связано со значительно большей крупностью руды, средняя интенсивность орошения 3,6 $дм^3$/т руды в сутки, средняя концентрация цианида натрия в рабочем растворе 0,57 г/$дм^3$, суммарный расход - 146267,12 кг, удельный расход NaCN на 1 т руды - 0,38 кг.

Для выщелачивания на заключительном этапе был задействован участок объемом 53,5 тыс. т руды, извлечение золота на котором на момент испытаний составило 49,5 %, выщелачивание проводилось щелочным раствором цианида натрия с концентрацией 0,4 г/$дм^3$, плотность орошения 6 $дм^3$/т в сутки. Результаты испытаний приведены в табл. 20.

При общей продолжительности выщелачивания 32 сут извлечение золота в раствор составило 13,25 %, расход цианида натрия 0,26 т/кг золота, что сопоставимо с данными укрупненно- лабораторных исследований.

Таблица 19. **Результаты опытно-промышленных испытаний выщелачивания золотосодержащих руд**

$\tau_{выщ.}$, сут	Объем раствора, $м^3$	Плотность орошения, $дм^3/т$, сут	C_{NaCl} за орошение, %	C_{Au} за орошение, $мг/дм^3$	Извлечение Au, %	Расход NaCN, т/кг Au
20	47457	6,6	0,07	0,81	6,4	-
19	58868	8,2	0,051	0,59	5,79	-
34	73836	5,7	0,056	0,52	6,4	-
35	34034	2,6	0,06	0,85	4,82	0,71
2	4336	5,7	0,04	1,0	0,72	-
48	32056	1,8	0,051	1,57	8,38	-
29	5378	0,5	0,059	2,15	1,93	0,055

Таблица 20. **Результаты опытно-промышленных испытаний по доизвлечению золота**

№ п/п	Продуктивный раствор		C_{NaCN}, $г/дм^3$	Извлечение Au	
	V, $м^3$	C_{Au}, $мг/дм^3$		г	%
1	2	3	4	5	6
1	132	2,25	0,6	297	0,23
2	110	1,42	0,3	156	0,12
3	142	0,98	0,5	139	0,11
4	222	1,18	0,3	262	0,2
5	283	1,18	0,4	334	0,26
6	264	1,62	0,04	428	0,33

Продолжение табл. 20

1	2	3	4	5	6
7	332	1,63	0,4	541	0,42
8	348	2,0	0,1	696	0,54
9	518	1,36	0,3	703	0,54
10	541	1,33	0,3	720	0,55
11	946	1,47	0,3	1391	1,07
12	602	1,05	0,4	632	0,49
13	568	1,71	0,1	971	0,75
14	603	1,74	0,4	875	0,67
15	302	1,9	0,2	574	0,44
16	240	1,45	0,7	348	0,27
17	263	1,7	0,4	447	0,34
18	266	1,72	0,1	458	0,35
19	332	1,34	0,1	445	0,34
20	264	1,54	0,4	407	0,31
21	436	1,61	0,5	702	0,54
22	364	1,69	0,3	615	0,47
23	367	1,23	0,3	451	0,35
24	325	1,5	0,2	488	0,38
25	398	1,53	0,4	609	0,47
26	390	1,62	0,3	632	0,49
27	219	1,37	0,5	300	0,23
28	183	2,25	0,3	412	0,32
29	264	1,9	0,2	502	0,39
30	278	1,21	0,1	336	0,26
31	544	1,55	0,1	843	0,65
32	354	1,35	0,1	478	0,37

Таким образом, результаты испытаний показали, что данные, полученные в результате лабораторных, укрупненно-лабораторных исследований и опытно-промышленных испыта-

ний и опытно-промышленных испытаний могут служить основой для выбора интенсивности орошения, оценки и прогнозирования хода процесса выщелачивания руды в рудных штабелях опытно-промышленного комплекса.

Промышленное освоение технологии кучного выщелачивания

Освоение процесса кучного выщелачивания золотосодержащих руд цианистыми растворами проводилось на крупнейшей в странах СНГ установке по кучному выщелачиванию на Васильковском ГОКе. После отсыпки отдельных куч и их объединения была сформирована промышленная куча с суммарным объемом золотосодержащей руды 1195 тыс. т. Полный цикл технологии включает операции орошения кучи с выщелачиванием золота, сорбцию золота из бедных растворов анионообменными смолами, последующую его десорбцию с регенерацией ионитов и выделением золота из обогащенных растворов тиомочевины электролизом, схематично процесс кучного выщелачивания приведен на рисунке 41.

Статистические данные по ежедневному мониторингу промышленного кучного выщелачивания за период февраль – декабрь 1996 г., усредненные подекадно, представлены в табл. 21.

В соответствии с приведенными данными увеличение потока на орошение приводит к снижению абсолютной концентрации золота в продукционном растворе. Влияние интенсивности орошения на степень извлечения золота неоднозначно, по-видимому, на этой величине сказываются и другие факторы, но в целом количество перешедшего в раствор золота возрастает со снижением производительности по раствору, в основном, за счет значительного возрастания концентрации золота после выщелачивания, что подтверждает выводы по полу- и опытно-промышленным испытаниям кучного выщелачивания.

Таблица 21. **Среднедекадные результаты промышленного процесса выщелачивания на Васильковском ГОКе за 1996 г.**

1996 г.		К-во сут	Поток р-ра, тыс. м³	Содержание в растворе на орошение			Содержание в продукционном растворе		Извлечено Au		Израсходовано NaCN
Месяц	Декада			Au, г/м³ / Au, кг	NaCN / NaOH, %	pH	Au, г/м³ / Au, кг	pH	кг	% от содерж. в руде	кг на 1 кг Au
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
II	2	6	14,92	0,00	0,073	9,72	0,068	9,53	9,874	0,366	1114
				0,000	0,121		9,874				
	3	9	19,80	0,23	0,083	10,0	0,85	9,62	12,276	0,445	570,2
				4,554	0,139		16,830				
Всего		15	34,72	4,554			26,704		22,150	0,821	812,6
III	1	10	27,70	0,27	0,058	9,67	0,75	9,40	13,296	0,492	-
				7,749	0,115		20,775				

Продолжение таблицы 21.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	2	10	30,40	0,35 10,640	0,054 0,109	9,44	0,65 19,760	9,35	9,120	0,338	131,6
	3	10	31,31	0,28 7,980	0,048 0,092	9,55	0,60 17,100	9,37	9,120	0,338	219,3
Всего		31	89,41	21,518			57,635		31,536	1,168	101,5
Всего за квартал	1	46	124,13	26,135			84,339		53,686	1,989	394,9
IV	1	10	25,0	0,15 3,750	0,065 0,111	9,54	0,45 11,250	9,40	7,500	0,278	533,3
	2	10	20,60	0,22 4,532	0,047 0,084	9,53	0,65 13,390	9,35	8,858	0,328	225,8
	3	10	23,60	0,34 8,024	0,052 0,108	9,70	0,60 14,600	9,50	6,136	0,227	741,5
Всего		30	69,20	16,306			39,240		22,494	0,833	469,0
V	1	10	17,80	0,18 3,02	0,080 0,119	9,90	0,95 16,910	9,33	13,706	0,508	357,9

Продолжение таблицы 21.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	2	10	16,20	0,13/ 2,106	0,059/ 0,109	9,80	1,60/ 25,920	9,25	23,814	0,882	213,9
	3	10	20,68	0,15/ 3,722	0,064/ 0,110	9,76	2,60/ 53,768	9,28	50,046	1,854	170,8
Всего		31	54,68	9,032			96,598		87,566	3,244	211,9
VI	1	10	19,20	0,27/ 5,184	0,045/ 0,110	9,53	2,07/ 39,744	8,95	34,560	1,280	154,1
	2	10	19,60	0,36/ 7,056	0,054/ 0,103	9,41	2,10/ 41,160	8,83	34,104	1,263	123,2
	3	10	20,20	0,35/ 7,070	0,041/ 0,104	9,44	2,05/ 41,410	8,83	34,340	1,272	98,3
Всего		30	59,0	19,310			122,31		103,314	3,815	125,2
Всего за II квартал		91	182,88	44,648			258,15		213,064	7,892	197,1
VII	1	10	19,60	0,41/ 8,036	0,052/ 0,109	9,63	2,20/ 43,120	8,83	35,084	1,299	224,5
	2	10	20,50	0,49/ 10,045	0,060/ 0,122	9,72	2,05/ 42,025	8,83	31,980	1,184	187,6

Продолжение таблицы 21.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	3	10	19,14	0,43/ 8,230	0,058/ 0,114	9,60	2,20/ 42,108	8,85	33,878	1,255	230,2
Всего		31	59,24	26,311			127,25		100,942	3,738	214,7
VIII	1	10	19,40	0,46/ 8,924	0,064/ 0,124	9,85	2,43/ 47,142	8,87	38,218	1,415	196,2
	2	10	20,20	0,42/ 8,484	0,051/ 0,120	9,38	2,22/ 44,844	8,83	36,360	1,347	189,8
	3	11	29,70	0,60/ 17,820	0,042/ 1,100	9,40	1,92/ 57,915	8,82	40,095	1,485	112,9
Всего		31	69,30	35,228			149,90		114,673	4,247	165,0
IX	1	10	24,70	0,73/ 18,031	0,023/ 0,087	9,06	1,80/ 44,460	8,87	24,429	0,978	75,7
	2	10	23,20	0,70/ 16,240	0,038/ 0,093	9,20	1,58/ 36,656	8,85	20,416	0,756	286,5
	3	10	20,30	0,54/ 10,962	0,041/ 0,100	9,21	1,37/ 27,811	8,84	16,849	0,624	365,0
Всего		30	68,20	45,233			108,92		63,694	2,358	219,8
Всего за III квартал		92	196,74	106,772			386,08		215,615	10,343	253,2

Продолжение табл. 21

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
X	1	10	19,70	0,53/ 10,441	0,042/ 0,093	9,49	1,59/ 31,126	9,00	20,685	0,766	319,1
	2	10	18,00	0,66/ 11,880	0,036/ 0,097	9,41	1,60/ 28,800	8,97	16,920	0,627	248,2
	3	11	17,49	0,49/ 8,75	0,034/ 0,95	9,40	1,51/ 29,20	8,99	20,46	0,760	215,70
Все-го		31	55,19	31,066			89,134		58,068	2,150	260,9
XI	1	10	17,10	0,47/ 8,037	0,032/ 0,096	9,36	1,30/ 22,230	9,05	14,193	0,526	264,2
	2	10	18,80	0,43/ 8,084	0,042/ 0,093	9,53	1,40/ 26,320	9,00	18,236	0,675	329,0
	3	10	22,00	0,49/ 10,780	0,036/ 0,090	9,40	1,12/ 24,640	9,12	13,860	0,513	378,8
Все-го		30	57,90	26,901			79,190		46,289	1,714	324,0
XII	1	10	22,10	0,22/ 4,862	0,043/ 0,096	9,49	1,10/ 24,310	9,16	19,448	0,720	201,8
	2	10	23,70	0,31/ 7,347	0,034/ 0,090	9,42	0,92/ 21,804	9,18	14,457	0,535	160,8

Продолжение табл. 21

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	3	11	27,50	0,31/ 8,527	0,037/ 0,098	9,45	0,80/ 22,000	9,25	13,473	0,499	311,7
Все-го		31	73,30	20,736			68,114		47,3788	1,754	218,9
Все-го за IV квар-тал		92	186,39	78,703			230,43		151,735	5,620	267,6
Все-го за год		321	690,14	256,258			959,01		634,100	23,485	278,2

Общее количество руды в куче - 1194641 т, из них принимаем на невыщелачиваемый объем - 194641 т. К расчету к-во руды - 1 млн. т, содержание Au - 2,7 г/т. Всего - 2700 кг.

Однозначно проследить влияние концентрации цианида натрия на извлечение золота при цианировании на куче по результатам анализа не удалось, однако, по количеству введенного помесячно цианида можно сделать вывод о положительном влиянии увеличения содержания цианидов в этот период на переход золота в продукционные растворы, что не противоречит полученным ранее данным о необходимости снижения концентрации цианида на выщелачивание на последних стадиях переработки (после достижения степени извлечения 40-50 % золота из руды), так как даже к концу изученного периода суммарное извлечение золота в растворы не превысило 24 %. Удельный расход цианида натрия значительно колеблется, что, вероятно, связано с необходимостью приготовления значительных объемов раствора на первых этапах выщелачивания. В последующие месяцы цианид вводился более равномерно, при этом суммарный удельный расход цианида за неполных 11 месяцев 1996 года составил 278 кг на 1 кг извлеченного в раствор золота.

В промышленных условиях на Васильковском ГОКе сорбцию золота проводят в две последовательные стадии (рис. 41) первая - в 2-х параллельных колоннах ("летние" сорбционные колонны СЛК-1÷2) и вторая - в 8-ми параллельно работающих колоннах СК-1÷8. Статистические данные по сорбции золота на 1-й и 2-й стадиях за период февраль-декабрь 1996 г. отбирались ежедневно в течение 321 сут и после их подекадного усреднения представлены в табл. 22. По полученным расчетным результатам можно сделать некоторые выводы.

Основное влияние на сорбцию золота оказывают состав продукционного раствора, поступающего в колонну, а также скорость прокачки растворов через колонны.

Увеличение концентрации золота в растворах, поступающих в колонны, приводит к возрастанию степени извлечения золота, что хорошо прослеживается как на данных по изменению его содержания в растворах на сорбцию в различные периоды

Таблица 22. Среднедекадные результаты по сорбции золота в промышленных условиях в 1996 г.

1996 г.		Золотосодержащий раствор на сорбцию			I стадия сорбции (летние сорбционные колонны)		II стадия сорбции		Извлечено Au при сорбции	
Месяц	Декада	Поток раствора, тыс. м^3	pH	Au, г/м^3 / Au, кг	Au, г/м^3 / Au, кг	Извлечение Au, % от содерж. в р-ре на сорбцию	Au, г/м^3 / Au, кг	Извлечение Au, % от содерж. в р-ре на сорбцию	кг	% от содерж. в р-ре на сорбцию
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
II	2	14,92	9,53	0,68/ 9,874	0,63/ 0,746	7,56	0,23/ 5,968	60,44	6,714	68,00
	3	19,80	9,62	0,85/ 16,830	0,48/ 7,326	43,53	0,26/ 4,356	25,88	11,682	69,41
Всего		34,72		26,704	8,072	30,02	10,324	38,66	18,396	68,68
III	1	27,70	9,40	0,75/ 20,775	0,47/ 7,756	37,33	0,35/ 3,324	16,00	11,080	53,33
	2	30,40	9,35	0,65/ 19,760	0,48/ 5,168	26,15	0,28/ 6,080	30,08	13,776	80,56

Продолжение таблицы 22

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	3	31,31	9,37	0,60/ 17,100	0,29/ 9,706	56,76	0,16/ 4,070	23,80	13,776	80,56
Всего		89,41		57,635	22,630	39,26	13,474	23,38	36,104	62,64
IV	1	25,00	9,40	0,45/ 11,250	0,27/ 4,500	40,00	0,23/ 1,000	8,89	5,500	48,89
	2	20,60	9,35	0,65/ 13,390	0,48/ 3,502	26,15	0,34/ 2,884	21,54	6,386	47,69
	3	23,60	9,50	0,60/ 14,600	0,35/ 5,900	40,41	0,18/ 4,012	27,48	9,912	67,89
Всего		69,20		39,240	13,902	35,43	7,896	20,12	21,798	55,55
V	1	17,80	9,33	0,95/ 16,910	0,41/ 9,612	56,84	0,13/ 4,984	29,47	14,596	86,32
	2	16,20	9,25	1,60/ 25,920	0,52/ 17,496	67,50	0,19/ 5,346	20,63	22,842	88,13
	3	20,68	9,28	2,60/ 53,768	1,21/ 28,745	53,46	0,27/ 19,439	36,15	48,184	89,61
Всего		54,68		96,598	55,853	57,82	29,769	30,82	85,622	88,64
VI	1	19,20	8,95	2,07/ 39,744	1,16/ 17,472	43,96	0,37/ 15,168	38,16	32,640	82,13

Продолжение таблицы 22

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	2	19,60	8,83	2,10/ 41,160	1,17/ 18,288	44,29	0,36/ 15,876	38,57	34,104	82,86
	3	20,20	8,83	2,05/ 41,410	0,86/ 24,038	58,05	0,42/ 8,888	21,46	32,926	79,51
Всего		59,00		122,314	59,738	48,84	39,932	32,65	99,670	81,49
Всего за II кв.		182,88		258,15	129,493	50,16	77,597	30,06	207,090	80,22
VII	1	19,60	8,83	2,20/ 43,120	1,26/ 18,424	42,73	0,48/ 15,288	30,06	33,712	78,18
	2	20,50	8,85	2,05/ 42,025	1,16/ 18,245	43,41	0,43/ 14,965	35,45	33,210	79,02
	3	19,14	8,85	2,20/ 42,108	1,23/ 18,566	44,09	0,46/ 14,737	35,61	33,304	79,09
Всего		59,24		127,25	55,234	43,40	44,990	35,35	100,226	78,76
VIII	1	19,40	8,87	2,43/ 47,142	1,40/ 19,982	42,39	0,42/ 19,012	40,33	38,994	82,72

Продолжение таблицы 22

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	2	20,20	8,83	2,22/ 44,844	1,60/ 12,524	27,93	0,60/ 20,200	45,04	32,724	72,97
	3	29,70	8,82	1,92/ 57,915	1,46/ 13,662	23,59	0,73/ 21,682	37,44	35,343	61,03
Всего		69,30		149,901	46,168	30,80	60,894	40,62	107,061	71,42
IX	1	24,70	8,87	1,80/ 44,460	1,58/ 5,434	12,22	0,70/ 21,376	48,08	26,810	60,30
	2	23,20	8,85	1,58/ 36,656	1,32/ 6,032	16,46	0,54/ 18,096	49,37	24,128	65,82
	3	20,30	8,84	1,37/ 27,811	1,47/ 0,203		0,53/ 19,082	68,61	17,052	61,31
Всего		68,20		108,927	9,434	8,66	58,554	53,76	67,990	62,42
Всего за III кв.		196,74		386,081	110,836	28,71	164,438	42,59	275,277	71,30
X	1	19,70	9,00	1,59/ 31,126	1,29/ 5,910	18,99	0,66/ 12,411	39,87	18,34	58,86

Продолжение таблицы 22

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	2	18,00	8,97	1,60/ 28,800	1,03/ 10,260	35,62	0,51/ 9,360	32,50	19,620	68,12
	3	17,49	8,95	1,67/ 29,208	1,14/ 9,270	31,73	0,46/ 11,833	40,51	21,163	72,46
Всего		55,19		89,134	25,440	28,54	33,604	37,70	59,104	66,31
XI	1	17,10	9,05	1,30/ 22,230	0,93/ 6,327	28,46	0,43/ 8,550	38,46	14,877	66,92
	2	18,80	9,00	1,40/ 26,320	0,63/ 14,476	55,00	0,49/ 2,632	10,00	17,108	65,00
	3	22,00	9,12	1,12/ 24,640	0,55/ 12,540	50,89	0,21/ 7,480	30,36	20,020	81,25
Всего		57,90		73,190	33,343	45,57	18,662	25,50	52,005	71,05
XII	1	22,10	9,16	1,10/ 24,310	0,59/ 11,271	46,36	0,31/ 6,188	25,46	17,459	71,82
	2	23,70	9,18	0,92/ 21,804	0,57/ 8,295	38,94	0,31/ 6,162	28,26	14,457	66,30

Продолжение таблицы 22

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	3	27,50	9,25	0,80/ 22,000	0,53/ 7,425	33,75	0,27/ 7,150	32,50	14,575	66,25
Всего		73,30		68,114	26,991	39,63	19,500	28,63	46,491	68,25
Всего за IV кв.		186,39		230,438	85,774	37,21	19,500	28,63	46,491	68,25
Всего за 1996 г.		690,14		959,010	356,805	37,21	337,599	35,20	694,467	72,41

времени, так и на данных результатов постадийной сорбции, согласно которым на 1-ой стадии сорбируется более половины от всего извлеченного золота. 2-я стадия сорбции проводится из обедненных золотом растворов, и хотя содержание примесей в них также снижено, степень извлечения золота в сорбент по сравнению с 1-й находится на более низком уровне. Такие результаты находятся в полном согласии с результатами предыдущих опытно-промышленных испытаний.

Вместе с тем, следует обратить внимание, что остаточное содержание золота в растворах после сорбции возрастает при подаче на процесс сорбции растворов с большей концентрацией, однако повышение остаточного содержания золота в растворах не относится к его безвозвратным потерям, оно возвращается на процесс орошения кучи с оборотным раствором (рис. 41). По результатам наблюдений можно рекомендовать увеличить остаточное содержание золота в растворах после сорбции, так как это приводит к повышению его содержания в растворах выщелачивания и, в конечном итоге, к возрастанию количества сорбированного золота в замкнутом цикле «выщелачивание-сорбция», т.е. повышению сорбционной емкости ионитов.

Наблюдается определенная корреляция между степенью сорбции золота и потоком раствора, подаваемого на сорбцию. Снижение скорости прокачки растворов через колонны, по полученным данным, также способствует увеличению степени сорбции золота, хотя отделить влияние этого фактора от других (концентрация, состав растворов) затруднительно. Однако выборочное сравнение по периодам времени с близким содержанием золота в растворе позволяет допустить такой вывод.

Проведенными теоретическими исследованиями кинетики и механизма сорбции золота на анионите АМ-2Б установлено, что лимитирующей стадией является пленочно-гелевая диффузия. Поэтому для увеличения скорости сорбции золота необходимо увеличить поток подаваемого раствора. При этом, во избе-

жание падения степени сорбции золота, золотосодержащий раствор должен проходить через все сорбционные колонны последовательно, а не параллельно.

Лабораторные исследования и испытания разработанной нами усовершенствованной технологии регенерации насыщенных ионитов показали, что предложенный процесс обработки смол сульфатом железа (III) позволяет эффективно элюировать металлы, причем в оптимальных условиях примеси выделяются из смол на предварительных стадиях обработки, а элюирование золота происходит в процессе десорбции его растворами тиомочевины. Скорость десорбции золота значительно возрастает, продолжительность и расход десорбента снижаются и увеличивается СОЕ ионита.

Проверку предложенной технологии проводили в промышленных условиях на Васильковском ГОКе. В предлагаемой технологической схеме смола после водной и кислотной промывки обрабатывалась кислым раствором соли трехвалентного железа, содержащим до 2-5 Fe^{3+} и до 30 г/дм^3 H_2SO_4 в течение 1,5-2 ч при 25-30 °С. После обработки солями трехвалентного железа проводилась десорбция золота из смолы растворами тиомочеви- ны (80-90 г/дм^3) и серной кислоты (30-35 г/дм^3). Для сопоставления получаемых результатов аналогичная по составу смола регенерировалась по схеме, действующей на ОПЗИФ Васильковского ГОКа в настоящее время. В ходе испытаний использовали две марки насыщенного ионита: АМ-2Б и Россион-12.

Испытания проводили в три этапа. Результаты испытаний поэтапно представлены в табл. 23-25. На первом и втором этапах испытаний использовали смолу АМ-2Б, насыщенную в промышленных условиях (табл. 23, 24). Для обработки ее использовали раствор серной кислоты 20 г/дм^3 с содержанием железа до 5 г/дм^3. На третьем этапе испытывали смолу Россион-12, концентрация железа в серно-кислом растворе была повышена до 6,5-7 г/дм^3.

Полученные результаты показали, что концентрация золота в растворах уже на первых стадиях десорбции повышается по сравнению с контрольным вариантом. При этом следует отметить, что применение более концентрированного по содержанию железа раствора (табл. 25) привело к возрастанию концентрации золота на первой стадии десорбции до 756 мг/дм^3. Однако в раствор одновременно с золотом перешло, мг/дм^3: Cu 1514, Ni 144; Fe 1340; Zn 32, при этом в растворе после обработки смолы сульфатом железа (Ш) также обнаружено, мг/дм^3: Au 0,76; Ni 1,28; Zn 80,8; Cu 103. Таким образом, полученные результаты промышленных испытаний разработанной нами технологии десорбции смол, насыщенных цианистыми комплексами металлов, полностью подтвердили как в качественном, так и в количественном отношении, оптимальные параметры обработки последних кислыми железосодержащими растворами концентрации не выше 5 г/дм^3.

В табл. 26 приводятся результаты сравнения показателей десорбции смол, полученные при промышленных испытаниях предложенной нами и использующейся в настоящее время технологической схемы, которая показывает преимущество предложенного приема переработки по отношению к традиционно используемому. Так, степень извлечения золота повышается в среднем на ~ 2,9 %, продолжительность процесса сокращается в 1,6 раза. Значительно сокращается расход тиомочевины (~в 1,25 раза).

В целом, полученные данные по мониторингу промышленного извлечения золота способом кучного выщелачивания на Васильковском ГОКе подтверждают выданные ранее рекомендации по результатам предыдущих исследований

Таблица 23. **Результаты промышленных испытаний по десорбции золота из фабричной смолы АМ-2Б. (Этап 1)**

№ № п/п	Наименование операции	Технология ОПЗИФ						Опытная технология					
		Навеска, кг	C_{Au}, г/кг	C_{TM}, %	CH_2SO_4, %	C_{Au}, мг/дм^3	τ, ч	Навеска, кг	C_{Au}, г/кг	C_{TM}, %	CH_2SO_4, %	C_{Au}, мг/дм^3	τ, ч
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Смола АМ-2Б (фабричная)	608	2,18					662	2,5				
1.	Водная отмывка					15,2	1,5					0,09	
2.	Кислотная обработка				3	2,3	1,5				3,9	1,51	1,5
3.	Десорбция I			8,6	2,4	40	5			8,74	3,23	232	2

Продолжение табл. 23

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	II			8,2	2,4	186,5	2			6,46	3,94	164	3
	III			8,3	2,4	217,5	1					226	3
	IV			8,1	1,96	96,5	2					110	2
	V			7,6	2,2	20,5	2					63	2
	VI			7,6	2,2	31,0	2					28,5	2
4.	Кислотн. обработка				3	27	1,5				3	17	1,5
5.	Водная отмывка					18	1,5						1,5
6.	Щелочн. обработка						1,5						1,5
	Золото в хвостах, г/кг		0,26						0,18				
	ВСЕГО:						21						21
	Степень десорбции, %		88,0						92,8				

Таблица 24. **Результаты промышленных испытаний по десорбции золота из смолы АМ-2Б. (Этап 2)**

№№ п/п	Наименование операции	Технология ОПЗИФ						Опытная технология					
		Навеска, кг	C_{Au}, г/кг	$C_{ТМ}$, %	CH_2SO_4, %	C_{Au}, мг/дм^3	τ, ч	Навеска, кг	C_{Au}, г/кг	$C_{ТМ}$, %	CH_2SO_4 %	C_{Au}, мг/дм^3	τ, ч
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Смола насыщенная	1244	4,3					919	4,925				
1.	Водная отмывка					14,5	2					12,4	2
2.	Кислотная обработка				3	9,5	2				3	11,2	2
3.	Десорбция I			6,4	1,91	195,5	4			5,32	2,45		

Продолжение табл. 24

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	II			7,3	1,66	217	6			9,88	3,18	526	3
	III			8,89	2,41	270	4			9,04	2,94	336	3
	IV			8,38	2,71	228	2			7,6	2,54	208	2
	V			8,58	2,45	253	1			8,7	-	87	2
	VI					131	7			9,04	4,16	60	2
	VII					115	1			-	-	-	-
	VIII					100	7			-	-	-	-
4.	Кислотная обработка						1,5			-	-	-	1,5
5.	Водная отмывка						1,5			-	-	-	1,5
6.	Щелочная обработка						1,5			-	-	-	1,5
	Золото в хвостах, г/кг		0,44						0,33				
	ВСЕГО:						40,5						26.5
	Степень десорбции, %		88						92				

Таблица 25. **Результаты промышленных испытаний по десорбции золота из смолы Росснон-12. (Этап 3)**

№№ п/п	Наименование операции	Технология ОПЗИФ						Опытная технология					
		Навеска, кг	C_{Au}, г/кг	C_{TM}, %	CH_2SO_4, %	C_{Au}, мг/дм^3	τ, ч	Навеска, кг	C_{Au}, г/кг	C_{TM}, %	H_2SO_4, %	C_{Au}, мг/дм^3	τ, ч
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Смола насыщенная	1128	4,37					1047	4,19				
1.	Водная отмывка					13,8	2					12,4	2
2.	Кислотная обработка				3	10,5	1,5				3	0,95	1,5
3.	Десорбция I			8,37	2,64	154	3,5			8,74	3,92	756	5
	II			8,36	1,71	187,5	8			9,04	4,8	598	4
	III					404	6			9,04	4,8	290	1
	IV			8,3	2,45	325	5			9,04	3,96	280	3
	V			6,08	2,94	335	5			8,04	4,6	105	2
	VI					186	14			9,5	2,94	113	1

Продолжение табл. 25

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	VII					164	4,5			-	-	-	1
	VIII					122,5	5						
	IX					115	3						
	X					79	5,5						
4.	Кислотн. обработка						1,5			-	-	-	1,5
5.	Водная отмывка						1,5			-	-	-	1,5
6.	Щелочная обработка						1,5			-	-	-	1,5
	Золото в хвостах, г/кг		0,20						0,18				
	ВСЕГО:						72,5						25
	Степень десорб-ции, %		95,5						95,8				

Таблица 26. **Сравнительные результаты промышленных испытаний десорбции золота из насыщенных смол**

№№ п/п	Технология регенерации смолы	Коли.-чест.-во, кг	Содержание Au в сорбенте, г/кг		τ, ч	Расход реагентов, кг			Степень извлечения золота, %
			до регенерации	После регенерации		ТМ	H_2SO_4	$Fe_2(SO_4)_3$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	Смола АМ-2Б, обработанная по фабричной схеме.	1244	4,3	0,44	40,5	225	100	-	88
2.	Смола АМ-2Б, обработанная по новой схеме	919	4,92	0,33	26,5	175	90	18	93,4
3.	Смола Россион-12, обработанная по фабричной схеме	1128	4,37	0,20	72,5	400	160	-	95,5
4.	Смола Россион-12, обработанная по новой схеме	1047	4,19	0,18	25	325	120	18	95,8

Г л а в а 7. РАЗРАБОТКА И ОСВОЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ОТВАЛОВ РУД

Современное состояние биоочистки отходов золотоизв- лекающих производств

Обезвреживание отработанных отвалов руд является одной из наиболее крупных экологических проблем, возникающих в процессе кучного выщелачивания руд Васильковского месторождения. В них, после извлечения золота, остается значительное количество цианидов и появляются водорастворимые соединения мышьяка. Для деструкции цианидов предлагалось использование "активного хлора", но сравнительно высокая стоимость этой технологии и возникающие при ее использовании дополнительные экологические проблемы привели к поиску более рационального решения указанной задачи.

В практике обезвреживания антропогенных загрязнений природных сред возрастающий интерес приобретают методы, основанные на использовании микроорганизмов, что обусловлено рядом факторов, включая высокую экономичность, комплексную очистку и др. Их реализация возможна как в специально создаваемых сооружениях, так и непосредственно в загрязненных объектах. При этом в процессах очистки могут использоваться различные физиологические группы микроорганизмов, искусственно внесенные или спонтанно формирующиеся в определенные ассоциации, включая хлопья "активного ила", биопленки и т.п.

В целях определения возможности обезвреживания цианидов в отработанной выщелачиванием руде и в процессе ее испытаний на различных объектах Васильковского ГОКа проводилось изучение распределения отдельных видов хемолитотрофных микроорганизмов. Приоритетность выбора данных бактерий была обусловлена прежде всего тем, что они размножаются в сре-

дах, не содержащих органические вещества, а следовательно, не представляют потенциальной патогенной опасности, они также активно участвуют в трансформациях соединений углерода, азота и серы и, как показали многочисленные исследования, могут использоваться для обезвреживания цианидов и других токсичных веществ.

Цианистые соединения попадают в природные среды преимущественно в результате деятельности различных производств: в сточных водах и газовых выбросах металлургической и машиностроительной промышленности, коксохимических заводов; при синтезе многих веществ, включая пестициды, красители, волокна, моющие средства и т.д. По химическим свойствам цианиды близки к галоидам, а уровень их токсичности определяется формой соединения.

Высокий уровень экологической опасности цианидов определил разработку различных методов их деструкции. Среди физико-химических способов наиболее часто предлагаются приемы, основанные на применении "активного хлора", подаваемого в очищенную воду в виде гипохлоритов кальция, натрия, хлорной извести, диоксида и газообразного хлора. Однако их применение приводит к ухудшению солевого состава очищаемых вод и снижению их токсикологических показателей за счет образования хлораминов и хлорорганических соединений. Другие физико-химические методы удаления цианидов, такие как обработка пероксидами, озоном, перманганатом калия, сорбция, щелочной гидролиз, электрохимическое разложение, ионный обмен, радиолиз, ультрафиолетовое облучение и т.д. требуют значительных эксплуатационных затрат и часто не обеспечивают необходимой степени очистки В этом отношении более перспективными считаются биологические методы деструкции цианистых соединений [29, 54, 103, 112, 185].

Общее токсичное действие цианидов на различные организмы прежде всего связано с подавлением ими функции дыха-

тельного фермента цитохромоксидазы, блокированием входящего в его состав железа. При этом, если цианиды не оказали летального воздействия, они достаточно быстро трансформируются в организме - до безопасных для биологических структур веществ. На основании этого предложены различные биологические методы деструкции цианидов, например основанный на использовании высшего водного растения элодеи канадской, либо основанные на применении различных видов микроорганизмов или их консорциумов, а также, основанные на применении ферментов [14, 32, 40, 111, 152, 164].

Среди веществ, подвергающихся воздействию микроорганизмов, особое место занимают соединения азота. При этом могут идти окислительные и восстановительные процессы, приводящие к накоплению указанных соединений в водоемах и почвах или переход азота в атмосферу в свободном виде. Последнее превращение наиболее предпочтительно для процессов очистки воды или других объектов и может осуществляться денитрифицирующими микроорганизмами. На основе их применения предложен ряд методов удаления соединений азота, включая цианиды. Микробиологическая трансформация этих соединений достигается различными путями и обеспечивается участием в превращениях азота как автотрофных, так и гетеротрофных организмов [66, 79].

Наблюдения за процессами автотрофного окисления соединений азота заложены на основе изучения окисления солей аммония. При этом доказано строго последовательное участие в нем двух групп микроорганизмов - Nitrosomonas и Nitrobacter. Являясь автотрофами, они используют для конструктивного метаболизма диоксид углерода. Первая фаза нитрификации идет с участием Nitrosomonas с образованием нитритов, далее окисляемых Nitrobacter до нитратов. В ряде исследований доказывалось, что схожие процессы могут происходить и с другими неорганическими соединениями азота, включая цианиды. Предложен ряд

методов очистки сточных вод, содержащих цианиды, основывающийся на использовании тионовых микроорганизмов отдельно или в сочетании с нитрифицирующими бактериями [16, 134, 135, 184].

Существуют способы, основанные на использовании псевдомонад, как автотрофов отдельно или в сочетании с другими видами микроорганизмов. Для деструкции цианидов предложено использование вида Nocardia mishmaensis. Есть сведения по использованию в этих целях смеси гетеротрофных микроорганизмов и нитрифицирующих бактерий [12, 13, 18, 59, 67, 131, 182, 202, 217,228].

Среди биологических методов разрушения цианидов имеются решения, основанные на использовании ферментов различного происхождения, таких как β - цианоаланин - синтетазу, получаемую из гомогенатов проростков различных растений и цианид-гидратазу - из грибов рода Fusarium [17, 132].

В отличие от цианидов, детоксикация As обеспечивается другими приемами. В составе земной коры As практически весь находится в виде соединений, элементарный - обнаруживается редко. Его часто называют металлоидом, однако по характеру производства и применения причисляют к металлам, образующим группу малых тяжелых цветных металлов [158]. Мышьяк является распространенным химическим элементом, количество его минералов достигает 120, но преимущественно он встречается в виде оксидов и сульфидов. Триоксид мышьяка с давних пор считается ядом и, вместе с тем, укрепляющим средством. Он в виде разнообразных соединений часто находится в рудах цветных и благородных металлов, но при этом имеет ограниченный спрос и используется около 2,5 % от добываемого. Одной из проблем, возникающих при его использовании, является получение чистого мышьяка, который может применяться для получения катализаторов, при легировании сталей, изготовлении волноводов и т: д. [35, 94].

Токсичность мышьяка проявляется в нарушении им многих биохимических реакций. Арсенат $(AsO_4)^{3-}$ подобен фосфату по таким свойствам, как размер молекулы, структура и способность вступать в реакции с ферментами [110]. Однако эфиры мышьяковой кислоты обладают гораздо более низкой устойчивостью, чем эфиры фосфорной кислоты. Если они образуются на поверхности фермента, то при отщеплении от него сразу же гидролизуются. Этим свойством во многом объясняется токсичность соединений мышьяковой кислоты. Арсенат может замещать фосфат во всех фосфорорганических реакциях, включая такие, как реакции расщепления глюкогена и сахарозы. Арсенат известен тем, что способен энергично взаимодействовать с тиоловыми группами, например липовой кислотой. Блокируя окислительные ферменты, зависящие от этой кислоты, арсенат способствует накоплению пирувата и других α – кетокислот.

Терапевтическую активность обнаруживают только производственные арсеноксиды [35]. Наиболее токсичными из соединений мышьяка считается арсин, однако некоторые бактерии, дрожжи и микроскопические грибы могут существовать при высоких концентрациях этого вещества и его производных, например триметиларсина. На этом свойстве основан метод извлечения мышьяка из концентрированных мышьяксодержащих растворов с помощью гриба Scopulviopsis [5, 110, 162]. Этот организм в процессе своей жизнедеятельности нуждается в постоянных источниках углерода, предпочитая сахарозу, он может использовать и другие органические субстраты, включая некоторые отходы производств. Отмечалась возможность утилизации данным грибом отходов производств клеточных ядер семян хлопчатника и водного экстракта выветрившегося бурого угля.

Загрязнение окружающей среды мышьяком во многом определяется его использованием в сельском хозяйстве, в частности, его соединения используются как пестициды. Арсенаты и арсениты щелочных металлов хорошо растворимы в воде, что яв-

ляется серьезным основанием для их применения с данной целью, так как мышьяк быстро удаляется из поверхностного слоя почвы. Растворимость аресената свинца, используемого для протравки сорняков, в дистиллированной воде, составляет 9 мг/дм^3, а в воде, содержащей бикарбонаты кальция и магния, увеличивается до 33.

Для очистки вод от мышьяка предложен ряд методов его окисления и осаждения. Большое число работ посвящено переводу мышьяка в пятивалентное состояние и подбору его осадителей, Например, гидроксида кальция, фосфата кальция, пирротина и ряда других соединений [11,41, 125, 126].

Разработка технологии биоочистки отходов Васильковского ГОКа

С целью определения возможности обезвреживания отработанной выщелачиванием руды на различных объектах Васильковского горно-обогатительного комбината проводилось изучение распространения отдельных видов хемолитотрофных микроорганизмов. При выборе диапазона изучения их разнообразия приоритет был отдан видам, которые часто отмечались [65, 77, 183] на объектах с такого рода загрязнением и способны участвовать в разрушении цианидов. Придавалось значение и тому фактору, что они для своего размножения не нуждаются в органических веществах, а следовательно, в случае практического применения, не будут сопровождаться патогенной микрофлорой.

Работа выполнялась согласно различным практическим руководствам по микробиологическому анализу и охватывала учет нитрифицирующих и тионовых бактерий, играющих важную роль в трансформациях соединений азота и серы [56, 157]. Нитрифицирующие микроорганизмы осуществляют последовательное окисление соединений азота до нитратов, а тионовые окисляют восстановленные соединения серы до сульфатов При этом, нитрифицирующие учитывались по двум физиологическим

группам - Nitrobacter SP и Nitrosomonas, а среди тионовых учет осуществлялся по трем видам - Thiobacillus denitroficans, T. thiccyanoxidans и T. thicparus. Их распространение изучалось на участках кучного выщелачивания, в водной и иловой фазах озера Шункурколь, которое являлось приемником карьерных вод, и в хвостохранилище действовавшей опытно-промышленной золотоизвлекательной фабрики. Результаты исследований представлены в табл. 27. Численность клеток в илах и пробах руды определялась на основе анализа водных вытяжек, полученных при соотношении твердой фазы к стерильной воде, равном 1:1.

Установлено, что нитрифицирующие и тионовые микроорганизмы присутствовали во всех точках отбора проб. В целом, их большая численность отмечалась в иловых отложениях озера Шункурколь, что, по-видимому, вызвано накоплением здесь достаточно полного набора биогенных элементов. В период систематических наблюдений, с июля по октябрь 1996 года, здесь отмечалась максимальная численность нитрифицирующих и тионовых микроорганизмов, достигавшая 10^3-10^5 клеток на 1 см^3 в августе и сентябре. Столь высокая численность клеток коррелировала при высокой температуре воды в озере, с ее понижением численность данных микроорганизмов уменьшилась до 10-10^3 клеток на 1 см^3.

В водной фазе озера Шункурколь общее количество указанных микроорганизмов не превышало 10^2-10^3 клеток на 1 см^3 и более заметно уменьшалось при понижении температуры, до 10 клеток в 1 см^3, однако, отмечалось повышение численности T. thiocyan oxidans и T.thioparus. Эти виды оказались более многочисленными при понижении температуры также в выщелачивающих растворах и в руде. Их количество в данных растворах составляло 1О^2-10^3 клеток на 1 см^3 при понижении температуры растворов до 5-6 °С. Это, впрочем, могло быть связано с механическим выносом бактерий из рудного массива, а не свидетельством их размножения при данных температурах. Достаточно

Таблица 27. **Результаты микробиологического обследования объектов Васильковского ГОКа**

№ № п/п	Время и точки отбора проб	pH	T, ^0C	Количество клеток микроорганизмов в 1 $см^3$.				
				Нитрификаторы		Тионовые		
				Nitro-bacter Sp.	Nitroso-monas Sp.	T.denit-rificans	T.thioc-yan oxi-dans	T.thiop-arus
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Июль 1996 год							
1.	Озеро, водная фаза	7,5	23	10^2	10	10^2	10	10
2.	Озеро, иловая фаза	-	21	10^4	10^3	10^3	10^4	10^4
3.	Руда, КВ-1	8,3	20	10^2	10	10^2	10^5	10^5
4.	Выщелачивающий							
	раствор, КВ-2	8,4	12	10^2	10^2	10^2	10	10
5.	Выщелачивающий							
	раствор, КВ-3	8,3	10	10^2	10^2	10	10	10
6.	Хвостохранилище,							
	водная фаза	8,4	24	10^2	10^2	10	10	10^3
	Август 1996 года							

Продолжение табл. 27

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	Озеро, водная фаза	7,3	22	10^3	10^2	10^2	10^2	10^3
2.	Озеро, иловая фаза	-	20	10^4	10^3	10^5	10	10^3
3.	Руда, КВ-1	8,56	21	10^2	10^2	10^4	10^3	10^3
4.	Выщелач. р-р, КВ-2	8,36	12	10	10	10^2	10^2	10
5.	Выщелач. р-р, КВ-3	8,2	11	10	10	10^2	10	10
	Сентябрь 1996 года							
1.	Озеро, водная фаза	7,4	21	10	10	10^2	10	10
2.	Озеро, иловая фаза	-	20	10^3	10	10^4	10^3	10^5
3.	Руда, КВ-1	8,4	19	10^3	10	10^3	10^4	10^4
4.	Выщелач. р-р, КВ-2	8,5	11	10^2	10^2	10^3	10^3	10^3
5.	Выщелач. р-р, КВ-3	8,4	9	10	10	10^2	10	10^2
	Октябрь 1996 года							
1.	Озеро, водная фаза	7,6	13	10	10	10	10^2	10^2
2.	Озеро, иловая фаза	-	16	10^3	10	10^3	10^2	10^3
3.	Руда, КВ-1	8,2	12	10	10	10	10^3	10^4
4.	Выщелач. р-р, КВ-2	8,6	6	10	10	10	10^2	10^2
5.	Выщелач. р-р, КВ-3	8,4	5	10^2	10	10	10^2	10^3

стабильная численность данных видов отмечалась и в вытяжках руды, взятой в увлажненных участках рудного массива на участке № 1 кучного выщелачивания. Здесь также отмечалась достаточно высокая численность T.denitrificans, составляющая 10^3-10^4 клеток в 1 $см^3$.

Проба воды, отобранная в хвостохранилище ОПЗИФ, содержала по 10^2 клеток в 1 $см^3$ нитрифицирующих бактерий, а численность T.thioparus в ней достигала 10^4 в 1 $см^3$, что определенным образом свидетельствует об активном окислении здесь соединений азота и серы микроорганизмами. Отдельные пробы иловой фазы озера показали на наличие в них до 10^4 клеток в 1 $см^3$ сульфатредуцирующих микроорганизмов.

Таким образом, изучение численности и характера распределения некоторых хемолитотрофных микроорганизмов на объектах Васильковского ГОКа показало, что они присутствовали во всех исследованных точках, а максимальная численность микроорганизмов отмечалась в иловой фазе озера Шункурколь. Это связано с тем, что иловые отложения - сапропели, накапливают до 50 % содержащегося в водоемах органического вещества и различных биогенных элементов. Являясь сложной динамической системой, илы обеспечивают развитие разнообразных видов микроорганизмов, а органическое вещество в них поступает в результате процесса фотосинтеза высшей водной растительности и извне с поверхностными водами с водосборной площади. Однако соотношение биогенных элементов в иловых отложениях может быть неоптимальным для развития определенных групп микроорганизмов, и, как показали предварительные исследования, для развития указанных видов бактерий необходимо дополнительное внесение соединений азота, фосфора и некоторых других элементов.

Для проведения испытаний в лабораторных опытах среди различных источников азота и фосфора выбрано удобрение ам-

мофос, определялась его оптимальная доза для микроорганизмов, разрушающих цианистые соединения.

На рис. 43 приводятся данные по влиянию аммофоса на скорость разрушения цианидов при обработке отработанной руды водой из озера Шункурколь.

Как видно из приведенных данных, в вариантах опытов без аммофоса в течение 10 сут разрушается 30 % цианида, добавление аммофоса ускорило окисление почти до 100 % в течение 6-7 сут.

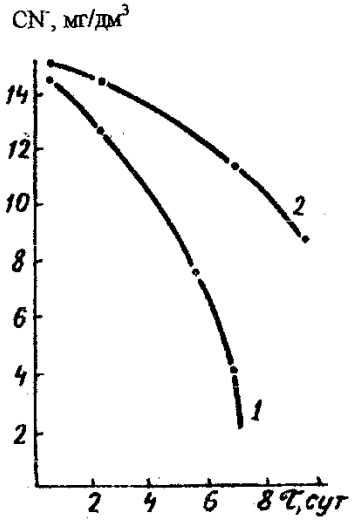


Рис. 43. Влияние аммофоса на бактериальное разрушение цианидов. 1-иловая смесь + 10 мг/дм^3 аммофоса; 2-без добавления аммофоса

На основании лабораторных опытов проведены укрупненные испытания в трех больших перколяторах на отработанной руде кучи № 1. Первый перколятор с 90 кг руды орошался водой озера Шункурколь объемом 6 дм^3. Второй перколятор также был загружен 90 кг руды и орошался таким же количеством смеси воды и ила, а руда третьего перколятора была затоплена 15 дм^3 иловой смеси озера Шункурколь. Орошение проводили ежедневно (табл. 28).

Как видно, в начале опыта из руды извлекается от 1 до 6 мг/дм^3 CN^- и от 1,0 до 0,16 мг/дм^3 мышьяка, а переход в растворы ионов цветных металлов незначителен. Это обеспечило увеличение скорости деструкции цианидов в среднем на 30 %, что предполагает возможность дальнейшей оптимизации процессов бак-

териального разрушения цианидов за счет использования более рационального состава сред.

Таблица 28. Результаты орошения руды в укрупненных опытах

№ пер. кол.	V р-ра, $дм^3$		pH		Содержание, $мг/дм^3$						
	до	после	до	после	Au	CN	As	Cu	Co	Zn	Fe
1.	6	1,2	7,9	7,70	1,46	4,01	4,01	0,14	1,41	0,46	4,72
2.	6	1,08	7,49	7,82	2,50	6,0	6,0	0,16	1,42	0,32	8,20
3.	15	15	7,56	8,24		1,11	0,10	0,10	0,07	0,1	0,16

Количество цианида и мышьяка в растворах после орошения руды отражает содержание данных компонентов в твердой фракции и может использоваться как основной параметр при определении уровня деструкции отработанных выщелачиванием блоков руды.

После первой промывки во всех перколяторах проанализировано количество основных групп микроорганизмов, участвующих в разрушении цианидов. Согласно полученным данным, значительное количество тионовых и нитрифицирующих обнаружено в твердой фазе (10^4-10^5 $кл/дм^3$). Во всех перколяторах, особенно в третьем, количество денитрифицирующих микроорганизмов доходило до 10^5 кл/ $дм^3$.

После первой промывки руды бактериальными растворами в 1 и 2 перколяторах орошение проводили свежими – содержащими цианидразрушающие микроорганизмы (табл. 29). Из приведенных данных видно, что в течение 10 сут в первом перколяторе содержание цианидов снизилось от 15,15 до 0,05 $мг/дм^3$, в остальных перколяторах цианиды разрушались до 0,01 $мг/дм^3$, при содержании микроорганизмов, деструктирующих цианиды, в количестве 10^6-10^7 клеток в 1 $см^3$.

Таблица 29. **Укрупненно-лабораторные испытания по бактериальному обезвреживанию отработанных руд**

№№ перколяторов	Руда, кг	Р-р, $дм^3$	Содержание, $мг/дм^3$				Микроорганизмы, $кл/см^3$		
			pH	CN^-	As	Au	Тионовые	Нитрифицирующие	Денитрифицирующие
1	90	6	8,26 / 8,56	15,25 / 0,05	0,14 / 0,01	0,42 / 0,19	10^3 / 10^3	10 / 10^4	10 / 10^3
2	90	6	8,04 / 8,41	12,5 / 0,01	0,14 / 0,01	0,36 / 0,21	10 / 10^5	10^3 / 10^6	10^2 / 10^5
3	90	15	7,85 / 7,80	8,5 / 0,01	0,08 / 0,01	0,17 / 0,13	10^3 / 10^4	10^3 / 10^7	10 / 10^6

Для pH и содержания CN^- As, Au: числитель – начало процесса, знаменатель – конец; для микроорганизмов: числитель – в жидкой фазе, знаменатель – в твердой.

Во всех вариантах опыта содержание мышьяка уменьшилось до уровня ПДК, равного 0,01 мг/дм^3.

На рис. 44 представлен эффект одновременного внесения в среду аммофоса и железного купороса в сравнении с вариантами без добавок и при добавлении только аммофоса. Это обеспечило увеличение скорости деструкции цианидов в среднем на 30 %, что предполагает возможность дальнейшей оптимизации процесса бактериального разрушения цианидов за счет использования более рационального состава сред.

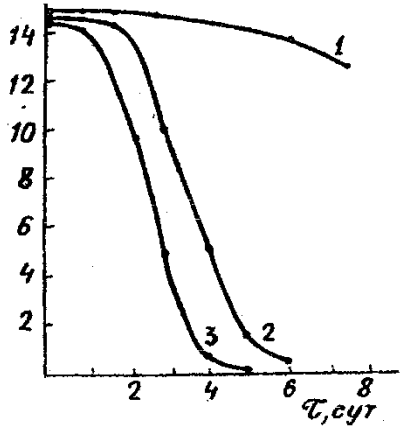


Рис. 44. Укрупненные лабораторные испытания по бактериальной декструкции цианидов. 1 – контрольный вариант; 2 – с добавлением аммофоса; 3 – с одновременным добавлением аммофоса и железного купороса.

Освоение технологии обезвреживания отвалов Васильковского ГОКа

Бактериально-химическое обезвреживание опытно-промышленной кучи № 1 УКВ АО «Васильковский ГОК», содержащей 193600 т окисленной руды, которая с мая 1991 года выщелачивалась растворами цианида натрия, осуществлялось в период с сентября по октябрь 1997 г. После извлечения золота предусматривалась ее обезвреживание растворами, содержащими соединения «активного хлора». Однако вы-

сокая стоимость данной технологии, а также то, что ее применение может вызвать дополнительные экологические проблемы, обусловило разработку более рациональной технологии.

За указанный период работы на кучу было подано 13435 $м^3$ воды в смеси с иловой фракцией из озера, а также 3 т аммофоса и 6,5 т железного купороса. Результаты работы представлены в табл. 30.

На первом этапе детоксикации в 1996 г. была осуществлена подача иловой массы из озера Шункурколь. В течение 10 дней подавалось по 300 $м^3$ пульпы, содержащей до 0,1 % иловой фракции. Затем была начата подача аммофоса и железного купороса в количествах от 200 до 400 кг ежесуточно. При этом осуществлен переход на оборотное использование орошающего раствора. Указанные реагенты подавались поочередно. В процессе обезвреживания контролировалось содержание в растворах цианидов, мышьяка и золота. Результаты испытаний приведены на рис. 45 - 47. Они отражают динамику изменения концентрации цианидов, мышьяка и золота во время проведения указанных операций при обезвреживании кучи № 1 и в сопоставлении с показателями извлечения золота из других участков УКВ Васильковского ГОКа.

В результате проведенных работ концентрация мышьяка сократилась более чем на 90 %, а цианидов около 60 %, что обеспечило достижение уровня показателей по мышьяку до норм ПДК. Динамика этих процессов представлена на рис. 45 и 46. Меньшая степень детоксикации растворов по цианидам в сравнении с показателем по мышьяку может быть вызвана различными причинами, но основной является резкое снижение суточной температуры. Влияние этого показателя, отражено на рис. 47. Было обнаружено, что снижение температуры с 25 °С до 12 °С также практически вдвое уменьшило динамику бактериальной деструкции цианидов и свело ее практически к нулю при уменьшении температуры до 6 °С. Однако данный процесс все продолжался и можно ожидать, что он будет идти и в зимнее время, т. к.

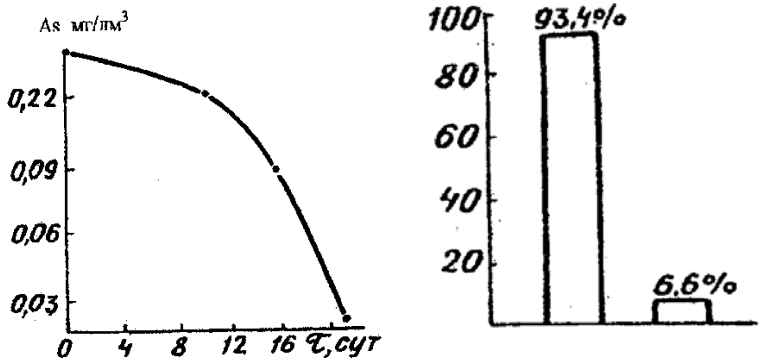
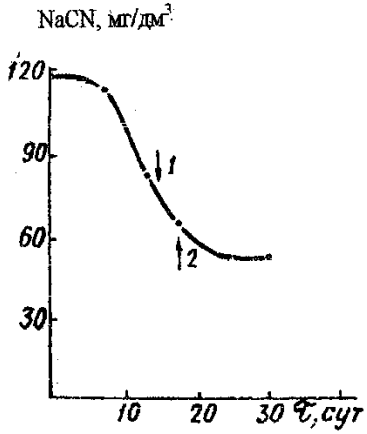


Рис. 45. Изменение концентрации мышьяка и степень его удаления из растворов при проведении промышленных испытаний по обезвреживанию кучи № 1 УКВ



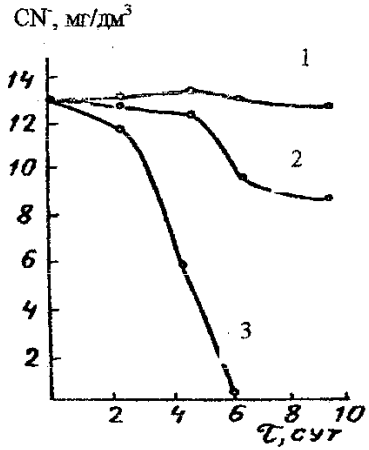


Рис. 46. Результаты промышленных испытаний по обезвреживанию цианидов на УКВ (куча № 1). 1-начало внесения аммофосов; 2-начало внесения железного купороса

Рис. 47. Влияние температуры на бактериальное разрушение цианидов, °С: 1-6; 2-12; 3-25

Таблица 30. **Результаты бактериально-химического обезвреживания отработанного штабеля руды от цианидов и мышьяка**

Дата	Объем растворов, $м^3$/сут	Т, °С	pH	Содержание, $мг/дм^3$		
				CN	As	Au
09.09.96	12,3	11,0	8,65	150	0,65	1,19
19.09.96	5,8	10,0	8,78	110	0,39	1,30
23.09.96	7,0	10,0	8,70	80	0,20	1,30
01.10.96	13,0	6,0	8,73	60	0,046	0,92
21.10.96	18,7	10,00	8,71	55	0,014	0,74
28.10.96	22,4	6,5	8,84	55	0,013	0,78
10.05.97	3,3	9,0	8,1	40	-	1,10
10.06.97	32,7	9,0	8,67	25	0,019	0,70
30.06.97	38,4	11,0	8,69	25,6	0,1	0,59
30.07.97	9,5	12,0	8,51	4,0	0,02	0,62
10.08.97	8,8	11,0	8,48	3,5	-	0,50
15.08.97	20,3	11,0	8,67	0,67	-	0,47
25.08.97	13,5	12,0	8,50	0,08	0,05	0,41
01.09.97	10,0	10,0	8,16	0,06	0,04	0,20
08.09.97	11,3	11,0	8,45	0,008	0,02	0,20

температура внутри кучи в холодный период года остается положительной. При этом можно ожидать адаптации микроорганизмов, находящихся в данном ценозе, к пониженным температурам, на что требуется более продолжительное время в сравнении с периодом проведения работ по обеззараживанию рудного отвала или, что также достаточно вероятно, смену популяций микроорганизмов-деструкторов цианидов. Это вызвана тем, что в основе адаптации микроорганизмов к изменениям температуры лежит утрата некоторых экзиматических реакций, что часто свя-

зано с изменениями на генетическом уровне, и поэтому может возникать при воздействии мутагенами [35, 110]. В связи с этим окончательный вывод по проблеме микробиологической деструкции цианидов в холодный период можно сделать при дополнительном изучении количества и физиологических свойств микроорганизмов.

Дополнительно при обеззараживании рудного отвала изучался способ извлечения из него золота (рис. 48). Полученные данные свидетельствуют, что процесс извлечения золота практически не изменился за указанный период работ, невзирая на изменение содержания цианидов в растворе, и был близок к показателям других участков УКВ.

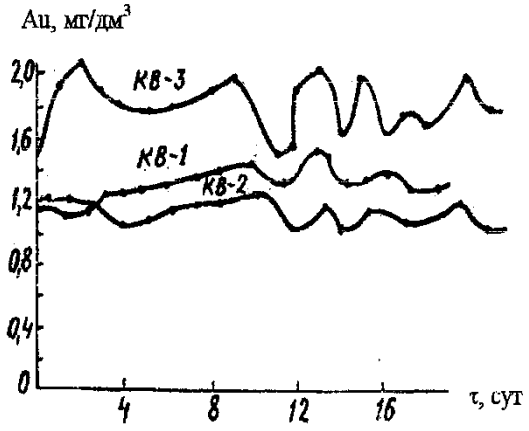


Рис. 48. Динамика извлечения золота из различных участков УКВ во время проведения промышленных испытаний по обезвреживанию отработанного отвала

Как было показано в лабораторных экспериментах, уровень снижения концентрации цианидов и мышьяка в растворах после орошения руды соответствует детоксикации внутри перколяторов. Это, по-видимому, справедливо и для состояния рудного отвала после его обработки в указанных выше условиях.

В 1996 г., в связи с кратким периодом работы, достигнуто лишь частичное обезвреживание цианидов. Их содержание в растворах после подачи воды из озера на кучу уменьшилось со 150 до 55 мг/дм^3. Вынос мышьяка с растворами сократился с 0,65 до 0,013 мг/дм^3.

В 1997 г. было достигнуто практически полное разрушение цианидов, их концентрация уменьшилась до 0,008 мг/дм^3, что позволило природоохранным органам разрешить оставить рудный штабель на хранение в естественных условиях. Внедрение данной технологии позволило получить значительный экономический эффект не только от сокращения расхода реагентов, но и благодаря дополнительно полученному золоту. По-видимому, эта технология может быть применена при разработке других месторождений золота способом кучного выщелачивания цианистыми растворами.

Таким образом, представленные результаты отражают возможность использования микроорганизмов для обеззараживания отработанных кучным выщелачиванием цианистыми растворами руд, содержащих мышьяк. Для этого могут использоваться консорциумы микроорганизмов обитателей водоемов. На Васильковском ГОКе в озеро Шункурколь, откуда были взяты илы, содержащие высокую численность микроорганизмов, участвующих в трансформациях соединений углерода, азота и серы, достаточно долго сбрасывались карьерные воды, содержащие мышьяк, что привело к их адаптации к данному химическому элементу и, как итог, к довольно эффективному удалению из растворов. В случае с обеззараживанием от цианидов не мог сказаться данный фактор, т.к. попадание в озеро было исключено. В связи с этим можно надеяться, что по мере адаптации использованного консорциума микроорганизмов внутри рудного отвала к наличию цианидов, а также к пониженным температурам показатели деструкции цианидов приблизятся к уровню удаления мышьяка и будут достигнуты нормы ПДК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перспективным методом вовлечения в сферу извлечения золота из бедных руд, отвалов и малых месторождений является кучное выщелачивание, это позволяет расширить рудную базу и повысить технико-экономические показатели золотодобывающих предприятий, что имеет существенное значение для горнодобывающей промышленности Казахстана.

В данной монографии на основе анализа современного состояния и перспективных направлений развития технологий переработки забалансовых (низкосортных) золотосодержащих руд предложен и научно обоснован принципиально новый подход к решению проблемы - разработка теории и технологии переработки такого сырья еще на стадии геолого-разведочных работ по месторождениям, что значительно повысит эффективность и сократит сроки их освоения. Комплекс проведенных работ отражает результаты лабораторных исследований, опытно-промышленных испытаний и промышленного освоения технологии кучного выщелачивания золотосодержащих руд.

Определение оптимальных параметров технологии для каждого вида руд требует проведения специальных исследований по моделированию механизма кучного выщелачивания, сорбции и десорбции золота и других элементов из растворов, их очистке, а также бактериальному и химическому обезвреживанию отработанной руды и хвостовых растворов цианирования.

Исследования по выщелачиванию золота из руд различных месторождении показали высокую эффективность как цианидного так и тиокарбамидного процессов в зависимости от типа руды и позволили разработать оригинальную поэтапную технологию кучного выщелачивания, что позволило увеличить степень извлечения золота, а также снизить расход дефицитных реагентов на процесс и выдать рекомендации для промышленного освоения предложенных технологий.

Исследования сорбционного процесса извлечения золота из цианидных растворов кучного выщелачивания проведены с использованием анионита АМ-2Б (ОСТ 95.291-79) смешанной основности, макропористой структуры. Изучение процесса сорбции золота и примесей позволило установить степень влияния различных параметров, в том числе присутствующих примесей цианидных комплексов на сорбционную емкость анионита АМ-2Б. Проведены исследования, а также расчеты коэффициентов диффузии и констант скорости сорбции золота анионитом АМ-2Б, свидетельствующие о смешанном механизме процесса. В начальный период, сорбции он носит пленочный характер с постепенным переходом к внутри диффузионному в конце. Установлены формы сорбируемых цианидных комплексов металлов, а также формы их нахождения в цианидных растворах. Предложен новый механизм взаимодействия сернокислых форм тиомочевины и анионита АМ-2Б при десорбции золота, который носит ионообменный характер, в отличие от ранее предполагаемой физической адсорбции. В результате ионного обмена тиомочевина сорбируется на смоле, занимая свободные функциональные группы, и, после заполнения вакансий, начинает частично вытеснять цианиды из сферы анионита в соответствии с рядом сродства. Вытесняемые цианиды в кислой среде разрушаются с образованием HCN и катионных комплексов. Разрушению цианидов способствует применение окислителей, в частности, сульфата Fe(III), при кислотной обработке анионитов. Определены оптимальные параметры обработки смолы растворами $Fe_2(SO_4)_3$ На этой основе разработана и испытана новая схема регенерации анионитов в условиях Васильковского ГОКа, позволяющая получать богатые по золоту элюаты с предварительным выводом металлов-примесей и разрушением роданид-иона.

Результаты исследований закономерностей сорбции металлов позволили выдать рекомендации по повышению эффективности процесса в условиях Васильковского ГОКа, при этом

рекомендовано перейти от двух к многостадийной гибкой схеме сорбции в зависимости от состава растворов и сезонного температурного режима.

Результаты по бактериальному обезвреживанию отработанных руд и детоксикации растворов позволили рекомендовать эффективные приемы деструкции цианидов и соединений мышьяка с помощью микроорганизмов, адаптированных к условиям работ Васильковского ГОКа, что позволило решить экологические проблемы приема использования цианидов.

Цель данной монографии - представить в обобщенном виде проведенные исследования по разработке технологии кучного выщелачивания золотосодержащих руд, которую можно использовать для извлечения золота на месторождениях Казахстана и стран СНГ.

Conclusion

As perspective method of inclusion into the sphere of extraction of gold from lean ores, banks and smakll deposits is the method of heap leaching which allows to enlarge ore base and to increase technical-economical indeces of gold-processing plants what is of considerable interest for mining industry of Kazakhstan.

In this monograph on the base of the analysis of modem state and perspective directions of the development of the technology of processing of low-grade gold-containing ores is offered and scientifically based principally new approach to the solution of the problem-development of the theory and technology of processing of such raw material even on the stage of prospecting works on the deposits which considerably increases the effectivity and shortens the time of their putting into production. The complex of the works done reflects the results of the laboratory studies, semi-industrial tests and industrial introduction into production of the technology of heap leaching of gold-containing ores.

Determination of the optimal parametres of the technology for each type of ores needs in fulfillment of the special studies in simulation of the mechanism of heap leaching, sorption and desorption of gold and other elements from solutions, their purification and also bacterial and chemical disposal of worked out ores and tailings of cyanidization.

Studies of gold leaching from ores of various deposits have shown the high effectivity both of cyanide and also of thiocarbamide processes in dependence of the type of the ore and have allowed to develop original stepped technology of heap leaching which has allowed to increase the degree of gold extraction and also to lower the expenditures of deficient reagentes onto the process and to give recommendations for the industrial introduction of the technology offered.

Studies of the sorption process of gold extraction from cyanide solutions of the heap leaching were made with utilization of anionite AM-2B (OST. 95.291-79) with various alkalinity and macroporous structure.

Sorption process study of gold and admixtures have allowed to fing our the degree of the influence of various parametres including present admixtures of cyanide complexes onto the sorptive of anionite AM-2B. Studies and calculations of the diffusion coefficinets and rate constants of gold sorption by anionite AM-2B were made: they indicated to mixed mechanism of the process. At the beginning stage of the sorption it has pellicular character with gradual transition to intra- diffusional character at the end. Forms of sorbable cyanide compleses of metals and also forms of their state in cyanide solutions are found out.

It is offered the new mechanism of interaction of sulphidic forms of thiourea and anionite AM-2B during gold desorption which has ion-exchange character in contrast to earlier supposed physical adsorption. In the result of ion-exchange thiourea is sorbed on the resin occupying free functional groups and after the filling of the vacancies begins partially to substitute cyanides from the sphere of anionite in accordance with the row of affinity. Substitutable cyanides in acidic media are destroyed with the formation of HCN and cationic complexes. Use of oxidizers in particular iron (III) sulphate at acidic treatment of anionites promotes break-up of cyanides. Optimal parametres of resin treatment by the solutions of $Fe_2(SO_4)_3$ are defined.

New scheme of anionites regeneration on this base is developed and tested in the conditions of Vasilkovski GOK allowing to receiverich in metals eluates with preliminary removal of metals- impurities and break-up of rodanide ion.

The results of the studies of metals' sorption mechanisms allowed to give recommendations for the process effectivity increase in the conditions of Vasilkovski GOK; and it is recommended to shift

from two-stage to multi-stage flexible scheme of sorption in dependence of solutions' composition and seasonal temperature regime.

The results of bacterial disposal of worked out ores and detoxication of the solutions allowed to recommenf the effective ways of destruction of cyanides and arsenic compounds with the help of microorganisms adapted to the conditions of the work of Vasilkovski GOK which has allowed to solve the ecological problems of cyanide utilization.

The purpose oft he present monograph - to give in condensed form the results of the studies made in the development of the technology of heap leaching of gold-containing ores which can be used for the gold extraction on the deposits of Kazakhstan and CIS-countries.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абсалямов Х.К., Кенжалиев Б.К., Бейсембаев Б.Б. Бактериально-химическая очистка оборотных растворов при обезвреживании отработанных отвалов // Тез. докл. научн.-практ. конф. "Комплексное использование минеральных ресурсов Казахстана". Ал маты, 1997. С. 101-102.

2. Абсалямов Х.К., Кенжалиев Б.К., Говядовская О.Ю. Исследование кучного выщелачивания золотосодержащих руд бесцианидными растворителями // Вестник высшей школы Казахстана. Научно-техническое приложение журнал "Поиск". 1997. № 4. С 5-9.

3. Абсалямов Х.К., Кенжалиев Б.К., Бейсембаев Б.Б. Кучное выщелачивание золотосодержащих окисленных и сульфидных руд // Тезисы докл. научн.-практ. конф "Комплексное использование минеральных ресурсов Казахстана". Алматы, 1997. С. 101.

4. Адамов Э. В. Чановый процесс бактериального выщелачивания/У Цв. Металлургия. 1989. № 3. С. 11-14.

5. Адамсон Р. Ж. Металлургия золота в Южной Африке. Иркутск. 1975. 573 с.

6. Алкауев МИ. Процессы цементации в цветной металлургии. М., 1981. 144 с.

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

8. Арене В.Ж. Геотехнические методы добычи полезных ископаемых. ML, 1975. 263 с.

9. А.с. 108076 СССР, МКИ С22В 3/00, С22В 11/04. Способ извлечения золота из щелочных производственных цианистых растворов с применением ионитов / П.Н. Плаксин, М.С. Гирдолов, Н.Б. Пашков. М.И. Иткина. Заявл. 18.03.57. Опубл. 20.08.57.

10. А.с. 351884 СССР, МКИ С12В 1/08, С12К 3/00. Штамм бактерий Bac. Mesentericus Niger-12, продуцирующий золоторастворяющие соединения / Е.Д. Коробушкина, Г.Г. Минеев, А.С. Черняк. - Заявл. 02.12.70. Опубл. 14.02.73.

11. А.с 464531 СССР, МПК С01В 27/02. Способ переработки мышьяк-содержащих отходов /' А.Н. Петров, Т.Ф. Тельных, Г.Н. Попова, В.З. Чарный. Заявл. 29.01.73. Опубл. 25.03.75.

12. 637333 СССР, МПК С02В. 1/00. Способ микробиологической очистки сточных вод / А.Н. Илялетдинов, С.Е. Якубовский, О.К. Беспамятнов и др. Заявл. 12.04.76. Опубл. 15.12.78.

13. А.с. 966116 СССР, МПК С12N 15/00. Штамм бактерий Psuedomonus Aeruginose В-2197, используемый для очистки промышленных сточных вод коксохимических производств / Р.П. Пермякова, Ю Л. Волянский, В.Д. Гришаева и др. Заявл. 04.03.81. Опубл. 07.10.82.

14. А.с. 1011557 СССР, МПК С02F 3/32. Способ очистки цианидсодержащих сточных вод / С.С. Тимофеева, О.А. Меньшикова. Заявл. 07.04.81. Опубл. 15.04.83.

15. Ас. 1022952 СССР, МПК С02F 3/32. Способ очистки воды от мышьяка ! П.М. Соложенкин, Л.Л. Любавина. НН. Ляликоваидр. Заявл. 23.01.81. Опубл. 15.06.83.

16. Ас. 1063831 СССР, МПК С12N 15/00. Штамм ТЫоЬacillus Thiocyanoxidans В-2384, используемый для очистки промышленных сточных вод коксохимических производств от роданидов / Р.П. Пермякова, В.Д. Гришаева, Ю.Л. Волянский и др. Заявл. 09.03.82. Опубл. 30.12.83.

17. А.с. 1089063 СССР, МПК С02F 3/32. Способ биологической очистки цианидсодержащих сточных вод / С.С. Тимофеева, В.З. Караева. Заявл. 23.12.82. Опубл. 30.04.84.

18. Ас. 1389207 СССР, МПК С02F 3/34. Не публикуется.

19. Ас. 1438258 СССР, МКИ С22В 3/24. Способ переработки цианистых растворов и пульп, содержащих золото / Чернов В.К.. Вотлошников Г.И. и др. - Заявл. 05.05.94. Опубл. 10.01.95

20. Барченков В.В. Основы сорбционной технологии извлечения золота и серебра из руд. Под ред. И.Ф.Барышникова. М., 1982. 213 с.

21. Бахуров В.Г., Вечеркин С.Г, Луценко И.К. Подземное выщелачивание урановых руд. М., 1969. 151 с.

22. Безденежных А.А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчеты химических констант. Л., 1978. 147 с.

23. Бейлера Дж. Химия координационных соединений. М., 1960. 285 с.

24. Бейсембаев Б.Б., Абсалямов Х.К., Кенжалиев Б.К. Изучение распространения некоторых хемолитотрофных микроорганизмов для решения экологических задач при гидрометаллургической добыче золота / Компл. йен. мин.сырья. 1997. № 2. С. 34-36

25. Бейсембаев Б.Б.. Кенжалиев Б.К., Абсалямов Х.К. Разработка технологии комплексной переработки труднообогатимых руд, полупродуктов и вторичного сырья цветных и благородных металлов // Тез. докл. научн.-техн. конференции "Комплексное освоение минеральных ресурсов. XXI век - проблемы и пути решения". Навои, 1997. С. 74.

26. Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Кучное выщелачивание сульфидных медных руд // Доклады научн. конф. "Научн.-техн, проблемы освоения природных ресурсов и комплексного развития производительных сил Прибалхашья". - Балхаш, 1988. Алма-Ата, 1989. С. 67-70.

27. Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Сорбция золота из растворов кучного выщелачивания на смоле АМ-2Б // Вест, высшей школы Казахстана. Научно-технич. приложение к журналу "Поиск". 1997. № 5. С. 5-9.

28. Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Физико-химические свойства выщелачивания халькопирита // Компл. ис- польз. мин. сырья. 1984. № 5. С. 10-13.

29. Бенденюк Л. И. Очистка сточек вод на зарубежных фабриках М., 1975, 65с.

30. Брауер Г. Руководство по сепаративной неорганической химии. М., 1956. 429 с.

31. Бруинстейн А. Применен^ микробиологических методов при подземном выщелачивании урановых руд // Биотехнология металлов. М., 1985. С. 326-339.

32. Васильев Б.Ф. Ионообменная технология обезвреживания сточных вод Зыряновской обогатительной фабрики // Цвет, металлы, 1968. № Ю. 11-15 с.

33. Волъдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. М., 1982. 376 с.

34. ВыховскийЮ А, Веллер П.Л. и др. Основы металлургии. М, 1968. Т. 5. 630 с.

35. Гамаюрова В.С. Мышьяк в экологии и медицине. М., 5993. 208 с.

36. Гельферих Ф. Иониты. М, 1962. 103 с.

37. Гликина Ф.Б., Ключников Н.Г. Химия комплексных соединений. М., 1967. 166 с.

38. Голомзик А.И. Применение бактериального выщелачивания цветных металлов из руд месторождений Урала // Применение бактериального метода выщелачивания цветных металлов из забалансовых руд. М., 1968. С. 34-39.

39. ГОСТ 10896-64. Иониты. Методы подготовки к испытаниям. М., 1992. 235 с.

40. ГоттшалкГ. Метаболизм бактерий. М., 1982, 310с.

41. Григорян В.З. Очистка от мышьяка промывного раствора сернокислотного цеха. // Цвет, металлы. 1972. № 3. С. 54-

42. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. Л., Химия. 1971. 631 с.

43. Грисбах Р.. Теория и практика ионного обмена. М., 1963.219 с.

44. Гросс Д., Скотт В. Осаждение золота и серебра из цианистых растворов древесным углем. М., ГОИНТИ, 1938. 129 с.

45. Давыдова Л. А Состояние технологии обогащения руд цветных металлов на обогатительных фабриках Канады. ЦНИИцветмет эконом, и инф., М., 1982. 92 с.

46. Дементьева Н.А., Коган Д.И., Чернов В.К., Леонов С.Б. Испытания противоточной сорбционно-флотационной технологии извлечения золота из цианистых пульп. // Цвет, металлы. 1985. № 12. С. 77-78.

47. Дементьев В.Е., Строганов Г.А., Татаринов А.П. и др. Промышленные испытания сорбционного метода извлечения золота из продуктивных ратворов кучного выщелачивания // Цвет, металлы. 1993. № 7. С. 63-65.

48. Демидов В.И., Егоров К.Г., Иванова М.И., Карташова А.С. Сорбция растворенного золота из цианистых пульп и растворов на активированном угле // Бюлл. Цвет, металлургия. 1968. № 13. С. 24-26.

49. Демидов В.И., Крайнее Р.З.. Иванова М.И, Карташова А.С. Промышленные испытания сорбционного извлечения золота из сбросных цианистых вод // Цвет, металлы. 1967. № 8. С. 44-50.

50. Демидов В.И. Применение анионитов для определения золота в цианистых растворах // Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов. М., 1968. № 12. С. 97-99.

51. Дубин М.М. Физико-химические основы сорбционной техники. М., 1935. 67 с.

52. Желиговская Н.Н., Черняев Н.И. Химия комплексных соединений. М., 1966. 388 с.

53. Живнева А.Б., Рижавская Т.Я., Киселев Н.М. Применение кучного бактериального выщелачивания для переработки золотомышьяковых руд // Кучное и подземное бактериальное выщелачивание металлов из руд. М., 1987. С. 69-70.

54. Жуков А.И., Монгайт И.Д., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод. М., 1977. 204 с.

55. Жуков ИИ. Коллоидная химия. Л., 1949. Ч. 1. 324 с.

56. Заварзин Г.А. Литотрофные микроорганизмы. М., 1972. 323 с.

57. Заявка 2219474 Великобритании, МКИ C01G 7/00. Выщелачивание золота / Д.Б. Моббе, С П. Болл, А.Дж. Монхем- лус. Заявл. 06.05.88. Опубл. 13.12.89.

58. Заявка на изобретение 3736243 ФРГ, МКИ C22B 3/00, 11/02; B02C 19/12, 23/26, 4/08, 21/02. Способ и установка для извлечения золота из руд /' Клокнер-Гумбольдт-Дойч АГ, Кельн. ДЕ. Заявл. 27.10.87. Опубл. 11.05.89.

59. Заявка Япония № 55-11916, МКИ C02F 3/34. Способ обработки сточных вод, содержащих циан / Тое дзюдо К.К. Заявл. 28.07.72. Опубл. 28.03.80.

60. Звягинцев О.Е. Геохимия золота. М., 1941. 113 с.

61. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.Д. Теория гидрометаллургичсских процессов. М. 1983. 423 с.

62. Иванов В.И., Нагирняк Ф И., Степанов Б.А. Бактериальное окисление сульфидных руд. Роль Th. ferrooxidans в окислении халькопирита и сфалерита // Микробиология. 1961. Т. 30. Вьш 4. С. 688-691.

63. Ильин Б.В. Природа адсорбционных сил. М.-Л., 1952. 121 с.

64. Илялетдинов А.Н., Камалов М.Р., Божко Н А. Бактериальное выщелачивание мышьяка из золото-мышьяковистых концентратов руд месторождений Казахстана // Жизнедеятельность микроорганизмов в природных субстратах Казахстана: Сб. тр. Института микробиологии и вирусологии АН КазССР. Алма-Ата, 1978. С. 51-56.

65. Илялетдинов А Н. Микробиологические превращения металлов. Алматы, 1984. 268 с.

66. Илялетдинов А.Н. Микробиологические превращения азотсодержащих соединений в почве. Алма-Ата, 1976. 284с.

67. Илялетдинов АН., Энкер П.Б., Власова З.Г. Микробиологическая очистка промышленных стоков от цианидов // Микробиологические методы борьбы с загрязнением окружающей среды. Пущине, 1979. С. 48-50.

68. Каковский И.А., Губайловский В В., Пирмагомедов Д.А. Исследования взаимодействия теллурида золота с водными растворами хлора// Цвет, металлы. 1974. № 2. С. 36-39.

69. Каковский И.А. К теории гидрометаллургии благородных металлов // Изв. АН СССР. ОТН. 1957. № 7. С. 29-34.

70. Каковский И.А. Набойченко С.С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. Алма-Ата, 1986. 272 с.

71. Каковский И. А., Тюрин Н.Г. Поведение золота в полисульфидных растворах при повышенных температурах и давлениях //Изв. вузов. Цвет, металлургия. 1962. N° 2. С. 104-П1.

72. Каковский И А., Халезов БД, Пирмагомедов Д А Исследования по извлечению золота из забалансовой медной руды // Тр. Унипромедь. 1975. Т. 18. С. 204-208.

73. Каковский И. А., Холманский Ю.Б. Изучение кинетики процесса цианирования меди и золота // Изв. АН СССР. ОТН. Сер. Мет. и топливо. 1960. № 5. С. 207-218.

74. Каковский И.А., Холманский Ю Б Изучение кинетики процесса цианирования серебра // Изв АН СССР. ОТН. Серия Мет. и топливо. 1959. № 5. С. 97-106.

75. Каковский И.А., Черкасов Г.Ф. О механизме взаимодействия Си, Ag, Аи с водными растворами KCN /У Изв. вузов. Цвет, металлургия. 1974. № 4. С. 87-91.

76. Камалов М.Р. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд Казахстана. Алма-Ата, 1990. 183 с.

77. Каравайко Г.И., Кузнецов СИ., Голомзик А.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. М., 1972. 248 с.

78. Каравайко Г.И. Микробиологические процессы выщелачивания. М., 1984. 88 с.

79. Карюхина Т А., Чурбанова И.Н. Химия воды и микробиология. М., 1983. 168 с.

80. Кенжалиев Б.К., Бейсембаев Б.Б., Абсалямов Х.К. Разработка технологии кучного выщелачивания золотосодержащих руд бесцианидными растворителями // Тез. докл. научно-практ. конф "Комплексное использование минеральных ресурсов Казахстана". Алматы, 1997. С. 100-101

81. Кенжалиев Б.К. Исследование кинетики и механизма растворения халькопирита в серно-кислых растворах // Компл. использ, мин. сырья. 1996. № 2. С. 38-44.

82. Кенжалиев Б.К. Исследование процесса растворения халькопирита/VКомпл. использ. мин. сырья. 1996. № 3. С 51-56.

83.Кинле Х., Валер Э. Активные угли и их применение. Л., 1984.216 с.

84. Кнунянц И.Л. Краткая химическая энциклопедия. М,, 1967. Т. 5. 444 с.

85. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л., 1970. 336 с.

86. Коробушкина Е.Д., Черняк А С , Минеев Г.Г. Исследование процесса бактериального выщелачивания // Докл. IX Всес.совещ. по хим. анализу и технологии благородных металлов. Красноярск, 1973. С. 120-125.

87. Корольков Н.Л. Теоретические основы ионообменной технологии. Рига, 1970. 335 с.

88. Коростышевский М.Б. Металлургия золота и серебра // Итоги науки и техники. Сер. Металлургия цветных металлов: Тр. ВИНИТИ. 1987. Т. 17. С. 13-30.

89. Котенко Е.А., Веселов Е.И., Александров С.М., Поле Г.П Интенсификация процессов кучного выщелачивания // Горное дело. 1994. № 12. С. 13-14.

90. Кофман В *Я.,* Хоменко JI.Е. Кучное выщелачивание золота и серебра в США // Цвет, металлы. 1985. № 10. С.88-90.

91. Крейтер В.М., Аристов В.В. и др. Поведение золота в зоне окисления золотосульфидных месторождений. М., 1958. 268 с.

92. Кузин И. А. Применение активных углей для очистки неорганических соединений // Журн. Всесоюзн. хим. общ. им Д.И. Менделеева. 1968. Т. 13. № 5. С. 551-557.

93. Кузин НА, Стражко Б.К., Зарубин О.В. Окисление активных углей активной кислотой // Ионный обмен и иониты. Изв. ВУЗов. Л., 1970. С. 173-178

94. Кузнецова Г.А., Бырдин Ю.И Проблема мышьяка в производстве цветных металлов и методы его удаления и обезвреживания. М., 1976. 102 с.

95. Кунаев А.М., Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. К вопросу о кинетике растворения и растворимости медных минералов // Тез. докл. Всесоюзной конференции "Химия и технология редких, цветных металлов и солей Фрунзе, 1982. С 41.

96. Ласкорин Б.Н., Витковская Л.П. Лебедев Е.Д. и др. Десорбция цинка и других сопутствующих примесей из золотосодержащей смолы АМ растворами едкого натра // Цвет, металлы. 1971. №4. С. 30-34.

97. Ласкорин Б.Н., Вялков В.И., Доброскин В.В. Сорбционная технология в гидрометаллургии золота // Гидрометаллургия золота. М., 1980 С 76-78

98. Ласкорин Б.Н., Токарев Н.Н., Вялков В.И. и др. Применение ионообменного процесса при обработке золотосодержащих руд Куранахского рудного поля // Цвет, металлы. 1967. № 3. С. 13-18.

99. Лодейщиков В.В. Извлечение золота из упорных руд и концентратов // Тр. Иргиредмет. М., 1968. Вып. 19. 383 с.

100. Лодейщиков В.В. Состояние исследований и проблемы практического использования гео- и биотехнологических процессов в гидрометаллургии золота // Перспективы применения гео- и биотехнологии для извлечения золота из нетрадиционного сырья. Иркутск, 1988. С. 5-19.

101. Лодейщиков В В., Стахеев И.С., Шубина О. А. Техника и технология извлечения золота из руд за рубежом. М, 1973. 288 с.

102. Лодейщиков В.В. Технология извлечения Аи, алмазов, редких и цветных металлов из руд. // Исследования по применению тиомочевины в качестве растворителя рудного Аи. Иркутск, 1968. С.72-84.

103. Лукиных Н.А., Линман Б.Л., Криштул В.П. Методы доочистки сточных вод. М., 1978. 156 с.

104. Льюис Д., Уилкинс Р. Современная химия координационных соединений. М., 1963. 353 с.

105. Маринский *Я.* Ионный обмен. М., 1968. 565 с.

106. Масленицкий И.Н., Чугаев А.В. Металлургия благородных металлов. М., 1972. 368 с.

107. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В. Металлургия благородных металлов / Под ред. Чугаева Л.В. 2-е изд. М., 1987. 432 с.

108. Меретуков М.А. Металлургия благородных металлов (зарубежный опыт). М., 1991. С. 193-196.

109. Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Современное состояние производства золота за рубежом /7 Тр. ЦНИИцветмет экономики и информации. 1985. Вып. 5. С. 10-15.

110. Мецлер Д. Биохимия. Химические реакции в живой клетке. М., 1980. С. 82-83.

111. Микробная деградация пестицидов / Под ред. Либерштейна И.И. Кишинев, 1991. 80 с.

112. Милованов JIB. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. М., 1971. 382 с.

113. Минеев Г.Г. Биометаллургия золота. М.. 1989. 159 с.

114. Минеев Г.Г., Коробушкина Е.Д., Черняк А С. О возможностях и перспективах бактериального растворения золота // Разработка и исследование металлургических процессов извлечения благородных и редких металлов из руд и концентратов. Иркутск, 1972. Вып. 27. С. 109-113.

115. Минеев Г.Г. О кучном выщелачивании золотосодержащего сырья // Цвет, металлы. 1985. № 1. С. 96-97.

116. Минеев Г.Г. Современное значение перколяционного выщелачивания золотосодержащих руд / Рукопись Иргаредмета. Иркутск, 1984. 145 с. Деп, в ЦНИИЭИцветмег. 12.09.84., № 1202 цм-84.

117. Минеев Г.Г., Сыртланова Т.С. Научно-технологические основы выщелачивания золота микробиологическими и химическими растворителями //Цвет, металлы. 1984. № 12. С. 74-76.

118. Минеев Г.Г. Участие организмов в геохимическом цикле миграции и концентрирования золота // Геохимия. 1976. № 4. С. 577-581.

119. Минеев Г.Г., Черняк А С. О возможных путях использования гуминовых соединений в гидрометаллургических процессах извлечения золота и других металлов Н ЖПХ. 1974. Т. 17. №11. С. 2503-2506.

120. Минеев Г.Г., Черняк А.С. и др. Пути и перспективы технологического освоения забалансового золотосодержащего сырья - Колыма. Иркутск, 1975. № 1. С. 28-33.

121 Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. М., 1985. 232 с.

122. Навтанович М.Л., Черняк А.С. Органические растворители в процессах переработки руд. М., 1969. 149 с.

123. Низамутдинова Р.А., Чевашева Г.Л. Применение активированных углей в гидрометаллургии золота // Тр. ЦНИГРИ. 1967. Вып. 77. С. 24-33.

124. Никитина Е.А. Гетерополисоединения. М., 1962. 190с.

125. Николаев А.В., Мазурова А.А. Захват мышьяка на осадках, образующих с ним твердый раствор // Изв. СО АН СССР, сер. биол. 1970. № 7. с. 115-118.

126. Николаев А.С., Мазурова А.А., Сердюк Т.Н., Шемонаева Т В., Бабкова Т В., Горина О С. Захват солей мышьяковой и мышьяковистой кислот фосфатом кальция. В кн. Методы очистки промышленных сточных вод. Тр. ин-та Казмеханобр. Алма-Ата, 1972. №8. С. 82-89.

127. Пат. 585390 Австралия, МКИ С22В 11/04, С22В 11/06. Выщелачивание благородных металлов в присутствии окислителя и переменного электрического поля / Бутл ер Д. 3. Заявл. 09 09 86 Опубл. 12.03.87.

128. Патент 2242422 Великобритании, МКИ.С22В 3/34. Удаление неблагородных металлов из цианидных растворов, обедненных золотом /'Taylor B.F:, Hoare D.S. Заявл. 30.03.90. Опубл. 02.10.91.

129. Патент 2006506 РФ, МКИ С22В 3/24. Способ извлечения благородных металлов / Ласкорин Б.Н., Москвичева Г.И., Жукова Н.Г., Баскаков А Н. Заявл. 17.02.92. Опубл. 30.01.94.

130. Патент 2026389 РФ, МКИ С22В 11/00. Способ извлечения золота из цианистых растворов и пульпы / Тимохин А. С, Федотов Г.П. Заявл. 14.06.93. Опубл. 20.07.95.

131. Патент 2040486 Россия, МКИ С02F 3/34. Способ очистки сточных вод от цианистых соединений / Институт металлургии и обогащения АН РК. Заявл. 24.02.92. Опубл. 27.07.95.

132. Патент 4402831 США, МПК С02F 3/34. Способ очистки сточных вод, содержащих неорганические цианиды, путем контактирования с грибницей, в которую введена цианидгидрата-

за / Эндрю Дж. Биардсмор, Гюисбороу. Заявл. 10.03.82. Опубл. 06.09.83.

133. Пат. 4645535 США, МКИ C22B 11/04. Способ извлечения благородных металлов из руд / Роджер Х. Литтл. Заявл. 15.08.85. Опубл. 24.02.87.

134. Патент 4737289 США, МПК C02F 3/34. Способ обработки сточных вод / Франк Дж. Кастальди. Заявл. 03.10.86. Опубл. 12.04.88.

.135. Патент 4790940 США, МПК C02F 3/34. Способ очистки сточных вод / Франк Дж. Касталъди. Заявл. 03.10.87. Опубл. 13.12.88.

136. Пат. 4816235 США, МКИ C01G 5/00, C01G 45/00. Извлечение серебра и марганца с использованием подкисленного раствора тиомочевины / Батрик Пезик. - Заявл. 24.02.87. Опубл. 28.03.89.

137. Пат. 4902345 США, МКИ H01L 21/20. Обработка -тугоплавких карбонатных и сульфидных руд при извлечении благородных металлов // Болл Брайен, Ван Раунд. - Заявл. 12.01.89. Опубл. 20. 02. 90.

138. Пат. 5073354 США, МКИ C22B 3/42. Способ десорбции золота и серебра с углерода / Эверетт Дж. Фультер, Джиллет Н. Дж. Заявл. 26.09.90. Опубл. 17.12.91.

139. Патент № 5100631 США, МКИ C22B 3/12. Способ кучного выщелачивания серебряных и золотых руд / А Ф Гросс. Заявл. 19.01.90. Опубл. 31.03.92.

140. Пат. 5232490 США, МКИ C01G 5/00. Окислительно-восстановительный процесс извлечения благородных металлов из MnO2 - руд, сульфидных, карбонатных материалов / Бендер Ф., Рейнольде Дж. Заявл. 3.03.92, Опубл. 3.08.93.

141. Пат. 5308381 США, МКИ C01G 3/14 Способ экстракции золота и серебра из руд и других материалов с использованием аммиака / Хан Кеннет, Менд Синлаут. Заявл. 15.04.93. Опубл. 3.05.94.

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

143. Плаксин И.Н. Металлургия благородных металлов М. 1958. 366с.

144. Плаксин И.Н., Тэтару С.А. Гидрометаллургия с применением ионитов. М., 1964. 74 с.

145. Плаксин И.Н., Юхтанов Д.М. Гидрометаллургия. М., 1949.732 с.

146. Поле Г.П. и др. Применение кучного выщелачивания при переработке некондиционных золотосодержащих руд. // Цвет, металлы. 1989. № 7. С. 129-131.

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

148. Почкина Л.Е., Ильечев С.Н. К вопросу об изучении механизма сорбционной способности анионита АП-2 *II* Тр. ЦНИИГИ. 1974. Вып. 115. С. 47-50.

149. Предпатент 5740 РК, МКИ С02F 3/34. Способ микробиологической очистки сточных и природных вод от мышьяка / Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Заявл. 12.03.97. Опубл. 15.01.88.

150. Предпатент 5741 РК, МКИ С02F 3/34. Способ обезвреживания выщелоченных золоторудных отвалов / Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Заявл. 12.03.97. Опубл. 15.01.94.

151. Предпатент 5773 РК, МКИ С22В 11/08. Способ извлечения золота из синтетических ионитов / Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К, КамаловМ.Р., СтукановВ.А. Заявл. 12.03.97. Опубл. 5.01.98.

152. Егорова НС. Промышленная микробиология. М., 1989. 688 с.

153. Пучкова МВ. Экономическая эффективность перко- ляционного выделачивания золота из старых отвалов за рубежом //Цвет, металлургия. 1985. № 2. С. 91-92.

154. Пыжов С.С. и др. Кучное выщелачивание золотосодержащих руд за рубежом // Цвет, металлы. 1984. № 11. С. 25-28.

155. Пыжов С. С Красовицкий С Л. Новые процессы извлечения благородных металлов // ЦНИИцветмет эконом, и ин- форм. Сер. тяж. цвет. мет. 1985.

156. Пыжов С.С., Макарова С.Н. Применение угольно- сорбционных технологий извлечения золота за рубежом // Цветная металлургия. 1985. № 4. С. 35-38.

157. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. Л., 1974. 194 с.

158. Рухиладзе В.Г. Мышьяк. М., 1969. 187 с.

159. Имангазиева Г.К., Любман Н.Н., Свядощ Ю.Н. и др. Сорбция золота из цианистых растворов ионообменными смолами. //Тр. ин-таКазмеханобр. 1971. № 5. С. 113-128.

160. Свядощ Ю.Н., Полетаев Э.В., Любман П.Н. и др. Некоторые закономерности сорбции и злюирования золота на основании данных инфракрасной спектроскопии // Там же, с. 146-149,

161. Селезнева О.Г., Молчанов В Н. и др. Активация минералов при измельчении. М., 1988. 208 с.

162. Сложенкин П.М., Любавина Л.Л., Копиня Т.П., Галь- ченко А.И. Утилизация мышьяксодержащих растворов с использованием модифицированных биологических сред. // АН Тадж. ССР. 1984. № 12. 721-724 с.

163. Спирин Э.К., Бубнов В.К., Ласкорин Л И. и др. Общие свойства ионообменных материалов М., 1992.235 с.

164. Ставская С.С., Удод В.М., Таранова Л.А., Кривец И.А. Микробиологическая очистка воды от поверхностно-активных веществ. Киев, 1988. 183 с.

165. Строганов Г.А., Дементьев В.Е., Татаринов А.П. и др. Извлечение золота низкоосновными анионитами // Цвет, металлы. 1991. № 6. С. 68-69.

166. Таскин НИ., Полетаев Э.В., Романенко А.Г. и др. Исследование комплексных цианидов золота и серебра при их сорбции активным углем с использованием ИК-спектроскопии // Ионный обмен в гидрометаллургии и очистке сточных вод. 1972. № 10. С. 31-33.

167. Телегина JI.E. и др. Использование метода кучного выщелачивания для переработки бедных золотосодержащих руд // Цвет, металлы. 1984. № 7. С. 44-47.

168. Телегина Л.Е., Кофман В.Я., Мазур К.В. Использование процесса "уголь в пульпе" на зарубежных золотоизвлекательных предприятиях // Цвет, металлы. 1983. № 2. С. 96-99.

169. Телегина Л.Е. Основные направления в технологии извлечения золота за рубежом //Бюл. Цвет, металлургия. 1986. № 4. С.86-88.

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

171. Фридман ИД., Здорова Э.П. Некоторые параметры электролитического способа извлечения золота из насыщенных анионитов // Технология обработки и вещественный состав золотосодержащих руд и песков: Тр. ЦНИГРИ. 1969. Вып. 82. С. 47-54.

172. Фридман Н.Д., Почкина Л.Е. Использование ионного обмена для осаждения золота из цианистых пульп // Тр. ЦНИГРИ. 1969. Вып. 82. С. 27-40.

173. Фридман И.Д., Почкина Л.Е., Здорова Э.П. и др. Ионообменная технология в гидрометаллургии золота // Цветные металлы. 1970. № 3 С 70-74

174. Фридман И.Д., Почкина Е.Л., Здорова Э.П. Сорбционое выщелачивание золотосодержащих руд с использованием ионообменных смол // Технология обработки и вещественный состав золотосодержащих руд и несков. Тр. ЦНИГРИ 1969. Вып. 82. С. 40-47.

175. Фридман И.Д, Филимонов Н.В , Никулин А.И. Лабораторные и полупромышленные испытания сорбционно- флотационного концентрата // Тр. ЦНИГРИ. 1974. Вып. 15. С. 42-46.

176. Фридман И.Д., Шахова А.А., Почкина Л.Е.. Здорова Э.П. Использование ионного обмена в гидрометаллургии золота // Технология обработки и методы анализа руд благородных, цветных и редких металлов. Тр. ЦНИГРИ 1967. Вып. 77. С. 13-23.

177. Хабаши Ф Основы прикладной металлургии. М., 1975. Т. 2. 392 с.

178. Хайретдинов И.А, Меньшиков В.Г. Кучное выщелачивание золота Муртыкты /7 Горный журнал. 1997. № 5-6. С. 142-143.

179. 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.

180. Черняк А.С., Минеев ГГ. О перспективах бактериальных методов обработки руд // Добыча и обработка руд редких, цветных и благородных металлов. Тр. Иргиредмет. М., 1965. Вып. 13. С. 367-376.

181. Шабарин С.К. Сб. науч. то. Гинцветметзолото. М., 1950. С. 36.

182. Энкер П.Б., Абдуллина Н.Н, Механизм биохимического разрушения флотореагентов и цианидов в сточных водах. //Тр. института КазМеханобр. 1986. № 29. С. 41-50.

183. Юровская Е.М. Бактерии, окисляющие роданистые соли в промышленных сточных водах. //Микробиологический журнал. 1971. Т. 33. В. 2. С. 692-694.

184. Юровская Е.М. Микробиологическая очистка промышленных сточных вод. Киев, 1984. 148 с.

185. Яковлев С.В., Карелик Я.А., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В. Очистка производственных сточных вод. М., 1978. 156 с.

186. Ясюкевич С М. Применение активного угля в процессах гидрометаллургии и флотации // Цвет, металлы. 1939. № 6. 20 с.

187. Ясюкевич С. М. Флотация золота, адсорбированного из растворов на активном угле // Горно-обогатительный журнал. 1937. № 1. С. 3-8.

188. Andersen IB., Fitzpatrich BE Test of thioureaieaching of gold ores by the Company Pleuty River Mining // Delft Progr Rept. - 1989. V. 13. № 3. - P .409-427.

189. Attia Y.A., Litchfield J.H, Vaaler L..E. Biotechnology in the processing of gold ores and concentrates // World Mining Eguip. 1984. 8. №7. P. 80-83.

190. Bhakta P., Lanolhaus L.W. Lei K.P.V. Alcaline oxidative leaching of gold bearing arsenopyrits ores // Rep!. Luvest Bur cluners M.S. Deri. Luter. 1989. № 9258. P. 1-12.

191. Burkin A.K. The chemistry of Hydrometallurgjcal processes. London, 1966. 150 p.

192. Caideird, Ciminelii. Thiourea leaching of unyielding gold-containing concentrate // XVTII Lut Mineral Processing Congress-Silney. Parkville, 1993. P. 1123-1128.

193. Clem B.H. Heep leaching and silver ores // Eng and Mining J. 1982. V. 183. № 4. P. 68-76.

194. Daytion Stauly H. Perspectives of development of heap chemical heap leaching of improverished lean ores // Bud and Mining J. 1987. V. 184. № 12. P. 24-28

195. Duncan D.N., Waksraan C.A. Process for removing precions from metals from ore Nev // Selver Technology. 1984. January. P. 58.

196. Duphis C., Chal E. Stability of thiourea during the process of gold leaching from chalcopyrite concentrate // Proc. Symp. Precious and Rare Metals. Amsterdam, 1989. P. 521-525.

197. Fleming C.A., Cromberge G. Small-scate pilat-plant rests on the RlP-extraction of gold from cianide media // J.S. Afr. Lust. Min. Metall. 1984. Vol. 84. № 11. P. 369-378.

198. Fleming C.A. Novel process for recovery of gold cyanide from strong - base resing // Extr. Met. 85. Pap. Symp. London. 9-12 Sept. - London, 1985. P. 757-787.

199. Foo Kevin Bath. Perspectives of the new technologies in gold production // Gold Forum Thechnol. and Pract Littletion. 1989. P. 233-250.

200. Gao Chandling, Au Liexue. Gold leaching by the thiourea solutions with low concentration H Trans. Nonfeiraus metals. Soc China. 1992. 2. № 4. P.21-25.

201. Groandev Sioyan, Grc-ndeva V. Microbiological leaching of gold // Precious and Rare Metal Technolog. Amsterdam, 1989. P. 255-262.

202. Harris R, Knowles C. Ct. Gcolation and growth of a Psendomogas sp. uhat utilige ccganide as a Source of nitrogen. G. gen. Microbid. 1983. V. 129. № 4. P. 1005-1011.

203. Hill S.D. The carbon-ip-pulp process // Inf Circ. Bur. Mines. U.S. Dep. Inter. 1986. № 9059. P.40-43

204. Huyhua J. C., degarra C. R, Gundilez J H A comparative study of oxidans on gold silver dissolution in acidic thiontea solutions // Presions Metals 89. Proc. Jut. Symp. TMS Annu Meet. Las Vegas, 1989. P. 28-33.

205. Janisch P R. Gold in South Afrika // J.S. Arf. Jnsr. Min. Metall. 1986. V. 86. № 8. P. 273-316.

206. Jyjth N, Sudha K.N, Natarajan K.A. Selektive bioleaching of mihcd sulfides under an applied potential // Biohydrometallurgy'89, Jackson, Wyo., Aug. 13-18, 1989. Abstr. / EMR Canmet. US Bumines-US DOE.S.J, S.a. 1989. P.5.

207. Kappes Daniel. Techniche advances in precions metals heap leaching // II Econ and Pract. Heap Leach Cold, Mining; Workshop Conl, Cairns 3-6 Aug, 1988. Austral Inst. Mining and Met. Parkvile, 1988. P. 59-61.

208. King D.I., Dahya AS. Developments in Carbon-in-Pulp technology for gold recovery // CM Bull. 1983. V.76. № 857. P. 55-61.

209. Legarra C., Huyhue L, Gundiler L. Leaching of manganese, gold and silver-containing ores with the help of thiourea // Proc Symp Precious and Rare Metals, Amsterdam, 1989. P. 209-223.

210. Li Juling, Zhang Weng. Development of the process of thiourea leaching of gold and silver from complex sulphide concentrates //Nonferrous metals. 1989. V.41. № 3. P. 67-71.

211. Loks Chevitz Ad. Use of heap leaching on small gold- extract ting enterprises and banks containing gold // Miner Met. 1984. V. 48. № 454. P. 4-16.

212. Muir D M, Minchliffe W.D, Griffin A Elution of gold from carbon by the micron solvent distillation procedure // Hydrometallurgy. 1985. V. 14. № 2. P. 151-169.

213. Murthy D. Microbiological treatment increases the leaching of gold and silver from sulphide banks with thiourea // Hydrometallurgy. 1990. V. 25. №]. p. 5i_60.

214. Norris P.R. Bacterial leaching of minerals H 8th Int Biotechnol. Symp. Paris, 1989. P. 1119-1130.

215. Ortiz. Gold Fields first U.S. gold mine // Mining Mag. 1983. V. i48. № 4. P. 266-267.

216. Parkhurst D. The heap leach-carbon adsorbtion method for processing gold ores // California mining. 1982. V. 51. N 10. P. 34-42.

217. Paruchuri v. d., Shivaruman N., Kumaran P. Microbion transforormation of thiocyanat Envirom Pollut. 1990. Y. 68. N 1-2. P. 15-28.

218. Pat. 2371119 USA, MKI 75-106. Process of recovery of precious metals / Frederik F. Nachod. Claimed 28.03.42. Published 6.03.45.

219. Pat. 4190433 USA, MKI C01G 5/00. Air mixadidation for the extraction of metals from leach able ores / K. Hugnes. Claimed 15.06.78. Published 26.02.80.

220. Pat. 4269808 USA, MKI C22B 11/04. Method of simultaueonsly subjecting ores to pulverizattion and Leaching or extraction / Kawabata Shugehatsu, Seika Sanoyo Co. Ltd. Japan Power Co Ltd. Claimed 9.08.79. Published 26.05.81.

221. Pat. 4384889 USA, MKI C22B 11/04. Simultaneous leaching and cementation of precious metals / Wiwiorowski T.K., Moileve P.D. Fecport Research and Development Co. Claimed 15.04.81. Published 24.05.83.

222. Pat. 5071477 USA MKI C22B 3/44. Gold recovery process from unyielding ores / Kennetoi G. Thomas, Mississauge Canada, Herman; Barrick Ressoures Corporation of Toronto Ontario Canada. Claimed 03.05.90. Published 10.12.91.

223. Pat. 5279802 USA MKT C01G 55/00. Precious metal recovery process from sulfide ores / Clouyh Thomas J. Claimed 26.08.92. Published 18.01.94.

224. Pesic Batric, Seal Thorn: Dissolution of silver wicth thiourea.The rotating dist study // Presions Metals 89: Proc. Jnt. Symp. TMC, Annu Meet. Las Vegas, 1989. P. 261-285.

225. Randsepp a.o. Gold leaching by thiourea in continuous process on pilot plant // Proc itn Symp. Met. Gold Met, Wininis. 1887 г.

226. Sawger F.P., Hendrix I.L. Sodium Hipochlorite pretreatment for the heap leaching of carbonaceons gold over Proc ist

Int // Conf. Hydromet, Beijing, 1988. Beijng Oxford etc., 1989. P. 452-456.

227. Whincup P.R. Mc. Donald DC., Duke H. In situ leachung of Westen Australian palneoihannel gold // Gold Forum Technol and Pract. World Gold -89. Proc. Iloilht. Int. Meet Batween SME and Aus IMN, Reno, Nev. Nov. 5-8, 1989. Littleton (Golo), 1989. P. 261-269.

228. White G.H., Gones D.D., Huang D., Gauthier G.G., Conversion of cyanide to forniate and ammonia by f Psendomonas oftained from mdastrial waster water. G. Jnd. microbiol. 1988. V. 3. № 5. P. 263-272.

229. Xia Gumugvei, Wang Dan. Gold extraction process study by thiourea at the process DL Proc // 1st Conf Hydromet. Beijing. 1989. P. 521-525.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 5
Г л а в а 1. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НИЗКОСОРТНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД …...7
Г л а в а 2. ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА…….20
Характеристика руд и выбор растворителя .....….20
Руда Мукурского месторождения ..……. ..27
Перколяционкое выщелачивание окисленной золотосодержащей руды Васильковского месторождения цианидными растворами …….32
Физико-химические исследования продуктов перколяционного выщелачивания золотосодержащей руды……..…….…49
Г л а в а 3. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИОНООБМЕННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА АНИОНИТОМ АМ-2Б ИЗ БЕДНЫХ ЦИАНИДНЫХ РАСТВОРОВ.....51
Сорбция золота из растворов …….51
ИК-спектроскопическое изучение сорбции металлов 7 0
Г л а в а 4. ДЕСОРБЦИЯ ЗОЛОТА И РЕГЕНЕРАЦИЯ ИОНИТОВ 83
Г л а в а 5. ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО (КУЧНОГО) ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД МУКУРСКОЙ З О Н Ы ……106
Технологическая схема установки перко-

ляциоиного выщелачивания ..... .107
Методика проведения испытаний ..... .108
Выщелачивание руды сернокислыми растворами тиомочевины в присутствии сульфата железа (Ш)110
Выщелачивание руды серно-кислыми растворами тиомочевины после предварительной обработки ее растворами сульфата железа (Ш) 112

Глава 6. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ И ПРОМЫШЛЕННОЕ ОСВОЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД НА ВАСИЛЬКОВСКОМ ГОКЕ 117
Опытно-промышленные испытания технологии кучного выщелачивания руды 117
Промышленное освоение технологии кучного выщелачивания 123

Глава 7. РАЗРАБОТКА И ОСВОЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ОТВАЛОВ РУД 147
Современное состояние биоочистки отходов золотоизвлекающих производств 147
Разработка технологии биоочистки отходов Васильковского ГОКа.....152
Освоение технологии обезвреживания отвалов Васильковского ГОКа 160

Заключение 166
Литература 172

CONTENTS

Prefage ……..…….5
Chapter 1. COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF VARIOUS METHODS… 7

Chapter 2. STUDIES OF PERCOLATION LEACHING OF GOLD ..... ….. 20
Characteristics of ores and choice of solvent …..20
Ores of Mukur ore deposit ……..27
Percolation leaching of oxidized goldcon taining ore from Vasilkovski ore deposit by cyanide solutions ..... ……32
Chemical-physical studies of the products of percolation leaching of gold-containning ores…….49

Chapter 3. STUDY OF THE MECHANISMS OF ION-EXCHANGE EXTRACTION OF GOLD BY ANIONITE AM-2B FROM LEAN CYANIDE SOLUTIONS ..... ……51
Gold sorption from solutions …….51
IR - spectroscopical study sorption of metals ……70

Chapter 4. DESORPTION OF GOLD AND IONITES REGENERATION ..... …….83
Chapter 5. SEMI-INDUSTRIAL TESTS OF PERCOLATION (HEAP) LEACHING OF GOLD-CONTAINING ORES OF MUKUR ZONE ……..106
Technological scheme of the eguipment of percolation leaching..... ……..107
Tests fulfilment methods …… . . 108

Ore leaching by sulphuris solutions of thiourea at the presence of iron (III) sulphate …… 110
Ore leaching by sulphuric solutions of thiourea after preliminary treatment of it by the solutions of iron (III) sulphate ……..……1 1 2

C h a p t e r 6. PILOT-PLANT TESTS AND INDUSTRIAL DEVELOPMENT OF THE TECHNOLOGY OF HEAP LEACHING OF GOLD-CONTAINING ORES ON VASILKOVSKI GOK ……117
Pilot-plant tests of the technology of heap leaching of ore..... …117
Industrial introduction of the technology of heap leaching …...…….123

C h a p t e r 7. DEVELOPMENT AND INTRODUCTION OF THE TECHNOLOGY OF DISPOSAL ON WORKED OUT BANKS OF ORES …….147
Modern state of biopurification of wastes from gold-extractive industry ……..1 4 7
Development of the technology of biopurification of the wastes of Vasilkovski GOK ……..…152
Introduction of the technology of the disposal of the banks of Vasilkovski GOK …… 160

Conclusion
Bibliography

Научное издание

БЕЙСЕМБАЕВ Булат Балтакаевич
КЕНЖАЛИЕВ Багдаулет Кенжалиевич
АБСАЛЯМОВ Хасен Кабдулович и др.

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА

Утверждено к печати Ученым советом Института металлургии и обогащения Министерства науки - Академии наук Республики Казахстан

Сдано в набор 19.08.98. Подписано в печать 27.08.98.
Формат 60x90$^{1}/_{16}$. Бум. типографская. Компьютерный набор. Печать офсетная. Усл.-п. л. 11,6. Тираж 1000. Заказ 110.

Издательство «Гылым»
480100, Алматы, ул. Пушкина. 111/113
Типография издательства «Гылым»
480021, Алматы, ул. Шевченко, 28