

Библиотечка
молодого
рабочего
цветной
металлургии

В.В. БАРЧЕНКОВ

**ОСНОВЫ
СОРБЦИОННОЙ
ТЕХНОЛОГИИ
ИЗВЛЕЧЕНИЯ
ЗОЛОТА
И СЕРЕБРА
ИЗ РУД**

Рецензент *И.Ф.Барышников*

УДК 669.213+669.223

Основы сорбционной технологии извлечения золота и серебра из руд. Барченков В.В. М., "Металлургия", 1982 (серия "Библиотечка молодого рабочего цветной металлургии"), 128 с.

В книге изложены основные сведения по теории ионного обмена. Описаны технология сорбционного выщелачивания благородных металлов из рудных пульп, регенерации ионитов, обезвреживания цианистых промышленных стоков хлорной известью и жидким хлором, а также способы получения готовой продукции. Рассмотрены принципы действия, устройство и правила эксплуатации основного сорбционного оборудования.

Освещены вопросы техники безопасности при работе с реагентами и сорбционным оборудованием.

Книга предназначена для рабочих золотоизвлекательных фабрик – аппаратчиков сорбции, регенерации, электролизерщиков, растворщиков реагентов, хлораторщиков, контролеров ОТК. Может быть полезна учащимся ПТУ. Ил. 45. Табл. 1. Библиогр. список: 52 назв.

Валерий Васильевич БАРЧЕНКОВ

ОСНОВЫ СОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ИЗ РУД

(серия "Библиотечка молодого рабочего цветной металлургии")

Редактор издательства **М.И. Заславская**

Художественный редактор **А.И. Гофштейн**

Технические редакторы **Т.М. Дудаева, Л.С. Ермакова**

Корректоры **И.Д. Король, Г.Ф. Лобанова**

ИБ № 2237

Подписано в печать 17.05.82

Т-09965

Формат бумаги 60×90 1/16

Бумага офсетная № 2

Печать офсетная. Печ. л. 8,0

Кр.-отт. 8,25

Уч.-изд. л. 9,9

Тираж 1050 экз. Заказ 2057

Цена 50 к.

Изд. № 0594

Набрано в издательстве "Металлургия" на композере ИБМ-82 оператором Сизовой Л.В.

Ордена Трудового Красного Знамени

издательство "Металлургия", 119034, Москва, Г-34,

2-й Обыденский пер., д. 14

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома

при Государственном комитете СССР

по делам издательств, полиграфии и книжной торговли

г. Москва, Волочаевская ул., д. 40

Б $\frac{2603000000 - 122}{040(01) - 82}$ Ч. II. – 82

ПРЕДИСЛОВИЕ

В "Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1981—1985 годы и на первый период до 1990 года", утвержденных XXVI съездом КПСС, предусматривается дальнейшее развитие цветной металлургии. Должно увеличиться также и производство драгоценных металлов. Прирост производства продукции должен быть получен главным образом в результате повышения производительности труда.

В последние годы на ряде предприятий золотодобывающей промышленности успешно внедрена ионообменная технология, которая позволила улучшить некоторые технико-экономические показатели переработки руд и концентратов.

Для успешного освоения новой технологии, получения высоких технологических показателей по извлечению благородных металлов обслуживающий персонал и инженерно-технические работники золотоизвлекательных фабрик должны хорошо знать теорию ионообменного процесса и его закономерности, практику работы действующих предприятий с применением сорбционных процессов.

Однако до сих пор отсутствует литература, освещающая опыт работы сорбционных фабрик, нет руководств, по которым можно обучать рабочих новым специальностям, появившимся при внедрении ионообменной технологии в гидрометаллургию золота и серебра. Цель настоящей книги — восполнить по возможности этот пробел. За большую помощь и участие в написании книги автор выражает признательность и благодарит И.Ф.Барышникова.

ВВЕДЕНИЕ

Содержание золота в рудах по сравнению с другими металлами очень мало, что сильно затрудняет его извлечение. До настоящего времени одним из основных методов получения золота из руды являлось цианирование с последующим осаждением металла из осветленных цианистых растворов цинковой пылью. Этот процесс применяется много лет, хорошо освоен, детально изучен, но имеет ряд существенных недостатков: 1) продолжителен (24-72 ч); 2) при фильтрации цианистых пульп, особенно глинистого состава, не достигается полной отмывки растворенного золота и часть его теряется с неотмытыми хвостами; 3) присутствующие в руде вместе с золотом цветные металлы — медь, цинк, мышьяк, сурьма и др. при цианировании образуют растворимые цианистые комплексы, которые вызывают замедление растворения золота и при определенных условиях увеличивают расход цианида. При этом зачастую извлечение основного металла уменьшается; 4) наличие в трудных пульпах тонких шламов значительно затрудняет операции сгущения и фильтрации цианистых пульп; 5) необходимость фильтрации больших объемов пульпы.

Кроме этого, запасы богатых золотосодержащих руд постепенно сокращаются и с течением времени в обработку начинают вовлекаться руды с более низким содержанием металла, что требует увеличения масштабов переработки горнорудного сырья.

Все это приводит к необходимости искать новые пути интенсификации процессов извлечения золота из руд. Один из таких путей — применение ионного обмена, который в сочетании с цианистым процессом и другими способами обогащения позволяет повысить общее извлечение благородных металлов, исключить из технологических схем менее выгодные операции фильтрации пульпы и обеспечить получение высококачественной готовой продукции с высоким содержанием драгоценных металлов (до 95—97%).

Попытки извлечения золота с помощью ионного обмена были предприняты в начале XX в., но вплотную этим стали заниматься лишь в последние три десятилетия. К этому времени в промышленности был накоплен богатый опыт по применению ионного обмена в процессах обессоливания воды и в технологии извлечения урана из руд, поэтому исследования, связанные с применением ионообменного процесса в гидрометаллургии золота, и последовавшие затем работы по внедрению его в золотодобывающую промышленность развивались достаточно интенсивно.

В 50-е годы большой вклад в изучение ионообменных процессов гидрометаллургии золота внес коллектив научных сотрудников Московского института цветных металлов и золота им. М.И.Калинина под руководством чл.-кор. АН СССР И.Н.Плаксина. Позднее эту работу возглавил чл.-кор. АН СССР Б.Н.Ласкорин. Объединенными усилиями целого ряда исследователей были испытаны многие синтетические ионообменные смолы, изучены закономерности сорбционного процесса и отработаны методы десорбции и регенерации смол.

В золотодобывающей промышленности одним из первых объектов промышленного использования сорбционной технологии стали глинистые золотосодержащие руды одного из месторождений. Сложность обработки этих руд вызывалась значительными трудностями при фильтрации рудных пульп, в составе которых содержалось большое количество первичных глин ($\geq 60\%$ от общей массы руды).

На основе результатов исследований указанных руд разработана бесфильтрационная схема сорбционного извлечения золота. С целью проверки эффективности и определения оптимального режима сорбционной обработки глинистой руды в 1967 г. построена одна из первых в Советском Союзе крупная опытно-промышленная ионообменная установка с производительностью по руде до 200 т/сут.

Результаты работы этой установки в течение трех лет подтвердили эффективность сорбционного метода извлечения золота из глинистых руд, а ее технико-экономические показатели послужили исходными данными для разработки проекта реконструкции одной из действующих золото-извлекательных фабрик с переводом ее на сорбционный процесс. Реконструкция фабрики позволила на тех же производственных площадях более чем вдвое увеличить производительность по переработке руды и улучшить технологические показатели.

В 1973 г. на одной из фабрик введен в эксплуатацию цех цианирования и сорбционного выщелачивания углистого концентрата, а через несколько лет вступила в строй сорбционная фабрика по переработке золото-серебряных руд. В 1975—1980 гг. сорбционная технология извлечения золота внедрена еще на трех фабриках.

Таким образом, ионообменный процесс получил довольно широкое распространение в практике гидрометаллургической переработки золото-содержащих руд и в настоящее время в сочетании с другими способами обогащения руд стал одним из ведущих процессов извлечения драгоценных металлов.

Сорбционное извлечение благородных металлов из руд является одним из гидрометаллургических процессов, основу которых составляет перевод металла из руды или какого-либо технологического продукта в раствор путем выщелачивания и выделения металла из раствора. Для понимания сущности и механизма протекания этих процессов необходимо хорошо знать и представлять основные закономерности химии неорганических и органических веществ, свойства и поведение водных растворов солей, кислот и оснований в различных условиях производства.

В связи с необходимостью использования химических законов и терминов, применяемых при изложении вопросов сорбционной технологии, приводим основные сведения о химии водных растворов, органических и комплексных соединений.

1. ОСНОВЫ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО УЧЕНИЯ

Все вещества состоят из молекул и атомов. *Молекула* — это наименьшая частица вещества, сохраняющая состав и химические свойства данного вещества. Молекула не может дробиться дальше без изменения свойств вещества. Между молекулами существует взаимное притяжение, различное у разных веществ. В то же время между молекулами имеются промежутки, от которых зависит объем вещества, изменяющийся под воздействием внешних условий.

Молекулы любого вещества находятся в непрерывном движении. Одним из доказательств этого служит явление диффузии.

Молекулы состоят из атомов — химически неделимых частиц. *Атом* — это наименьшая частица химического элемента, сохраняющая его свойства. Атомы различаются по химическим свойствам и массе. Вид атомов, обладающих одинаковым зарядом ядра и, следовательно, одинаковым числом электронов в атомной оболочке, называется химическим элементом. Атомы одного и того же элемента могут отличаться только массой (изотопы).

Понятие "химический элемент" в равной мере относится к атомам данного элемента, как находящимся в свободном виде, так и входящим в состав соединений. Соединения элементов обозначаются химическими формулами. *Химическая формула* — это изображение состава вещества посредством химических знаков — символов. Химические формулы обозначают молекулу вещества, ее качественный и количественный состав. Например, формула воды H_2O показывает, что в состав ее молекулы входят два атома водорода и один атом кислорода.

В зависимости от того, состоит ли молекула из атомов одного и того же элемента или из атомов различных элементов, все вещества делятся на простые и сложные. Простыми веществами называют такие молекулы, которых состоят из атомов одного элемента. Молекулы простых веществ могут состоять из одного (He , Ne и т.д.), двух (O_2 , N_2 и т.д.) и большего числа атомов одного элемента.

Сложными веществами или химическими соединениями называются такие, молекулы которых состоят из атомов двух и более элементов. Например, вода H_2O , углекислый газ CO_2 , сода Na_2CO_3 и др. Атомы, вступившие в химическое соединение друг с другом, не остаются неизменными. Они оказывают друг на друга влияние. В различных молекулах атомы находятся в различных состояниях. Вот почему молекулы сложного вещества нельзя рассматривать как простую сумму входящих в ее состав атомов элементов.

Атомы и молекулы чрезвычайно малы. Непосредственно их наблюдать не удастся. Однако косвенным путем наука доказала не только их наличие, но и определила их размеры и массу. Поскольку эти величины весьма малы, на практике пользуются не абсолютными, а относительными массами атомов и молекул.

Атомная масса — это масса данного элемента, выраженная в кислородных единицах. Так, атомная масса золота равна 197; это значит, что атом золота в 197 раз весит больше атома водорода, который равен 1/16 части массы атома кислорода.

Молекулярная масса — это масса молекулы данного вещества, выраженная в кислородных единицах. Она равна сумме атомных масс элементов всех атомов, входящих в состав молекулы.

Всякие изменения, происходящие с веществом, называются явлениями. Явления бывают физические и химические.

Физическими называются такие явления, которые приводят к изменению формы, агрегатного состояния, температуры вещества, не влияя на его состав. Химический состав вещества в результате физического явления не изменяется. Например, воду можно превратить в лед, но химический состав ее останется прежним.

Химическими называются такие явления, при которых происходит коренное изменение состава и свойств вещества. В результате химических явлений одни вещества превращаются в другие, т.е. изменяется состав молекул, образуются молекулы новых веществ. Атомы при химических превращениях остаются неизменными. Примером может служить разложение известняка при прокаливании:



Химические явления иначе называют *химическими реакциями*. Все химические реакции сопровождаются либо поглощением тепла (эндотермические реакции), либо выделением тепла (экзотермические реакции). В реакции могут вступать и простые вещества, и элементы, входящие в состав сложных соединений. Тогда массовые количества одного из элементов, входящих в этих соединениях на одно и то же количество другого элемента, соотносятся между собой, как простые целые числа. Эти соотношения выражают закон кратных отношений.

2. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И УРАВНЕНИЯ

Химические реакции выражают химическими уравнениями, которые состоят из двух частей, соединенных знаком равенства. В левой части ура-

внения записываются формулы веществ, вступающих в реакцию, в правой — формулы веществ, полученных в результате реакции.

Уравнением химической реакции называется изображение химической реакции при помощи символов химических элементов и химических формул, соединенных знаком плюс и знаком равенства. Химическое уравнение выражает не только качественную, но и количественную сторону реакции и составляется на основе закона сохранения массы веществ.

Первоначально записывают формулы веществ, вступающих в реакцию и получающихся в результате реакции, а затем находят коэффициенты к атомам и молекулам тех и других веществ. После расстановки коэффициентов количество атомов в веществах, вступающих в реакцию, должно быть равно таковому в веществах, получившихся после реакции. Например, в окончательном виде уравнение реакции взаимодействия металлического цинка с соляной кислотой можно записать так:



Различают следующие четыре типа химических реакций.

Реакции соединения, при которых из молекул двух и более веществ получаются молекулы одного вещества. Исходными веществами могут быть простые и сложные вещества, например:



Реакции разложения, при которых из молекул одного вещества образуются молекулы нескольких веществ. Конечными продуктами могут быть простые и сложные вещества, например:



Реакции замещения, когда атомы простого вещества замещают атомы элемента в молекулах сложных веществ. В результате реакции образуются новые — простые или сложные вещества:



Реакции обмена, в ходе которых молекулы сложных веществ обмениваются своими составными частями:



К последнему типу реакций относятся реакции ионного обмена, которые происходят в процессе сорбционного выщелачивания золота и серебра из руды.

3. ОКИСЛЫ, ОСНОВАНИЯ, КИСЛОТЫ И СОЛИ, ИХ СОСТАВ И СВОЙСТВА

Все сложные неорганические вещества делятся на четыре группы или классы: окислы, основания, кислоты и соли.

Окислами называются сложные вещества, в состав молекул которых входят атомы кислорода и какого-нибудь другого элемента. В зависимо-

ли от того, является ли этот другой элемент металлом или неметаллом, окислы делятся на основные и кислотные.

Основными окислами называются такие окислы металлов, которым соответствуют гидраты, относящиеся к классу оснований. К ним относятся Na_2O , K_2O , CuO , BaO и др. Если второй элемент – неметалл или металл, проявляющий высшую валентность, то такие окислы называются *кислотными*. К ним относятся CO_2 , SO_3 , P_2O_5 , Mn_2O_7 и др. Химические свойства окислов определяются отношением их к воде. Основные окислы, растворяясь в воде, вступают с ней в реакцию и образуют основания:

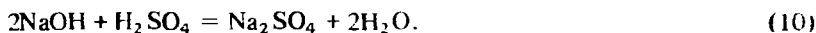


Кислотные окислы взаимодействуют с водой и образуют кислоты:



Основаниями или гидратами окислов называются сложные вещества, молекулы которых состоят из атома металла и одной или нескольких гидроксильных групп. Число гидроксильных групп в молекуле основания зависит от валентности металла и равно ей, например KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Все основания – вещества твердые, имеющие различную окраску. Некоторые основания хорошо растворимы в воде (NaOH , KOH и др.), однако большинство из них в воде не растворяется. Растворимые в воде основания называются *щелочами*. Основания взаимодействуют с кислотными окислами и вступают в реакцию с кислотами, образуя соответствующую соль и воду. Реакция взаимодействия основания с кислотой называется *реакцией нейтрализации*, так как после ее окончания среда становится нейтральной. Эту реакцию широко применяют при обезвреживании кислых или щелочных стоков на многих предприятиях, например:



Кислотами называются сложные вещества, в состав молекул которых входят атомы водорода, способные замещаться или обмениваться на металл. В зависимости от числа атомов водорода в молекуле кислоты они могут быть одно-, двух- и трехосновные. Часть молекулы кислоты без водорода называется кислотным остатком. Кислоты взаимодействуют со многими минеральными и органическими веществами, с металлами, основаниями, солями.

Солями называются сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов металлов и кислотных остатков. Соль представляет собой продукт полного или частичного замещения атомов водорода кислоты металлом. Различают следующие группы солей: а) средние соли – все атомы водорода в кислоте замещены металлом, например Na_2CO_3 , K_3PO_4 и др.; б) кислые соли – не все атомы водорода замещены металлом, например NaHCO_3 , CaHPO_4 и др.; в) двойные соли – атомы водорода кислоты замещены не одним, а двумя металлами; двойные соли образуются только при реакциях с двухосновными кислотами, например соль $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$.

Кислые соли получают при неполной нейтрализации кислоты основаниями, т.е. основания берут в количестве, недостаточном для полной нейтрализации кислоты, например:



4. РАСТВОРЫ. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ

В гидрометаллургии золота и серебра все процессы происходят в водных растворах, состав и свойства которых очень разнообразны. Если в одном веществе распределить в виде мельчайших частичек другое вещество, то полученная система будет называться дисперсной. Вещество, в котором распределяется другое вещество, называется средой или растворителем, а то, которое распределяется, — фазой, или растворенным веществом. Если фазой является твердое вещество, то такая система называется суспензией. Типичной суспензией можно назвать рудную пульпу, которая получается при мокром измельчении руды в мельницах.

Раствором называется однородная система, состоящая из растворителя, растворенного вещества и продуктов их взаимодействия. Раствор — это смесь, так как количества растворителя и растворенного вещества могут изменяться в довольно широких пределах. Однако эта смесь устойчива; она не разделяется самопроизвольно при сколько угодно долгом стоянии. Раствор — система однородная, и в этом его сходство с химическими соединениями. В то же время раствор отличается от химического соединения непостоянством состава — не подчиняется закону кратных отношений.

Растворение, т.е. получение раствора, — процесс самопроизвольный. Проследим на примере, как происходит растворение сахара. Для получения раствора сахара в воде достаточно бросить кусочек сахара в воду. В результате взаимодействия молекул воды с молекулами сахара последние отрываются от поверхности кристалла и благодаря диффузии равномерно распределяются в объеме раствора. Молекулы сахара отрываются от кристалла в результате притяжения к молекулам воды, а также благодаря колебательному движению.

Однако процесс растворения не является односторонним. Молекулы растворенного вещества не только переходят в раствор, но, ударяясь о кристаллик нерастворенного вещества, опять переходят в состав кристалла. Таким образом, одновременно идут два процесса: растворение и кристаллизация. Это происходит до тех пор, пока не наступит равновесие, т.е. пока не выравняются скорости обоих процессов. Вначале преобладает процесс растворения. Процесс кристаллизации идет тем быстрее, чем больше концентрация раствора. В момент равновесия количество растворенного вещества, перешедшее в раствор, не изменяется. Растворение фактически прекращается.

В действительности во многих системах, особенно при растворении металлов из руд, процесс растворения намного сложнее. Раствор, в котором растворенное вещество при данных условиях больше не растворяется, называется насыщенным раствором. Всякий раствор, в котором раство-

ренного вещества содержится меньше этого предела, относится к ненасыщенным.

Количественно растворы характеризуются *концентрацией*. Концентрация растворов определяется количеством вещества, заключенного в определенном массовом или объемном количестве раствора или растворителя. Для ее оценки существуют различные способы выражения: процентная, молярная и нормальная концентрации.

Процентная концентрация раствора выражается числом граммов растворенного вещества в 100 г раствора. Например, в 100 г 5 %-ного раствора поваренной соли содержится 5 г соли и 95 г растворителя (воды).

Молярная концентрация выражается количеством молей растворенного вещества в 1 л раствора. Молярность раствора обозначается прописной буквой М. Если в 1 л раствора содержится один моль растворенного вещества, то такой раствор называется молярным, два моля — двумолярным и т. д.

Нормальная концентрация раствора выражается числом грамм-эквивалентов растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора. Нормальность обозначается строчной буквой "н" с точкой. Между концентрацией растворов и их плотностью существуют определенные зависимости.

5. ДИССОЦИАЦИЯ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

Многие сложные вещества в водных растворах распадаются на положительно и отрицательно заряженные частицы — ионы. Распад вещества на ионы под действием растворителя называется электролитической *диссоциацией* или ионизацией. Способность веществ диссоциировать на ионы зависит от природы растворенного вещества и от природы растворителя. Положительно заряженные ионы называются *катионами*, отрицательно заряженные — *анионами*. Распад молекул на ионы объясняется электростатическими взаимодействиями между молекулами воды и молекулами веществ.

Этот процесс можно представить следующим образом. Молекула воды полярна, а у кислот, солей и оснований связь ионная или полярная. Если в воду попадает такое соединение, то молекулы воды взаимно притянутся к противоположно заряженным ионам данного вещества. Если сила этого взаимодействия достаточна, чтобы отделить ион от кристалла, то ион переходит в раствор. Таким путем переходит в раствор ион за ионом.

Перешедшие в раствор ионы часто так и остаются связанными с молекулами воды, образуя гидраты ионов. Например, ион водорода в растворе в свободном виде не существует. Он всегда связан с молекулой воды, образуя ион H_3O^+ (ион гидроксония). Однако для простоты ион водорода и другие ионы записывают так: H^+ , K^+ , OH^- и т. д. Поскольку диссоциация веществ зависит от природы растворенного вещества и растворителя, одни вещества диссоциируют на ионы больше, другие — меньше. Кроме этого, степень диссоциации зависит от воздействия внешних факторов — температуры, концентрации раствора и некоторых других. Процесс диссоциации изображается химическим уравнением в ионном виде, только вместо зна-

ка равенства ставятся стрелки, показывающие, что диссоциация – процесс обратимый:



Поскольку диссоциация – процесс обратимый, в ходе ее устанавливается динамическое равновесие: сколько молекул в единицу времени распадается на ионы, столько же образуется из ионов. Количественно диссоциация определяется степенью диссоциации – числом, показывающим ту часть молекул от общего их числа в растворе, которая распадается на ионы. Степень диссоциации обозначается греческой буквой альфа α :

$$\alpha = b / B, \quad (13)$$

где b – число распавшихся молекул; B – общее число растворенных молекул. Степень диссоциации чаще всего выражается в процентах.

Если растворы веществ, диссоциирующих в водном растворе на ионы, проводят электрический ток, их называют электролитами. По способности веществ распадаться в растворах на ионы и проводить электрический ток их делят на сильные и слабые электролиты. К сильным электролитам относят те вещества, степень диссоциации 0,1 н. растворов которых составляет не менее 30 %. Примерами сильных электролитов могут служить серная кислота, растворы едкого натра и кали, соляная кислота и многие другие.

Молекулы слабых электролитов в растворе распадаются на ионы только частично – $\sim 3\%$. К слабым электролитам относятся соли синильной кислоты $[\text{NaCN}, \text{Ca}(\text{CN})_2 \text{ и др.}]$, уксусная кислота и др. Как указывалось, растворы электролитов хорошо проводят электрический ток. Электропроводность этих растворов обуславливается наличием в растворе заряженных частиц – катионов и анионов, которые и являются переносчиками электрических зарядов. В растворе электролитов положительный заряд катионов всегда уравнивается отрицательным зарядом анионов таким образом, что вся система в целом является электронейтральной.

Многие ионы бесцветны, например ионы калия, натрия и др. Однако существуют и окрашенные ионы. Так, безводные соли меди имеют различную окраску: хлорная медь CuCl_2 – желтую, медный купорос CuSO_4 – белую. Но и эти соли меди, и любая другая растворимая соль меди при растворении их в достаточно большом объеме воды образуют растворы совершенно одинакового голубого цвета. Носителями этой голубой окраски являются гидратированные ионы меди $\text{Cu}^{2+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так как ионы SO_4^{2-} и Cl^- бесцветны.

Степень диссоциации электролитов зависит от концентрации раствора; с уменьшением концентрации она растет. Это объясняется тем, что с уменьшением концентрации уменьшается вероятность встречи ионов в растворе, приводящая к образованию молекул. В обычных химических уравнениях диссоциация молекул на ионы не учитывается. Чтобы учесть наличие ионов в растворе, пользуются ионными уравнениями. Составим ионное уравнение химической реакции нейтрализации соляной кислоты едким натром:



В этой реакции лишь H_2O практически не диссоциирует, и тогда ионное уравнение принимает вид:



Здесь ионы Na^+ и Cl^- в реакции не участвуют, только ионы водорода и гидроксила взаимодействуют, образуя воду, которая является продуктом реакции. Реакции обмена между электролитами идут до конца в тех случаях, если из раствора уходят те или иные ионы вследствие образования нерастворимых, трудно диссоциирующих или газообразных веществ.

Если ни одного из перечисленных веществ не образуется, то реакция протекать не может, например:



Такая реакция до конца не идет. В этом случае в растворе будут находиться все ионы K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , но в отдельности не образуется ни одного вещества, которое можно было бы извлечь из раствора.

6. ПОНЯТИЕ О КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ В РАСТВОРЕ (pH)

В гидрометаллургии, а также в химической и других областях производства, где используются водные растворы, большое значение для ведения технологических процессов имеет концентрация водородных ионов в растворах.

Как известно, кислота диссоциирует с образованием ионов водорода H^+ . Концентрация ионов водорода при этом характеризует кислотность среды. В кислой среде концентрация ионов водорода велика, в щелочной – ничтожно мала. Установлено, что все водные растворы в той или иной степени содержат водородные ионы, которые играют существенную роль в гидрометаллургических процессах. Поэтому для характеристики растворов введено понятие водородного показателя pH, который равен отрицательному десятичному логарифму концентрации водородных ионов в растворе. Вывод выражения pH основывается на следующем. Вода, хотя и незначительно, диссоциирует на ионы водорода H^+ и гидроксила OH^- :



При этом в 1 л воды как установлено исследованиями, содержится водорода $1/10000000$ или 10^{-7} моль и столько же молей гидроксила. Следовательно, имеем $[\text{H}^+] = 1/10000000$.

Прологарифмировав это выражение, находим:

$$-\lg [\text{H}^+] = -\lg 10^{-7} \quad (18)$$

или, принимая отрицательный логарифм концентрации H^+ за pH, окончательно получаем:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = +\lg 10^7 = 7. \quad (19)$$

Значение pH = 7 соответствует нейтральной среде. Поскольку концентрации ионов водорода и ионов гидроксила, как мы уже установили, равны, то их произведение – величина постоянная и равна:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}, \quad (20)$$

Из выражения (20) видно, что в любом растворе существует определенная связь в виде соотношений

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-] \quad (21)$$

$$\text{и } [\text{OH}^-] = 10^{-14} / [\text{H}^+]. \quad (22)$$

Отсюда следует, что pH растворов имеет конечные пределы и изменяется от 1 до 14. Для кислых растворов $\text{pH} < 7$, а для щелочных $\text{pH} > 7$.

7. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Все вещества делятся на органические и неорганические. Органическими называются вещества, содержащие углерод. Таких соединений около трех миллионов, в то время как остальные элементы образуют около 300 тысяч соединений.

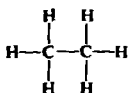
Вещества, в состав которых углерод не входит, называются неорганическими. Есть ряд соединений, содержащих углерод, но по составу и свойствам сходных с неорганическими соединениями, поэтому их относят к последним. В эту группу входят окись и двуокись углерода, сероуглерод, угольная кислота и ее соли.

Основные положения теории строения органических соединений разработал А.М.Бутлеров. Эти положения сводятся к следующему:

1) молекула любого органического вещества не является беспорядочным скоплением атомов: атомы в молекуле соединены химическими связями в определенной последовательности;

2) соединение атомов в молекулу происходит согласно правилу валентности; неиспользованных единиц валентности у атомов нет. Углерод в органических соединениях всегда четырехвалентен;

3) свойства органических соединений определяются не только составом молекул веществ, но и последовательностью соединения атомов элементов, входящих в состав молекулы данного вещества, т.е. могут быть вещества с одинаковым составом, но различным строением, а следовательно, различными свойствами. Например, химическая формула этана C_2H_6 . Обозначив валентность элементов черточками, изобразим молекулу этана в порядке соединения атомов, т.е. напомним его структурную формулу. Согласно теории Бутлерова, она имеет следующий вид:



Атомы водорода и углерода связаны в одну частицу, валентность водорода равна единице, а углерода — четырем. Два атома углерода соединены между собой связью углерод — углерод (C—C). Способность углерода образовывать такую связь вытекает из его химических свойств. На внешнем электронном слое у атомов углерода четыре электрона; способность отдавать эти электроны такая же, как и присоединять недостающие. Поэтому углерод чаще всего образует соединения с ковалентной связью.

Это обстоятельство и является одной из причин многообразия органических соединений. Все органические соединения делятся на два больших класса — ациклические и циклические. В молекулах тех и других соединений атомы водорода можно замещать на другие атомы или группы атомов, т.е. благодаря введению функциональных групп получать производные углеводородов, что еще больше расширяет возможности получения органических соединений.

Среди органических соединений большое место занимают полимеры, из которых производят различные пластмассовые изделия, — вещества, широко применяемые в технологических процессах — иониты, мембраны, экстрагенты и т.д. *Полимерами* называются высокомолекулярные вещества, молекулы которых состоят из множества повторяющихся звеньев. Эти звенья, как правило, имеют одинаковое строение и называются элементарными. Молекулярная масса полимеров достигает сотен тысяч и миллионов единиц, в то время как масса обычных органических соединений не превышает нескольких сот единиц. Полимеры и полимерные материалы бывают природными соединениями, а также продуктами, полученными из малых молекул путем их синтеза.

Существуют два принципиально отличных способа получения полимеров: реакции полимеризации и реакции поликонденсации.

Полимеризацией называют процесс соединения друг с другом большого числа низкомолекулярных соединений мономеров в одну большую молекулу при определенных температуре и давлении. Соединяться друг с другом могут исходные веществ-

ва не только одного вида, но и двух и более. В этом случае полученный продукт называется *сополимером*. При полимеризации элементарный состав продукта совпадает с элементарным составом исходных веществ.

Примером реакции полимеризации может служить получение сополимера стирол-а при синтезе ионообменной смолы АМ-2Б, которую применяют в сорбционном процессе.

Поликонденсацией называют процесс образования высокомолекулярного вещества в результате соединения друг с другом большого числа низкомолекулярных соединений, происходящий с выделением, помимо образования полимера, элементарных веществ (воды, галогенводорода и др.).

8. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ [4]

Среди сложных веществ значительное место занимают комплексные соединения, которые участвуют во многих технологических процессах, в том числе в процессах выщелачивания золотосодержащих руд. Соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные ионы, способные к существованию в растворе, называются *комплексными*. Комплексный ион — это сложный ион, состоящий из атома элемента и связанных с ним нескольких молекул или ионов. Комплексные соединения иначе называют координационными или соединениями высшего порядка в отличие от простых соединений.

Примером может служить следующая реакция образования комплексного соединения:



или в ионном виде



Ион или атом, присоединяющий к себе при образовании комплексного соединения нейтральные молекулы и другие ионы, — *комплексообразователь* — обычно занимает центральное положение, а вокруг него расположены (координированы) другие ионы или молекулы — *лиганды*.

В нашем примере комплексообразователем является атом меди Cu , а лигандами — группы NH_3 . Ион-комплексообразователь вместе с лигандами образует внутреннюю сферу комплексного соединения, т.е. собственно комплекс. Комплексные ионы заключают в квадратные скобки. Комплексообразователями могут служить положительные ионы платины Pt^{4+} , меди Cu^{2+} , золота Au^+ , серебра Ag^+ и других металлов, а также отрицательные ионы серы S^{2-} , иода и др. Лигандами могут быть отрицательные зоны, представляющие собой остатки соляной кислоты Cl^- , синильной кислоты CN^- , угольной кислоты CO_3^{2-} , а также молекулы воды H_2O , аммиака NH_3 и некоторых других веществ. Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов образующих их простых ионов. Например, заряд комплексного иона синеродистого железа $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ равен четырем.

Комплексные соединения могут быть электролитами и неэлектролитами. В случае электролитов они могут содержать комплексный анион или катион и быть солью, кислотой или основанием. Типичное комплексное соединение, образующееся при цианировании золотосодержащих руд, —

золотоцианистая соль калия $K[Au(CN)_2]$, которая в растворе диссоциирует по реакции



Соли синильной кислоты образуют комплексные цианистые соединения и с другими цветными металлами — медью, цинком, никелем и др.

Глава 2

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

1. ПРИМЕНЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ [5]

Наиболее распространенными благородными металлами являются золото и серебро. Эти металлы называются благородными вследствие их химической инертности (стойкости) по отношению к другим соединениям. Благодаря таким замечательным свойствам, а также неизменяемости в массе и внешнем виде золото и серебро с развитием товарного хозяйства приобрели значение денег. При этом вначале в качестве денег чаще использовали серебро, но затем, по мере усложнения и расширения товарооборота, серебро было вытеснено более дорогим золотом.

В настоящее время золото в основном используют в качестве валютного металла в международной торговле при расчетах между государствами. Другие области применения золота — ювелирная промышленность, стоматология, антикоррозионные покрытия точных приборов, микроэлектроника и другие отрасли техники — потребляют около 20 % производимого металла.

Серебро ранее использовали преимущественно для изготовления посуды, мелкой разменной монеты, утвари. За последнее время бытовое потребление серебра сократилось. Серебро обладает высокой электро- и теплопроводностью, значительной отражательной способностью, пластичностью и сравнительно низкой химической активностью. Эти замечательные химические и физические свойства серебра обусловили широкое применение его в технике. Все больше серебра употребляется в автомобильной и электротехнической промышленности, самолето- и ракетостроении, атомных установках, электронном оборудовании. Серебро широко используется при изготовлении антифрикционных и авиационных сплавов, электрических контактов, химических катализаторов. Значительное количество серебра расходуется на изготовление кино-фотоматериалов и в медицинских целях.

Таким образом, золото и серебро имеют большое народнохозяйственное значение, которое с каждым годом все возрастает. Поэтому совершенствование процессов извлечения благородных металлов из руд, увеличение производства этих металлов является важной государственной задачей.

2. КРАТКИЙ ОЧЕРК РАЗВИТИЯ ДОБЫЧИ И ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА [6]

Золото – один из немногих металлов, находящихся в природе в самородном состоянии. Крупные самородки и зерна этого металла, отличающиеся цветом, блеском и высокой плотностью, привлекли внимание человека еще в далекие времена. Есть основания считать, что возникновение добычи золота относится к доисторическим временам.

На древних египетских рудниках вручную дробили добытые золотые руды и затем доизмельчали их в каменных уступах и истирали между жерновами из твердых горных пород. Для выделения частиц золота применяли промывку на примитивных шлюзах или на шкурах животных. Основными центрами добычи золота в древности были Африка, Испания, территория современной Венгрии и Румынии, некоторые районы Малой Азии и Кавказа.

В Средние века товарообмен в значительной степени утратил свое значение, поэтому добыча золота оставалась на одном уровне.

Добыча золота начала расти в XVI в. после открытия Америки, однако значительное увеличение золотодобычи относится к 1681–1760 гг., когда были открыты богатейшие россыпи в Бразилии. Следующий период подъема добычи золота наступил в 20-е годы XIX в. в связи с открытием и разработкой россыпных месторождений Урала и Сибири. Значительный подъем капиталистического хозяйства, развитие путей сообщения, крупнейший промышленный переворот, вызванный созданием паровых двигателей, оживили торговые отношения, и появился большой спрос на драгоценные металлы вообще и особенно на золото. Это привело к поискам и открытию богатых россыпей, а затем и рудных месторождений в Калифорнии и Австралии, что резко повысило добычу золота.

В этот период начинается полоса технических усовершенствований золотодобычи – строятся механизированные толчейные амальгамационные фабрики, появляются процессы обжига и хлоринации руд и концентратов, применяются промывочные механизмы и шлюзы.

Резкий и длительный подъем золотопромышленности начался в 90-е годы прошлого столетия, когда были открыты и стали эксплуатироваться крупнейшие в мире месторождения коренных золотосодержащих руд в Южной Африке, которые обеспечивали и обеспечивают в настоящее время почти 80 % мировой добычи золота. Почти одновременно были открыты, хотя и меньшие по запасам, но все же значительные месторождения золота в Индии и на Аляске.

На территории России золото добывалось еще в отдаленные времена, однако достоверных данных об этом периоде не имеется. Первые документальные материалы указывают на открытие в 1732 г. рудного золота в Олонецком крае (ныне Карелия), а в 1744 г. – на Урале в районе Березовска, Царская Россия, несмотря на большие природные запасы, в годы максимальной добычи выдавала примерно 60 т золота в год, что составляло в то время около 10 % мировой добычи. Добыча золота в дореволюционной России в основном носила кустарный характер; оно извлекалось преимущественно из россыпей ручным способом. Методы обработки руд были крайне несовершенны.

Цианистый метод извлечения золота из руд возник примерно 100 лет назад на основе научных трудов русского ученого П.Р.Багратиона и зарубежных – Эльснера и Фарадея, которые впервые установили условия растворения золота в щелочных цианистых растворах. В 1890 г. за границей был построен первый гидрометаллургический завод для извлечения золота и серебра цианистым способом. В России эта технология была внедрена в промышленность несколько позже, цианистые установки построены впервые на Урале в 1897–1898 гг. С этого момента золотодобывающая промышленность стала неуклонно развиваться во многих странах, так как благодаря успешной геологоразведке она получила значительные по запасам сырьевые ресурсы и одновременно эффективный гидрометаллургический способ извлечения золота.

В настоящее время в капиталистических странах добывается в отдельные годы до 1300 т золота. Первое место занимает Южно-Африканская Республика (ЮАР)

где добывается около 900 т золота в год, второе место принадлежит Канаде, добывающей 100–150 т золота в год, третье место занимает США – около 50 т золота в год. Необходимо отметить, что в практике зарубежных предприятий примерно 95 % золота добывается из коренных руд и только 4–5 % – из россыпей.

Расцвет золотодобывающей промышленности России начался только после Великой Октябрьской социалистической революции. Эта промышленность была не только восстановлена после гражданской войны, но и переоборудована. В 30-е годы были освоены новые районы золотодобычи в Сибири, Казахстане, на Урале. Предприятия, работающие на базе россыпных месторождений, были оснащены паровыми и электрическими драгами, гидромониторами, механизация процессов добычи золота достигла 75 %. В те же годы на рудных месторождениях были построены современные рудники и фабрики с законченным цианистым циклом цианистой переработки руды.

В настоящее время успешно решаются задачи более полного и комплексного извлечения драгоценных металлов из руд россыпных и коренных месторождений. Широким фронтом ведутся работы по извлечению упорного тонковкрашенного золота из сульфидных и углистых руд. На многих фабриках широко осваивается сорбционная технология извлечения золота из рудных пульп.

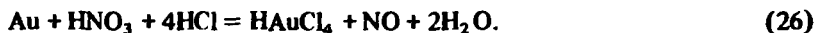
3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛОТА [7]

Золото – тягучий, ковкий металл специфического желтого цвета. Золото – химический элемент I группы, 2-й подгруппы периодической системы элементов Д.И.Менделеева с порядковым номером 79. Физические свойства золота таковы: атомная масса 196,967; плотность 19,32 г/см³; температура плавления 1063,4°C; температура кипения 2947°C; удельная теплоемкость 130 Дж/(кг. °C); относительное удлинение 30–50 %.

Как видно из этих данных, золото – тяжелый металл, который имеет большое относительное удлинение при ковке. Золото может быть прокатано или проковано в листки толщиной около 0,00008 мм, которые просвечивают синевато-зеленым цветом. Большая плотность золота имеет важное значение для процессов гравитационного обогащения золотосодержащих руд и россыпей, так как все остальные рудные породы и минералы имеют значительно меньшую плотность.

В химическом отношении золото малоактивно. Даже при высоких температурах оно не взаимодействует с кислородом, водородом и азотом. В химических соединениях золото может быть в одновалентном и трехвалентном состояниях. Но химические соединения золота непрочно и легко восстанавливаются до металла.

Золото не растворяется ни в щелочах, ни в таких кислотах, как серная, азотная, соляная, плавиковая, а также в органических кислотах. Хорошо растворяет золото только "царская водка", которая представляет собой смесь из трех частей соляной кислоты и одной части азотной. Растворение идет по реакции



Из полученного по реакции (26) раствора после осторожного выпаривания можно выделить желтые кристаллы золотохлористоводородной кислоты $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Золото хорошо растворяется в водных щелочных растворах цианидов калия, натрия и кальция при обеспечении доступа

кислорода или в присутствии других окислителей. На воздухе золото не окисляется и приобретает лишь тончайший адсорбционный слой кислорода, устанавливаемый специальными оптическими исследованиями. Окислы золота Au_2O и Au_2O_3 могут быть получены косвенным путем при нагревании и прокаливании соответствующих гидроксидов.

Существуют еще и другие соединения золота, в которых оно связано с другими видами цветных и благородных металлов.

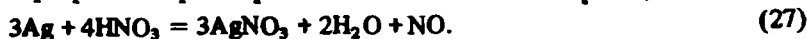
4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРЕБРА [6-8]

Серебро — мягкий металл белого цвета, по физическим свойствам очень близкий к золоту. Основные физические характеристики серебра: атомная масса 107,868; плотность $10,5 \text{ г/см}^3$; температура плавления $960,5^\circ\text{C}$; температура кипения 2212°C ; удельная теплоемкость $250 \text{ Дж/(кг} \cdot ^\circ\text{C)}$; теплопроводность $4,21 \text{ Дж/кал/(см} \cdot \text{с} \cdot ^\circ\text{C)}$; относительное удлинение 60 %.

Близость физических свойств и размеров кристаллической решетки золота и серебра позволяет получать их сплавы в любых соотношениях. Серебро также очень ковкий металл; его относительное удлинение при ковке даже больше, чем у золота.

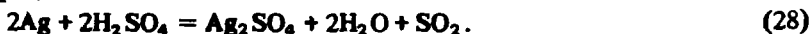
По химическим свойствам золото и серебро существенно различаются, хотя и находятся в одной подгруппе периодической системы элементов. В химических соединениях серебро обычно одновалентно, однако известны соединения двух и трехвалентного серебра. С водородом и азотом серебро непосредственно не взаимодействует. При комнатной температуре во влажном чистом воздухе серебро адсорбирует кислород с образованием пленки окисла. При повышенной температуре пленка утолщается. Окислы серебра Ag_2O и AgO при нагревании выше 200°C полностью разлагаются.

Серебро легко растворяется в азотной кислоте по реакции



Свойство металлического серебра растворяться в азотной кислоте широко используется в пробирном анализе при разварке золотосеребряного, королька, получаемого при купелировании свинцового сплава. При этом серебро переходит в раствор, а золото остается в виде нерастворимого остатка. Получающееся в результате реакции (27) азотнокислое серебро находит широкое применение в производстве фотоматериалов, в медицине, для серебрения зеркал.

Металлическое серебро легко растворяется в кипящей концентрированной серной кислоте с образованием сульфата серебра и сернистого ангидрида



Щелочные цианиды $NaCN$, KCN в присутствии окислителей растворяют металлическое серебро и многие его химические соединения с образованием цианистых комплексов $[Ag(CN)_2]^-$. Почти все металлы осаждают серебро из растворов его солей, что широко используют при получении готовой серебросодержащей продукции.

5. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В РУДАХ [7-9]

Геохимики подсчитали, что содержание золота в земной коре в среднем составляет $5 \cdot 10^{-7}$ %, или ~ 5 мг/т, а содержание серебра в 20 раз больше.

Золото в земной коре распределяется неравномерно; в отдельных участках наблюдается его повышенная концентрация. Например, в гранитах, составляющих основную массу (95 %) всех горных пород, золота содержится около $2 \cdot 10^{-7}$ %, т.е. 2 мг/т. В то же время в жилах горных пород наблюдается значительное обогащение золотом, поэтому выгоднее добывать золото из жильных месторождений.

Различают несколько основных типов золотосодержащих руд. К наиболее важным из них относятся следующие: жильные кварцевые, практически не содержащие сульфидов, — встречаются преимущественно в окисленных зонах месторождений; кварцево-пиритные, содержащие, кроме кварца, сульфиды железа; кварцево-арсенопиритные; кварцево-сурьмянистые; медно-сульфидные золотоносные жилы. Соответственно каждому типу руды выбирают технологию обогащения или гидрометаллургической переработки.

Золото в рудах присутствует в основном в виде частиц самородного золота разнообразной формы и размеров. Золото, как правило, химически не связано с другими элементами, часто образует самородные сплавы с неоднородным составом и структурой. Из химических соединений золота в виде минералов встречаются только теллуриды и селениды. Химический состав самородного золота обычно переменный и колеблется в очень широких пределах даже на одном и том же месторождении. Обычно примеси, встречающиеся в самородном золоте, представляют собой серебро, медь, железо и в малых количествах — висмут, теллур, никель и др.

Серебро в рудах чаще всего присутствует в составе самородного золота и обычно редко встречается в виде чисто серебряных месторождений, хотя в природе, как известно, насчитывается более 60 минералов серебра.

Среди минералов серебра наиболее часто встречаются в рудах аргентит Ag_2S , пираргирит Ag_3SbS_3 , гессит Ag_2Te и др. Природные сплавы серебра с золотом называются электрумом; они содержат 20—40 % серебра.

Большое практическое значение для процессов растворения и извлечения золота и серебра имеет изучение химического состава частиц золота, их формы, размеров и поверхности. Поверхность золотинок в ряде случаев покрыта пленками окислов, затрудняющих процесс растворения. Следует заметить, что такие покровные образования встречаются довольно часто. Некоторые из них представляют собой плотные оболочки значительной толщины. Покровные образования — и природные, и возникшие вследствие производственных процессов — можно классифицировать следующим образом: а) образованные сульфидными минералами (арсенопирит, галенит), с которыми золото весьма часто бывает связано; б) плотные оболочки окислов железа; в) черные оболочки из аргентита; г) цветные налеты на золоте; д) темные пленки различных окислов. Все эти пленки затрудняют доступ цианистого раствора к поверхности частиц золота и снижают скорость растворения металлов при цианировании руды.

Наряду с химическим составом золотых частиц и остоянием их поверхности для процессов растворения имеет большое значение их форма и крупность. Для находящихся в руде золотинок характерна весьма развитая поверхность, что благоприятствует растворению золота при извлечении его в раствор. Неправильная форма золотых частиц, крючковатость облегчает их улавливание на шлюзах и других обогатительных аппаратах. Другой важный фактор для извлечения золота — величина золотин. Она предопределяет степень измельчения руды для раскрытия и обнажения золотых частиц.

В отличие от золота поверхность самородного серебра подвергается довольно значительным видоизменениям. Под влиянием света и окислителей она нередко покрывается тонкой черной пленкой из окиси и гидрата окиси серебра или дисперсного металлического серебра, образующегося при распаде химических серебросодержащих соединений. Иногда эта тонкая пленка придает самородному серебру желтоватый, золотистый оттенок.

Глава 3

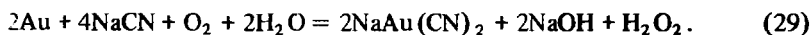
РАСТВОРЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРАХ [6, 7, 10]

Основной метод извлечения мелкого золота из руд и бедных по содержанию концентратов — цианирование. Сущность этого процесса заключается в том, что измельченный рудный материал, содержащий благородные металлы, приводится в соприкосновение с разбавленными щелочными растворами цианистого натрия, под действием которого золото и серебро из руды переходит в раствор.

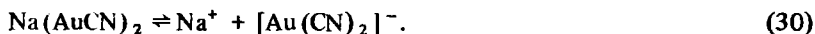
В сорбционной технологии также необходимо цианирование, так как прежде, чем извлечь золото и серебро на смолу, его нужно из руды перевести в раствор.

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Многочисленными исследованиями установлено, что растворение золота в цианистых растворах в присутствии кислорода протекает по следующей реакции:



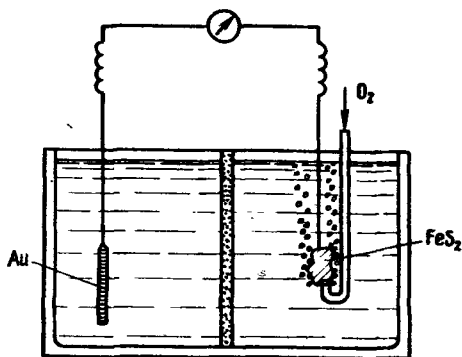
Из уравнения (29) видно, что золото переходит в раствор в виде золюцианистого натрия, который диссоциирует на ионы:



Таким образом, золото в растворе находится в составе комплексного цианистого иона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

Согласно современным представлениям процесс растворения золота в цианистых растворах — электрохимический и подчиняется общим закономерностям электрохимической коррозии металлов. Поэтому растворение

золота можно рассматривать как результат действия короткозамкнутого гальванического элемента, одним из электродов которого является частица золота, а другим — какой-либо электропроводный материал, в который эта частица вкраплена. Возможность такого механизма растворения очень просто и наглядно подтверждается следующим опытом (рис. 1). В сосуд, разделенный на две части пористой перегородкой, налит раствор цианистого натрия. В одно из отделений сосуда погружена золотая пластинка, в другое — кусок пирита; они соединены через гальванометр проводником. В момент замыкания цепи стрелка гальванометра отклоняется от нуля, показывая прохождение тока во внешней цепи от золота к пириту. Однако через некоторое время ток в цепи начинает уменьшаться и скоро почти исчезает. Если теперь через раствор, в который погружен пирит, пропускать воздух или кислород, то во внешней цепи снова возникнет ток, который будет протекать до тех пор, пока пропускается воздух:



исчезает. Если теперь через раствор, в который погружен пирит, пропускать воздух или кислород, то во внешней цепи снова возникнет ток, который будет протекать до тех пор, пока пропускается воздух:

Рис. 1. Схема опыта для демонстрации электрохимической природы растворения золота в цианистом растворе

Явления, происходящие в этом опыте, объясняются тем, что на поверхности золотого электрода происходит освобождение электронов в результате процесса окисления. Для устойчивого протекания этого процесса необходимо вещество, которое поглощало бы высвобождающиеся электроны. Таким веществом является кислород, содержащийся в воде. На поверхности пирита кислород, получая электрон, восстанавливается до перекиси водорода, которая затем расходуется на частичное окисление золота. Таким образом, чтобы процесс растворения золота протекал успешно, необходимо с поверхности золотых частиц все время удалять освобождающиеся электроны с помощью кислорода. Поглощение кислородом электронов называется *кислородной деполаризацией*.

Если в цианистом растворе содержится мало кислорода или он отсутствует, то растворение азота замедляется и даже прекращается. Так, в цианистых растворах, приготовленных на прокипяченной воде (не содержит кислорода) золото практически не растворяется.

Механизм растворения серебра в цианистых растворах примерно такой же, если серебро находится в руде в самородном виде или в составе самородного золота. Если же серебро связано в химические соединения и присутствует в руде в составе минералов, его растворение протекает как химическая реакция взаимодействия веществ с образованием растворимых солей серебра. При этом в большинстве случаев присутствие кислорода в растворе необязательно.

2. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА РАСТВОРЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Скорость цианирования и полнота извлечения золота и серебра в раствор зависят от многих факторов. Один из них — содержание в растворе кислорода. Необходимый для растворения кислород всегда содержится в технологической воде, на которой приготавливаются фабричные цианистые растворы. Обычно количество растворенного в воде кислорода колеблется в пределах 5–8 мг/л. Этого вполне достаточно для растворения. Однако в процессе цианирования кислород постепенно расходуется, поэтому в каждом отдельном случае необходима дополнительная аэрация пульпы (насыщение ее воздухом, в котором содержится кислород). Для этого применяют интенсивное перемешивание пульпы сжатым воздухом в специальных аппаратах, называемых агитаторами или пачуками.

Концентрация цианистого натрия NaCN. Существенное влияние на скорость процесса цианирования оказывает концентрация NaCN в растворе пульпы. Как видно на рис. 2, скорость растворения и золота, и серебра начинает уменьшаться при 0,1–0,12 % NaCN и дальнейшее повышение концентрации NaCN только замедляет ее. Уменьшение скорости при высоких концентрациях цианида объясняется повышением pH раствора в результате протекающего гидролиза NaCN.

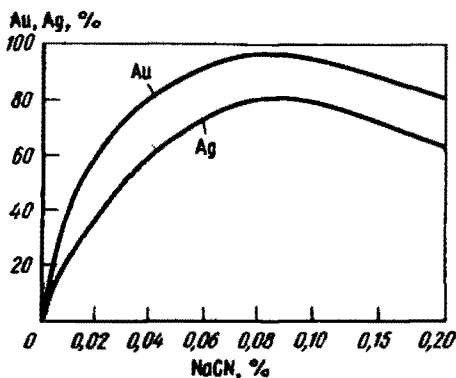


Рис. 2. Зависимость извлечения золота и серебра в раствор от концентрации цианида

При низких концентрациях цианида (примерно 0,01–0,06 %) скорость растворения золота зависит только от этой концентрации. При высоких концентрациях цианида скорость растворения не зависит от цианида. В этом случае начинает сказываться другой фактор — парциальное давление кислорода.

Практически ни концентрация растворенного кислорода (т.е. степень аэрации, пульпы), ни концентрация свободного цианида в растворе пульпы не имеют в отдельности существенного значения; важно лишь соотношение этих концентраций. Поэтому, например, при недостатке в растворе свободного цианида повышение интенсивности аэрации пульпы не дает ожидаемого ускорения процесса. И наоборот, при низкой концентрации кислорода бесполезен избыток цианида. Следовательно, концентрации свободного цианида и растворенного кислорода надо регулировать таким образом, чтобы их молярное соотношение равнялось шести. В практике обработки золотосодержащих руд обычно используют слабые растворы с концентрацией 0,06–0,08 %, реже — до 0,15 % NaCN. Цианистые раство-

ры с такой концентрацией хорошо растворяют кислород и являются поэтому активными растворителями золота и серебра. Тем не менее для каждого типа руд оптимальную концентрацию цианида устанавливают опытным путем.

Богатые руды и бедные рудные концентраты, содержащие 10–50 г/т Au, цианируются, как правило, при более высоких концентрациях цианистого раствора, но и в этих случаях необходимо находить оптимальный расход цианида на растворение золота.

Температура. С повышением температуры скорость растворения золота возрастает (рис. 3). Однако при этом уменьшается растворимость, а следовательно, и концентрация кислорода в растворе. Поэтому должна

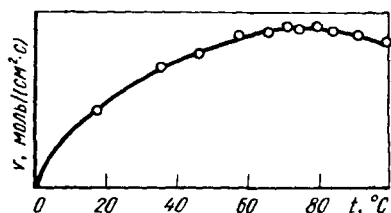


Рис. 3. Зависимость скорости растворения v золота в 0,25 %-ном растворе NaCN от температуры t

существовать оптимальная температура, отвечающая наивысшей скорости растворения. Установлено, что она равна $\sim 85^{\circ}\text{C}$, но поддерживать такую температуру в производственном технологическом процессе экономически нецелесообразно, так как подогрев огромных объемов рудной пульпы требует больших энергетических затрат, которые неимоверно поднимут себестоимость получения золота. Поэтому процесс цианирования обычно проводят при температуре не выше $15\text{--}18^{\circ}\text{C}$.

Крупность, форма и поверхность частиц золота. Одни из важных факторов, определяющих скорость цианирования, — крупность частиц золота в руде или в концентратах. Мелкие частицы золота растворяются значительно быстрее, чем крупные, поскольку их удельная поверхность значительно больше. Хотя в большинстве случаев основная масса золота в рудах представлена в виде мелких частиц размером от 1–3 до 50 мкм, все же часть золота находится в руде в виде крупных золотинок, поэтому на растворение крупного золота может уйти в несколько раз больше времени, чем обычно. Как правило, на золотоизвлекательных фабриках крупное золото извлекают в начале процесса — в цикле измельчения руды гравитационными методами, а остальную часть руды с мелким золотом либо подвергают цианированию, либо обогащают с получением концентрата.

Как известно, удельную поверхность частиц определяет не только размер, но и форма. При равной массе золотинок скорость цианирования шарообразных частиц, имеющих минимально возможную поверхность, меньше, чем кубических, а кубических меньше, чем пластинчатых.

В процессе цианистого выщелачивания поверхность золотинок уменьшается и соответственно снижается абсолютное количество металла, переходящее в раствор в единицу времени. Вот почему скорость растворения

на заключительных стадиях цианирования сильно замедляется и в последнем аппарате часто оказывается равной нулю.

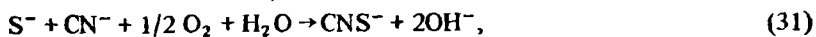
Иногда поверхности золотин в руде покрыты пленками различных металлов, которые затрудняют доступ цианида к золоту. В этом случае говорят "золото в рубашке". Такое золото плохо извлекается не только цианированием, но и методами амальгамации и флотации. Для уменьшения влияния пленок на извлечение золота руду или концентрат подвергают дополнительному измельчению. Кроме этого, используют химические способы разрушения пленок.

Посторонние ионы. Встречаясь в природе в самородном виде, золото почти всегда содержит некоторое количество серебра и меди. Для золото-содержащих руд характерно присутствие некоторых рудных минералов, из которых наиболее важные — пирит, арсенопирит, галенит, цинковая обманка, пирротин и халькопирит. Многие рудные минералы в отличие от нерудных (породы) активно взаимодействуют с цианистым раствором. Углистые вещества, если они присутствуют в руде, причиняют большой вред, сорбируя растворенное золото.

Рудные минералы, взаимодействуя с цианистыми растворами, могут существенно влиять на растворение золота и серебра. Они могут и ускорять, и замедлять процесс выщелачивания. В присутствии малых количеств солей свинца, висмута, а также меди в составе самородного золота процесс цианирования ускоряется. Но в большинстве случаев рудные минералы цветных металлов вызывают замедление процесса растворения. Объясняется это многими причинами, основные из которых следующие:

1. Снижение концентрации кислорода в растворе. Так как кислород необходим для растворения золота, любая побочная реакция, протекающая с участием кислорода, снижает скорость растворения золота. Например, такие побочные реакции протекают с пирротинном, который разлагается в щелочной среде с образованием гидрата закиси железа и сернистого натрия, легко окисляющимися кислородом. В результате этой реакции происходит обеднение раствора пульпы кислородом, и растворение золота сильно замедляется.

2. Снижение концентрации свободного цианида вследствие протекания побочных реакций взаимодействия цианида с минералами цветных металлов и образования растворимых комплексных цианистых ионов меди, цинка, железа и др. Если в руде присутствуют сульфидные минералы, то в цианистом растворе пульпы появляются сульфид-ионы. Они взаимодействуют с ионами цианида и кислорода по реакции



давая пассивные по отношению к золоту роданид-ионы.

Кроме того, при тонком измельчении руд и концентратов, содержащих кварц и алюмосиликаты, образуются коллоидоподобные формы окиси кремния и алюминия, которые обладают большой адсорбционной емкостью по отношению к NaCN, уменьшая тем самым концентрацию свободного цианида в растворе пульпы.

3. Образование различных пленок на поверхности золотин. Пленки появляются, если в растворе присутствуют посторонние ионы тяжелых цветных металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}), сера или фторореагенты. Механизм образования таких "искусственных" пленок различен. В одном случае на поверхности золотин образуется пленка сульфида самого золота, в другом — пленка перекиси кальция или нерастворимого цианида свинца, в третьем — пленка ксантогената золота. Однако все пленки — и природные, и "искусственные" — затрудняют доступ цианида к золоту и в той или иной степени замедляют процесс цианирования.

3. ГИДРОЛИЗ ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРОВ. ЗАЩИТНАЯ ЩЕЛОЧЬ

При приготовлении технологических цианистых растворов и проведении процесса цианирования золотосодержащих руд часто наблюдается выделение в воздух паров синильной кислоты HCN . Это происходит в результате гидролиза NaCN (гидролиз — это разложение веществ под действием воды):



В результате этой реакции образуется летучая синильная кислота и щелочь. Гидролизу обычно подвержены соли, состоящие из кислотного остатка слабых кислот и щелочных металлов сильных оснований, что и представляет собой NaCN . Гидролиз цианистых растворов приводит к существенным потерям цианида и заражению атмосферы цеха парами HCN , которая оказывает вредное воздействие на человеческий организм.

Чтобы защитить цианистые растворы от разложения, в них вводят так называемую "защитную" щелочь. Установлено, что присутствие в растворе 0,01 % NaOH полностью подавляет гидролиз NaCN . Однако при цианировании руды в результате образования кислот и различных реакций взаимодействия с рудными компонентами расход щелочи увеличивается, и ее может не хватить для полного обеспечения защитного действия. Поэтому вводят такую концентрацию щелочи, чтобы в растворе всегда был некоторый ее избыток.

Защитное действие щелочи объясняется тем, что при добавлении ее в раствор реакция гидролиза цианида смещается в обратном направлении:



в результате чего вновь образуется NaCN и его гидролиз прекращается.

В качестве защитной щелочи на большинстве золотозвлекательных фабрик используют обычную негашеную известь, которую получают обжигом известкового камня.

Необходимо отметить, что известь, кроме защитного действия при цианировании, оказывает положительное влияние и на других операциях переработки руды, например при сгущении и фильтрации пульпы. Здесь известь способствует более быстрому осаждению рудных частиц вследствие коагуляции тонких шламов и образования крупных агрегативных частиц.

В отдельных случаях в качестве защитной щелочи в процессе цианирования используют каустическую соду, которая значительно дороже извести, но более компактна при транспортировке.

4. СКОРОСТЬ ПРОЦЕССА ЦИАНИРОВАНИЯ [10-12]

Взаимодействие благородных металлов с цианистым раствором протекает на границе раздела двух фаз – твердой и жидкой, поэтому для непрерывного протекания реакции растворения необходим непрерывный подвод реагирующих веществ к границе раздела фаз и отвод продуктов реакции. Очевидно, что протекающие при растворении явления не так просты и состоят, как правило, из нескольких последовательных стадий, включающих, помимо собственно химической реакции, также стадии диффузии исходных веществ и получаемых продуктов.

Известно, что скорость наиболее медленной стадии определяет скорость всего процесса в целом. Если самая медленная стадия процесса растворения – химическая реакция, то скорость всего процесса определяется исключительно скоростью этой реакции. В данном случае принято говорить, что процесс протекает в кинетической области. Если же скорость диффузии реагирующих веществ значительно меньше скорости химической реакции, то определяющим этапом будет диффузия и процесс тогда протекает в диффузионной области.

Рассмотрим подробно процесс растворения золота в цианистом растворе. Вокруг частиц золота, находящихся в растворе цианида, при растворении находится слой раствора, в котором концентрация цианида ниже, чем во всем объеме раствора, так как именно в этом слое расходуется цианид на взаимодействие с золотом. Возникающая разность концентраций реагента вблизи поверхности твердой частицы и в объеме раствора приводит к необходимости диффузии ионов CN^- и кислорода из объема раствора к поверхности золотин. По мере обеднения раствора кислородом новые его порции переходят из газообразной формы в жидкую (растворяются в жидкой фазе из воздуха), восполняя его убыль. Образующиеся при растворении золота продукты реакции диффундируют в объем раствора.

На основании изложенного процесс растворения золота в цианистом растворе можно представить в виде четырех элементарных стадий: 1) абсорбции (растворения) в цианистом растворе кислорода; 2) переноса циан-ионов и молекул кислорода из объема раствора к поверхности золотин; 3) химической реакции на поверхности металла; 4) переноса ионов, растворимых продуктов реакции с поверхности металла в объем раствора. Каждая из этих стадий характеризуется своей скоростью; любая из них в общем случае может оказаться самой медленной – она и будет определять общую скорость процесса в целом.

Первая стадия состоит в поглощении раствором молекул газообразного кислорода. Растворение кислорода происходит в тонкой приграничной пленке жидкости, непосредственно соприкасающейся с газом, и скорость его тем больше, чем меньше "время жизни" этой пленки и чем больше ее поверхность. Здесь речь идет о пленке, которая образуется при возникновении воздушных пузырьков. Поэтому для ускорения процесса абсорбции кислорода, необходимо увеличение поверхности соприкосновения газа с жидкостью и непрерывное приведение в контакт с газом (воздухом) все новых слоев раствора. На практике для этого применяют специальные аэрирующие устройства, интенсивно насыщающие раствор кислородом. Растворение кислорода в растворе, как правило, протекает достаточно быстро и обычно не лимитирует скорость всего процесса.

Вторая стадия – перенос реагентов к поверхности металла – происходит вследствие конвективной диффузии, скорость которой зависит от величины поверхности раздела фаз, разницы концентраций в прилегающем слое и объеме раствора и от коэффициента диффузии. Последний представляет собой количество вещества, переходящее в единицу времени через единицу площади при градиенте концентраций, равном единице.

Скорость протекания третьей стадии – химической реакции – зависит от величины поверхности, на которой совершается реакция, и концентрации реагентов в слое жидкости, непосредственно прилегающем к поверхности твердого тела.

Четвертая стадия – перенос продуктов реакции с поверхности твердого тела в объем раствора – также носит диффузионный характер и подчиняется тем же закономерностям диффузии ионов и молекул в растворе.

В процессах выщелачивания золота и серебра самыми медленными чаще всего оказываются вторая и третья стадии.

5. ЦИАНИРОВАНИЕ УГЛИСТЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ [7, 9]

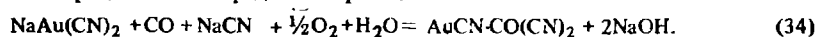
Особый случай представляет цианирование золотосодержащих руд, в состав которых входят углистые вещества. В СССР имеется несколько фабрик, перерабатывающих углистые золотосодержащие руды, поэтому переработка этих руд методом цианирования представляет интерес.

Трудность цианирования углистых руд заключается в том, что содержащиеся в руде углистые вещества сорбируют растворенный металл, который очень трудно снять с угля, и в большинстве случаев эта операция экономически нецелесообразна. Чтобы исключить влияние углистых веществ на процесс цианирования, золото стараются извлекать в концентрат методом флотации, оставляя уголь в хвостах. Однако это не всегда удается, и уголь все же присутствует во флотоконцентрате. Применение флотации не устраняет трудностей цианирования углистой руды, но позволяет сократить объем подвергающейся выщелачиванию руды и за счет большей концентрации металла во флотоконцентрате увеличить извлечение золота.

Изучением причин, вызывающих осаждение золота углеродсодержащими компонентами при цианировании, занимались многие исследователи, но до сих пор механизм сорбции золота на угле в известной мере остается невыясненным. Существуют две гипотезы, объясняющие данное явление.

Первая из них предполагает, что причина осаждения золота активными углистыми веществами – химическое взаимодействие золотоцианистого комплекса $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ с окисью углерода, которая в том или ином количестве всегда присутствует в руде.

Этот процесс можно представить реакцией



Подтверждением этой гипотезы служит тот факт, что растворенное золото, адсорбированное углистыми веществами, плохо или совсем не вымывается из них обеззоленными цианистыми растворами при температуре до 100°C.

Согласно второй гипотезе, осаждение золота на углях объясняется сорбцией комплексного аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^+$ углеродом в виде органических соединений, с которыми золото может образовывать прочные металлоорганические соединения.

Таким образом, процесс поглощения углями растворенного золота имеет достаточно сложный характер; наряду с физической адсорбцией протекают реакции химического взаимодействия с окисью углерода и органическими соединениями, входящими в состав углистых веществ.

Установлено, что сорбция золота из цианистых растворов активным углеродом заметно усиливается с увеличением продолжительности перемешивания рудной пульпы с цианидом. При этом скорость осаждения металла на угле обратно пропорциональна концентрации золота в растворе. Кроме того, чем тоньше измельчается руда перед цианированием, тем соответственно большее количество золота может быть осаждено углистыми веществами.

При цианировании углистых руд скорость перехода золота в раствор определяется соотношением скоростей двух противоположных процессов — растворения и адсорбции. В начальный момент цианирования, когда концентрация золота в растворе невелика, скорость растворения значительно превосходит скорость адсорбции, и концентрация металла в растворе возрастает. По мере протекания процесса цианирования скорость растворения золота уменьшается, и при максимальной концентрации его в растворе скорость адсорбции начинает расти. Однако при дальнейшем цианировании руды концентрация золота и его извлечение в раствор снижается, так как скорость адсорбции становится выше скорости растворения. Это свидетельствует о том, что скорость адсорбции прямо пропорциональна концентрации золота в растворе.

Один из наиболее эффективных и часто применяемых приемов цианирования углистых руд — проведение процесса в несколько последовательных стадий небольшой продолжительности с обновлением в каждой стадии цианистых растворов. Этот прием основан на том, что адсорбция золота уменьшается с понижением его концентрации в растворе. Смена цианистых растворов на каждой стадии позволяет удерживать концентрацию металла на относительно низком уровне, что уменьшает скорость адсорбции и сокращает потери золота с хвостами цианирования.

Повышает извлечение золота из углистых руд и применение некоторых реагентов-пассиваторов, однако полностью устранить влияние углистых веществ на процесс цианирования не удастся.

Одним из наиболее перспективных и эффективных способов извлечения золота из углистых руд и концентратов оказалось внедрение процесса сорбционного выщелачивания с применением ионообменных смол. Введение в цианистую пульпу более сильных и активных синтетических сорбентов подавляет сорбционную активность природных минералов, содержащих углистые вещества. Результаты исследований и практика работы показали, что кинетика цианирования углистого флотоконцентрата в присутствии анионитов значительно улучшается по сравнению с обычным процессом цианирования.

Глава 4

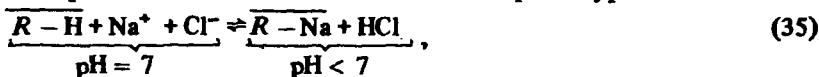
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИОНООБМЕННОГО ПРОЦЕССА

1. ПОНЯТИЕ ОБ ИОНИТАХ И ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССАХ [13–16]

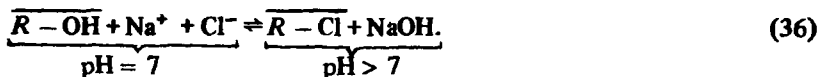
Ионообменная технология извлечения золота из руд и концентратов основана на применении ионообменных смол. Протекающие при этом процессы называются *ионообменными*.

Ионообменными свойствами обладают очень многие природные соединения и химические вещества, получаемые искусственным путем. Однако по практическому значению первое место среди них занимают иониты, получаемые на основе синтетических полимеров, — ионообменные смолы. Они представляют собой твердые нерастворимые трехмерные полимеры, в

состав которых входят ионогенные группы, способные диссоциировать в растворе. Ионогенные группы состоят из *фиксированных ионов*, прочно связанных с полимерной структурой смолы, и *противоионов*, имеющих знак заряда, противоположный заряду фиксированных ионов. Противоионы смолы являются теми ионами, на которые обмениваются ионы из раствора. По знаку заряда противоионов среди ионитов различают *катиониты* и *аниониты*. Если обозначить через R ионит с фиксированными ионами, то реакцию катионного обмена можно выразить уравнением



где противоион H^+ , входящий в состав ионогенной группы катионита, обменивается на катион Na^+ , находящийся в растворе. Иными словами, в результате протекания ионообменной реакции из раствора извлекается ион натрия на смолу, а в раствор отдается ион водорода. Об этом можно судить по тому факту, что до соприкосновения с катионитом раствор поваренной соли был нейтральным, а после взаимодействия с ионитом стал кислым. Реакция анионного обмена имеет вид:



В этой реакции происходит то же явление, но обмениваются ионы с отрицательным знаком. Следует заметить, что после реакции (36) раствор той же поваренной соли стал щелочным, так как в нем стало больше ионов OH^- .

В сорбционной технологии используют только аниониты, так как золото и серебро в производственных растворах пульп находятся в составе цианистых комплексов в виде анионов $[Au(CN)_2]^-$ и $[Ag(CN)_2]^-$.

Иониты сравнительно недавно используют в промышленности. Широкое их применение в гидрометаллургии, химической технологии, химической очистке и других областях началось после того, как в 1935 г. английские ученые Адамс и Холмс впервые синтезировали искусственным путем первые марки ионообменных смол. В настоящее время выпускаются иониты самых различных марок, обладающих высокой емкостью, химической стойкостью и другими заданными свойствами.

2. СТРОЕНИЕ И СОСТАВ ИОНИТОВ

Синтетические ионообменные смолы имеют строение, сходное с пластмассами, однако с введением ионогенных групп смолам приданы характер и свойства твердых электролитов, способных диссоциировать на ионы.

По современным представлениям, макромолекула ионита состоит из гибких переплетающихся нитей полимерных молекул. Углеродородные цепи их имеют поперечные связи — мостики, образующие "сетчатую" структуру, называемую матрицей смолы. Матрица содержит неподвижные жестко закрепленные фиксированные ионы, природу и количество которых можно регулировать при синтезе ионитов. Фиксированные ионы свя-

заны с противоионами и образуют с ними ионогенные группы, которые зывают активными или функциональными группами. На рис. 4 схематично изображена пространственная модель ионообменной смолы.

От степени диссоциации активных групп зависит способность смолы к ионному обмену. Так, активная группа SO_3H полностью диссоциирует, поэтому ионный обмен возможен в широком интервале pH. Напротив, группа $-\text{COOH}$ даже в слабокислых средах диссоциирует слабо. Соответственно этому различают *сильнокислотные* катиониты (активные группы $-\text{SO}_3\text{H}$ и PO_3H) и *слабокислотные* (активные группы $-\text{COOH}$). Аналогично этому различают *сильноосновные* и *слабоосновные* аниониты. Сильноосновные аниониты содержат в качестве активных групп хорошо диссоциирующие четвертичные аммониевые основания $\equiv [\text{N}]^+$. Подобные аниониты способны к обмену анионов не только в кислых, но и в щелочных средах. Слабоосновные аниониты в качестве активных групп содержат первичные $-\text{NH}_2$, вторичные $=\text{NH}$ и третичные $\equiv \text{N}$ амины, которые являются слабыми основаниями и диссоциируют лишь при $\text{pH} < 7$. Амины можно рассматривать как производные аммиака NH_3 , в котором атомы водорода последовательно замещены углеводородными соединениями. Чем больше атомов водорода замещено на углеводородный радикал, тем сильнее основность аминогруппы. Аммиак, в котором замещены все водородные связи азота на углеводородные радикалы $[\text{R}_4\text{N}]^+$ и появляется избыточный положительный заряд, называется четвертичным аммониевым основанием.

При использовании ионообменных смол в промышленности к ним предъявляется ряд жестких требований, два из них — основные:

1) иониты должны быть практически нерастворимы в воде и водных растворах кислот и щелочей и при обычных, и при повышенных температурах. Это связано с многократным использованием ионообменных смол.

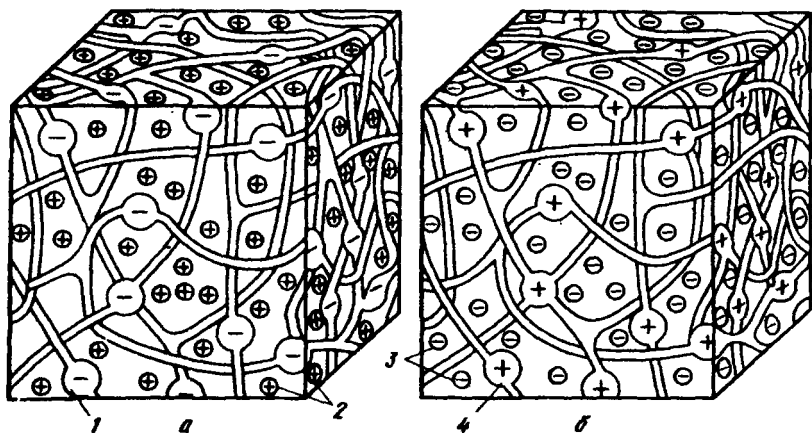


Рис. 4. Пространственная модель ионообменной смолы:

a — катионит; *b* — анионит; 1, 4 — матрица с фиксированными ионами; 2, 3 — противоионы

Нерастворимость и химическая стойкость синтетических ионитов обеспечивается выбором исходных нерастворимых материалов для синтеза; 2) при использовании ионитов в пульповых процессах они должны иметь высокую механическую прочность против истирания и ударных нагрузок. Повышение механической прочности ионитов достигается введением в матрицу смолы повышенного количества связующего вещества — дивинилбензола (ДВБ). Процентное содержание ДВБ называют "процентом сшивки". Применяемые в производственных процессах аниониты содержат 8–12% ДВБ.

Иониты выпускают в виде зерен правильной сферической формы. В зависимости от условий синтеза, типа и назначения зерна ионита могут иметь различные размеры в поперечнике — от 0,2 до 1,2 мм.

Иониты, содержащие только один тип активных групп, называются *монофункциональными* с несколькими видами активных групп — *полифункциональными*. Монофункциональным ионитом служит сильноосновный анионит марки "АМ", который содержит только один вид функциональных групп — сильноосновное четвертичное аммониевое основание $\equiv [N]^+$. Полифункциональным анионитом является анионит АМ-2Б, применяемый в сорбционной технологии золота.

3. МЕХАНИЗМ ИОННОГО ОБМЕНА [10, 13]

Если обозначить обменивающиеся ионы буквами A и B , то ионообменную реакцию в общей форме можно записать так:



Самая упрощенная модель ионообменной смолы — ионит в виде губки, в порах которой плавают противоионы. Когда такая губка погружается в раствор, то противоионы могут покидать ее поры и переходить в раствор. Чтобы сохранить электронейтральность в губке, эквивалентное количество других ионов из раствора должно войти в ионит.

Существует большое количество теорий и гипотез, объясняющих механизм протекания ионного обмена, но ни одна из них в настоящее время не может удовлетворительно описать все многообразие явлений, происходящих в ионообменных процессах. Однако основные положения ионного обмена уже разработаны достаточно хорошо.

По современным представлениям реакции ионного обмена протекают благодаря разности химических потенциалов обменивающихся ионов в фазе ионита и в растворе электролита. Поскольку противоион A имеет в фазе ионита высокую концентрацию, при контактировании ионита с раствором электролита он старается диффундировать в раствор, где его концентрация незначительна. Этим электронейтральность ионита нарушается, и ионит получает дополнительный заряд. Чтобы возвратиться к первоначальному положению электронейтральности и скомпенсировать полученный заряд, ионит вынужден поглощать из раствора эквивалентное количество ионов того же знака, которые должны занять активные группы, освобожденные вышедшими из ионита противоионами. Вследствие поглощения ионов из раствора ионит снова становится электронейтральным.

Таким образом, диффузия противоионов из смолы в раствор и обратно ограничена условием сохранения ионитом электронейтральности; компенсация электрического заряда фиксированных ионов при переходе ионов A из ионита в раствор осуществляется заменой ионов A в ионите эквивалентным количеством ионов B из раствора. Иными словами, на ионы в системе ионит — раствор действуют, с одной стороны, градиент концентраций, вызывающий диффузию, а с другой стороны — электростатические силы, противодействующие диффузии ионов.

Процесс перераспределения ионов протекает до установления динамического равновесия, при котором для каждого подвижного иона воздействие электрического поля уравнивается диффузионным потоком. В случае наступления ионообменного равновесия количество противоионов, переходящих из фазы смолы в раствор, эквивалентно количеству ионов того же знака, но другого сорта, переходящих из раствора в фазу смолы. В уравнениях ионообменных реакций равновесие обозначают двумя противоположно направленными стрелками:

Ионообменное равновесие для каждого сорта ионов в принятых условиях при постоянной температуре характеризуется кривыми насыщения, называемыми изотермами сорбции (рис. 5). Они выражают зависимость емкости ионита по поглощаемому им иону от равновесной концентрации этого же иона в растворе. Каждая точка изотермы соответствует определенному состоянию ионообменного равновесия в системе ионит — раствор, когда каждому значению концентрации сорбированного иона в смоле отвечает одно значение концентрации этого же иона в растворе.

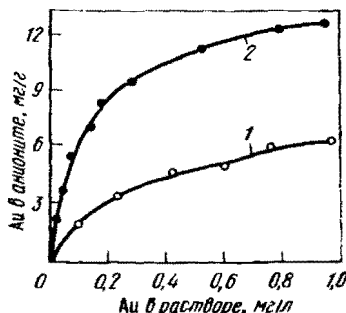


Рис. 5. Изотермы сорбции золота на анионитах АМ (1) и АМ-2Б (2)

Изотермы сорбции — важнейшие характеристики ионообменного процесса для каждого ионита, так как они выражают предельный закон насыщения в равновесных условиях для каждой конкретной системы ионит — раствор. Изотермы сорбции учитываются при проектировании сорбционных процессов в выборе условий их проведения.

4. СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ [10—17]

Основными физико-химическими характеристиками ионообменных смол являются обменная емкость, набухаемость, пористость, селективность, механическая прочность.

Обменная емкость служит одним из критериев при оценке производительности того или иного ионита. Различают полную обменную емкость (ПОЕ) и статическую равновесную обменную емкость (СОЕ).

Полная обменная емкость определяется количеством активных групп, входящих в состав ионита, и является постоянной величиной, соответствующей состоянию предельного насыщения всех способных к ионообмену активных групп. Количество активных групп, определяющих максимальную обменную емкость, в данном ионите всегда постоянно, но их способность к диссоциации зависит от природы активных групп, а также от типа и концентрации в растворе обменивающихся ионов. Поэтому величина ПОЕ будет неопределенной, если не указаны условия, при которых она измерена.

Статическая обменная емкость представляет собой количество ионов, сорбированных единицей смолы, находящейся в статическом контакте с раствором данного электролита в принятых условиях (например, при перемешивании). Она зависит от многих факторов, которые влияют на положение ионообменного равновесия в растворе. Величина СОЕ в боль-

шинстве случаев меньше ПОЕ, так как в статических условиях не все активные группы имеют возможность участвовать в реакциях обмена.

Чтобы полнее уяснить разницу между ПОЕ и СОЕ, уточним понятия о *статических* и *динамических* условиях сорбции.

Статические условия сорбции осуществляют путем контакта навески ионита с определенным объемом исследуемого раствора в течение некоторого времени, достаточного для установления ионообменного равновесия.

Динамические условия сорбции создают путем пропускания раствора через колонку с известным количеством ионита. Раствор с определенной концентрацией сорбируемого иона пропускается через слой смолы в колонке. Вследствие поглощения ионитом ионов из исходного раствора их концентрация в выходящем растворе сначала равна нулю, а по мере насыщения смолы повышается. Если концентрация сорбируемых ионов становится одинаковой в исходном и выходящем растворах, то ионит достигает полной динамической обменной емкости (ПДОЕ).

Численно обменная емкость выражается по-разному. В теоретических расчетах емкость выражается количеством миллиграмм-эквивалентов данного иона, поглощенного 1 г ионита в пересчете на сухую массу и находящегося в равновесии с раствором, в котором имеется определенная концентрация данных ионов. На практике обменную емкость чаще всего выражают в миллиграммах сорбированного иона на 1 г ионита в сухой массе.

В производственных условиях обычно пользуются понятием *полезной* или *рабочей* емкости, которая выражает количество сорбированных ионов, считающихся полезными в данном технологическом процессе, на единицу массы ионита в воздушно-сухом состоянии.

Рабочую емкость смолы определяют путем пропускания с постоянной скоростью раствора через ионит до появления сорбируемого иона определенной концентрации в выходящем растворе. Эту концентрацию устанавливают в соответствии с целью и условиями проведения технологического процесса. Например, при извлечении золота из растворов цианистых пульп концентрация его в жидкой фазе хвостов должна составлять не более 0,03–0,05 мг/л, а при очистке сточных вод с использованием ионообменного процесса концентрация ионов цианида в выходных растворах определяется их предельно-допустимыми концентрациями в сбросных водах после очистки.

Рабочая емкость ионита всегда меньше ПДОЕ и СОЕ, так как не все активные группы ионита успевают до проскока обменять свои противоионы.

На емкость ионитов сильно влияет рН среды. Это сказывается при ионообменной сорбции слабокислотными и слабоосновными ионитами. Так, поглощающая способность слабоосновных анионитов меньше в щелочных растворах, чем в кислых. В отличие от них емкость сильноосновных анионитов остается постоянной в широких пределах рН. Рабочая емкость ионитов зависит не только от рН среды, но и от природы и концентрации сорбируемых ионов. Эти факторы имеют существенное влияние на количество занимаемых ими активных групп внутри сорбента. При по-

вышении концентрации поглощаемого иона в растворе емкость ионита в основном растет, но в реальных растворах ионит встречает не только ионы растворенного электролита, но и ионы H^+ и OH^- . Оба вида ионов стремятся занять емкость ионита. Количество занимаемых активных групп тем или иным ионом зависит от сродства ионита к данным ионам и соотношения концентраций полезных и посторонних ионов в растворе.

В ряде случаев многократного использования смол отмечается значительное снижение емкости ионита вплоть до прекращения сорбции. В этом случае говорят, что смола "отравлена". Потеря смолой ионообменных свойств объясняется необратимой сорбцией некоторых ионов вследствие образования прочных комплексов со смолой или осаждения трудно-растворимых соединений в фазе смолы.

Набухание ионитов. При погружении в воду, в растворы электролитов и даже на воздухе в присутствии паров воды иониты заметно увеличиваются в объеме, набухают. Это происходит в результате проникновения молекул воды внутрь смолы. В чем причина набухания ионитов?

Органические мономеры, например стирол, используемые для синтеза ионитов, гидрофобны (т.е. не смачиваются водой). Поэтому матрица синтетических смол не проявляет способности к набуханию. Однако вследствие введения в матрицу активных групп, которые гидрофильны (т.е. способны поглощать воду), ионит поглощает заметные количества воды или растворителя. При этом молекулы воды по каналам пор проникают к активным группам и гидратируют их. Таким образом, причиной набухаемости ионита является не сама матрица смолы, а ионогенные группы, неподвижно закрепленные в матрице.

При набухании любая точка ионита перемещается относительно своего исходного положения на то или иное расстояние в зависимости от количества связующего вещества в матрице смолы и количества активных групп. В результате иониты увеличиваются в объеме в 1,5–2 раза. Набухание ионита имеет предел, обусловленный наличием и количеством поперечных связей в полимерной структуре смолы. При этом количество воды или растворителя, содержащееся в ионите, тем больше, чем меньше введено поперечной связки в макромолекулу ионита-при синтезе. И наоборот, относительно мало набухают смолы с большим процентом сшивки. Набухание ионообменных смол способствует диффузии ионов внутри зерен, увеличивает размер пор, благодаря чему улучшается скорость процесса обмена ионов.

Набухание ионитов характеризуется коэффициентом набухания, равным отношению удельного объема набухшей смолы к удельному объему смолы в воздушносухой форме:

$$K = V_H / V_C, \quad (38)$$

где V_H – объем набухшей смолы; V_C – объем воздушносухой смолы. У анионитов коэффициент набухания колеблется в пределах 2,0–3,0. Товарный анионит выпускается и поставляется потребителю с 50–56 % влаги.

При высыхании частицы ионита стремятся занять исходное или близкое к нему положение. В случаях частого набухания и высыхания переме-

щение частиц внутри смолы вызывает возникновение внутренних напряжений, которые ведут к преждевременному износу и разрушению ионита. Поэтому при использовании ионообменных смол в производственных процессах нельзя допускать частого повторения указанных выше операций.

Селективность. Производственные растворы в большинстве случаев имеют сложный ионный состав, из которого нужно извлечь ионы одного или двух видов. Поэтому очень важна такая характеристика ионообменной смолы, как селективность.

Некоторые иониты, обменивая свои противоионы на ионы из раствора, как бы оказывают "предпочтение" ионам определенного вида, т.е. проявляют при этом избирательность или селективность. Это свойство ионитов было изучено, и установлены закономерности его проявления. Оказалось, что селективно извлекаются: а) ионы с большим зарядом, так как они сильнее притягиваются фиксированными ионами смолы; б) при одинаковых зарядах менее гидратированные ионы, поскольку большие ионы являются причиной чрезмерного набухания и упругая матрица ионита стремится ослабить напряжение, т.е. сжаться; кроме того, большие по радиусу ионы физически не могут проникнуть внутрь узких пор ионита; в) ионы, сильнее взаимодействующие с матрицей смолы, вследствие образования химической связи или электростатического взаимодействия.

Селективность — важное свойство ионитов, поэтому каждый ионит испытывается для определения ряда селективности на реальных производственных растворах.

Механическая прочность. Наряду с кинетическими и обменными свойствами ионитов не менее важное значение имеют механическая прочность и устойчивость к воздействию рабочих сред и нагрузок.

Углеводородная матрица смолы может подвергаться поверхностному разрушению при трении зерен друг о друга и о стенки аппаратов, а также о рудные частицы в пульповом процессе. Кроме того, при отделении смолы от пульпы механическим способом ионит испытывает значительные ударные нагрузки. Другая форма разрушения зерен ионитов — напряжения, возникающие в полимерной основе смолы вследствие резкого изменения величины набухания при переходе из одной ионной формы в другую. Этот вид разрушения смолы при сорбционном процессе — также основной, поскольку анионит в полном цикле сорбция — регенерация три раза меняет свою форму. Отрицательно сказываются на механической прочности смолы резкие колебания температуры — они вызывают растрескивание ее зерен.

В настоящее время созданы синтетические иониты, обладающие достаточной механической прочностью для использования в пульповых процессах сорбционного выщелачивания.

5. СКОРОСТЬ ИОННОГО ОБМЕНА [11, 13, 15]

Процесс ионообмена можно представить в виде нескольких стадий: 1) диффузия ионов в растворе к поверхности зерна ионита; 2) диффузия ионов внутри зерна; 3) протекание реакции обмена ионов; 4) диффузия

вытесненного противоиона изнутри к поверхности зерна; 5) диффузия противоиона в объем раствора.

Стадии первая и пятая, вторая и четвертая по сути одинаковы, только обратны по знаку. Поскольку процесс ионообмена – многостадийный, общая скорость обмена определяется скоростью процесса, протекающего наиболее медленно.

Многочисленными исследованиями установлено, что химическая реакция обмена (третья стадия) осуществляется очень быстро и, как правило, не определяет общей скорости ионообменного процесса. Таким образом, в кинетике ионообмена решающую роль играют диффузионные процессы. Об этом свидетельствует большое число экспериментальных данных, полученных в статических и динамических условиях. Эти данные показывают, что скорость ионообмена зависит от размера зерна ионита: при уменьшении крупности зерен скорость ионообменного процесса возрастает. Отсюда следует, что скорость ионного обмена определяется скоростью диффузии ионов либо непосредственно в зерне ионита, либо в неподвижном слое жидкости (называемом пленкой), окружающем зерно ионита. Диффузию ионов в зерне ионита принято называть *гелевой* диффузией, диффузию ионов через пленку раствора – *пленочной*.

Гелевая диффузия протекает чаще всего медленнее, чем диффузия в растворе. Происходит это по нескольким причинам. Во-первых, часть пространства в ионите занята цепями полимерных молекул и поэтому недоступна для диффузии. Во-вторых, путь диффундирующих ионов в смоле длиннее, так как ионам приходится перемещаться не по прямой, а по сложной траектории.

Реальная картина перемещения ионов в зерне ионита намного сложнее, а сам процесс гелевой диффузии зачастую сопровождается рядом побочных явлений. В связи с этим учесть все факторы, влияющие на скорость диффузии ионов внутри ионита, невозможно. Однако для простейших случаев получены некоторые количественные соотношения. Так, если оба обменивающихся иона обладают одинаковой подвижностью внутри ионита, справедливо следующее соотношение:

$$\tau = r^2 / D_{\text{и}}, \quad (39)$$

где τ – время установления равновесия; $D_{\text{и}}$ – коэффициент диффузии ионов в смоле; r – радиус зерна смолы.

Из выражения (39) видно, что с увеличением коэффициента диффузии ионов внутри ионита время перемещения ионов уменьшается, следовательно, скорость обмена возрастает. Коэффициент диффузии зависит от процента сшивки ионита: чем больше содержится дивинилбензола в смоле, тем меньше коэффициент диффузии, тем соответственно больше скорость ионообмена. Формула (39) показывает также, что скорость гелевой диффузии прямо пропорциональна квадрату радиуса зерна смолы, т.е. с увеличением крупности зерен удлиняется путь перемещения ионов внутри ионита, и скорость диффузии уменьшается.

Рассмотрим, что происходит при *пленочной* диффузии. Вокруг каждого зерна ионита в растворе находится пленка жидкости, которая благодаря силам молекулярного сцепления относительно прочно связана с поверхностью зерна. В этой пленке перемешивания нет, поэтому перенос ионов через нее идет только вследствие диффузии. Установлено, что скорость диффузии в пленке зависит от ее толщины, разницы концентраций раствора на внешней и внутренней ее границах, а также от коэффициента диффузии в растворе. Все эти факторы связаны следующим соотношением:

$$\tau = (a / D_{\text{р}}) (C_{\text{н}} - C_{\text{в}}), \quad (40)$$

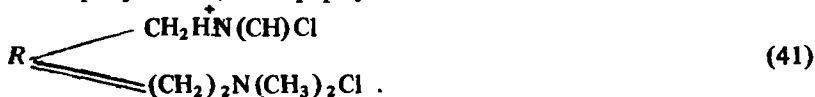
где a – толщина пленки; $D_{\text{р}}$ – коэффициент диффузии ионов в растворе; $C_{\text{н}}$ и $C_{\text{в}}$ – концентрации ионов на поверхности зерен ионита и на внешней границе пленки. Из соотношения (40) следует, что скорость диффузии ионов в пленке, окружающей

зерно ионита, можно увеличить путем уменьшения ее толщины в результате более интенсивного перемешивания раствора со смолой, а также путем увеличения разницы концентраций ионов на границах пленки благодаря увеличению концентрации ионов в растворе.

В сорбционном процессе извлечения золота из раствора пульпы скорость ионного обмена определяется в основном гелевой диффузией ионов. На стадии регенерации смолы скорость ионообмена лимитируется, по-видимому, пленочной диффузией, так как процесс идет в неподвижном слое ионита без перемешивания. Следует отметить, что на скорость обмена положительное влияние оказывает повышение температуры растворов, поскольку в этом случае коэффициент диффузии ионов и внутри смолы, и в растворе значительно увеличивается. Однако в связи со слабой термической стойкостью ионитов температура раствора должна быть более 50–60°C. Установлено, что при нагревании ионитов до более высокой температуры возможно разрушение зерен, отщепление активных групп и, как следствие, уменьшение емкости смолы.

6. ХАРАКТЕРИСТИКА АНИОНИТА АМ-2Б

На всех золотоизвлекательных фабриках, где применяют сорбционную технологию, чаще всего используют анионит марки АМ-2Б. Буквы в наименовании марки анионита АМ-2Б расшифровываются следующим образом: "анионит макропористый, бифункциональный". Матрица анионита состоит из сополимера стирола с дивинилбензолом, обработанных хлорметиловым спиртом. Содержание дивинилбензола в смоле составляет 10–12 %, что обеспечивает ей необходимую механическую прочность. С помощью реакций аминирования в матрицу анионита привиты сильноосновные активные группы четвертичных аммониевых оснований, а также слабоосновные группы – третичные амины. Если буквой *R* условно обозначить матрицу смолы, то ее формула имеет вид:



Количество сильноосновных и слабоосновных групп в ионите содержится примерно поровну. Наличие в анионите двух видов функциональных групп повышает его селективность по отношению к золоту и увеличивает сорбционную емкость по сравнению с ранее применявшимся сильноосновным анионитом АМ.

Анионит АМ-2Б – макропористый, что значительно улучшает его кинетические характеристики, так как наличие крупных пор в ионите способствует большей скорости диффузии ионов внутри смолы, благодаря чему увеличивается общая скорость ионообмена. По техническим условиям завода-изготовителя анионит АМ-2Б имеет следующие количественные характеристики: обменная емкость по хлор-иону 3,2 мг-экв/г; размер зерен 0,6–1,2 мм; удельная поверхность ионита 32 м²/г; насыпная масса сухой смолы 0,42 г/см³; влажность товарного анионита 52–58 %; коэффициент набухания в воде 2,7.

Анионит поставляется в полиэтиленовых мешках массой 33,6 кг. Транспортировать и хранить его нужно при температуре не ниже 5°C, иначе смола растрескивается и при загрузке в процесс начинает интенсивно разрушаться. Перед загрузкой свежую смолу предварительно промывают 3–4 объемами 0,5 %-ного раствора HCl или H₂SO₄, чтобы удалить содержащиеся в анионите химические продукты синтеза. Образующуюся при этом пену, состоящую из мелких зерен и их осколков, удаляют. Рекомендуется промывку свежей смолы совмещать с грохочением на сите с размером ячеек 0,4 мм, чтобы удалить все мелкие гранулы смолы, которые при загрузке в процесс могут вызвать дополнительные потери золота в хвостах сорбции.

Глава 5

ТЕХНОЛОГИЯ СОРБЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

1. ИЗОТЕРМА СОРБЦИИ. ПРИНЦИП ПРОТИВОТОКА [13, 15]

Как указано выше, на сорбцию часто направляют предварительно процианированную рудную пульпу, в которой золото и серебро большей частью перешли из руды в раствор. Следует отметить, что раствор пульпы, кроме ионов благородных металлов, содержит много посторонних ионов и представляет собой сложную многокомпонентную систему. Поэтому для правильного выбора режима проведения сорбционного процесса руду каждого месторождения предварительно исследуют, проводят комплекс лабораторных и полупромышленных испытаний, после чего рассчитывают производственную аппаратуру и технологический режим проведения процесса с учетом максимального извлечения благородных металлов.

Обязательное условие при проведении исследований и испытаний руды — снятие и изучение изотерм сорбции, которые характеризуют состояние ионообменного равновесия при постоянной температуре. Изотермы сорбции позволяют судить о селективности применяемых ионитов, дают возможность рассчитывать необходимое количество ступеней сорбции, определять величину средней движущей силы массообмена.

Изотермы сорбции выражают графически и строят в координатах: емкость смолы — концентрация ионов в растворе. Изотермы получают следующим образом: несколько одинаковых навесок одной и той же смолы приводят в контакт с разными объемами исследуемого раствора и перемешивают до тех пор, пока между ионитом и раствором не установится равновесие, после чего определяют концентрации извлекаемого иона в растворе и в смоле и эти значения наносят на график.

На рис. 6 приведена группа изотерм сорбции одного и того же иона на различных ионообменных числах. Анализ этих изотерм позволяет сделать следующие заключения. Ионит 1 обладает наибольшей селективностью при достаточно высокой емкости по данному иону. Резкий подъем изотерм 1 при малых равновесных концентрациях иона в растворе позволяет извлекать ценный компонент с достаточной полнотой. Иониты,

имеющие изотерму подобного типа, благоприятны для извлечения благородных металлов из растворов. Ионит 2 обладает также высокой емкостью, но менее селективен, чем ионит 1. Ионит 3 имеет наиболее распространенную форму изотермы сорбции. Он обладает несколько меньшей емкостью в растворах с повышенной концентрацией, о чем свидетельствует почти горизонтальный участок верхней части кривой 3. Ионит 4 характеризует процесс физической сорбции и практически непригоден для использования в пульповых процессах.

Следует отметить, что положение кривой изотермы в значительной степени зависит от ионного обмена состава растворов, поэтому для растворов переменного ионного состава снимают, как правило, несколько изотерм сорбции.

Изотермы сорбции позволяют рассчитывать графически число необходимых ступеней сорбции для полного извлечения из раствора полезного иона или, что то же самое, количество аппаратов в технологической цепочке (рис. 7). Для расчета задают степень извлечения металла и конечную концентрацию извлекаемого иона в растворе C_K . Исходную начальную концентрацию C_H промышленного раствора берут из результатов предварительных промышленных испытаний. Далее выбирают степень использования ионита, которая обычно составляет 80–90 % от полной рабочей емкости. По этим данным на рис. 7 находят точки А и И, между которыми проводят рабочую линию. После этого строят ломаную линию АВГДЕЖЗИК, состоящую из вертикальных и горизонтальных отрезков, которые пересекают кривую изотермы и рабочую линию. По количеству вертикальных или горизонтальных линий на графике подсчитывают необходимое число ступеней сорбции, в нашем случае их — четыре.

Чтобы показать, насколько важна изотерма сорбции для проведения технологического процесса в производственных условиях, воспользуемся еще раз рис. 7. Выше показано, что кривая изотермы сорбции характеризует равновесные состояния в системе ионит — раствор. В каждой ступени сорбции процесс идет до установления ионообменного равновесия, на что

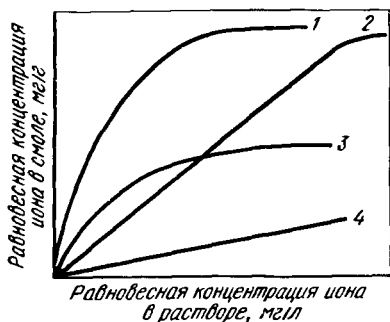


Рис. 6. Изотермы сорбции одного и того же иона на различных ионообменных смолах

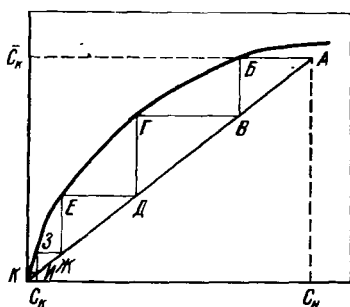


Рис. 7. Графический метод расчета числа ступеней сорбции

указывает пересечение горизонтального отрезка AB с изотермой. И сколько бы времени ни занял процесс в дальнейшем на этой ступени, концентрация извлекаемого иона в растворе не снизится. На этой ступени ионит насыщается до величины \bar{C}_K . На следующей ступени ионит уже имеет емкость C_D , меньшую, чем в предыдущей, концентрация извлекаемого иона в растворе снижается на величину горизонтального отрезка VG до установления следующего равновесного состояния системы. В последующих ступенях наблюдается та же самая картина.

Таким образом, в каждом аппарате (ступени) устанавливается свое ионообменное равновесие, но в масштабе всей технологической цепочки аппаратов мы имеем постоянный сдвиг равновесия в сторону уменьшения извлекаемого иона в растворе, что и обеспечивает его максимальное извлечение в ионит. Именно этот постоянный сдвиг равновесия по ступеням сорбции и является движущей силой процесса, и чем она больше, тем меньше требуется аппаратов для проведения процесса извлечения. Отсюда ясно, что выпуклая кривая изотермы более предпочтительна для технологии, так как позволяет иметь большую движущую силу процесса и добиваться максимального извлечения металлов при минимальном числе аппаратов.

Сорбционный процесс осуществляют таким образом, чтобы между изотермой и рабочей линией была, по-возможности, большая площадь. Для этого используют принцип противотока, согласно которому ионит перемещается навстречу потоку пульпы. При этом свежий или регенерированный ионит загружают в последний аппарат, и с помощью сетчатых дренажных устройств и сжатого воздуха он передвигается в начало технологической цепочки. В каждом последующем аппарате менее насыщенный металлом ионит контактирует с более концентрированным по извлекаемому иону раствором пульпы и к моменту выгрузки из первого аппарата становится максимально насыщенным. Противоток, таким образом, обеспечивает постоянный сдвиг ионообменного равновесия на каждой ступени сорбции и позволяет держать рабочую линию процесса на максимальном расстоянии от изотермы.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА СОРБЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Сорбцию золота и серебра из рудной пульпы с применением ионообменных смол в настоящее время осуществляют двумя способами: после их предварительного цианирования и одновременно с цианистым выщелачиванием.

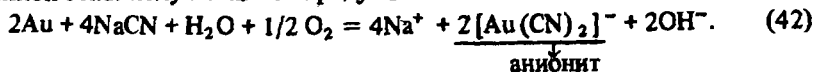
При первом способе в результате перемешивания со смолой золото и серебро из жидкой фазы предварительно процианированной пульпы поглощается ионитом. По окончании сорбции смолу отделяют, а обеззолоченную пульпу направляют на обезвреживание и в хвостохранилище. Следует отметить, что в присутствии ионита продолжается дополнительное растворение золота из руды и благодаря этому извлечение металла несколько увеличивается. Если золото из руды растворяется хорошо и в руде отсутствуют поглотители цианида, предварительное цианирование можно начинать уже со стадии измельчения, подавая раствор цианистого

натрия непосредственно в мельницу. Предварительное цианирование руды в мельнице часто позволяет перевести в раствор до 60–70 % золота и облегчает тем самым возможность более полного использования процесса последующей сорбции.

Второй способ состоит в частичном или полном совмещении операций выщелачивания и сорбции, поэтому называется процессом сорбционного выщелачивания. В данном случае ионит приводится в контакт с рудной пульпой одновременно с подачей раствора цианида в аппаратуру. Растворяясь в цианистом растворе, благородные металлы переходят в жидкую фазу пульпы и одновременно сорбируются на ионит.

Если первым способом подвергают обработке золотосодержащие руды сравнительно простого вещественного состава, то вторым способом предпочтительнее обрабатывать концентраты, получаемые при обогащении руд, содержащие углистые вещества, способные адсорбировать растворенное золото, так как вводимые в пульпу иониты в этом случае являются более сильными конкурентами природных сорбентов.

Чтобы яснее представить роль ионитов в процессе сорбционного выщелачивания, рассмотрим кратко, что при этом происходит в плане кинетики. Как отмечалось, процесс растворения золота из руды идет в диффузионном режиме, т.е. скорость процесса зависит от скорости диффузии растворителей и продуктов, образующихся в результате реакции растворения. Если скорость диффузии растворителей — участников реакции больше, чем скорость диффузии образующихся продуктов реакции, то введенный в систему ионит способствует ускоренному отводу из реакционной зоны получающихся продуктов по схеме



Иными словами, присутствие ионита в пульпе устраняет лимитирующую сталь диффузионного процесса, а именно — увеличивает скорость диффузии золотоцианистого аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ из зоны реакции путем поглощения его ионитом. В результате создаются хорошие условия для растворения металла. Воздействие ионита на скорость процесса выщелачивания золота из руды продолжается до тех пор, пока весь процесс не начнет лимитироваться диффузией растворителей к поверхности частиц золота, т.е. когда содержание золота в руде становится незначительным. Следует отметить, что в случае применения ионитов в диффузионных процессах достигается наиболее полное использование сорбентов.

Многие руды содержат тонкие шламистые частицы и вещества (от долей процента до 30 %), которые являются хорошими природными сорбентами растворенного золота. К ним относятся глина, угольные сланцы, графит, окислы железа и др. Рассмотрим, как влияет ионит на скорость процесса в этом случае.

Если скорость растворения золота не превышает скорости сорбции его рудой, то использование ионообменных смол позволяет повысить общее извлечение металла из руды. Если же скорость выщелачивания соизмерима со скоростью сорбции растворенного металла на рудные вещества, т.е. если скорости растворения и сорбции природными сорбента-

ми примерно равны, то извлечение в присутствии ионита, как правило, выше, чем в процессе обычного цианистого выщелачивания.

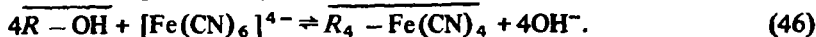
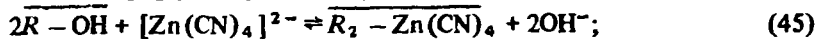
Если рудные компоненты сильно сорбируют благородные металлы из цианистых пульп, даже в присутствии ионитов, дополнительными мерами воздействия для более полного извлечения благородных металлов могут быть следующие: а) введение конкурентных примесей для связывания активных групп природных сорбентов путем добавления некоторых подавителей в пульпу, например трилона Б, керосина и др. В этом случае извлечение может оставаться на прежнем уровне; б) применение термических методов обработки руды перед цианированием и сорбционным выщелачиванием (окислительный обжиг рудного материала или концентрата, прокалка концентрата в атмосфере инертного газа или под вакуумом); в) ступенчатое выщелачивание по стадиям с различной концентрацией цианида с целью повышения сорбционной емкости ионита по одному из металлов (серебро).

Практика переработки углистого флотоконцентрата на одной из фабрик страны показала, что применение ионита в процессе сорбционного выщелачивания значительно повысило извлечение золота из рудной пульпы по сравнению с ранее применявшимся процессом цианирования. Однако полностью исключить влияние углистых веществ на извлечение золота не удалось — в твердой фазе хвостов сорбционного выщелачивания наблюдается наличие сорбированного золота на углистом веществе перерабатываемого флотоконцентрата.

3. ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ В ПРОЦЕССЕ СОРБЦИИ

Задача селективного поглощения ионитом золота и серебра из раствора пульпы значительно осложняется присутствием многочисленных посторонних ионов, которых содержится в растворе чаще во много раз больше, чем ионов благородных металлов. При этом необходимо отметить, что посторонние ионы имеют ту же природу, что и анионы золота и серебра, т.е. представляют собой цианистые анионные комплексы цветных металлов — меди, цинка, никеля, кобальта и др.

В процессе сорбционного выщелачивания ионы благородных металлов и примесей сорбируются анионитом по реакциям:



Помимо комплексных цианистых анионов, смола сорбирует и простые циан-ионы:



В результате протекания побочных реакций часть активных групп оказывается занятой анионами металлов примесей, что, естественно, снижает рабочую емкость анионита по золоту. Количество примесей, со-

держатся в насыщенной смоле, зависит от химического состава руды и режима ее цианирования. При использовании ионитов на смолу из раствора пульпы извлекается примесей в несколько раз больше, чем золота.

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ

Основные технологические параметры процесса сорбционного выщелачивания — продолжительность процесса сорбции, единовременная загрузка ионита в процессе, время сорбционного цикла смолы, рабочая емкость сорбента по золоту и серебру, количество ступеней сорбции и величины потоков смолы и пульпы. Все параметры в той или иной степени взаимосвязаны. Рассмотрим каждый из них.

Время сорбционного выщелачивания — это продолжительность одновременного протекания процессов растворения и сорбции благородных металлов, в течение которого достигается максимальное извлечение металлов в ионит. Как правило, этот параметр устанавливают опытным путем, исходя из скорости сорбции и растворения металлов при цианировании. Чаще всего оно колеблется в пределах 8—24 ч.

При проведении совмещенного процесса цианирования и сорбции его продолжительность, как правило, определяется скоростью растворения благородных металлов. Если же на сорбцию подается процианированная пульпа, то время проведения процесса определяется только скоростью ионного обмена и не зависит от скорости растворения металлов. Продолжительность процесса в этом случае меньше, чем при одновременном цианировании и сорбции.

Время сорбционного выщелачивания — важнейший технологический параметр, и его необходимо четко выдерживать, иначе неизбежны потери растворенного металла с хвостами.

Учитывая, что объем сорбционных аппаратов — величина постоянная, продолжительность процесса регулируют потоком пульпы. Объем сорбционных аппаратов, поток пульпы и время проведения процесса связаны соотношением:

$$\tau = Vn/Q, \quad (48)$$

где τ — время проведения процесса сорбции, ч; Q — поток пульпы, $\text{м}^3/\text{ч}$; V — объем сорбционного аппарата, м^3 ; n — количество аппаратов сорбции. Поскольку время проведения процесса задается заблаговременно и является для данных условий величиной постоянной, из соотношения (48) следует, что поток пульпы не может быть больше определенного максимального значения.

Для примера приведем типовой расчет максимального потока пульпы, при котором обеспечивается необходимое время сорбции, равное 8 ч.

Исходные данные: необходимое минимальное время сорбции 8 ч; рабочий объем одного аппарата сорбции 200 м^3 ; количество аппаратов шесть.

Подставляя исходные данные в формулу (48), получаем: $Q = Vn/\tau = 200 \cdot 6/8 = 150 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Отсюда следует, что более $150 \text{ м}^3/\text{ч}$ пульпы в процесс подавать нельзя, иначе время сорбции станет менее 8 ч, а это приведет к недоизвлечению благородных металлов из раствора пульпы.

Таким образом, необходимое время проведения процесса сорбции определяется, прежде всего, как видно из соотношения (48), через поток пульпы производительностью сорбционного отделения по переработке руды или концентрата. Отсюда ясно, какое большое значение имеет плотность пульпы, подаваемой в отделение сорбции. При одинаковом потоке большая плотность пульпы позволяет перерабатывать больше исходного материала.

Тем не менее практика работы сорбционных отделений действующих фабрик показывает, что даже при минимальном потоке пульпы иногда не выдерживается время сорбции. Происходит это из-за неполного использования объема пачуков сорбции, когда они забиты песками или работают на пониженных уровнях пульпы. Поэтому другое важное условие соблюдения заданного времени сорбции (кроме потока пульпы) — максимальное использование рабочего объема установленной сорбционной аппаратуры.

Единовременная загрузка ионита в процесс — это количество ионообменной смолы, находящейся одновременно во всех пачуках сорбции. Единовременная загрузка ионита характеризует запас функциональных групп, необходимых для максимального извлечения благородных металлов из раствора пульпы. Она выражается в объемных процентах и показывает содержание ионита в пульпе.

Практикой установлено, что для переработки рудных пульп оптимальная единовременная загрузка смолы в процесс 1,5–2,5 %, для переработки концентратов 3–4 %. Содержание ионита < 1,5 % не обеспечивает нужной скорости ионного обмена, вызывает необходимость поддержания больших потоков смолы на сорбции и, как следствие, не позволяет получать насыщенную смолу с достаточной рабочей емкостью по золоту и серебру. При единовременной загрузке смолы > 3 % наблюдается повышенный износ и расход сорбента.

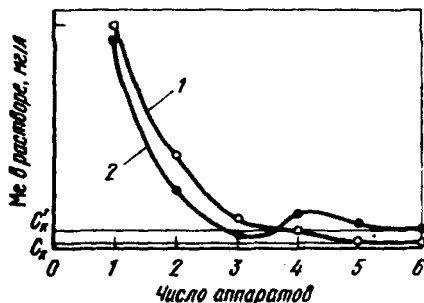
Чтобы правильно вести процесс сорбции и добиваться максимального извлечения растворенного металла на анионит, необходимо на каждой ступени сорбции, т.е. в каждом пачуке поддерживать одинаковую концентрацию смолы. Если количество смолы в пульпе пачуков различно, то рабочая линия процесса будет иметь перегибы, что приведет к дополнительным потерям растворенного металла. На рис. 8 показаны рабочие линии процесса сорбции при равномерной (1) и неравномерной (2) концентрации смолы по пачукам. Кривая 2, характеризующая процесс при неравномерном содержании смолы по пачукам, показывает, что в головных пачуках (1–2) концентрация анионита выше нормальной, о чем свидетельствует резкое снижение содержания растворенного золота в этих аппаратах. Однако начиная с четвертого пачука концентрация золота в растворе пульпы повысилась почти в 2 раза, что говорит о недостатке смолы в концевых пачуках. В результате ведения процесса в соответствии с кривой 2 содержание золота C_K в растворе пульпы хвостового пачука оказалось значительно выше, чем при нормальном ходе процесса.

Время сорбционного цикла смолы — это продолжительность нахождения анионита в процессе сорбции, начиная от загрузки в хвостовой пачук

до момента выгрузки из первого аппарата в насыщенном состоянии. Время пребывания смолы в пачуках определяется отношением величины единовременной загрузки смолы к ее часовому потоку, ч:

$$\tau_c = E/q, \quad (49)$$

где τ_c – время сорбционного цикла смолы, ч; E – количество смолы в аппаратуре, л; q – поток смолы, л/ч. Для руд с максимальной продолжительностью сорбции 6–8 ч время пребывания смолы в пачуках должно составлять 160–180 ч. При меньшем времени ионообменная смола не успевает насыщаться до предельного состояния и ее рабочая емкость по золоту не достигает оптимального значения. При времени пребывания смолы в аппарате свыше 200 ч происходит интенсивный износ смолы и потери ее увеличиваются.



При времени пребывания смолы в аппарате свыше 200 ч происходит интенсивный износ смолы и потери ее увеличиваются.

Рис. 8. Рабочие линии процесса сорбции (разрез по пачукам) при одинаковой (1) и неравномерной (2) концентрации анионита

Потоки пульпы и смолы. Процесс сорбции благородных металлов происходит по принципу противотока. Потоки пульпы и смолы взаимосвязаны и определяются производительностью сорбционного отделения по переработке руды с содержащимся в ней количеством извлекаемого металла.

Поток смолы рассчитывают из уравнения материального баланса металлов по формуле, л/ч:

$$q = 2,5PC / (a_n - a_p) \eta, \quad (50)$$

где P – производительность, т/ч; C – содержание металла в исходной руде, г/т; a_n – рабочая емкость анионита по металлу до регенерации, г/кг; a_p – остаточная емкость анионита по металлу после регенерации, г/кг; η – извлечение металла, %; 2,5 – коэффициент перевода смолы из сухой массы во влажную.

Из выражения (50) видно, что с увеличением содержания металла в руде поток смолы нужно увеличивать. Вместе с тем чем выше емкость насыщенного сорбента по извлекаемому металлу, тем меньший поток его может быть установлен.

Как правило, в процессе работы поток смолы по формуле (50) рассчитывают редко, поскольку определение содержания золота и серебра в исходной руде требует значительного времени. Поэтому поток смолы рассчитывают по формуле, в которой вместо обработки руды в 1 ч стоит часовой поток пульпы, а вместо содержания золота в руде – концентрация его в растворе пульпы:

$$q = 2,5QC_p / (a_n - a_p) \eta; \quad (51)$$

здесь Q — поток пульпы, $\text{м}^3/\text{ч}$; C_p — содержание золота в растворе пульпы, $\text{г}/\text{м}^3$.

Поток смолы по формуле (51) рассчитывают, если на сорбцию поступает процианированная руда. Если цианирование руды совмещается с процессом сорбции, то поток смолы рассчитывают по формуле (50) (в этом случае значительно снижается оперативность управления процессом сорбции). Для расчета потока смолы на рабочем месте снимают показания расходомера пульпы в данный момент (расходомер показывает часовой поток поступающей на сорбцию пульпы), берут данные экспресс-анализа по содержанию золота в жидкой фазе, поступающей после цианирования пульпы, и результаты анализа смолы до и после регенерации за предыдущую смену (рабочая и остаточная емкости смолы за смену изменяются незначительно). Все эти данные подставляют в формулу (51).

Величина потока смолы — основной критерий, с помощью которого регулируют процесс сорбции. Свежую или регенерированную смолу в процесс нужно загружать равномерно, желательно непрерывно, что возможно только при наличии дозатора. Обычно смолу загружают через 1 ч равными порциями, соответствующими рассчитанному потоку. Между пачуками смолу также нужно перемешать равномерно, не допуская резких скачков.

Чтобы правильно вести и регулировать процесс сорбционного выщелачивания, каждый аппаратчик должен хорошо знать сущность и природу технологических параметров, их взаимосвязь и значение, уметь поддерживать их на заданном уровне.

5. ПРИМЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ В ОТДЕЛЕНИИ СОРБЦИИ

Золотосодержащие руды каждого месторождения обрабатывают по определенным технологическим схемам, которые представляют собой ряд последовательных операций. Рассмотрим примерную технологическую схему переработки руды в отделении сорбции (рис. 9).

Измельченная руда в виде пульпы, содержащей 40–50 % твердого, поступает в отделение сорбции и направляется на операцию грохочения, цель которой — выделить из пульпы мелкую щепу. Щепа образуется из древесины при измельчении руды. Древесина же попадает в руду в процессе проведения горных добычных работ, при которых для крепления горных выработок используют лесоматериал.

Щепа в процессах цианирования руды, сорбции и особенно в процессе регенерации смолы оказывает значительное отрицательное влияние на технико-экономические показатели извлечения благородных металлов. Она впитывает золотоцианистые растворы, вызывает повышенные расходы реагентов на регенерацию смолы, осложняет работу сетчатых дренажей пачуков сорбции и работу регенерационного оборудования. Поэтому щепоотделение как операция имеет важное значение. Интересно отметить, что выделением щепы из пульпы стали серьезно заниматься с внедрением сорбционной технологии, где щепа оказывает наиболее вредное влияние на показатели процесса.

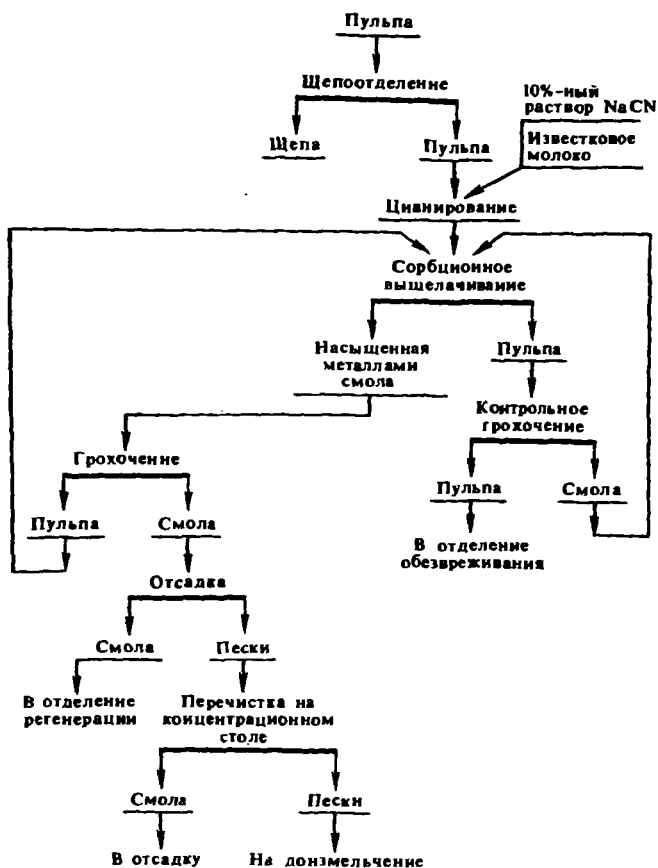


Рис. 9. Примерная технологическая схема переработки золотосодержащей руды в отделе сорбции

Почти на всех действующих сорбционных фабриках щепоотделение находится в составе технологических схем отделений сорбции, что не совсем правильно, так как выделять щепу из сгущенной вязкой пульпы приходится с добавлением воды, а это разжижает пульпу, что нежелательно для дальнейшего процесса цианирования и сорбции. Поэтому операцию щепоотделения более целесообразно вести после измельчения и классификации руды перед операцией сгущения. В этом случае исходная пульпа имеет небольшую плотность ($\tau : \text{ж} \approx 1 : 8$), и грохочение с целью выделения щепы не вызывает затруднений и не сказывается на сорбционном процессе.

Далее пульпа направляется на цианирование, где золото и серебро растворяются из руды под действием цианистого натрия и переходят в жидкую фазу пульпы. В качестве защитной щелочи используют известковое молоко или раствор каустической соды. Если цианирование руды

начинается в процессе измельчения, то операцию цианистого выщелачивания в сорбционном отделении можно не проводить. В каждом конкретном случае вопрос о необходимости введения в технологическую схему операции цианирования руды решают, исходя из минералогического и химического состава руды, крупности и формы содержащихся в ней благородных металлов, а также учитывая некоторые другие факторы.

После цианирования пульпа поступает в сорбционные аппараты, в которых растворенное золото и серебро сорбируются на анионит. Из этой операции выходят два продукта — насыщенная благородными металлами ионообменная смола и хвостовая пульпа. Перед обезвреживанием хвостовую пульпу, выходящую из последнего аппарата, подвергают контрольному грохочению с целью уловить проскок смолы. Необходимость этой операции вызвана прежде всего тем, что при проскоке смолы безвозвратно теряется значительное количество драгоценных металлов. Уловленная смола с грохота возвращается в процесс сорбции в один из концевых аппаратов.

Насыщенная металлами смола отделяется от пульпы на грохоте с одновременной промывкой водой. Промывная вода с грохота возвращается в пачуки. После грохота насыщенная смола попадает в отсадочную машину, где от нее отделяются пески — рудные части крупностью $> 0,4$ мм. Необходимо отметить, что хотя руда измельчается до крупности 0,15 мм, в ней регламентом измельчения допускается 3–5 % более крупных частиц, которые при осуществлении противотока на сорбции аккумулируются в основном в первом и втором пачуках. Эти аккумулированные пески и выводятся вместе со смолой из процесса. При дальнейшей обработке смолы в отделении регенерации пески затрудняют работу аппаратуры, что отражается на показателях процесса регенерации. Поэтому пески необходимо отделять от насыщенной смолы перед ее регенерацией.

Песковую фракцию, получающуюся как концентрат отсадочной машины, после дополнительной перечистки на концентрационном столе направляют в цикл доизмельчения руды. На некоторых фабриках пески после отсадки возвращают в пачуки — это неправильно, так как приводит к аккумуляции песков в пачуках и уменьшению их рабочего объема. Операции отделения пульпы и песков от насыщенной смолы необходимо предусматривать в отделении сорбции, поскольку насыщенная смола является товарным продуктом отделения сорбции, и аппаратчики, обслуживающие этот процесс, должны передать ее в отделение регенерации в чистом виде.

6. ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ ФЛОТОКОНЦЕНТРАТОВ

Переработка флотоконцентратов сорбционным методом имеет особенности, обусловленные присутствием флоторагентов, ртути, а также значительно большего, чем в руде, содержания золота.

Известно, что некоторые реагенты хорошо сорбируются ионитами [13]. Установлено, что в процессе сорбционного выщелачивания анионит АМ-2Б довольно хорошо поглощает ионы бутилового ксантогената, который почти всегда присутствует во флотоконцентрате. Ионы ксантогената, занимая часть активных групп смолы,

снижают ее рабочую емкость по золоту. Кроме того, при дальнейшей обработке в отделении регенерации содержащийся в смоле ксантогенат под действием каустической соды и серной кислоты разлагается с выделением элементарной серы и образованием труднорастворимых сернистых соединений в фазе ионита, что приводит постепенно к его отравлению.

Чтобы исключить или уменьшить влияние ксантогената на сорбционный процесс, в технологических схемах сорбции рекомендуется предусматривать предварительную промывку флотоконцентрата водой, что лучше всего делать на стадии сгущения. В этом случае сгущение пульпы флотоконцентрата проводят в две стадии, добавляя в сгущенный продукт после первого сгущения свежую воду, распулповывают его и подают на второе сгущение.

Применяемые при флотации руды реагенты-пенообразователи также осложняют проведение процесса сорбированного выщелачивания флотоконцентрата, вызывая в пачуках при перемешивании пульпы сжатым воздухом обильное пенообразование. При этом пена поднимается над пульпой иногда на 1,5–2,0 м и не позволяет контролировать истинный уровень пульпы не только визуально, но и с помощью приборов. Вследствие этого рабочий объем пачуков в ряде случаев используется только на 70–80 %.

Отмывка флотоконцентрата от реагентов свежей водой значительно уменьшает пенообразование, но полностью его не исключает. Исследовано несколько способов подавления пены с применением добавок других реагентов. Наиболее эффективно подавляет пену окись кальция, которую вводят в процесс в виде известкового молока.

Если во флотоконцентрат попадает ртуть (такие случаи в практике работы фабрик имеются), она тоже оказывает вредное воздействие на процесс сорбционного выщелачивания. При взаимодействии с цианидом в присутствии сернистых соединений (ксантогенат) ртуть хорошо растворяется и образует растворимый ртутно-цианистый комплекс, который хорошо поглощается анионитом. При этом ртуть сорбируется примерно в тех же количествах, что и золото, и является, таким образом, доспешнейшей нагрузкой на ионит. Практика работы цеха сорбционного выщелачивания одной из фабрик показывает, что присутствие ртути в процессе снижает извлечение золота в среднем на несколько процентов. В процессе регенерации ртуть хорошо элюируется со смолы растворами тиомочевины и легко выделяется при электролизе в состав катодного осадка. Вредное действие ртути сказывается еще и в том, что наряду с синильной кислотой ее пары отравляют атмосферу цеха, поэтому требования к герметизации аппаратуры и работе местной и общеобменной вентиляции при этом ужесточаются. Учитывая изложенное, необходимо любыми способами не допускать попадания ртути в процесс сорбционного выщелачивания не только флотоконцентрата, но и других продуктов.

Таким образом, чтобы существенно снизить отрицательное влияние рассмотренных факторов на сорбционный процесс обработки флотоконцентрата, нужно еще на стадии флотации руды добиваться минимального расхода флотореагентов и не нарушать технологический режим. Учитывая сравнительно небольшой объем флотоконцентрата при его сорбционной обработке, нужно вести процесс при подогреве пульпы, так как повышение температуры интенсифицирует процессы растворения золота и его сорбции на ионит. Для этой цели можно утилизировать тепло воды после подогрева элюирующих растворов на регенерации смолы, подавая ее в теплообменник, через который пульпа поступает в пачуки сорбции.

Поскольку во флотоконцентрате содержание золота значительно выше, чем в руде, одновременную загрузку анионита при сорбционном выщелачивании концентратов необходимо увеличить в 1,5–2,0 раза. Это позволяет снизить поток смолы, повысить рабочую емкость ее по золоту и благодаря этому более экономично вести сорбционный процесс.

7. ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕРЕБРА ИЗ РУД СОРБЦИОННЫМ СПОСОБОМ [8, 18–21]

До недавнего времени действующие сорбционные фабрики перерабатывали рудное сырье, в котором основным ценным компонентом было золото. Серебро, содержащееся в этих рудах, извлекали вместе с золотом как попутный металл. В последние годы стали использовать также руды с повышенным содержанием серебра; обработка таких руд простым цианисто-сорбционным способом приводит к значительным потерям второго драгоценного металла.

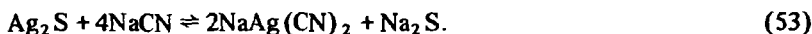
В настоящее время в СССР работает по сорбционной технологии фабрика, технологической схемой которой предусмотрено извлечение в готовую продукцию и золота, и серебра.

Извлечение серебра цианированием и сорбцией имеет много общего с извлечением золота этими процессами, но существуют и особенности. Они связаны с формой нахождения серебра в исходных рудах и сложностью получаемых цианистых золото-серебряных растворов как физико-химических систем. Металлическое серебро, находящееся в составе природного золотосеребряного сплава — электрума, сравнительно легко растворяется при взаимодействии с цианидом:

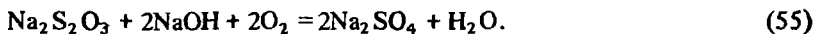
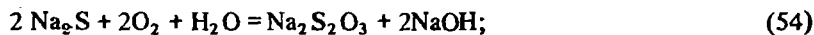


Кислород в реакции (52) играет ту же роль, что и при растворении золота.

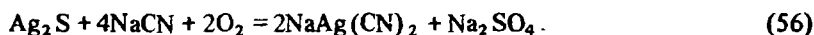
Значительно труднее происходит цианирование минералов серебра, особенно его сульфидов. Сульфид серебра в цианистом растворе растворяется по обратимой реакции



Ее направление зависит от соотношения количества цианида и растворенного сульфида. При накоплении сульфида натрия в растворе устанавливается равновесие и растворение серебра прекращается. Чтобы реакция (53) шла до конца, ее равновесие все время нужно сдвигать вправо. Достигается это повышением концентрации цианида и интенсивной аэрацией пульпы. При наличии кислорода в пульпе сульфид натрия окисляется сначала до тиосульфата натрия, а затем до сульфата натрия:



Суммарная реакция сульфида серебра в цианистом растворе при участии кислорода такова:



Из реакций (55) и (56) следует, что для успешного цианирования сульфидов серебра нужны два условия: высокая концентрация цианида и наличие кислорода в пульпе.

Для руды одного золото-серебряного месторождения была изучена кинетика цианирования золота и серебра. Кинетические кривые представ-

лены на рис. 10 и 11. Из рассмотрения этих кривых можно сделать следующие выводы: а) наибольшая скорость и полнота растворения золота и серебра достигается при концентрациях цианида 0,1–0,4 %; б) золото извлекается в раствор почти полностью за 12 ч, тогда как извлечение серебра в раствор даже за 48 ч составляет немногим более 80 %; в) большая скорость растворения серебра в начальный момент (первые 2–3 ч) объясняется взаимодействием цианида с электруммом, в котором содержится почти 50 % всего серебра, находящегося в руде; г) продолжительность выщелачивания серебра почти в 4 раза больше, чем золота, что объясняется наличием в руде сульфидных минералов серебра.

Кинетические кривые 3–5 (рис. 11) проходят близко друг от друга, поэтому при проведении процесса цианирования нецелесообразно принимать максимальную концентрацию цианида равной 0,4 %, поскольку некоторое увеличение степени извлечения серебра в раствор в этом случае не компенсирует повышенного расхода цианистого натрия и защитной щелочи.

Таким образом, основными особенностями поведения серебра при цианировании руды является повышенная концентрация цианида и большая продолжительность процесса.

Исследованиями [18, 21] установлено, что из относительно чистых цианистых растворов, содержащих только анионы серебра и небольшое количество цианида, серебро сорбируется активно. Если же в растворе наряду с серебром присутствуют анионы золота, насыщение смолы серебром наступает раньше, чем золотом. Однако при продолжении процесса сорбции до точки насыщения смолы золотом наблюдается вытеснение сорбированных анионов серебра анионами золота.

Изучение форм нахождения цианистых комплексов серебра в процессе сорбции показало, что в фазе нонита присутствуют многозарядные сереброцианистые комплексы $[Ag(CN)_3]^{2-}$, $[Ag(CN)_4]^{3-}$. Выяснилось,

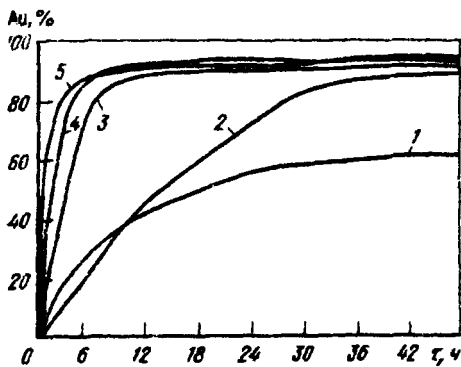


Рис. 10. Зависимость извлечения золота в раствор от продолжительности цианирования τ . NaCN, %: 1 – 0,035; 2 – 0,07; 3 – 0,10; 4 – 0,15; 5 – 0,4

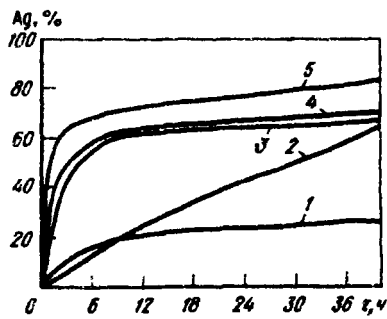


Рис. 11. Зависимость извлечения серебра в раствор от продолжительности цианирования τ (1 – 5 – см. рис. 10)

что при переходе анионов серебра в фазу ионита происходит дополнительное комплексобразование вследствие наличия в ионите простых цианид-ионов CN^- . Комплексобразование сказывается на количественных характеристиках процесса сорбционного извлечения серебра, так как один многозарядный анион захватывает несколько функциональных групп, чем и объясняется относительно низкая емкость и селективность анионита АМ-2Б при сорбции рассмотренного серебра.

Если в растворе вместе с серебром присутствуют комплексные цианистые анионы золота и металлов-примесей, то их сорбция на анионит АМ-2Б и наблюдаемая на практике взаимная последовательность вытеснения анионов располагаются в следующий ряд селективности: $[Au(CN)_2]^- > [Zn(CN)_4]^{2-} > [Ni(CN)_4]^{2-} > [Ag(CN)_3]^{2-} > [Cu(CN)_4]^{3-} > [Fe(CN)_6]^{4-}$. Этот ряд показывает, что наибольшее сродство анионит имеет к аниону золота $[Au(CN)_2]^-$, меньшее — к аниону цинка, $[Zn(CN)_4]^{2-}$, еще меньшее — к аниону никеля $[Ni(CN)_4]^{2-}$ и т.д. При насыщении анионита происходит вытеснение ионов из фазы в обратном порядке, т.е. анионы серебра вытесняют анионы меди и железа, а анионы золота могут вытеснять все другие анионы, стоящие правее в ряду.

Селективность анионита АМ-2Б к золоту положена в основу двустадийной сорбционной технологии извлечения золота и серебра. Эта технология предусматривает извлечение золота на первой стадии сорбции, серебра — на второй и отдельную регенерацию насыщенных ионитов обеих стадий. Технологическая схема двустадийного сорбционного извлечения золота и серебра приведена на рис. 12.

Исходная пульпа поступает на цианирование, где происходит растворение золота и серебра в течение 12 ч. При этом золото растворяется из руды почти полностью, а серебро — примерно на 50 %, в основном из сплава электрум. Цианирование ведут при 0,1–0,15 % $NaCN$ и концентрации защитной щелочи по CaO 0,2–0,03 %.

Далее пульпа поступает на первую стадию сорбции, где на анионит сорбируются в основном анионы золота. Свежий или регенерированный анионит подается в концевой пачук "золотой" цепочки и через 2–3 ступени насыщается серебром. Однако, двигаясь навстречу пульпе, анионит на последующих ступенях сорбции начинает обогащаться вследствие активного вытеснения серебра ионами золота. В насыщенном анионите, выгруженном из первого пачука сорбции, содержится примерно поровну золота и серебра (серебра иногда больше). Тем не менее растворенное золото на первой стадии сорбции извлекается в ионит из 98–99 %.

После первой стадии пульпу подкрепляют по цианиду и проводят операцию доцианирования руды, в процессе которой идет растворение серебра из сульфидных минералов. Концентрацию цианида при этом поддерживают на уровне 0,15 %.

На второй стадии из жидкой фазы пульпы извлекают растворенное серебро и незначительное количество дорастворившегося золота. Насыщенный после этой стадии сорбент имеет высокую емкость по серебру и незначительную — по золоту.

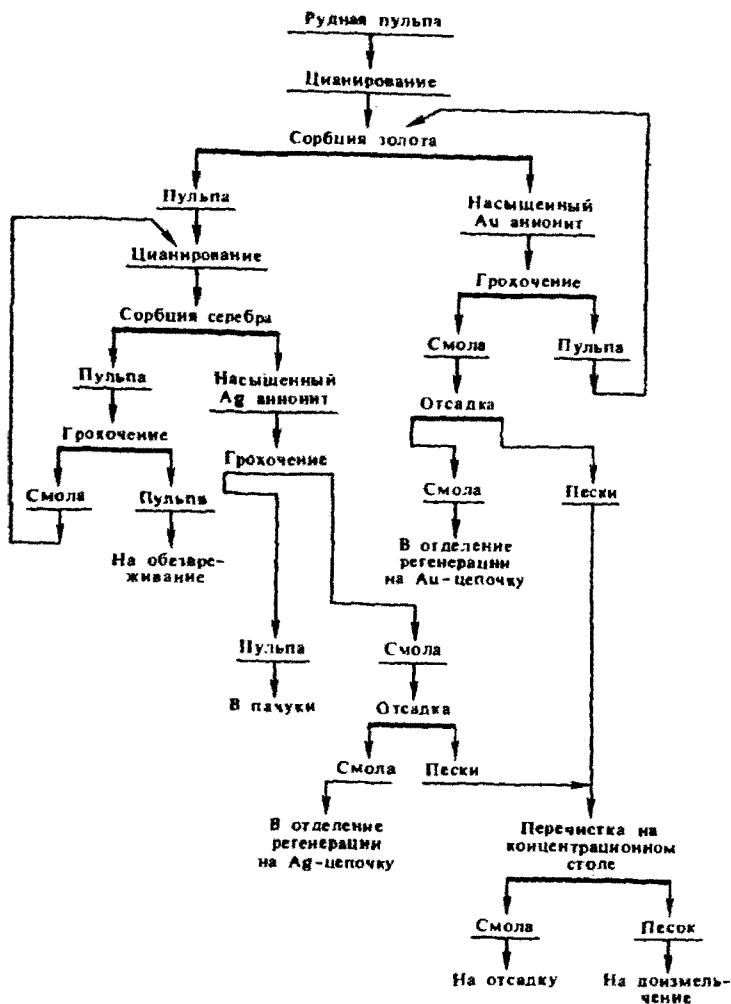


Рис. 12. Технологическая схема двустадийного сорбционного извлечения золота и серебра

Для правильного ведения процесса сорбции по стадиям и достижения максимального извлечения золота и серебра необходимо рассмотреть кинетику насыщения серебра аннионитом АМ-2Б.

Кинетика насыщения аннионита в серебро-цианистых растворах при различных условиях показана в работе В.Е.Дементьева [18]. Полученные им кинетические кривые насыщения аннионита серебром (рис. 13) показывают, что в начальный момент сорбция скорость процесса лимитируется диффузией ионов серебра в пленке раствора. Далее процесс начинает лимитироваться гелевой диффузией, а затем наблюдается снижение содержания серебра в фазе ионита. Это явление можно объяснить

происходящим в ионите комплексобразованием многозарядных ионов серебра. При увеличении заряда комплексных серебро-цианистых анионов происходит увеличение доли занятых ими активных групп и, как следствие, на определенном этапе контактирования смолы с цианистым раствором наблюдается процесс самоэлюирования, т.е. происходит самопроизвольная десорбция серебра из смолы в раствор.

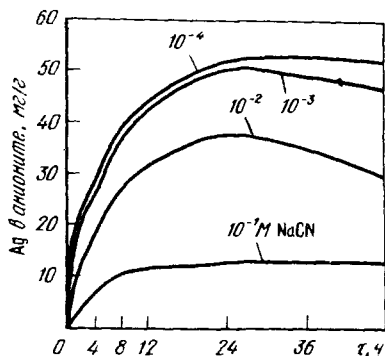


Рис. 13. Зависимость содержания серебра в анионите АМ-2Б от концентрации NaCN и времени насыщения τ

Изложенное подтверждается максимумом на кривых насыщения при высоких содержаниях серебра в растворе и концентрациях цианида 0,005–0,05 %. При высоких концентрациях цианида максимума на кривой насыщения нет, так как серебро сорбируется в этом случае в виде двухзарядного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{2-}$.

Изучено также влияние pH раствора на кинетику сорбции серебра. Установлено, что при снижении pH раствора происходит повышение скорости обмена и равновесной концентрации серебра в анионите вследствие снижения конкурирующего действия OH^- -иона и гидролиза циан-ионов до недиссоциированной синильной кислоты.

Глава 6 РЕГЕНЕРАЦИЯ ИОНИТОВ

1. ЦЕЛЬ И НАЗНАЧЕНИЕ РЕГЕНЕРАЦИИ ИОНИТОВ

Наиболее важная и ответственная часть сорбционного процесса — дальнейшая переработка насыщенной смолы в отделении регенерации. Вследствие высокой стоимости ионообменных смол способ их обработки после сорбции должен предусматривать не только глубокое извлечение драгоценных металлов в раствор, но и возможно полную регенерацию, т.е. восстановление первоначальных сорбционных свойств и, прежде всего, рабочей емкости смолы. Только в этом случае ее можно использовать многократно, а введение в процесс свежего ионита будет сведено к минимуму, необходимому лишь для восполнения механических потерь сорбента.

Термин "регенерация" в широком смысле обозначает восстановление каких-либо свойств вещества или материала, например восстановление фильтрующей способности ткани при кальцинации ее пор.

Ионит при выгрузке из процесса сорбции практически перестает работать, так как почти все активные группы сорбента оказываются занятыми ионами сорбированными из раствора пульпы. Насыщенный ионит, кроме анионов золота и серебра, содержит комплексные цианистые анионы цветных металлов: меди $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, цинка $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ и др. Часть активных

групп насыщенной смолы занимают простые цианид-ионы CN^- . Отсюда ясно, что цель регенерации насыщенной смолы заключается в десорбции со смолы золота и серебра и выделении их в товарный регенерат, а также в максимальной очистке ионита от присутствующих в нем металлов-примесей. Перевод ценных металлов из смолы в раствор необходимо производить в условиях, обеспечивающих получение богатых по золоту и серебру растворов, что значительно облегчает последующие операции обработки товарного регенерата и гарантирует получение высококачественной готовой продукции.

Если процесс регенерации ионита протекает нормально, в соответствии с картой режима, то сорбционные свойства смолы полностью восстанавливаются и она по качеству приближается к свежему сорбенту, еще не использованному в процессе сорбции.

Ниже приведено содержание компонентов в анионите АМ-2Б до и после регенерации, мг/г:

	Au	Ag	Zn	Cu	Fe	Ni	Co	CN^-	Cl^-	OH^-
Насыщенная смола	15,2	21,3	8,0	4,1	2,8	1,6	0,95	22	7,4	13,4
Регенерированная смола	0,3	0,5	0,6	1,0	0,9	0,6	0,8	0,5	2,5	46

Сопоставление приведенных выше данных показывает ясный характер различий в вещественном составе смол. Так, свежая смола содержит только один вид противоионов — хлор-ионы Cl^- . Эти ионы вследствие высокой подвижности легко обмениваются на другие, поэтому свежая смола в хлор-форме обладает наилучшей сорбционной способностью.

Насыщенная смола, выведенная из процесса сорбционного выщелачивания, содержит не более 20 % золота от общего количества находящихся в ней металлов и примесей (без учета ионов CN^- , Cl^- , OH^-). Количество примесей в насыщенном ионите влияет на выбор технологической схемы регенерации ионита.

Регенерированная смола содержит 5–6 % золота и примесей от суммарного количества в насыщенной смоле. Это значит, что очистка смолы от золота и примесей происходит на 94–95 %, что вполне достаточно для восстановления сорбционных свойств смолы. Следует отметить, что при различном составе насыщенных смол регенерация должна обеспечивать полное восстановление их свойств.

2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ ИОНИТОВ [7, 11, 13, 15]

Основной метод регенерации насыщенной смолы — элюирование — процесс извлечения в раствор сорбированных ионов. При этом исходный раствор, который пропускается через смолу, называется элюентом, а раствор, содержащий извлеченные из смолы ионы, — элюатом. В практике работы элюат часто называют регенератом (при условии, что в нем содержатся ценные компоненты).

Регенерация смолы осуществляется путем пропускания через колонну с ионитом элюирующих растворов снизу вверх (рис. 14). В теоретичес-

ком плане процесс регенерации чаще всего сводится к рассмотрению кривой элюирования, которую получают по результатам анализа выходящего из колонны раствора на содержание в нем десорбированного иона (рис. 15). Для этой цели элюат фракционируют, т.е. отбирают равные порции раствора через равные промежутки времени и анализируют их. Кривую элюирования строят так: по оси ординат — концентрация десорбированного компонента в элюате, по оси абсцисс — число фракций элюата.

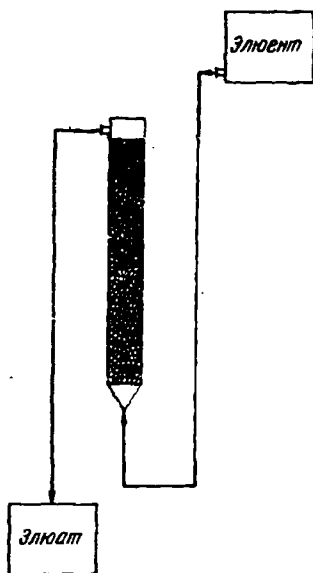


Рис. 14. Схема элюирования ионита

Кривую элюирования строят так: по оси ординат — концентрация десорбированного компонента в элюате, по оси абсцисс — число фракций элюата.

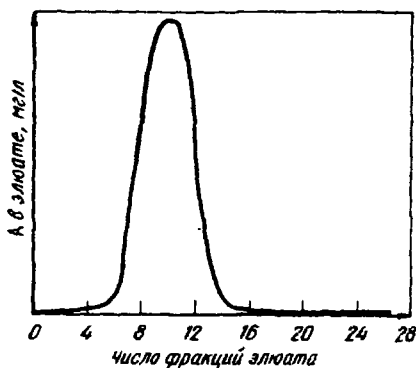


Рис. 15. Кривая элюирования

Рассмотрим как происходит вымывание компонента *A* из смолы в элюат с помощью кривой элюирования, приведенной на рис. 15. Компонент *A* вымывается из фазы ионита не сразу — сначала элюент вытесняет тот раствор, который находился в колонне между зернами смолы, поэтому первые фракции раствора не являются собственно элюатом. Однако несколько последующих фракций тоже не содержат компонент *A*, и только начиная с 5–6-й фракции он, наконец, появляется. При этом в каждой новой фракции содержание компонента *A* резко возрастает, о чем свидетельствует крутой подъем кривой элюирования. При прохождении через колонну последующих объемов элюента и фракционирования его на выходе на кривой появляется пик элюирования, соответствующий максимальной концентрации компонента *A* в элюате. Затем при дальнейшем фракционировании содержание компонента *A* в элюатах падает и наступает момент, когда в выходящем растворе он практически не обнаруживается. Таким образом, получается колоколообразная кривая, напоминающая классическую кривую распределения Гаусса.

По виду кривой элюирования можно сделать заключение об эффективности применяемого элюента и о выборе технологического режима процесса десорбции. Чем выше пик элюирования и уже полоса элюирования, которая включает максимум десорбированного иона, тем выше эффективность используемого элюента.

На рис. 16 изображены кривые элюирования, полученные при десорбции ценного компонента A тремя различными элюентами. Наиболее эффективен из них элюент, которому соответствует кривая 2. Она имеет наиболее высокий пик и самую узкую полосу элюирования, что обеспечивает полную десорбцию компонента A из смолы сравнительно небольшим объемом элюента и получение высокого по содержанию сорбированного иона элюата.

Процесс элюирования сводится к протеканию обычной ионообменной реакции, когда находящийся в элюенте ион B вытесняет из фазы ионита ион A , т.е.



Рассмотрим, как происходит процесс элюирования в колонне. При первых контактах элюента со смолой в нижней части колонны компонент B поглощается ионитом, вытесняя ион A . При продвижении вверх раствора поглощение иона B из элюента продолжается и наступает момент, когда идущая вверх первая фракция раствора практически не содержит ион B . Поскольку при этом идет простая обменная реакция, то при отсутствии компонента B ионы A не могут вытесняться из фазы ионита. Между тем концентрация ионов A в растворе оказывается выше равновесной, и в средней части колонны снова начинается сорбция компонента A на смолу, которая протекает до той равновесной концентрации, которая установится при насыщении ионита в сорбционном процессе. В результате первые фракции элюата без вытесненного раствора из колонны практически не содержат ни иона A , ни иона B .

Этот процесс протекает до тех пор, пока ионит при прохождении следующих фракций не перестанет поглощать ион B . Как только ион B появляется на выходе колонны, начинает активно идти десорбция иона A и концентрация его непрерывно нарастает в элюате. Наконец, наступает момент, когда процесс обмена охватывает по высоте смоляного слоя всю колонну, т.е. обмен ионов B из раствора на ионы A из смолы начинается в нижней зоне колонны и заканчивается в верхней. Этот момент соответствует получению максимальной концентрации компонента A на выходе из колонны, а на кривой элюирования он соответствует вершине пика.

Однако нижние слои ионита, в которых обмен начался с первых фракций элюента, быстро объединяются с ионом A и насыщаются ионом B . В результате фронт обмена уменьшается и последующие фракции элюата также обедняются ионом A (этому соответствует нисходящая ветвь кривой элюирования). Фракционируя элюат далее до исчезновения в нем компонента A , получаем распределение его в бесконечно большом объеме выходящего из колонны раствора. Обычно на практике ограничиваются задачей извлечения большей части ценного компонента в возможно минимальном объеме элюата. На рис. 17 видно, что для полного извлечения золота из смолы объем элюирующего раствора V_p должен примерно в 20 раз превышать объем смолы V_c . В то же время кривая 2 свидетельствует о том, что $\sim 97\%$ золота извлекается девятью объемами элюента. Так как дальнейшая переработка концентрированных по золоту раство-

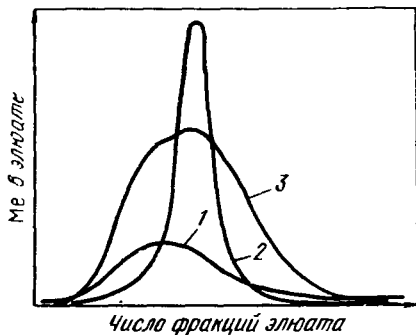


Рис. 16. Кривые элюирования различными элюентами (1-3)

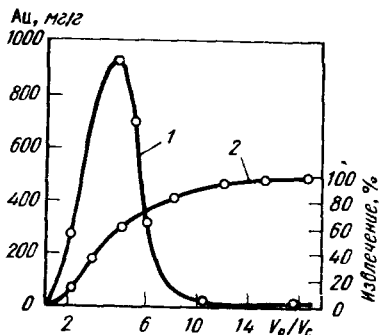


Рис. 17. Кривые элюирования (1) и извлечения (2) золота из анионита АМ-2Б

ров значительно проще и дешевле, элюат делят, как правило, на несколько фракций. Самую богатую фракцию, так называемый товарный регенерат, направляют на выделение из нее золота, а бедные фракции используют в качестве оборотных растворов.

При проведении операций очистки смолы от ионов-примесей задача концентрирования их в элюате не ставится, однако ширина полосы элюирования, определяющая степень извлечения (очистки) смолы от примесей, остается важнейшей характеристикой применяемого элюента. Следует заметить, что при регенерации золотосодержащей смолы получаемые элюаты с примесями тяжелых металлов, как правило, не перерабатываются, поскольку это экономически нецелесообразно. Для уменьшения ширины полосы элюирования и ускорения процесса регенерации немаловажное значение имеет повышение температуры. Практически весь процесс регенерации анионита АМ-2Б проводят при 50–60 °С. Такая температура выбрана с учетом термостойкости анионита.

3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА РЕГЕНЕРАЦИИ СМОЛЫ

Полная технологическая схема регенерации нагруженного благородными металлами и примесями анионита представлена на рис. 18. Она предусматривает девять операций. В зависимости от конкретных условий, типа руды и состава насыщенной смолы схема регенерации может включать меньшее число операций.

Отмывка от илов и щепы. Насыщенный анионит, выгружаемый из процесса сорбционного выщелачивания, как правило, содержит тонкую шламистую примазку, называемую илом, которая является следствием пребывания смолы в пульповом процессе. Шламистые или иловые частицы могут взаимодействовать с реагентами, а также загрязнять технологические растворы на других операциях. Кроме того, смола содержит очень мелкую щепу, о вреде которой отмечалось выше. Поэтому с целью удаления со смолы ила и выделения щепы смолу тщательно промывают в регенерационной колонне в восходящем потоке свежей воды. Воду можно подавать либо из водопроводной магистрали, либо из напорного бака.

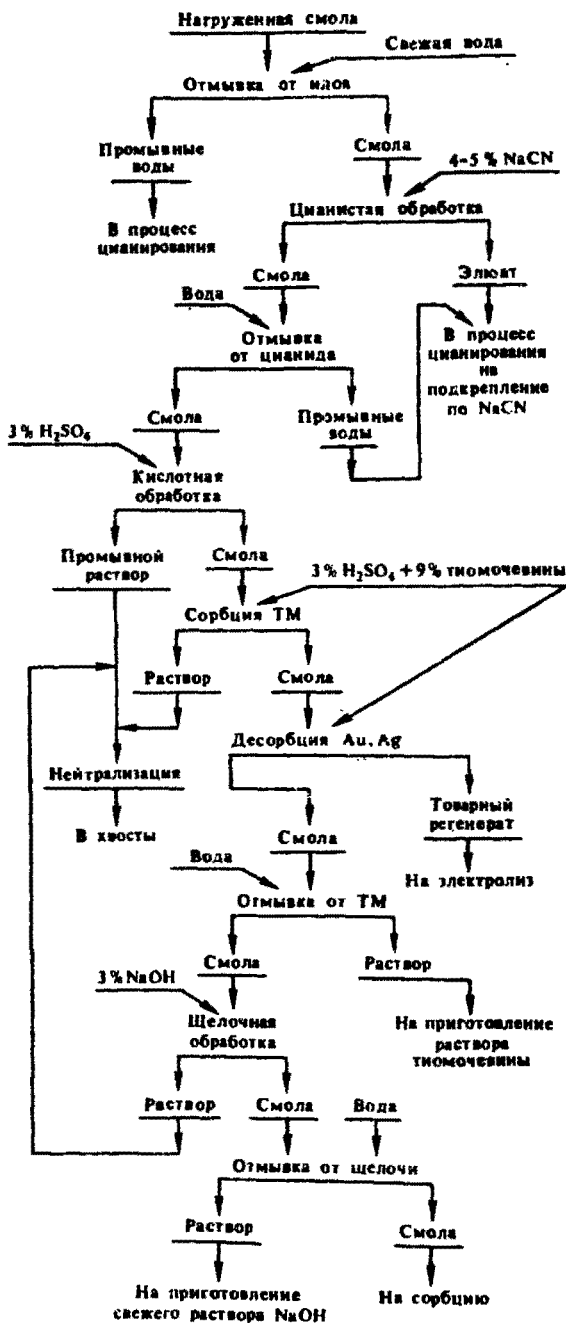


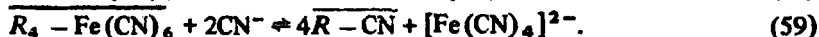
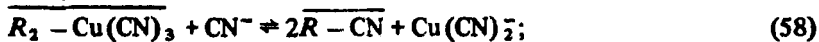
Рис. 18. Полная технологическая схема регенерации нагруженных анионитов

Первое менее предпочтительно, так как вода поступает под давлением в несколько атмосфер, что часто вызывает подъем всего слоя смолы в колонне, и нормальный ход процесса нарушается. Отмывку смолы ведут в течение 3–4 ч при расходе двух-трех объемов свежей воды на один объем смолы. Операцию лучше всего вести при подогреве воды, что особенно необходимо при обработке смолы, насыщенной в процессе сорбционного выщелачивания флотоконцентрата, так как в этом случае хорошо отмываются горячей водой сорбированные на поверхности ионита флотореагенты.

Промывные воды после операции направляют обратно в процесс цианирования или сорбции. Качество отмывки смолы от илов контролируется визуально по содержанию взвесей в выходящей из колонны промывной воде.

Цианистая обработка предназначена для очистки смолы от цианистых комплексов железа и меди. Проводят ее 4–5 %-ным раствором NaCN. Характерно, что операция протекает без явно выраженного пика элюирования, что свидетельствует о невысокой эффективности применяемого элюента.

Механизм очистки смолы в этой операции сводится к простому анионообменному замещению комплексов меди и железа на цианистые ионы по реакциям:



При этом со смолы снимается не более 80 % меди и 50–60 % железа. Продолжительность обработки смолы цианидом составляет 30–36 ч – расход элюента – 5 объемов на 1 объем смолы. Операция токсичная, требует чрезвычайной осторожности, дополнительных мер по усилению вытяжной вентиляции и герметичности регенерационных колонн. Выходной раствор после обработки смолы используют для подкрепления пульпы по цианиду в процессе цианирования руды.

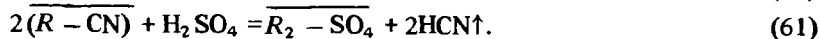
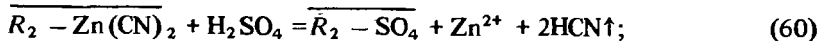
Недостаток цианистой обработки – вымывание из смолы благородных металлов: до 15 % золота, до 40–50 % серебра, что нежелательно, поскольку увеличивается количество золота и серебра в незавершенном производстве.

Цианистую обработку смолы проводят в том случае, если из руды растворяется много железа и меди и анионит активно насыщается ими. В настоящее время операцию цианистой обработки из-за токсичности ведут периодически по мере накопления в смоле меди и железа в таких количествах, которые существенно снижают рабочую емкость смолы по золоту.

Отмывку от цианидов проводят для механического удаления из колонны цианистого раствора и снятия с поверхности смолы адсорбированных цианид-ионов. Цианистый раствор после предыдущей операции занимает в промежутках между зернами смолы ~ 50 % общего объема колонны, который необходимо вытеснить. В колонну подается свежая вода и вытесняет концентрированный раствор цианида, после чего начинается собственно отмывка цианид-ионов с поверхности смолы. Отмывку ведут

до исчезновения свободного NaCN в промывном растворе, выходящем из колонны. Время обработки составляет 15–18 ч, расход воды — 5 объемов на 1 объем смолы. Промывные воды после операции направляют на приготовление свежего раствора цианида.

Кислотную обработку проводят с целью очистки ионита от комплексных цианистых ионов цинка $[Zn(CN)_4]^{2-}$, частично кобальта, а также для разрушения и удаления цианид-ионов из фазы смолы. В процессе кислотной обработки цианистые комплексы указанных металлов разрушаются, и образуются группа CN и катионы металлов, неудерживаемые функциональными группами ионита. Цианистая группа связывается ионом водорода и образуется летучая синильная кислота HCN. В качестве элюента при кислотной обработке используют 3 %-ный раствор H_2SO_4 . Химизм операции описывается реакциями:



Продолжительность кислотной обработки 30–36 ч, расход элюента 6 объемов на 1 объем смолы, содержание кислоты в элюате не менее 0,5 %. Выходящие из колонны растворы направляют в сборную емкость и после нейтрализации щелочным раствором откачивают в хвостовую пульпу.

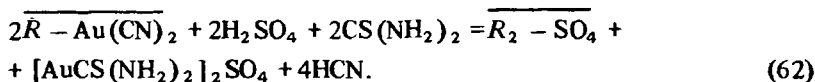
Сорбция тиомочевины является частью процесса десорбции благородных металлов со смолы. В качестве элюента используют кислый раствор тиомочевины, который оказался наиболее эффективным десорбентом золота и серебра (по сравнению с ацетоном, метиловым и этиловым спиртами и др.). Десорбирующее действие тиомочевины объясняется тем, что она образует с золотом прочный катионный комплекс $[AuCS(NH_2)_2]^{2+}$, который ионит удержать не может, поэтому он переходит в раствор.

Рассматривая кривую 2 элюирования золота из анионита АМ-2Б кислым раствором тиомочевины (см.рис. 17), можно заметить, что на начальном участке кривой содержание золота в элюате близко к нулю, т.е. первые 1,5–2,0 объема элюата почти не содержат ни золота, ни тиомочевины. Поэтому, чтобы предотвратить разбавление товарного золотосодержащего регенерата, процесс десорбции золота делят на две операции — сорбцию тиомочевины и собственно десорбцию. Таким образом, цель операции сорбции тиомочевины — подготовка смолы к десорбции золота и серебра и обеспечение регенерата с высокой концентрацией благородных металлов.

Режим операции: продолжительность 30–36 ч; состав элюента 9 % тиомочевины плюс 3 % H_2SO_4 ; расход элюента 1–1,5 объема на 1 объем смолы.

В последнее время в практике работы отделений регенерации часто в качестве элюента используют бедные золотосодержащие фракции, получаемые на операции десорбции золота. Это позволяет сконцентрировать больше металла на смоле и на последующей операции десорбции получить более богатый по золоту товарный регенерат.

Десорбция золота — основная операция в технологической схеме регенерации ионита, так как предназначена непосредственно для извлечения золота из фазы смолы и получения концентрированного товарного регенерата (элюата). При этом ионит, освобождаясь от ценного компонента, обретает способность вновь его поглощать в процессе сорбции. Процессе десорбции золота несколько растянут во времени по сравнению с другими операциями (75–90 ч), что объясняется меньшей скоростью десорбции благородных металлов и стремлением сконцентрировать золото в минимальном объеме элюата. В процессе десорбции происходит следующая реакция:



При десорбции важно то, что обмен протекает через ион серной кислоты SO_4^{2-} . Поэтому расход тиомочевины невелик и обусловлен механическими потерями и побочными взаимодействиями. Смола при этом переходит полностью в SO_4^- форму. Оптимальному составу элюирующего раствора соответствует 8–9 % тиомочевины и 2,5–3,0 % H_2SO_4 . При этих условиях в фазе ионита идет сначала процесс разрушения цианистого комплекса золота, а затем образование тиомочевинного золотосодержащего иона с положительным зарядом, который из ионита переходит в раствор. Процесс сопровождается выделением паров летучей синильной кислоты.

Десорбцию золота обычно проводят в нескольких последовательно соединенных колоннах с использованием принципа противотока. Он обеспечивает получение высококонцентрированных по золоту регенератов и высокий процент извлечения металла из анионита.

Отмывка от тиомочевины. После десорбции в фазе и на поверхности ионита остается тиомочевина, которую необходимо вернуть в процесс. Для этого проводят отмывку смолы от тиомочевины водой. Промывные воды этой операции направляют на приготовление свежего раствора тиомочевины. Расход воды на отмывку должен составлять не менее 3 объемов на 1 объем смолы. Следует помнить, что неотмытая тиомочевина, попадая со смолой в процесс сорбции, уменьшает скорость ионообмена из-за образования в фазе смолы труднорастворимых сернистых соединений.

Щелочная обработка предназначена для удаления из фазы смолы нерастворимых соединений, солей кремниевой кислоты, а также для перевода смолы перед сорбцией в OH^- форму. В процессе щелочной обработки смолы идет растворение содержащихся в ионите различных соединений и обмен ионов SO_4^{2-} на гидроксильные ионы OH^- . Элюентом служит 3–4 %-ный раствор NaOH .

Выходной раствор из колонны направляют на нейтрализацию раствора после кислотной обработки. Расход элюента на операцию составляет 4–5 объемов на 1 объем смолы.

Отмывка смолы от щелочи. Цель операции – вытеснить из колонны раствор щелочи и смыть избыток ее со смолы. Отмывку ведут свежей водой, промывные воды направляют на приготовление свежего раствора щелочи.

В настоящее время почти все действующие сорбционные фабрики регенерируют насыщенные аниониты по описанной технологической схеме.

4. ОСОБЕННОСТИ РЕГЕНЕРАЦИИ ИОНИТА, НАСЫЩЕННОГО СЕРЕБРОМ

При двустадийной сорбционной обработке золото-серебряной руды получаются два вида насыщенного сорбента: а) анионит, содержащий золото и серебро примерно в равных количествах, и б) анионит, насыщенный в основном ионами серебра. Их обработка на регенерации имеет свои особенности, обусловленные подвижностью ионов серебра в фазе смолы и скоростью элюирования.

Исследования и практика работы показали, что при проведении кислотной обработки шестью объемами сернокислотного раствора наряду с десорбцией цинка и никеля в элюат переходит до 35–40 % серебра в виде AgCN , причем цианистое серебра в растворе присутствует в виде коллоидных частиц осадка. Если количества цинка и никеля в анионите незначительны, то для удержания серебра в смоле кислотную обработку достаточно проводить с 2–3 объемами раствора кислоты.

Кривые элюирования, снятые для насыщенных золотом, серебром и медью ионитов (рис. 19), показывают, что десорбция серебра начинается раньше золота и максимум содержания серебра в элюате обнаруживается при 1,5 объемах пропущенного исходного раствора. Поэтому уже на операции сорбции тиомочевины серебро активно десорбируется из фазы ионита – среднее содержание его в элюате равно ≥ 1000 мг/л. В связи с этим серебросодержащий раствор после операции сорбции тиомочевины направляют на электролиз серебра.

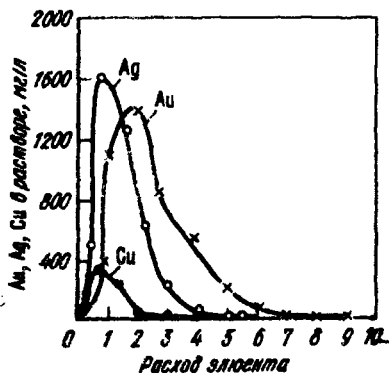


Рис. 19. Кривые элюирования золота, серебра и меди в раствор из анионита АМ-2Б

Установлено также, что из насыщенного анионита 2-й стадии сорбции серебро хорошо десорбируется при меньшей концентрации тиомочевины, чем при десорбции золота. Как показали испытания, серебро полностью извлекается из смолы элюирующим раствором, который содержит всего 3 % тиомочевины и 2 % H_2SO_4 , причем для десорбции серебра достаточно 3,5–4,0 объемов элюента, т.е. в 3 раза меньше, чем для золота. Уменьшение концентрации тиомочевины в элюенте и расхода его на операцию позволило в несколько раз снизить удельный расход тиомочевины на проведение операции насыщенных серебром анионитов.

Вследствие высокой скорости элюирования серебра скорость пропускания элюента через колонну может быть доведена до 3 объемов на 1 объем смолы в 1 ч, что существенно ускоряет процесс регенерации.

Ниже приведен состав смол на первой (числитель) и второй (знаменатель) стадиях регенерации, мг/г:

	Au	Ag	Cu
Насыщенная смола	24,4/0,75	18,3/26,4	0,64/2,90
Смола после кислотной обработки	24,0/0,73	14,1/20,8	0,32/1,81
Регенерированная смола	0,62/0,09	0,22/0,08	0,06/Сл.
	Fe	Zn	Ni
Насыщенная смола	0,77/8,63	7,69/0,21	1,37/0,21
Смола после кислотной обработки	0,62/5,80	0,14/0,09	0,12/0,10
Регенерированная смола	0,49/1,0	0,04/0,05	0,07/0,09

Указанные данные свидетельствуют о том, что цинк и никель в процессе кислотной обработки десорбируются достаточно хорошо, при этом в элюат переходит 30–40 % других металлов-примесей, таких как медь и железо. Для насыщенного анионита на первой стадии сорбции извлечение серебра в раствор более глубокое, чем золота (остаточное содержание серебра в регенерированном ионите почти в три раза ниже, чем золота).

5. РЕЖИМЫ РЕГЕНЕРАЦИИ СМОЛЫ

Регенерацию смолы в колоннах можно производить в нескольких режимах. Различают периодический, полунепрерывный и непрерывный режимы регенерации ионита.

Периодическая регенерация смолы осуществляется в одной (или нескольких) колонне. В этом случае в колонне последовательно проводятся все предусмотренные технологическим регламентом операции обработки смолы, после чего колонну разгружают и снова подают в нее свежий ионит, чтобы повторить следующий цикл обработки. При периодической регенерации не требуется много колонн и соответственно производственных площадей, но качество регенерированной смолы в этом случае невысокое. В режиме периодической регенерации ведут обработку насыщенных ионитов на установках небольшой производительности.

Полунепрерывная регенерация смолы осуществляется в колоннах, расположенных в ряду последовательно одна за другой. Ионит при этом в каждой колонне подвергается только одной определенной операции. В режиме полунепрерывной регенерации элюирующие растворы подаются в колонну непрерывно, а загрузка смолы – периодически, через определенные промежутки времени. В этом режиме достигаются высокие показатели по извлечению металлов из смолы в растворы и обеспечивается получение высококонцентрированных по благородным металлам товарных регенератов.

Непрерывный режим регенерации предусматривает непрерывную загрузку смолы в колонны и непрерывный поток растворов через слой ионита. В этом режиме организуется непрерывный противоток смолы – раствор, процесс удается автоматизировать и благодаря этому повысить эффективность обработки смолы. В колоннах с неподвижным слоем сорбента непрерывный противоток смолы и растворов создать нельзя, поэтому для работы в таком режиме нужно применять колонны специальной конструкции.

В настоящее время в отделениях регенерации действующих сорбционных фабрик обработку смолы производят в полунепрерывном режиме.

6. РЕГУЛИРОВАНИЕ И КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ СМОЛЫ

Основные моменты при проведении регенерации смолы – выдержка заданной скорости подачи элюирующих растворов в колонны и передвижение строго определенных объемов смолы по колоннам. Только при их соблюдении обеспечивается необходимое соотношение объемов получае-

мых элюатов и смолы. Например, если задан объем передвижения смолы в смену 300 л, то для обработки смолы на операции десорбции золота нужно за это время пропустить через колонны 1500—1600 л исходного раствора тиомочевины и получить столько же товарного регенератора.

Расход раствора контролируется специальными расходомерами, а при их отсутствии — по понижению уровня раствора в напорных емкостях. Для этого все напорные емкости оборудованы указателями уровня в виде стеклянных трубок по всей высоте емкости. Стеклянные трубки соединены с емкостью верхним и нижним штуцерами, в результате чего получаются сообщающиеся сосуды и уровень раствора в емкости соответствует уровню в трубке.

Подача растворов элюентов в колонны регулируется запорной арматурой, устанавливаемой на технологических трубопроводах от напорных емкостей до входа в колонну. Регулирующий вентиль располагается обычно вблизи колонны в обслуживаемой зоне. Часовой расход растворов по операциям записывают в рабочий журнал. По достижении конца обработки смола передвигается по колоннам. При этом должен соблюдаться определенный порядок ее транспортировки. Сначала откачивается заданный объем регенерированной смолы из концевой колонны в отдельные сорбции, затем последовательно включаются транспортирующие аэролифты остальных колонн и каждый аппарат заполняется ионитом до нормального уровня. На время перекачки смолы по колоннам подачу исходных растворов уменьшают до минимума, иначе при обычной скорости пропускания растворов через колонну аэролифт будет качать снизу не смолу, а раствор.

Количество перекачиваемой смолы устанавливают и контролируют по уровню ее в колонне. Для этого используют специальный щуп, представляющий собой титановую пластину, к которой прикреплен лавсановый шнур, протарированный по длине. Щуп опускают в колонну, пластина ложится на слой смолы и ее уровень определяют по глубине погружения щупа. В настоящее время создан прибор для определения уровня смолы в колоннах ДУС-2.

Качество обработки смолы и получаемых товарных регенератов контролируют экспресс-анализом смолы и растворов на содержание в них металлов. Для этого регулярно в соответствии с картой текущего контроля отбирают пробы смолы и раствора и сдают на анализ в экспресс-лабораторию. Правильно произведенное опробование и анализ позволяют вести не только контроль процесса регенерации смолы, но и точный учет драгоценных металлов по всем операциям обработки смолы.

Важное значение для правильного ведения процесса регенерации имеет контроль концентрации элюентов в исходных и выходящих из колонн растворах. Контроль производят с помощью приборов либо путем отбора пробы раствора и титрования ее по специальным методикам на интересующий компонент.

1. ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЦИОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Почти вся аппаратура, применяемая в сорбционной технологии извлечения золота и серебра, — нестандартизованная, так как основные аппараты — пачуки, регенерационные колонны, электролизеры до настоящего времени не стали типовыми, не изготавливаются серийно заводами. Тем не менее с расширением применения сорбционной технологии в золотопромышленности накапливается опыт эксплуатации и конструирования этого оборудования, и, по-видимому, уже недалеко то время, когда будут установлены стандартизованные типоразмеры сорбционных аппаратов, унифицированы их узлы, а машиностроительные заводы освоят их серийный выпуск.

Все обогатительное и, в частности, сорбционное оборудование делится на основное и вспомогательное. К основному оборудованию относятся аппараты и агрегаты, в которых непосредственно происходят качественно-количественные изменения и превращение продуктов труда в конечную продукцию: дробилки, рудоразмельные мельницы, гидроциклоны, пачуки цианирования и сорбции, регенерационные колонны, электролизеры и др.

Вспомогательное оборудование служит для приготовления, транспортировки и подачи в технологический процесс всех необходимых компонентов, вызывающих превращения основного продукта. Сюда относятся напорные емкости для пульпы и растворов реагентов, сборники для отработанных растворов, аппаратура для приготовления растворов реагентов, пульпо- и раствороделители, перекачивающие насосы, технологические трубопроводы и др.

Неотъемлемая часть всех этих установок — запорно-регулирующая аппаратура (вентили, краны, задвижки, клапаны) и средства контроля и автоматики.

Пульпа, ионообменная смола и применяемые реагенты имеют различные свойства и оказывают определенное воздействие на аппаратуру, приводя к износу, коррозии и разрушению. Поэтому конструкционные материалы, из которых изготавливают сорбционное оборудование, должны отвечать соответствующим требованиям. Например, в отделении регенерации, где для обработки смолы применяют высокоагрессивные растворы серной кислоты, тиомочевины и щелочи, материал регенерационных колонн, трубопроводов и растворных емкостей должен быть химически стоек, не поддаваться коррозии. Таким материалом является конструкционный титановый сплав ВТ1-0. Из него в последние годы изготавливают почти все регенерационное оборудование, в том числе колонны, емкости и трубопроводы.

Пачуки цианирования и сорбции, как правило, изготавливают из обычной конструкционной стали, так как рудная цианистая пульпа в химическом отношении малоагрессивна и не вызывает интенсивной коррозии. Хорошую стойкость к агрессивным средам имеет органическое стекло, но

его редко применяют из-за невысокой механической прочности клееных швов и малой термической стойкости. Все большее применение находят стеклянные трубы в качестве технологических трубопроводов. Они пригодны практически для любых агрессивных жидкостей, кроме плавиковой кислоты. Стеклянные трубы значительно дешевле титановых, позволяют визуально наблюдать перемещение жидкостей, сравнительно легко устранять течи растворов. Стеклянные трубы используют в основном для самотечных трубопроводов и иногда для напорных, если давление среды не превышает 0,3–0,4 МПа*.

Другое требование, предъявляемое к аппаратуре, — простота конструкции и удобство обслуживания и ремонта. Следует отметить, что основное оборудование, применяемое в настоящее время в сорбционной технологии, — пачуки сорбции и регенерационные колонны — просто по устройству. В их конструкциях отсутствуют вращающиеся части, нет сложных механических узлов.

Особенность работы сорбционного оборудования состоит в том, что перемешивание и транспортировка материала в нем производится энергией сжатого воздуха, что является хорошей предпосылкой для осуществления автоматизации сорбционных процессов и позволяет вести процесс в серии последовательно расположенных аппаратов легко управляемым способом.

В настоящее время в промышленности накоплен определенный опыт эксплуатации сорбционного оборудования, позволяющий совершенствовать конструкции аппаратов, выбирать оптимальные геометрические соотношения размеров аппаратуры, устанавливать приемлемые межремонтные сроки и сроки службы отдельных частей и деталей применяемого оборудования.

2. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ ПАЧУКОВ [17, 22]

Для осуществления процессов цианирования руды и сорбционного выщелачивания применяют аппараты с пневматическим перемешиванием — пачуки — по названию провинции Пачук в Центральной Мексике, где в начале XX в. и начали применять эти аппараты. По назначению они делятся на пачуки цианирования и пачуки сорбционного выщелачивания (или просто пачуки сорбции).

Для выщелачивания благородных металлов из руды используют пачуки цианирования. Они предназначены для пневматического перемешивания рудной пульпы с цианистым раствором с целью извлечения золота и серебра в раствор. Пачуки цианирования (рис. 20) состоят из цилиндрического корпуса 1 с коническим днищем, опирающимся на обечайку с опорным кольцом и болтами, с помощью которых он крепится на фундаменте. Корпус и прочие детали пачука изготавливают из малоуглеродистой стали. Внутри корпуса пачука находится циркулятор 2 [22, с. 110] и диспергатор 6.

* 1 МПа (мегапаскаль) = 10 ат.

Циркулятор предназначен для эффективного перемешивания пульпы во всем объеме пачука и представляет собой погруженный в пульпу аэролифт, размещенный по оси аппарата в нижней его части.

Диаметр центральной аэролифтной трубы циркулятора равен примерно 0,2 диаметра пачука. Высота циркулятора зависит от размера пачука и, как показала практика, должна быть не более двух третей высоты пачука. Давление воздуха, подаваемого в циркулятор, зависит от высоты аппарата и объемной массы пульпы. Расход сжатого воздуха на перемешивание пульпы составляет 0,4–0,6 м³/мин на 1 м² сечения пачука.

Диспергатор пачука [22, с. 111–112] предназначен для запуска аппарата в работу после аварийной остановки. Он представляет собой систему пластин, позволяющих вводить в пульпу воздух высокого давления и одновременно предотвращающих ее проникновение в воздухопровод.

В нижней конической части пачука цианирования имеется люк 7 с крышкой для ведения работ по ремонту внутренних деталей пачука. Для аварийного выпуска пульпы из пачука служит патрубок 8, на который устанавливается задвижка 9. В крышке пачука предусмотрены патрубки для вытяжной вентиляции 3, штуцеры 4 для подачи растворов реагентов, а также люк 5 с крышкой для наблюдения за уровнем пульпы и отбором проб.

В работе [22, с. 120] приведены технические характеристики пачуков цианирования нескольких типоразмеров. Последовательно соединенные пачуки цианирования устанавливаются на одном уровне, и пульпа, поступающая в первый аппарат, транспортируется в последующие самотеком. Пачуки цианирования просты по конструкции и не требуют больших трудозатрат для их обслуживания.

Пачуки сорбционного выщелачивания предназначены для извлечения благородных металлов из раствора цианистой пульпы на ионит или для совмещенного процесса цианирования и сорбционного извлечения драгоценных металлов. Пачуки сорбции отличаются от пачуков цианирования наличием дренажных устройств и транспортирующих аэролифтов.

Пачук сорбции (рис. 21) состоит из корпуса 1, дренажного устройства 4, транспортного аэролифта 3, циркулятора 2, диспергатора 9 и аварийного слива 10.

Пачук сорбции работает следующим образом: пульпа со смолой из объема пачука транспортным аэролифтом подается в дренажное устройство 5 и с помощью отражателей 6 направляется вниз на распределительное устройство 7. Через щели распределителя пульпа со смолой попадает на наклонное дренажное сито 8, где происходит отделение пульпы от смолы. Пульпа, содержащая рудные частицы размером менее 0,2 мм, проходит через сетку, а смола скатывается с сетки и либо возвращается в пачук, либо попадает в смоляной лоток и перемешивается в следующий аппарат. Пульпа, прошедшая сквозь сетку, по установленному под ситом желобу самотеком перетекает в другой пачук.

Дренажное устройство в виде надстройки расположено на крышке пачука и состоит из распределителя пульпы 7, в днище которого имеются щели и лоток для направления пульпы на дренажное сито 8. Расширитель

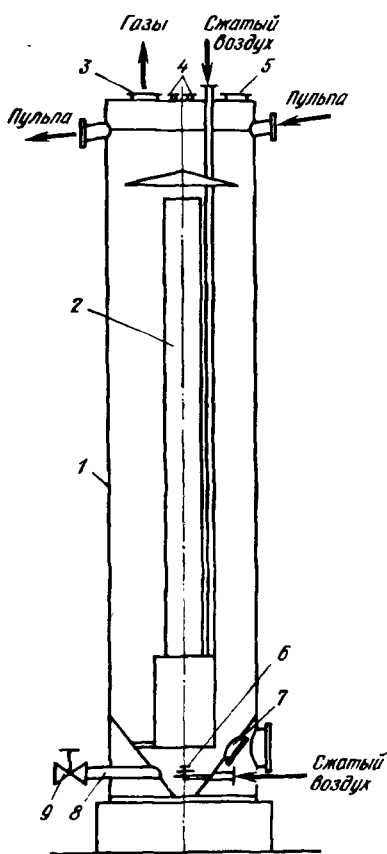


Рис. 20. Пачук цианирования

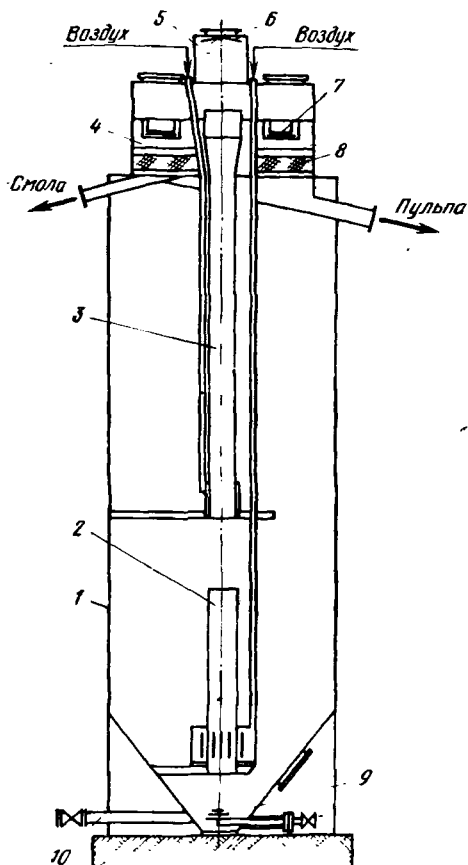


Рис. 21. Пачук сорбционного выщелачивания

пульпы 5 служит одновременно вентиляционным патрубком, через который отводится избыток воздуха при работе аэролифта. Дренажные сита быстроръемны, их устанавливают под углом $\sim 30^\circ$ к плоскости крышки пачука. Сита вставлены в направляющие дренажные устройства. Под ситами расположены желоба для перемещения пульпы. Верхняя крышка дренажного устройства снабжена двумя люками для осмотра, очистки щелей распределителя, ремонта и монтажа аэролифтов.

В дренажных ситах используется тканая сетка из нержавеющей проволоки диаметром 0,20–0,25 мм с отверстиями в свету 0,4 мм. Производительность дренажных сеток зависит от качества измельчения руды и ее физических свойств. Так, удельная производительность 1 м^2 сита для глинистых руд равна 20–25 $\text{м}^3/\text{ч}$, для кристаллических кварцевых руд 40–50 $\text{м}^3/\text{ч}$.

Для осуществления противотока пульпа — смола под одним из сит установлен выдвижной смоляной лоток, в который попадает с сетки смола и по нему поступает в следующий пачук.

Расход воздуха на транспортировку пульпы зависит от ее плотности, высоты подъема и составляет 2—4 м³ на 1 м³ пульпы. Давление сжатого воздуха, подаваемого на транспортировку пульпы по пачукам, как правило, не превышает 0,2 МПа.

Подача сжатого воздуха на перемешивание пульпы и на транспортировку осуществляется отдельно. Обычно в отделении сорбции прокладывают два трубопровода сжатого воздуха: высокого и низкого давления. От коллектора высокого давления сжатый воздух подается в циркуляторы на перемешивание пульпы, от коллектора низкого давления — в аэролифты пачуков на транспортировку пульпы.

В пачуках сорбции с малым рабочим объемом (20—40 м³) дренажные устройства имеют несколько иную конструкцию — они встроены непосредственно в корпус пачука. При таком расположении дренажа почти четверть рабочего объема пачука — нерабочая, а при обслуживании дренажных сит необходимо открывать люки, что увеличивает возможность попадания вредных газов в атмосферу цеха.

Технические характеристики пачуков сорбции по типоразмерам приведены в работе [22, с. 123].

3. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ РЕГЕНЕРАЦИОННЫХ КОЛОНН [22]

Регенерационные колонны предназначены для извлечения из фазы смолы ценных компонентов в элюат, а также для очистки смолы от примесных ионов с помощью элюирующих растворов.

Регенерационная колонна (рис. 22) состоит из цилиндрического корпуса 11, который в зависимости от ее высоты может быть смонтирован с помощью одной или нескольких обечаек с фланцами, соединенных болтами. В верхней части колонны находится переходник 8 в форме усеченного конуса. Большая площадь переходника снижает скорость восходящего потока растворов и является связующим узлом между цилиндрическим корпусом и оголовком колонны. Колонна крепится к рабочей площадке при помощи четырех опор 10, приваренных к переходнику.

Верх колонны завершается цилиндрической короткой обечайкой 6 с крышкой. Для визуального наблюдения за процессом, происходящим в аппарате, обечайку часто выполняют из прозрачного материала — оргстекла или прозрачного винилпласта. Однако практика работы таких колонн показала, что оргстекло изнутри быстро загрязняется, а очищать его очень неудобно. Поэтому целесообразно делать в обечайке прозрачной боковую дверцу, а через крышку колонны монтировать подсветку внутри обечайки.

В обечайке 6 находится дренажное устройство 7 для отделения сорбента от выходящих из колонны растворов. Оно состоит из кольцевой рамки с прикрепленной к ней полипропиленовой сеткой. Кольцевая рамка разъемная и состоит из двух полуколец, соединяемых шарнирно, что позволяет в случае повреждения менять сетку.

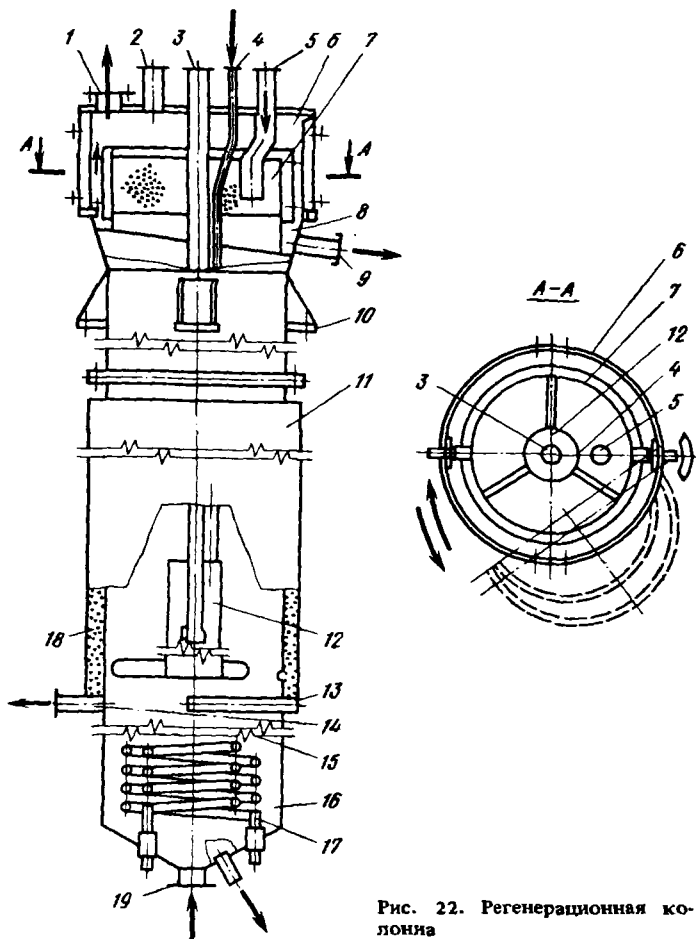


Рис. 22. Регенерационная колонна

Нижняя часть колонны представляет собой переходник 16, в который помещен змеевик 17, предназначенный для подогрева подаваемых в колонну растворов. В змеевик подается пар или горячая вода, рабочий раствор проходит через переходник со змеевиком и подогревается до необходимой температуры. Переходник 16 заканчивается конусом, который служит для равномерного распределения растворов по сечению колонны.

Между конусообразным переходником 16 и фланцем цилиндрической части колонны установлена металлическая решетка 15 с отверстиями диаметром 10–15 мм. На решетку положена фильтрующая перегородка (полипропиленовая сетка) 18 с отверстиями 0,4 мм, свободно пропускающая растворы, но не позволяющая сорбенту опускаться вниз и забивать конус и питающий патрубок 19.

В переходнике 8 верхней части колонны имеется кольцевой желоб, по которому раствор, прошедший через сетку дренажа 7, выводится из ко-

лонны через сливной патрубок 9. В верхнюю крышку колонны вварены патрубки: 1 — вентиляционный; 2 — для уровнемера; 3 — для вывода смолы из аэролифта 12; 4 — для подвода сжатого воздуха к аэролифту; 5 — для подачи смолы в колонну и люк для отбора на анализ проб раствора и смолы.

В нижней части колонны имеется гильза 13 для установки термопары и патрубков 14 для аварийного опорожнения колонны. Внутри колонны установлен самоцентрирующийся аэролифт 12, который служит для транспортировки смолы в следующую колонну при помощи сжатого воздуха.

Регенерационная колонна работает следующим образом: смола загружается через выходной патрубок 5 на всю высоту колонны. Рабочие или промывные растворы подаются через патрубок 17. Расходные емкости с растворами располагаются выше колонн на 3–4 м на верхней отметке отделения регенерации, что позволяет подавать растворы в колонну самотеком. Поступающие снизу растворы фильтруются сквозь слой смолы, проходят в верхней части сквозь сетчатый дренаж 7 и выводятся за пределы колонны через сливной патрубок 9. Скорость протока растворов через колонну зависит от времени проведения той или иной операции и колеблется от 0,5 до 4 м/мин. После обработки смола аэролифтом 12 через патрубок 3 направляется в следующую колонну.

Технические характеристики регенерационных колонн приведены в работе [22, с. 36].

Колонны, используемые для работы с неагрессивными средами, например для отмывки смолы от илов, изготавливают из обычной углеродистой стали. Колонны, в которых смола обрабатывается кислотными и щелочными растворами, изготавливают из титанового сплава ВТ1–0.

В некоторых конструкциях колонн подогрев растворов осуществляется посредством передачи тепла через стенку колонны по всей высоте. У этих колонн вместо змеевика цилиндрический корпус имеет рубашку, в которую подается горячая вода. Данный способ подогрева растворов имеет недостаток: иногда при запуске системы после остановки возникают гидравлические удары, в результате чего стенка колонны лопается и по сварным швам появляется течь.

Во избежание потерь тепла цилиндрический корпус колонн обертывают теплоизолирующим материалом, а затем обшивают жестью или тканевым материалом. Толщина слоя изоляции должна составлять 50–60 мм.

4. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ ВСПОМОГАТЕЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ В ОТДЕЛЕНИЯХ СОРБЦИИ И РЕГЕНЕРАЦИИ [22–24]

При осуществлении любого производственного процесса имеют место вспомогательные операции. В отделении сорбции такими операциями являются грохочение пульпы и выделение из нее шепы, транспортировка и дозировка насыщенного ионита от пульпы, отделение от смолы песков и др., в отделении регенерации — отделение смолы от растворов, транспортировка и подача растворов в колонны. Для выполнения вспомогательных операций применяют различные аппараты и устройства. Рассмотрим конструкцию и принцип работы некоторых из них.

Грохоты. Грохочение в процессе сорбции ведут с целью отделить от пульпы ще-пу и песок перед поступлением ее в пачуки и уловить проскочившую смолу после выхода обеззолоченной пульпы из последнего пачука. Кроме того, грохоты приме-няют для грохочения насыщенного сорбента, выведенного из процесса сорбции с целью отмывки от пульпы.

Для грохочения пульп применяются грохоты марки ГИС-42, для грохочения на-сыщенных сорбентов – грохоты ГВ-06 или ГЖ-2.

Ниже приведены технические характеристики грохотов ГИС-42 и ГВ-06:

	ГИС-42	ГВ-06
Размеры просеивающей поверхности, мм:		
ширина	1500	500
длина	3000	1200
Площадь сита, м ²	5,5	0,6
Количество сит, шт.	2	1
Угол наклона короба, град	10–25	10–20
Амплитуда колебаний, мм	2,5–4,0	2,0
Скорость вращения электродвигателя, об/мин.	1480	980
Мощность электродвигателя, кВт	10	1,1
Масса, кг	2600	440

В последнее время находят все большее применение барабанные грохоты, кото-рые по сравнению с плоскокачающимися работают в более спокойном режиме и не вызывают вибраций металлоконструкций здания.

Основное условие правильной эксплуатации грохотов – равномерная загрузка материалом. Для защиты просеивающей поверхности и предотвращения разбрызги-вания пульпы в точке подачи грохоты оборудуют соответствующими укрытиями. При этом направление загрузки пульпы желательно осуществлять против потока материала на грохоте.

Большое внимание необходимо уделять балансировке грохота, так как даже незначительные нарушения ее могут вызывать недопустимые вибрации металлокон-струкций, на которых он установлен.

Отсадочные машины. При выгрузке насыщенной металлами ионообменной смо-лы из процесса сорбции вместе с ней из пачука выходят, как правило, крупные пес-ковые частицы. Это происходит потому, что смола снимается с сетки пачука, которая задерживает не только зерна ионита, но и песок крупностью более 0,15 мм. Для от-деления песка от насыщенного сорбента применяют отсадочные машины, широко ис-пользуемые в процессах гравитационного обогащения руд.

Процесс отсадки представляет собой разделение минеральных частиц по плот-ности под действием переменной по направлению вертикальной струи воды. В нашем случае разделение подвергается песок плотностью 2,7 г/см³ и насыщенный ионит плотностью 1,1 г/см³. Отсадка осуществляется на решетке отсадочной машины, через отверстия которой проходят восходящие и нисходящие потоки воды, создаваемые определенным способом. Схема процесса отсадки представлена на рис. 23. Восходя-щие струи поднимают и разрыхляют постель из минеральных зерен, нисходящие струи постель опускают и уплотняют. Под действием гидродинамических сил мине-ральные зерна исходного материала движутся с различными скоростями: частицы большей плотности (песок) медленнее движутся вверх в восходящей струе, чем части-цы меньшей плотности (зерна смолы); соответственно частицы большей плотности быстрее движутся вниз в нисходящей струе воды, чем частицы меньшей плотности. В итоге тяжелые частицы проникают в нижние слои постели, а легкие частицы – в верхние. Под действием горизонтального потока воды легкие частицы смываются через сливной порог камеры машины в разгрузочную воронку. Тяжелые частицы под действием нисходящего потока воды проходят через постель и попадают в под-решетное пространство – бункер.

Обычно при разделении материала крупностью до 10 мм на решетку машины ук-ладывают искусственную постель из частиц, плотность которых больше плотности

легких частиц, но меньше тяжелых. Крупность частиц искусственной постели должна быть в 3–4 раза больше крупности разделяемого материала. В качестве искусственной постели часто используют стальную дробь или крупные зерна перерабатываемой руды. Искусственная постель является как бы фильтром, пропускающим тяжелые частицы и задерживающим легкие.

В аппаратурных схемах сорбции и регенерации обычно применяют диафрагмовые отсадочные машины типа МОД-1 с неподвижным решетом и нижним расположением диафрагмы. Отсадочная машина МОД-1, показанная на рис. 24, состоит из двух камер. В каждой камере установлены отсадочные сита 1 полезной площадью 0,36 м²; на сита загружается искусственная постель. Камеры соединены с нижним коническим днищем 2 с помощью диафрагмы 3 и обечайки 4. Число ходов конических днищ, соединенных пружиной 5 и шарнирно подвешенных на раме-коромысле 6, изменяется от 250 до 350 в 1 мин. Колебательное движение коническим днищам передается через кривошипно-шатунный механизм 7 от электродвигателя 8. Подрешетная вода поступает в камеру по коллектору 9. Пульпа подается на сите первой камеры. Тяжелые частицы песка проходят через постель и разгружаются непрерывно или периодически через разгрузочные устройства 10, а легкая фракция – смола выносятся потоком воды через сливной порог второй камеры в промывочную колонну.

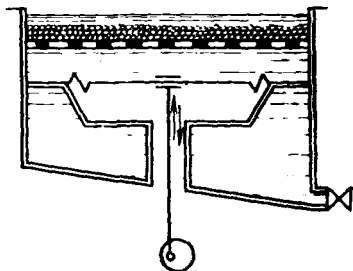


Рис. 23. Схема процесса отсадки

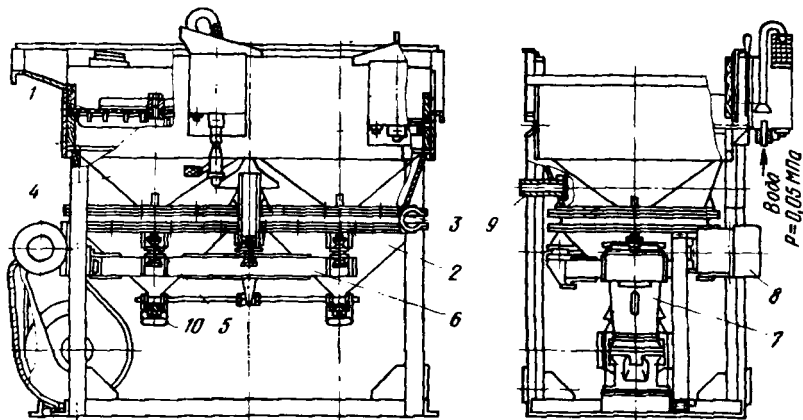


Рис. 24. Отсадочная диафрагмовая машина МОД-1

Ниже приведены технические характеристики отсадочных машин МОД-1 и МОД-2, применяемых в отделении сорбции действующих фабрик:

	МОД-1	МОД-2
Ширина решета, мм	700	1000
Площадь решета, м ²	1,0	2,0
Величина хода диафрагм, мм	< 40	—
Число пульсаций в 1 мин. . .	130, 165, 206, 258, 310, 350	130, 197, 236

Мощность электродвигателя, кВт	1,1	2,2
Габаритные размеры, мм:		
длина	1850	2450
ширина	1000	1260
высота	1805	2000
Масса, кг	891	1460

Для осуществления достаточно четкого разделения песка и смолы на отсадочной машине необходимо подобрать опытным путем частоту и амплитуду колебаний диафрагмы, толщину искусственной постели, отрегулировать количество подаваемой в подрешетное пространство воды. Поскольку плотность и крупность материала, подаваемого на отсадку, во время работы практически не изменяется, частоту и амплитуду колебаний диафрагмы устанавливают один раз, а сам процесс разделения регулируют толщиной искусственной постели и подачей подрешетной воды. При этом следует помнить, что недостаточное количество воды приводит к попаданию в песок смолы, а избыточное количество ведет к выносу со смолой в промывочную колонну песковых частиц. Материал на отсадку должен подаваться равномерно. Частые перебои в питании машины нарушают режим отсадки и ухудшают разделение.

Напорная емкость. Для дозирования растворов реагентов в процесс цианирования и подачи элюентов в регенерационные колонны используют напорные или расходные емкости.

На фабриках чаще всего применяют вертикальные цельносварные емкости с плоским, эллиптическим или коническим дном.

Емкости с плоским дном очень неудобны в обслуживании, особенно при чистке от накопившейся грязи. Поэтому предпочтительнее емкости с эллиптическим или коническим дном, которые не требуют дополнительных трудозатрат на чистку внутри корпуса, так как осадок не задерживается на наклонных стенках дна и смывается в отходящий трубопровод новой порцией заканчиваемого раствора.

Промежуточный аэролифт предназначен для транспортировки растворов или пульпы между аппаратами. Он состоит (рис. 25) из сливного стакана 1, сепаратора 4, центральной аэролифтной трубы 3 и трубопровода подачи раствора 2. В нижней части сливного стакана 1 имеется патрубок 8 для периодической очистки сливного стакана от осевшего материала.

Сепаратор 4 представляет собой расширительный бачок цилиндрической формы с коническим дном. К крышке сепаратора изнутри крепится отражатель 5. Из конуса сепаратора выходит патрубок для слива раствора.

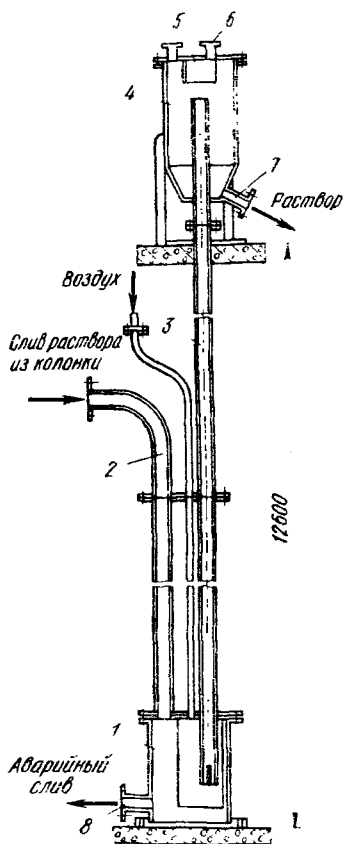


Рис. 25. Промежуточный аэролифт

Промежуточный аэролифт работает следующим образом: раствор или пульпа по трубопроводу поступает в сливной стакан 1. Сюда же подается под давлением сжатый воздух. В стакане при этом создается растворовоздушная смесь, которая по центральной трубе 3 поднимается вверх в сепаратор 4. Избыток воздуха в сепараторе удаляется через вентиляционный патрубок 6, а раствор самотеком через патрубок 7 сливается и подается по назначению. Обязательное условие работы аэролифта — установка сепаратора выше того аппарата, в который нужно перекачивать материал. Промежуточные аэролифты более надежны в работе и удобны в эксплуатации, чем центробежные насосы.

Разделитель смолы и растворов. Смола по колоннам перекачивается аэролифтами вместе с растворами, иначе аэролифт колонны работать не будет. Попадание раствора в другую колонну крайне нежелательно, так как приводит к разбавлению растворов, повышенному расходу реагентов на нейтрализацию, нарушению режима обработки смолы. Для предупреждения смешивания растворов различного состава при транспортировке применяют разделители смолы и растворов. Разделитель смолы характеризуется площадью сита, на котором происходит непосредственное отделение смолы от раствора. В зависимости от производительности регенерационных колонн по потоку смолы площадь сита обычно колеблется от 0,1 до 0,4 м². Для агрессивных сред разделитель изготавливают целиком из титанового сплава.

5. СХЕМА ЦЕПИ АППАРАТОВ ОТДЕЛЕНИЙ СОРБЦИИ И РЕГЕНЕРАЦИИ

Принципиально аппаратурные схемы отделений сорбции и регенерации действующих золотоизвлекательных фабрик мало чем различаются. Рассмотрим одну из них, предназначенную для извлечения золота и серебра (рис. 26).

Сгущенная до 40–50 % твердого пульпа поступает в отделение сорбции в пульпоприемник 1, служащий для гашения скорости потока пульпы и равномерного распределения подачи ее на грохоты 2. Грохочение пульпы с целью выделения щепы и крупного песка производится на гиравационных грохотах ГИС-42 с размером сита 1500×3750 мм. Щепа и песок с сита грохота разгружаются в течку, откуда попадают в контейнер, который при наполнении вывозят в отвал для последующей утилизации. Чтобы не останавливать работу грохотов при наполнении контейнера, необходимо наличие запасных грохотов.

Подрешетный продукт направляется самотеком в приемный зумпф автоматического пробоотборника АП-1 3. Здесь автоматически отбирается сменная проба исходной пульпы перед гидрометаллургической обработкой.

Из пробоотборника пульпа направляется в пачуки цианирования 4. В первый пачук цианирования вместе с пульпой подаются 10 %-ный раствор NaCN из расходной емкости 5 и известковое молоко из чанов с перемешивателями ПМТ-35 6. Перемещаясь по пачукам, пульпа взаимодействует с цианидом, вследствие чего происходит растворение золота и серебра.

Процианированная пульпа поступает в пачуки сорбции 7, где из жидкой фазы извлекается на анионит преимущественно растворенное золото. Пачуки сорбции находятся в первой стадии сорбции, которую называют "золотой" цепочкой. Регенерированный или свежий анионит АМ-2Б загружают

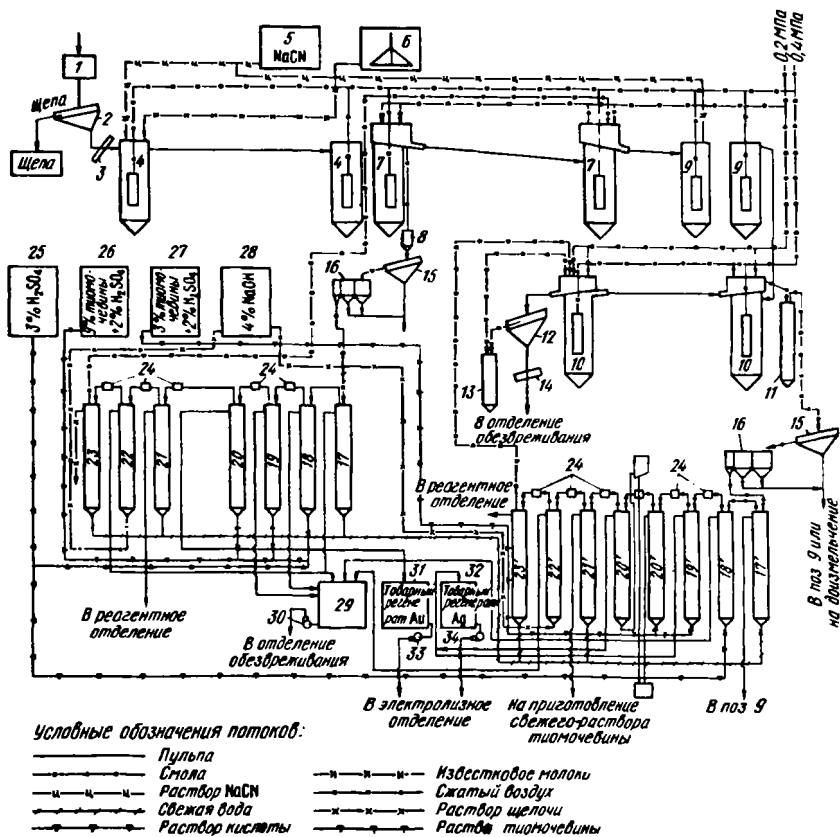


Рис. 26. Схема цепи аппаратов для извлечения золота и серебра

в концевой аппарат цепочки и в насыщенном виде выгружают из первого сорбционного пачука в накопительную колонну 8.

Пульпа после извлечения золота поступает в пачуки дополнительного цианирования 9, куда добавляют концентрированный цианистый раствор из той же расходной емкости 5. Здесь происходит дорастворение серебра из сульфидных минералов руды. Извлечение серебра на анионит идет во второй стадии сорбции – "серебряной" цепочке – в пачуках сорбции 10. В эту стадию свежая смола загружается также в последний аппарат, а насыщенный серебром ионит выводится из первого пачука в накопительную колонну 11.

Отработанная пульпа из концевой пачука серебряной цепочки направляется на контрольное грохочение, которое предназначено для улавливания проскока смолы из пачуков. Контрольное грохочение проводят на грохотах ГИС-42 12. Уловленная смола наружным аэролифтом 13 возвращается в пачук сорбции, а подрешетный продукт проходит через хвостовой пробоотборник АП-1 14 и направляется в отделение обезвреживания.

Насыщенные смолы после первой и второй стадий из накопительных колонн аэролифтами подаются на узлы грохочения и отсадки с целью отделения сорбента от пульпы и песков. Для грохочения используют инерционные грохоты ГВ-06 15. Подрешетный продукт — пульпа возвращается в пачуки сорбции или цианирования, а смола поступает на отсадку в отсадочные машины МОД-2 16, где от насыщенного сорбента отделяются пески. Насыщенный сорбент из отсадочной машины самотеком или с помощью аэролифта подается в отделение регенерации в промывочную колонну 17, а пески разгружают и направляют на доизмельчение.

На перемешивание пульпы подается сжатый воздух под давлением 0,4–0,5 МПа из коллектора высокого давления, транспортировка пульпы по пачукам сорбции осуществляется также сжатым воздухом, но при давлении 0,15–0,2 МПа из коллектора низкого давления.

Для сбора переливов пульпы и растворов, мытья полов и аварийного слива пульпы из пачуков на нулевой отметке отделения сорбции обычно устраивают приемки с вертикальными насосами. Сливы в приемки поступают по дренажным каналам, проложенным в полу между двумя рядами пачуков. При этом, чтобы на полах не застаивались пульпа и растворы, их устраивают с постоянным уклоном к дренажным каналам. Во избежание потерь благородных металлов все сливы отделения возвращаются вертикальными насосами в процесс.

В отделениях регенерации фабрик, предназначенных для сорбционного извлечения золота и серебра, предусмотрены две аппаратные цепочки, состоящие из одинаковых по устройству, но различных по производительности регенерационных колонн. Одна цепочка предназначена для извлечения из смолы золота и серебра, другая — только серебра.

Отмывка смолы от тонкой иловой фракции происходит в колоннах 17 и 17', выполненных из углеродистой стали. В колонны подается свежая вода из водопровода, промывные воды этой операции самотеком или с помощью аэролифта направляют в процесс отделения сорбции.

Далее смола обрабатывается в колоннах 18 и 18'. Элюент — 3 %-ная H_2SO_4 подается в эти колонны из напорных емкостей 25; выходные растворы поступают самотеком в емкость-сборник 27. Колонны 18 и 18' выполнены из титана, а емкости 25 и 28 — из нержавеющей стали. Практика работы одной из фабрик показала, что не всякая нержавеющая сталь годна для использования под сернокислотные растворы регенерации, поэтому желательно и емкости изготавливать из титана.

После кислотной обработки смола поступает на операцию сорбции тиомочевины в титановых колоннах 19 и 19'. При этом в колонну золотой цепочки подается исходный раствор, содержащий 9 % тиомочевины и 3 % H_2SO_4 из емкости 26, а в колонну серебряной цепочки — исходный раствор другого состава: 3 % тиомочевины плюс 3 % H_2SO_4 из емкости 27. Разные составы исходных растворов обусловлены, как уже говорилось, особенностями десорбции серебра со смолы. Выходные растворы этих колонн 19' содержат много серебра, поэтому их направляют в сборник 32 товарного регенерата серебра. Выходной раствор колонны 19 не содержит

ни тиомочевинны, ни золота и серебра, поэтому его направляют на нейтрализацию в сборник 29.

Раздельные операции десорбции золота и серебра проводят в колоннах 20 и 20'. В каждой из этих операций находятся по три титановых колонны, в которых осуществлен противоток смолы и растворов. Смола последовательно проходит от первой до третьей колонны, а раствор — от третьей до первой через систему промежуточных аэролифтов 33. Таким образом, в каждой колонне элюирующий раствор контактирует с более богатой по содержанию металла смолой и выходит из головной колонны уже в виде товарного регенерата, который собирается в емкости 31 и 32, откуда насосами 33 и 34 подается на электролизный участок.

После десорбции смола поступает в колонны 21 и 21' для отмывки от тиомочевинны свежей водой. Выходные растворы, содержащие тиомочевину, направляют в реagenтное отделение для приготовления новой порции тиомочевинного раствора.

Отмытая от тиомочевинны смола далее подвергается щелочной обработке в стальных регенерационных колоннах 22 и 22'. В эти колонны подается 4 %-ный раствор щелочи из напорной емкости 28. Выходящий из колонны раствор, содержащий щелочь, направляют в сборник 29, где он объединяется со сливом кислотной колонны, взаимно нейтрализуется и насосом 30 перекачивается в отделение обезвреживания.

Последняя операция — отмывка от щелочи — проводится в стальных колоннах 23 и 23'. Выходящий из колонны щелочной раствор направляют в реagenтное отделение для приготовления свежего раствора щелочи.

Расходные емкости располагают на самой верхней отметке отделения регенерации, как правило, над колоннами, сборные емкости — обычно на нижних или средних отметках так, чтобы растворы из колонн поступали в них самотеком.

6. ОБСЛУЖИВАНИЕ СОРБЦИОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ. ПРАВИЛА ЭКСПЛУАТАЦИИ И РЕМОНТ

Основные работы по техническому обслуживанию сорбционного оборудования следующие:

- соблюдение технологических параметров обработки руды и смолы;
- обеспечение нормальной работы оборудования — своевременное обнаружение и устранение неисправностей в работе аппаратов;
- поддержание заданного реagenтного режима;
- наблюдение за уровнем пульпы, растворов и смолы в аппаратах;
- обеспечение исправности дренажных сит и сеток;
- наблюдение и контроль за работой местной и общеобменной вентиляции в помещениях сорбции и регенерации;
- соблюдение правил техники безопасности при обслуживании оборудования.

Необходимость соблюдения технологических режимов процессов обработки руды на сорбции и смолы на регенерации — это основная обязанность аппаратчиков, работающих в этих отделениях. Остальные работы

по техническому обслуживанию аппаратуры в отделениях сорбции и регенерации имеют свои особенности.

Оборудование в отделении сорбции. Для основного оборудования отделения сорбции характерно то, что оно должно работать непрерывно, даже в случае остановки своей фабрики. Это связано со свойством рудной пульпы отстаиваться при прекращении подачи сжатого воздуха, в результате чего частицы песка оседают и спрессовываются на дне и забивают циркуляторы пачуков. При возобновлении же подачи сжатого воздуха он не может преодолеть сопротивление осевших песков и пачуки приходится аварийно опораживать, что связано с большими трудозатратами и значительными простоями фабрики. Поэтому пачуки цианирования и сорбции относятся к оборудованию первой категории по аварийности: при внезапном отключении электроэнергии немедленно включается аварийный источник энергоснабжения на компрессорную, подача сжатого воздуха возобновляется и пачуки продолжают работать в режиме перемешивания пульпы. Аппаратчики сорбции должны тщательно следить за подачей сжатого воздуха и при прекращении перемешивания в пачуках немедленно принимать необходимые меры.

Перемешивание пульпы в пачуках и их работоспособность во многом зависят от качества измельчения руды, подаваемой в процесс цианирования, и последующей сорбции. Для нормальной работы пачуков в пульпе, поступающей в процесс, должно содержаться не более 5 % песков класса + 0,074 мм. Если песков содержится больше, то при различных случайных остановках в подаче сжатого воздуха на перемешивание или просто из-за недосмотра пески постепенно оседают в конусе аппаратов и со временем настолько ухудшается интенсивность перемешивания пульпы, что показатели процесса по извлечению металлов могут резко снизиться. В этих случаях в конусе образуется спрессованный слой песков и происходит так называемое "запесочивание", что приводит к уменьшению рабочего объема пачуков и снижению эффективности перемешивания. Во избежание этого явления необходимо периодически специальным щупом контролировать уровень оседания песков в пачуках и при обнаружении запесочивания включать дополнительную подачу сжатого воздуха в диспергатор для взмучивания осадка.

Большое значение для правильного ведения процесса сорбции имеет обеспечение исправного состояния дренажных сит, своевременная их замена в случае неисправности и периодическая очистка от щепы с помощью так называемого гидростолета. Сетка должна быть хорошо натянута на металлической рамке сита и вставлена в направляющие дренажного устройства без зазоров между краем сита и кромкой пульпового желоба пачука, иначе смола будет попадать в пульпу того пачука, из которого она поступила в этот аппарат, т.е. будет нарушен противоток пульпа — смола. Причины возникновения и способы устранения неисправностей в пачуках сорбции приведены в работе [22, с. 27–29].

Запуск в работу незаполненных пачуков осуществляют в следующей последовательности:

1) включают общеобменную вентиляцию сорбционного отделения и систему местного отсоса газов из пачуков;

2) открывают подачу сжатого воздуха высокого давления в диспергатор;

3) пачук заполняется пульпой, и при достижении ею уровня верхнего конца центральной трубы циркулятора открывают подачу сжатого воздуха на перемешивание;

4) при наполнении пачука пульпой и стабилизации перемешивания во всем объеме прекращают подачу воздуха в диспергатор и он выключается.

При плановой остановке пачука на ремонт вначале прекращают подачу в него пульпы, а затем рабочее пространство аппарата освобождают от пульпы транспортным аэролифтом самого пачука. Поскольку аэролифтом нельзя полностью освободить пачук от пульпы, остаток ее выкачивается через нижний аварийный слив насосом. Одновременно с этим прекращают подачу сжатого воздуха в циркулятор и включают в работу диспергатор, который должен действовать до полного опорожнения пачука. Перед подачей пачука в ремонт его необходимо промыть водой и обработать обезвреживающим раствором железного купороса или хлорной извести, после чего продуть сжатый воздух.

Наиболее быстроизнашивающиеся детали пачука — дренажные сита, аэролифт, воздушные трубки, направляющие дренажа, диспергатор. Дренажные сита приходится ремонтировать особенно часто. Поэтому в отделении сорбции должен находиться в запасе полный комплект дренажных сит.

Внутренние детали пачука — аэролифт, циркулятор и др. ремонтируют через 2—3 года. Поскольку все пачуки связаны единой технологической цепочкой, ремонту и ревизии подвергают сразу все аппараты. Для этого фабрику останавливают, вырабатывают всю содержащуюся в пачуках пульпу, обезвреживают и сдают их в ремонт. При ремонте пачуков выполняют следующие работы: разбирают и ревизуют запорно-регулирующую арматуру, заменяют целиком аэролифты и их крепление, ревизуют диспергаторы, проверяют болтовые соединения и др.

Оборудование в отделении регенерации. Во время работы регенерационных колонн необходимо периодически проверять надежность и прочность болтовых соединений, отсутствие течей и герметичность разъемов трубопроводов, состояние змеевика для подогрева растворов, исправность запорной арматуры, состояние сеток дренажного устройства и в разделителях смолы и растворов.

Запуск регенерационной колонны в работу осуществляют в следующей последовательности:

- включают общеобменную и местную вентиляцию отсоса газов;
- колонну заполняют из расходного бака рабочим раствором;
- в колонну подают смолу аэролифтом, при этом необходимо следить, чтобы вытесняемые из колонны растворы сливались в емкость-сборник;
- после заполнения колонны смолой по всей высоте устанавливают необходимую по регламенту скорость пропускания растворов;
- после окончания обработки смолу перекачивают в следующую колонну.

При кратковременном ремонте колонны прекращают поступление в нее смолы, останавливают подачу растворов и затем производят необходимые работы — замену дренажной сетки, ремонт каркаса дренажа, замену прокладки во фланцевом соединении и др.

При длительном ремонте колонны ее полностью освобождают от смолы и растворов, для чего сначала откачивают смолу и раствор аэролифтом самой колонны, а затем оставшееся удаляют через патрубок аварийного выпуска. Колонну промывают водой и сдают в ремонт.

Типичные неисправности в работе колонн и способы их устранения описаны в работе [22, с. 44—46].

Большое значение для процесса регенерации имеет чистота технологических растворов, поэтому на операциях отмычки сорбента от илов нужно добиваться максимальной чистоты смолы, принимать на регенерацию насыщенный ионит без песков и щепы. В противном случае песок накапливается внизу колонн, что со временем вызывает снижение скорости прохождения растворов до минимума и тем самым уменьшение производительности колонн по обработке смолы. Если в смоле присутствует щепка, то она забивает дренажные сетки, аэролифтные трубы, а также вызывает излишний расход реагентов. Периодически, примерно 1 раз в месяц, в отделении регенерации необходимо производить зачистку емкостной аппаратуры от накопившейся в них смолы и грязи. Для этого из емкостей вырабатываются все растворы и все вычищается изнутри. Продукты зачистки емкостей содержат драгоценные металлы, поэтому их возвращают в процесс сорбции.

В процессе ремонта стальных колонн выполняют следующие работы: разбирают и ревизуют запорную арматуру — заменяют изношенные детали, извлекают и ревизуют аэролифты, ремонтируют дренажные устройства, заменяют сетки, извлекают и ревизуют змеевик подогрева растворов. В титановых колоннах в основном ремонт сводится к замене износившихся прокладок во фланцевых соединениях, замене полипропиленовой сетки на решетке конуса, подтяжке ослабевших болтов.

В отделении регенерации все растворы и смола содержат золото и серебро, поэтому нужно не допускать их утечек из аппаратов и емкостей. С целью исключения механических потерь благородных металлов при переливах в отделении регенерации следует предусматривать производственную канализацию со сбором пролитых растворов в специальные зумпфы и откачивать их насосом в процесс.

7. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ОБСЛУЖИВАНИИ СОРБЦИОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ [22, 24, 25]

Общие требования безопасности при обслуживании оборудования обусловлены соответствующими разделами Правил безопасности при обогащении и агломерации руд цветных и черных металлов, утвержденных Госгортехнадзором СССР. Однако на сорбционных золотоизвлекательных фабриках действуют еще специальные правила техники безопасности, вызванные спецификой применяемых реагентов, оказывающих высокотоксичное действие на организм человека. Рассмотрим правила безопас-

ности, которые нужно соблюдать при работе в отделениях сорбции и регенерации.

Во избежание ошибок в процессе производственного использования растворов все емкости, аппаратура и трубопроводы, в которых находятся растворы токсичных реагентов, должны быть окрашены в цвета, соответствующие ГОСТ 14202-69, и снабжены надписью "ЯД" с изображением черепа и костей. Так, например, аппаратура, в которой находятся цианистые растворы, должна быть окрашена в красный цвет, емкости и трубопроводы с раствором щелочи — в коричневый цвет и др.

При взаимодействии цианида с минеральной кислотой происходит интенсивное выделение паров синильной кислоты, поэтому не допускается в одном помещении совмещать цианирование с процессами, протекающими в кислой среде. Исключение составляет случай, когда оба процесса проводят в единой неразрывной технологической цепочке, например проведение цианистой обработки в отделении регенерации. При этом принимают меры по предупреждению случайных соединений кислотных растворов с цианистыми, особенно при их переливе.

При проведении процессов цианирования, сорбции и регенерации происходит образование летучей синильной кислоты, поэтому все пачуки, колонны, емкостная аппаратура и другое оборудование оснащают местными вытяжными вентиляционными системами, которые обеспечивают полное удаление вредных веществ из аппаратов. Воздух, удаляемый вытяжными вентиляционными системами, перед выпуском в атмосферу должен быть очищен от токсичных веществ до содержаний, не превышающих предельно-допустимых концентраций. Поскольку при остановке фабрики пачуки и колонны не освобождаются от содержимого полностью (кроме случаев остановки на ремонт), выделение паров синильной кислоты в них продолжается, поэтому местная вентиляция должна работать непрерывно, а вентиляционные системы должны быть оборудованы резервными вентиляторами на случай неисправности основных. Отсюда ясно, что важнейшая задача обслуживающего персонала — обеспечение непрерывной работы всех вентиляционных систем. На случай внезапного отключения электроэнергии отделения сорбции и регенерации должны быть оборудованы аварийными вентиляционными системами с независимым источником энергопитания. Аварийная вентиляция включается в тех случаях, когда произошла авария с каким-либо аппаратом и в помещении образовалась опасная загазованность атмосферы.

Для исключения непосредственного контакта обслуживающего персонала с цианистыми растворами и снижения ядовитых выделений в рабочие зоны оборудование и емкости должны быть максимально герметизированы, все крышки люков закрыты, а фланцевые соединения не должны иметь подсосов воздуха.

Работать в помещениях сорбции и регенерации разрешается только при непрерывно действующей общеобменной вентиляции. При выходе из строя вентиляционных систем обслуживающий персонал должен немедленно покинуть помещение. Возвращаться в него разрешается только после восстановления нормальной работы общеобменной вентиляции.

При дозировании цианистого раствора в процесс принимают меры, предупреждающие разбрызгивание и пролив раствора на пол, аппаратуру и спецодежду. Цианистые растворы, случайно попавшие на пол, тщательно обезвреживают смесью железного купороса и негашеной извести, после чего смывают водой.

Все лица, работающие с цианистыми растворами, после работы должны принять душ и оставить спецодежду в специально отведенном месте. Запрещается выходить из цеха и с территории фабрики в спецодежде, в которой производилась работа с цианидами. Невыполнение этого требования может нанести вред здоровью других людей.

Каждый квартал рабочие отделений цианирования, сорбции и регенерации смол проходят инструктаж по технике безопасности. Приступая к работе, необходимо проверить наличие и состояние инструментов, приспособлений и личных средств защиты. В отделениях всегда находится аварийный запас противогазов.

До начала работы аппаратчик должен проверить работу вентиляции, убедиться в наличии отсоса газов из аппаратуры, проверить комплектность противопожарного щита и средств противопожарной защиты. Все монтажные проемы, люки, колодцы и приемки должны быть закрыты, ограждены и хорошо освещены. В случае необходимости перед опасными местами вывешиваются предупредительные плакаты и надписи. Аппаратчику запрещается производить работу, которая ему не поручена, за исключением случаев, когда создается угроза для жизни человека или при аварии оборудования.

Все вращающиеся части механизмов должны быть ограждены защитными кожухами. Запрещается пускать в работу насосы, грохоты и другие агрегаты без установки защитных кожухов на вращающиеся части оборудования.

Многие механизмы приводятся в движение электродвигателями, поэтому каждый аппаратчик должен знать правила и сдать экзамены на вторую группу допуска по безопасной работе с электроустановками и соблюдать правила электробезопасности. Основными из них являются следующие:

1) все электродвигатели приводов механизмов должны быть заземлены, заземление должно быть видимым;

2) при остановке оборудования на ремонт или на длительный срок электродвигатели должны быть обесточены, электросхемы их запуска должны быть разобраны, а на пусковых кнопках вывешены плакаты "Не включать, работают люди";

3) для электропроводки в отделениях сорбции и регенерации необходимо использовать кабель с медными жилами в свинцовой оболочке;

4) все оголенные провода должны быть изолированы, места подключения электродвигателей закрывать специальными крышками;

5) запрещается тушение горящего электрооборудования, находящегося под напряжением, пенным огнетушителем; для этой цели необходимо применять углекислотные огнетушители.

О каждом несчастном случае на производстве, даже незначительном, пострадавший обязан сам или через товарищей сообщить своему непосредственному начальнику для расследования обстоятельств, составления акта и принятия мер по предупреждению подобных случаев.

При производственной травме или отравлении пострадавшему оказывают первую помощь рядом работающие и, если необходимо, — отправляют его в здравпункт или в больницу. Каждый рабочий должен уметь оказать первую помощь при несчастном случае. На каждом рабочем месте должна находиться аптечка с необходимыми медикаментами и аптечка с противоядиями.

Аппаратчик обязан строго соблюдать все инструкции по технике безопасности. За нарушение правил безопасности он несет дисциплинарную ответственность.

Глава 8

ЭЛЕКТРОЛИЗ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА [26–31]

1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ОСАЖДЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ИЗ ТОВАРНЫХ РЕГЕНЕРАТОВ

При сорбционном способе извлечения золота и серебра из рудных пульп и концентратов в результате десорбции нагруженных ионитов достигается высокая степень концентрации металлов в тиомочевинных растворах (товарных регенератах), что позволяет специальными методами осаждения получать достаточно высокопробную готовую продукцию. Классификация методов осаждения благородных металлов из товарных регенератов приведена на рис. 27.

Первая группа методов осаждения основана на цементации благородных металлов менее благородными — цинком, свинцом, алюминием. Для

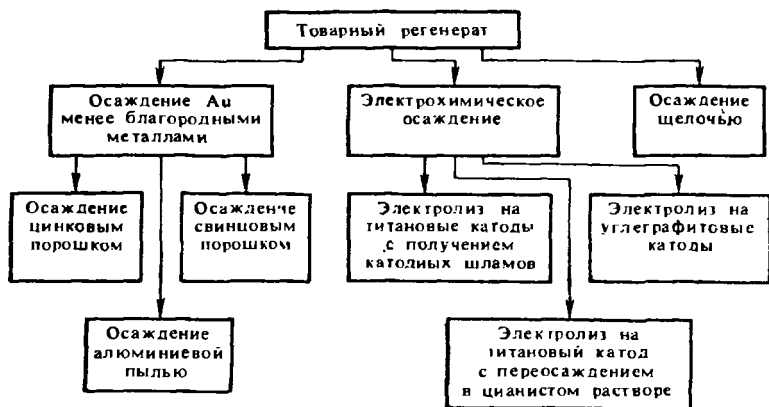


Рис. 27. Классификация методов осаждения золота и серебра из товарных регенератов

осуществления этих способов используют сравнительно простую аппаратуру – чаны с перемешивателями и фильтры для отделения маточного раствора от золотосодержащих осадков. При цементации золота и серебра неблагородными металлами получают осадки, которые называют шламами; суммарное содержание благородных металлов в них не более 15–20%.

Вторая группа – осаждение золота щелочным раствором – осуществляется при повышенной температуре (50–60 °С). При этом благородные металлы из тиомочевяных комплексов переходят в гидраты окисей

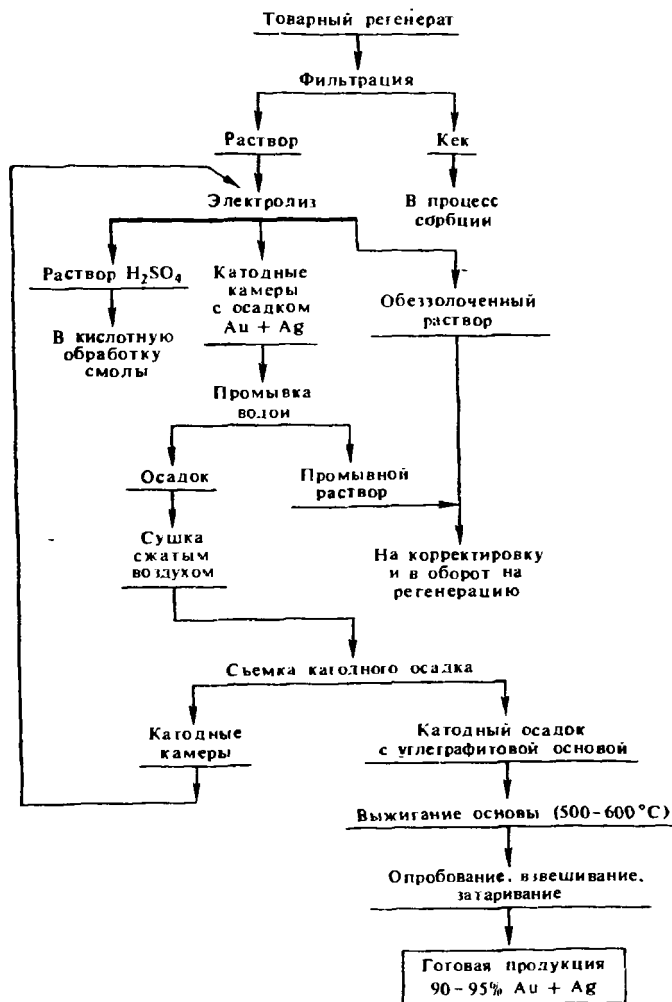


Рис. 28. Технологическая схема обработки товарного реагента с применением электролиза

и выпадают в осадок, который отфильтровывается и затем прокаливается в печах. В прокаленном осадке содержатся 35–50 % благородных металлов. Применяя далее целый ряд операций обработки осадка, можно получить высокопробный металл, однако проводить эти операции в условиях золотоизвлекательных фабрик не всегда целесообразно.

Достоинства описанных способов осаждения — простота аппаратуры и высокая скорость процесса. Тем не менее эти способы имеют существенные недостатки, которые влияют не только на качество готовой продукции и экономику производства, но и технологию процесса регенерации смолы. К недостаткам относятся:

а) низкое содержание благородных металлов в готовой продукции; б) значительный расход реагентов-осадителей и увеличение удельного расхода тиомочевины вследствие разложения ее при осаждении; в) снижение скорости десорбции золота и серебра из-за накопления в оборотных тиомочевинных растворах металлов-примесей.

Накопление примесей в оборотных тиомочевинных растворах при использовании цементационных способов осаждения благородных металлов часто вызывает необходимость периодической замены этих растворов свежими, что также приводит к дополнительному расходу тиомочевины.

Химические и цементационные способы осаждения использовали на начальной стадии внедрения и освоения сорбционных способов извлечения золота и серебра из руд и концентратов. Впоследствии они были вытеснены более эффективным методом получения готовой продукции — электролитическим. Технологическая схема обработки товарного регенерата с применением электролиза приведена на рис. 28.

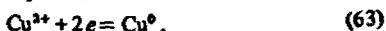
Принципиальное преимущество процесса электролиза благородных металлов из товарных регенератов перед химическими и цементационными методами осаждения состоит в том, что он позволяет получить готовую продукцию в наиболее концентрированном виде, не применяя длительные ручные операции доводки шламов и последующую их подготовку к аффинажу. При использовании электролиза резко сокращается расход реагентов, особенно тиомочевины, повышается культура производства, устраняется загрязнение примесями оборотных тиомочевинных растворов и тем самым улучшаются показатели процесса регенерации смолы.

В настоящее время электролитический способ осаждения золота и серебра из товарных регенератов является основным промышленным процессом получения готовой продукции на всех действующих сорбционных золотоизвлекательных фабриках.

2. ПОНЯТИЕ ОБ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Если в ванну с раствором электролита, например хлористой меди, поместить два электрода и замкнуть их в электрическую цепь с постоянным источником тока, то под действием возникающих на электродах потенциалов ионы, присутствующие в растворе, начнут перемещаться в определенном направлении (рис. 29). При этом электрод, имеющий отрицательный потенциал и называемый *катодом*, будет притягивать к себе положительно заряженные ионы (катионы), а электрод, имеющий положительный потенциал и называемый *анодом*, будет притягивать ионы с отрицательным зарядом (анионы). Таким образом в растворе под действием электрического

поля возникнет направленное движение ионов. Достигнув поверхности катода, ион с положительным зарядом захватывает электрон и в результате этого восстанавливается, превращаясь в электронейтральный атом элемента, составляющего ион. При электролизе хлористой меди превращение катионов меди в металл можно представить реакцией



Буквой "e" в реакции обозначается электрон. Восстановленная медь осаждается на поверхности катода.

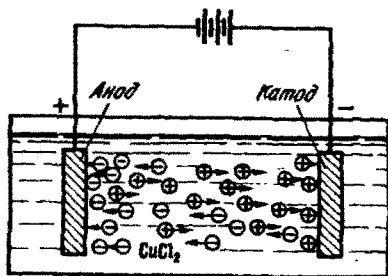


Рис. 29. Схема процесса электролиза

Встречаясь с анодом, анионы хлора Cl^- отдают свои избыточные электроны и происходит реакция окисления:



При этом анионы хлора окисляются до элементарного хлора и на аноде выделяется газообразный хлор.

Описанные явления, происходящие на катоде и аноде, называются соответственно катодными и анодными процессами.

3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИЗА ЗОЛУТА И СЕРЕБРА ИЗ ТИОМОЧЕВИННЫХ РАСТВОРОВ

Товарный регенерат, получаемый в операции десорбции золота и серебра со смолы, представляет собой серноокислый тиомочевинный раствор, содержащий благородные металлы в виде катионных тиомочевинных комплексов $[\text{AuCS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$, $[\text{AgCS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$. При электролизе непосредственное осаждение золота происходит на поверхности катода в результате восстановления тиомочевинного комплексного иона золота. Важной характеристикой протекающего катодного процесса является величина потенциала выделения, которая для золота равна +0,2 В. От величины потенциала катода зависит сила тока, протекающего через раствор электролита. В рассматриваемом случае эта зависимость выражается поляризационной кривой, изображенной на рис. 30. Характерная особенность кривой — наличие волны при потенциалах, равных от -0,1 до -0,25 В. В этой области наблюдается уменьшение поляризационного тока. При потенциалах отрицательнее -0,3 В сила тока снова возрастает.

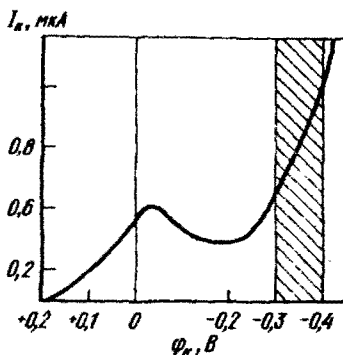


Рис. 30. Зависимость силы катодного тока I_k от потенциала φ_k

Из рис. 30 следует, что электролиз золота из тиомочевинных растворов необходимо вести при отрицательном потенциале на катоде, равном

от $-0,3$ до $-0,4$ В; при этом обеспечивается предельный диффузионный ток.

При потенциалах на катоде отрицательнее $-0,5$ В основным катодным процессом наряду с осаждением золота становится выделение водорода, а также осаждение некоторых металлов-примесей, что нежелательно.

В золотосодержащем тиомочевинном растворе в качестве анионов присутствуют ионы кислотного остатка SO_4^{2-} . Их окисление на аноде при электролизе происходит по реакции



в результате которой образуется "незаряженное" соединение SO_4 . Оно не может самостоятельно существовать в растворе и распадается по схеме



причем SO_3 вновь образует с водой серную кислоту, а атом кислорода соединяется с другим атомом и образующийся кислород выделяется из раствора в виде газа.

Кроме этого при электролизе товарного регенерата без разделения катодного и анодного пространств на аноде идет интенсивное окисление тиомочевины, которое вызывает помутнение раствора, загрязнение серой катодного золотосодержащего осадка, значительный расход дорогостоящего реагента. Проведение электролиза в режиме, при котором происходило бы окисление тиомочевины на аноде, нецелесообразно не только из-за высокого расхода тиомочевины, но и вследствие отрицательного влияния продуктов анодного окисления ее на скорость выделения золота на катоде. Для устранения нежелательных явлений при электролизе анодное пространство отделяют от катодного перегородкой, непроницаемой для тиомочевины. Наиболее эффективные материалы в качестве перегородок — ионообменные мембраны, которые имеют хорошую электропроводность, обладают малой гидродинамической проницаемостью и достаточной механической прочностью. Мембраны не пропускают к поверхности анода молекулы тиомочевины, но не препятствуют проникновению в анодное пространство анионов SO_4^{2-} .

При разделении анодного и катодного пространства ионообменной перегородкой появилась необходимость в использовании еще одного электролита для анода — анолита, который обеспечивает протекание анодных процессов. В качестве анолита при электролизе золота и серебра используют 2 %-ный раствор H_2SO_4 .

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Процесс электролиза товарного регенерата может быть организован по циркуляционному или прямоточному технологическому режиму. Работа электролизной установки в каждом из этих режимов имеет свои особенности.

Циркуляционный режим. Схема работы электролизера в циркуляционном режиме представлена на рис. 31. Товарный регенерат закачивает-

ся в напорную емкость 1, которая располагается над электролизером 2, и самотеком поступает в электролизную ванну. Выходящий из электролизера раствор центробежным насосом 3 или аэролифтом снова закачивается в напорную емкость. Таким образом, в процессе электролиза товарный регенерат циркулирует между рабочей емкостью и электролизером до заданного предела извлечения золота и серебра из раствора в катодный осадок. Режим электролизера в этом случае (скорость протока раствора, катодную плоскость тока, напряжение) выбирают таким образом, чтобы обеспечить максимальную скорость осаждения благородных металлов на катоде.

Зависимость концентрации золота в растворе от времени электролиза в циркуляционном режиме (рис. 32) показывает, что содержание металла в товарном регенерате снижается в 2 раза через каждые 2 ч при выбранных оптимальных технологических параметрах процесса.

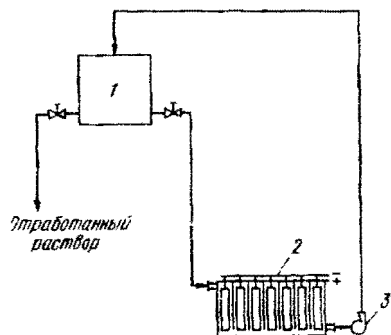


Рис. 31. Схема работы электролизера в циркуляционном режиме

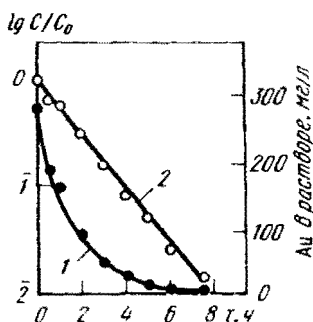


Рис. 32. Зависимость концентрации золота в растворе от времени электролиза τ

В *прямоточном* режиме электролизер работает с последовательным перетоком раствора из одной камеры в другую (рис. 33). В этом случае товарный регенерат однократно проходит через электролизер со скоростью, обеспечивающей заданную степень извлечения.

Теоретически прямоточный режим работы электролизера не имеет принципиальных различий перед режимом непрерывной циркуляции. Однако в технологическом плане прямоточный режим работы электролизера предпочтительнее, так как позволяет организовать непрерывность процессов десорбции благородных металлов из смолы и электролиза их из товарного регенерата и на этой основе автоматизировать операцию переработки товарного регенерата.

Основные технологические параметры процесса электролиза — плотность тока, температура, скорость протока раствора и напряжение на электролизной ванне.

Плотность тока — это количество электричества, протекающее через единицу площади электрода. Плотность тока выражают в амперах на квадратный дециметр или метр (A/dm^2 или A/m^2) и обозначают D_K . Плотность тока — очень важная характеристика процесса электролиза, так как от

нее зависят скорость осажденного и количество осажденного металла на катоде.

Электролиз золота и серебра осуществляется при D_k от 20 до 50–60 A/m^2 . Проведение процесса электролиза при плотностях тока не менее 20 A/m^2 нецелесообразно, так как осаждение золота идет не на предельном диффузионном токе. При возрастании плотности тока от 20 до 60 A/m^2 скорость осаждения благородных металлов на катоде растет почти прямо пропорционально. При плотности тока свыше 60 A/m^2 скорость процесса не возрастает, а при этом снижается выход металлов по току, значительно увеличивается расход электроэнергии и износ катодов и анодов.

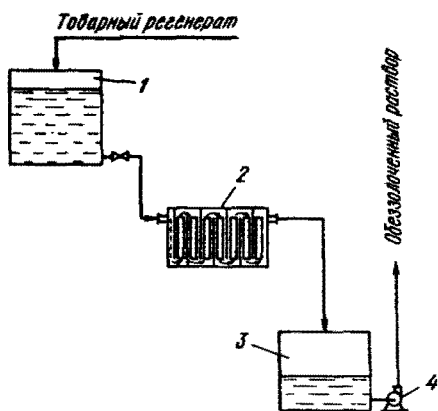


Рис. 33. Схема работы электролизера в прямоточном режиме: 1 — напорная емкость; 2 — электролизер; 3 — емкость-отстойник; 4 — химический насос

Как показали исследования, с повышением температуры раствора скорость электролиза растет. Так, при повышении температуры электролита от 25 до 50 °С скорость осаждения золота увеличивается примерно в 1,9 раза.

Рост скорости протока раствора через катоды электролизера также вызывает повышение скорости процесса электролиза. В этом отношении циркуляционный режим работы электролизера обеспечивает более высокую линейную скорость протока раствора, чем прямоточный.

Практикой работы и исследованиями установлено, что повышение в разумных пределах плотности тока, скорости протока раствора и температуры позволяет увеличить скорость осаждения золота и серебра в 3–5 раз.

5. ЭЛЕКТРОДЫ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Изучение закономерностей электролиза золота из тиомочевинных растворов показало, что скорость его осаждения при оптимальном потенциале выделения на катоде существенно зависит от площади катодной поверхности.

Если развивать поверхность электродов традиционным путем, т.е. увеличивать геометрические размеры и число катодов и анодов, то для переработки 100 m^3 товарного регенерата в сутки понадобилось бы создать электролизер с катодной поверхностью 500 m^2 , а с учетом возможных потерь тока и скорости протока раствора — до 1000 m^2 . Такой электролизер имел бы огромные габариты и занимал большую производственную площадь.

Наиболее перспективный в этом направлении путь — создание аппаратов с развитой катодной поверхностью, т.е. аппаратов, у которых доступная электролизу поверхность значительно больше габаритной. Проведенные ИФХИМС СО АН СССР исследования позволили разработать метод и два типа электродов: пластинчатый и объемно-пористый углеродистый. На основе этих электродов созданы два типа электролизеров, в которых электродные пространства разделены ионообменной мембраной, а проток растворов осуществляется в теле электрода.

Конструкция пластинчатого катодного блока показана на рис. 34, а. Развитие поверхности достигается благодаря использованию большого числа пластин, расположенных перпендикулярно аноду и разделенных шайбами таким образом, что между соседними пластинами остается зазор для протока раствора. В процессе электролиза товарный регенерат подается в нижнюю часть блока и, проходя между пластинами, обеззолочивается. Опыт использования пластинчатых катодов для извлечения золота из тиомочевинных растворов показал, что можно использовать катоды с отношением высоты пластин к расстоянию между ними до 100. Дальнейшее

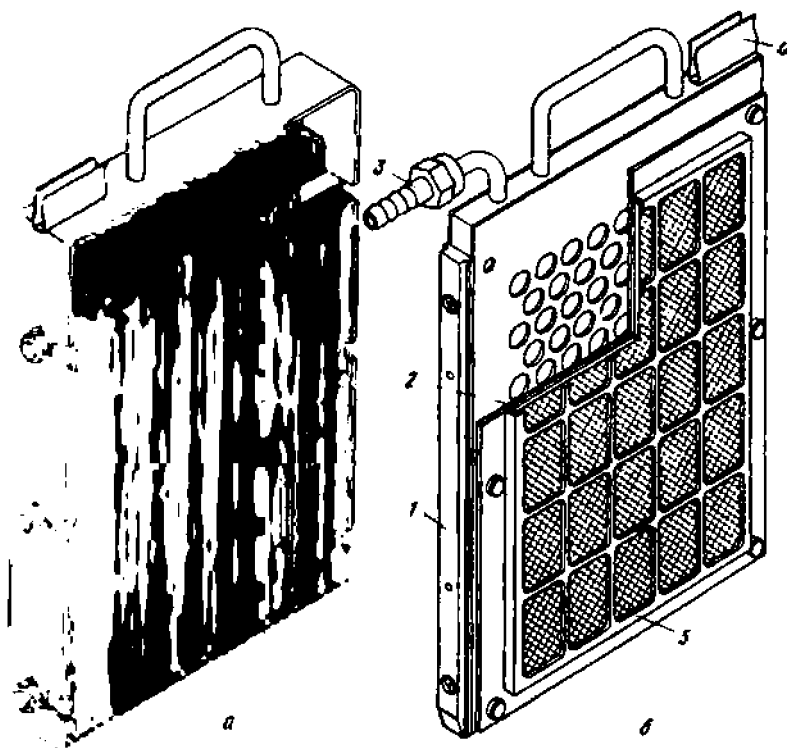


Рис. 34. Конструкция пластинчатого катодного блока (а) и катодного блока с углеродистым материалом (б);

1 — корпус; 2 — углеродистый материал; 3 — штуцер; 4 — токоподвод; 5 — прижимная сетка

развитие поверхности нецелесообразно, так как с увеличением этого соотношения уменьшается эффективность ее использования. Показанный на рис. 34, а пластинчатый катодный блок при объеме $3,4 \text{ дм}^3$ имеет поверхность 5 м^2 . Электролизер с десятью такими блоками перерабатывает $\sim 5 \text{ м}^3$ золотосодержащих растворов в сутки при степени извлечения золота 95 %, что выше более чем в 10 раз производительности равновеликого электролизера с плоскими электродами.

Еще большую производительность имеют электролизеры с объемно-пористыми углеграфитовыми электродами. Устройство катодной камеры с объемно-пористым электродом показано на рис. 34, б. Она состоит из центральной камеры, к боковым стенкам которой крышкой прижимается слой углеграфитового материала, являющийся собственно катодом. Товарный регенерат через штуцер подается внутрь катодного блока и, проходя через поры между углеграфитовыми волокнами, подвергается электролизу. Рассматриваемый катодный блок с объемно-пористым углеграфитовым электродом имеет те же габаритные размеры, что и пластинчатый катодный блок, но производительность его в 3–4 раза выше. 1 г углеграфитового материала типа ВВГ1-66-95 имеет доступную электролизу поверхность $\sim 0,3 \text{ м}^2$.

Эффективность работы электродов с развитой поверхностью и равномерность распределения металла по объему катода зависят от электропроводности углеграфитового катода, его толщины, состава, температуры, скорости и направления подачи раствора, токового режима электролиза, а также от конструкции токоподвода, обеспечивающего подвод тока к углеграфитовому электроду. Важная особенность катодов из углеграфитовых материалов состоит в том, что они позволяют осаждать большое количество металла на единицу массы электрода. При ведении электролиза в оптимальных условиях на 1 кг углеграфитовой основы можно осадить до 50 кг золота, при этом масса самой основы составляет менее 2 %. Таким образом, использование углеграфитовых материалов в качестве катодов позволяет не только ускорить процесс электролиза, но и открывает путь к созданию более мощных электролизеров с производительностью по переработке товарных регенератов $100 \text{ м}^3/\text{сут}$ и выше.

6. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

В настоящее время большинство сорбционных золотонизвлекающих фабрик в качестве основных аппаратов для выделения благородных металлов из товарных регенератов использует электролизеры ЭУ-1 и ЭУ-1М с объемно-пористыми углеграфитовыми электродами.

Электролизер ЭУ-1М (рис. 35) состоит из корпуса 3, катодных блоков 6 и анодных камер 10. Титановый корпус электролизера имеет две полости: внутреннюю — рабочее пространство и внешнюю — сливной карман. Последний служит для приема частично обеззолоченной товарного регенерата. На двух отбортованных стенках корпуса крепятся катодная и анодная шины 2.

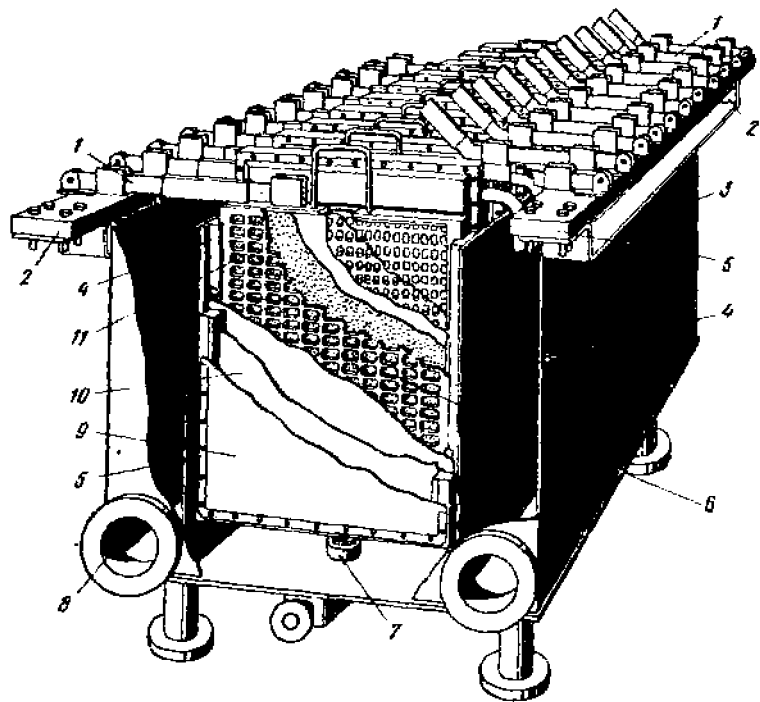


Рис. 35. Электролизер ЭУ-1М:

1 — токоподводы; 2 — шпиль; 3 — корпус; 4 — направляющие; 5 — планки; 6 — катод; 7 — штуцер; 8 — патрубки для вывода католита и анолита; 9 — мембрана; 10 — анод; 11 — винилпластовая сетка

В рабочем пространстве электролизера попеременно расположены катодные блоки и анодные камеры. Катодных блоков десять, анодных камер — одиннадцать. Устройство анодной камеры видно в разрезе электролизера на рис. 35. Анодная камера состоит из П-образной рамки из непроводящего материала (оргстекла или винилпласта) со штуцерами для ввода и вывода анолита. К боковым стенкам камеры с помощью титановых накладок и винтов прижаты ионообменные мембраны. Внутри камеры заливают анолит — 1–2 %-ный раствор H_2SO_4 и помещают анод — платиновую сетку.

Поскольку объем анолита в анодной камере невелик, а объемная плотность тока достаточно высока ($\sim 25 \text{ A/л}$), в процессе электролиза происходит заметное увеличение кислотности анолита, которое отрицательно сказывается на стойкости мембран и анодов. Для устранения этого эффекта при работе электролизера организуется непрерывная циркуляция анолита между анодными камерами и напорной емкостью.

Подвод электроэнергии к катодам и анодам осуществляется при помощи токоподводящих ножей, которые одним концом шарнирно соединены с электродами, а другим вставляются в пружинные зажимы, приварен-

ные к шинам. Положение катодных блоков и анодных камер внутри корпуса электролизера фиксируется токонепроводящими фиксаторами, которые предотвращают электрический контакт между разноименно заряженными камерами.

Анолит и товарный раствор подаются в рабочие камеры и сливаются через коллекторы в сливные карманы. Катодный раствор (товарный регенерат) подается под давлением в штуцер катодного блока снизу и фильтруется через углеграфитовый электрод, заполняет рабочее пространство и сливается в наружную полость электролизера. По мере заполнения металлом пор углеграфитового электрода скорость потока раствора через катодные блоки постепенно падает, однако до определенного момента она остается почти постоянной. И только резкое снижение скорости потока католита свидетельствует о максимальном осаждении золота. В этом случае процесс прекращают, катодные блоки извлекают из электролизера и освобождают их от катодного осадка, после чего снова заряжают блоки углеграфитовым материалом и процесс возобновляют. Электропитание на электролизер подается от выпрямительного агрегата типа ВАКГ-630/6.

Процесс электролиза золота из товарного регенерата состоит из нескольких технологических операций: фильтрации товарного раствора, собственно электролиза, промывки и сушки катодного осадка в катодных блоках, съемки осадка и его обжига, взвешивания и затаривания готовой продукции. Принципиальная схема цепи аппаратов электролизного узла показана на рис. 36.

Раствор из сборника товарного регенерата 1 химическими насосами 2 подается в фильтрпрессы 3, где отделяются взвешенные частицы ила, щепы и раздробленной смолы. Фильтрация товарного регенерата необходима для того, чтобы при электролизе не забивать поры углеродного материала илом. В противном случае резко снижается эффективность электролиза, а катодный осадок имеет низкое качество. Отфильтрованный регенерат сливается в напорный бак 4, откуда раствор самотеком поступает в электролизер. Частично обеззолоченный раствор аэролифтом 8 через воздухоотделитель 7 подается снова в напорную емкость 4, и, таким образом, регенерат циркулирует между электролизером и напорной емкостью до достижения заданного остаточного содержания металла в растворе.

Анолит из емкости 6 подается в анодные камеры электролизера и с помощью аэролифтов 8 циркулирует до определенного накопления кислоты в растворе, после чего раствор сливают и подают на кислотную обработку смолы, а в емкость 6 заливают свежий раствор.

Промывка и сушка катодного осадка в катодных блоках производятся в самом электролизере 5, для чего к электролизной ванне подведены магистрали сжатого воздуха и воды. Сначала в катодные блоки в течение 5—10 мин подается свежая вода, а затем включается подача сжатого воздуха, при помощи которого из осадка удаляется влага.

Промытый и осушенный осадок извлекают из катодных блоков на столе для съема осадка 10. Слегка влажный осадок помещают на противни

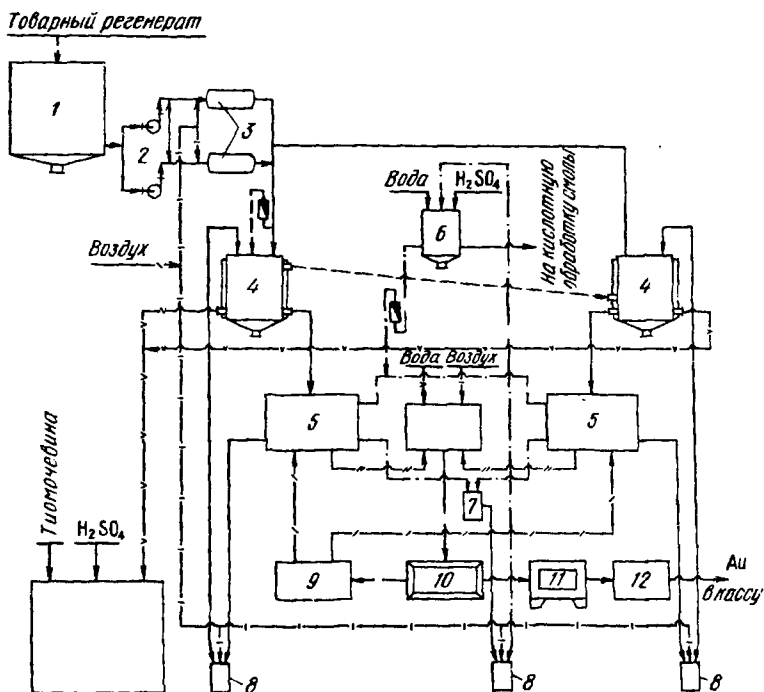


Рис. 36. Принципиальная схема цепи аппаратов электролизного отделения

из титана и обжигают в электропечи сопротивления 11. При обжиге углеграфитовый материал выгорает и на противне остается металлизированный осадок в виде спекшихся комков.

Помещение для электролиза должно быть также оборудовано столом для сборки катодных камер 9 и техническими весами 12 для взвешивания готовой продукции.

При обслуживании процесса электролиза необходимо особое внимание уделять поддержанию заданного электрического режима на электролизной ванне, не допускать загрязнения ножевых контактов и токоподводящих частей аппарата, тщательно фильтровать товарный регенерат, обеспечивать равномерную циркуляцию раствора, своевременно заменять вышедшие из строя анодные камеры, не допускать работы электролизера при прекращении подачи товарного раствора или анолита, содержать в чистоте электролизер и сопряженное с ним оборудование.

7. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

При работе на электролизном участке нужно соблюдать меры электробезопасности и правила техники безопасности и обращения с химическими веществами.

Питание электролизеров должно осуществляться от выпрямительных агрегатов напряжением не выше 12 В, имеющих защиту от короткого

замыкания и сигнализацию о нарушении электрического режима. Для устранения возможности замыкания электродов корпус электролизера изолируют от земли и устанавливают на токоизолирующие подкладки. При этом технологические трубопроводы подсоединяют к корпусу через изолирующие вставки.

Во избежание поражения электрическим током разборку и сборку электролизера, а также установку в электролизер анодных и катодных камер производят при отключенном электропитании. Шины от выпрямителя к токоподводам прокладывают так, чтобы не мешать обслуживанию.

При выполнении всех операций, связанных с использованием растворов тиомочевины и серной кислоты, необходимо соблюдать обычные меры безопасности при работе с химикатами — работать в спецодежде, в резиновых кислотощелочестойких перчатках и фартуке, в защитных очках, не допускать проливов растворов и др.

Наряду с осаждением металлов при электролизе протекают побочные реакции — выделение кислорода на аноде и водорода на катоде. Это представляет опасность в пожарном отношении, а также способствует образованию тумана растворов. Туман может содержать пары серной кислоты, а также продукты разложения тиомочевины — аммиак, сероводород и др., которые отрицательно влияют на организм человека. При нормальном режиме и правильном ведении процесса электролиза выделение газообразных продуктов сравнительно невелико, тем не менее электролизер должен быть обязательно оборудован вытяжной местной вентиляцией, а аппаратчик обязан следить за ее работой и не допускать ее остановки.

Глава 9

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ЦИАНИСТЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК [32—37]

В СССР с особым вниманием относятся к охране окружающей среды, к природным богатствам, стремятся сохранить чистоту атмосферного воздуха и водоемов и создать наиболее благоприятные условия для жизни и труда советских людей. Ряд постановлений партии и правительства указывает на необходимость принятия дополнительных мер по усилению охраны природы, разработке новых методов и сооружений по очистке промышленных сточных вод.

Промышленные стоки золотоизвлекательных фабрик представляют собой отработанную рудную пульпу, которая содержит цианиды, флото-реагенты, ртуть, роданиды и другие химические соединения. Все эти вредные вещества, содержащиеся в хвостах, без принятия специальных мер при складировании в хвостохранилище могут нанести непоправимый вред здоровью людей и окружающей среде. Поэтому огромное значение имеет последняя операция технологического процесса обработки руды — обезвреживание и нейтрализация вредных веществ в отработанной пульпе перед сбросом ее в хвостохранилище.

Известно, что ни один процесс не обеспечивает 100 %-ной эффективности; к концу операции обезвреживания в пульпе остается еще какое-то количество вредных веществ. Цель обезвреживания — довести содержание вредных веществ до концентраций, при которых они уже не оказывают вредного действия. Такие концентрации называются предельно допустимыми (ПДК).

ПДК вредных веществ в стоках промышленных предприятий после очистки устанавливает санитарно-эпидемиологическая служба. Для золотоизвлекательных фабрик, использующих цианистый натрий, ПДК цианидов в промышленных стоках установлена 0,1 мг/л.

Ниже даны ПДК вредных веществ в водоемах по нормам Госсантехнадзора, мг/л:

	Хозяйственно-питьевые водоемы	Рыбохозяйственные водоемы		Хозяйственно-питьевые водоемы	Рыбохозяйственные водоемы
Цианиды	0,1	0,05	Кадмий	0,01	0,01
Роданиды	0,1	—	Никель	0,1	0,01
Тиокарбамид	0,03	—	Цинк	1,0	0,005
Мышьяк	0,05	0,01	Железо	0,5	0,005
Ртуть	0,05	0,001	Хлор	Нет	Нет
Свинец	0,1	0,1	Сосновое масло	—	0,1
Медь	1,0	0,005	Ксантогенаты	0,001	—

1. СОСТАВ ЦИАНИСТЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ СОРБЦИОННЫХ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК [35]

В сорбционном процессе извлечения золота и серебра из руд и концентратов расходуют следующие реагенты, кг/т руды: цианистый натрий 0,2–1,5; каустическую соду 0,5–1,3; серную кислоту 0,3–0,9; тиомочевину 0,2–0,5; известь негашеную 3,0–9,0. Наиболее вредное влияние на организм человека, флору и фауну оказывает цианистый натрий. В процессе обработки руды при добавлении указанных реагентов происходят реакции взаимодействия с компонентами руды, в результате чего образуются другие вредные соединения, например роданиды. Примерный химический состав вредных веществ в стоках золотоизвлекательных фабрик приведен в таблице.

Из данных таблицы видно, что содержание цианидов в хвостовой пульпе разных фабрик колеблется в широких пределах. Различно содержание и других вредных веществ. Поэтому на каждой фабрике выбирается и испытывается свой метод обезвреживания. В результате устанавливается оптимальный режим обезвреживания, обеспечивающий разрушение вредных веществ до ПДК.

Химические соединения, входящие в группу цианидов, разнообразны по физико-химическим и токсикологическим свойствам. Рассмотрим основные из них.

Простые растворимые ядовитые цианиды представляют собой синильную кислоту HCN и ее соли NaCN, KCN и др. Они загрязняют раствор

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ
В ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКАХ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК
(ДО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ), МГ/Л**

Наименование компонента	Стоки цианистых фабрик			Стоки фабрик с комбинированным флотационно-цианистым процессом
	растпульпованный кек процесса фильтрации	обеззолоченный раствор	хвосты процесса сорбции	
pH	8–11,5	10–12	10–12	9,5–11,0
Цианиды	32–92	200–260	90–570	13–145
Роданиды	13–27	26,3	10–429	60–252
Хлориды	100–120	Нет	170–550	192–280
Сульфаты	38,7–130	”	97–2695	108–151
Железо	3,0	6,0	0,01–5,2	0,1–0,8
Медь	1,1–4,1	6,0	0,87–49,0	0,04–49,0
Свинец	6,52–52,2	167	–	0,1–1,5
Цинк	14,4–30	100–186	0,9–20	2,0–28,0
Мышьяк	1,5–3,7	0,1–2,4	1,5–40	0,8–3,1
Ксантогенаты	Нет	Нет	Нет	0,15–2,7
Сосновое масло	”	”	”	5–12

хвостовой пульпы цианид-ионами CN^- . Синильная кислота – бесцветная низкокипящая жидкость ($t_{кип} = 26,5^{\circ}C$), смешивающаяся с водой в любых соотношениях. Эта кислота относится к группе слабых, она легко вступает в различные реакции.

Простые нерастворимые цианиды – цианистая медь $Cu(CN)_2$, цианистое железо $Fe(CN)_2$ и др. Их можно было бы отнести к нетоксичным. Однако, находясь в воде в тонкодисперсном состоянии и попадая в организм человека, они под действием кислой среды желудочного сока начинают растворяться, переходя в простые ядовитые цианиды и вызывая отравление. Установлено, что в твердых отвалах хвостохранилищ простые нерастворимые цианиды под действием дождевой воды, солнечной радиации и температурных колебаний могут постепенно переходить в растворимые цианиды.

Комплексные растворимые ядовитые цианиды меди и цинка. Самым устойчивым комплексом является $[Cu(CN)_3]^{2-}$, который почти всегда присутствует в жидкой фазе хвостовой пульпы цианистых фабрик.

Комплексные растворимые неядовитые цианиды – ферро- и феррицианиды $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$. При определенных условиях эти соединения могут разлагаться и образовывать простые растворимые ядовитые цианиды.

Комплексные нерастворимые цианиды, а потому и нетоксичные – берлинская лазурь $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Из описанных пяти групп цианистых соединений почти все ядовиты – некоторые во всех формах, другие – при соответствующих условиях. Это свидетельствует о том, что необходимо выбирать такой метод обезвреживания, при котором бы разрушились все группы цианидов, присутствующие в хвостовой пульпе.

Следует отметить, что часто в цианосодержащей пульпе, поступающей на обезвреживание, содержатся только отдельные виды цианидов. Однако, учитывая непостоянство химического состава руды, подаваемой на фабрику в обработку, нужно быть готовым всегда к подавлению и разрушению любых образующихся в процессе цианидов — простых и комплексных, растворимых и нерастворимых.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ЦИАНОСОДЕРЖАЩИХ ПУЛЬП

Очистка сточных вод и промышленных стоков фабрик от цианистых соединений основана на их физико-химических свойствах. Для этого существует ряд методов. Одни из них сводятся к окислению цианидов, другие — к переводу токсичных цианистых соединений в относительно нетоксичные ферро- и феррицианиды, третьи — к образованию нерастворимых осадков простых цианидов или нерастворимого комплексного цианида железа (например, берлинской лазури) с последующим отделением от воды отстаиванием и фильтрованием.

Среди методов окисления цианидов наиболее надежным и широко распространенным является обезвреживание хлорной известью и жидким хлором. К методам перевода цианидов в нетоксичные соединения относится менее эффективный, но достаточно распространенный метод обезвреживания с помощью железного купороса.

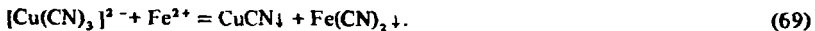
В последнее время интенсивно развиваются и начинают применяться и другие методы: выдувка цианидов из кислой среды в виде паров синильной кислоты, очистка от цианидов с помощью ионообменных смол, электрохимическое окисление цианидов на аноде и, наконец, окисление цианидов озонированием. Рассмотрим подробно основные методы обезвреживания.

Обезвреживание железным купоросом — это один из наиболее распространенных методов обезвреживания, с помощью которого ядовитые цианиды переводятся в нетоксичные комплексные цианиды железа или осаждаются в виде простых цианидов железа и берлинской лазури. В качестве основного реагента при этом используют сульфат закиси железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, называемый железным купоросом.

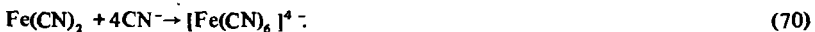
При взаимодействии железного купороса с простыми цианидами протекают реакции:



Для комплексных цианидов меди характерна реакция



Параллельно образующийся простой цианид железа, взаимодействуя с непрореагировавшими цианид-ионами, образует комплексный растворимый цианид железа по реакции



Необходимую дозу железного купороса для перевода простых или комплексных с медью или цинком цианидов в цианистые комплексы железа рассчитывают по реакциям (68) — (71). В целом же, чтобы реакция связывания цианидов протекала в нужном направлении, на 1 г содержащихся в стоках цианидов расходуют не менее 4 г железного купороса.

Продолжительность обработки цианосодержащей пульпы сульфатом закиси железа должна быть не менее 2 ч. При этом за 5 мин до истечения этого времени в пульпу добавляют известковое молоко до $\text{pH} = 8 \div 10$. Это необходимо для соосаждения образующихся простых цианидов железа и меди с гидроксидом железа.

Недостаток метода обезвреживания железным купоросом — во всех случаях не удается достичь предельно допустимой концентрации по ядовитым цианидам и, кроме того, не ликвидируется угроза появления растворимых цианидов при длительном хранении обезвреженной пульпы в хвостохранилище.

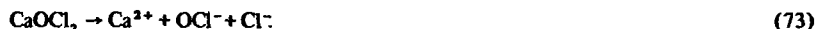
Метод выдувки цианида из кислой среды основан на свойстве синильной кислоты легко улетучиваться при подкислении цианистой пульпы. Для перевода цианидов в летучую синильную кислоту в пульпу добавляют серную или соляную кислоту до $pH = 2-4$. При этом протекают реакции:



Образующийся цианистый водород выдувают из пульпы сжатым воздухом. Выдуваемый из пульпы воздух с парами HCN направляют в поглотительные колонны или фильтры с орошением раствором щелочи. Пары HCN растворяются в щелочи с образованием цианистого натрия, который повторно можно использовать в процессе цианирования руды. Остающиеся в пульпе цианиды после выдувки дообезвреживают гипохлоритом кальция.

При всех достоинствах – регенерация цианида, простой механизм обезвреживания – метод требует специальной герметической аппаратуры, высокого уровня автоматизации процесса, принятия специальных мер безопасности, дополнительного расхода серной кислоты и щелочи. Из-за указанных недостатков этот метод не нашел применения в золотодобывающей промышленности. Однако в связи с дефицитом хлорпродуктов и необходимостью сокращения расхода цианида на переработку руды в настоящее время ведутся интенсивные исследования и работы по созданию промышленных установок с использованием метода одувки и регенерации цианидов.

Обезвреживание хлорной известью относится к методам окисления цианидов, так как цианид-ион при этом окисляется до цианата, который полностью разрушается при транспортировке пульпы в хвостохранилище. Достоинство этого метода в том, что при его использовании вторичное загрязнение воды и раствора пульпы цианидами практически невозможно. Хлорная известь имеет формулу $CaOCl_2$ и в воде диссоциирует:



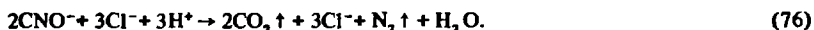
При воздействии хлорной извести на цианистую пульпу окисление простых растворимых ядовитых цианидов происходит по реакции



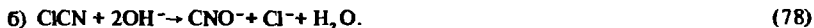
Образующиеся цианаты CNO^- либо постепенно гидролизуются по уравнению



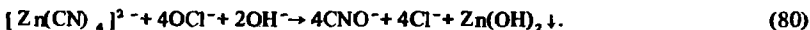
либо могут быть окислены до элементарного азота и двуокиси углерода CO_2 введением избыточного количества хлорной извести. В этом случае окисление цианатов протекает по реакции



Оптимальные условия протекания реакций окисления цианидов обуславливаются величиной pH, которая должна быть не менее 10–11. При недостаточной величине pH поступающей на обезвреживание пульпы может образовываться промежуточный продукт – хлорциан – газ с сильным запахом, вызывающий обильное слезотечение. В этом случае окисление цианидом протекает в две стадии:



Поэтому, чтобы не допускать выделения хлорциана в отделении обезвреживания, пульпу необходимо подкреплять раствором щелочи или известковым молоком до указанной величины pH до подачи в процесс. Окисление комплексных растворимых ядовитых цианидов хлорной известью протекает по реакциям:



В результате этих реакций образуются цианаты и гидраты окисей меди и цинка, выпадающие в осадок.

Следует отметить, что активной частью хлорной извести является соединение $ОСл^-$, которое называют гипохлорит-ионом или "активным хлором".

В качестве окислителей простых и комплексных цианидов меди и цинка могут служить также гипохлорит кальция $Ca(ОСл)_2$, гипохлорит натрия $Na(ОСл)_2$ и жидкий хлор Cl_2 . Протекающие при этом реакции окисления описываются аналогичными уравнениями.

При обезвреживании жидким хлором следует иметь в виду, что при растворении его в воде происходит образование кислот по реакции



Поэтому окислять цианиды жидким хлором надо при постоянном добавлении щелочи для нейтрализации свободной HCl . Обычно жидкий хлор непосредственно в процесс обезвреживания не подают. Жидким хлором в виде хлор-газа сначала (после испарителя) хлорируют 1–2 %-ное известковое молоко, в результате чего получается гипохлорит кальция. Гипохлоритная пульпа после этого подается в процессе так же, как и хлорная известь.

Другие методы обезвреживания – озонирование, использование ионообменных смол, электролиз, электрохимическое окисление – применяются для разрушения цианидов в сбросных растворах или находятся на стадии исследований и разработки необходимой аппаратуры.

3. ТЕХНОЛОГИЯ И АППАРАТУРА ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ЦИАНИСТОЙ ПУЛЬПЫ ХЛОРНОЙ ИЗВЕШЬЮ

Технология обезвреживания хлорной известью состоит в дозировании ее раствора в цианосодержащую пульпу при постоянном перемешивании. Необходимое количество вводимой в процесс хлорной извести рассчитывают в зависимости от содержания простых и комплексных ядовитых цианидов в пульпе по величине содержания активного хлора в хлорной извести. Рассмотрим, как производится расчет расхода хлорной извести на обезвреживание.

Как известно, один окислительный эквивалент кислорода в гипохлорид-ионе соответствует двум атомам хлора, т.е. 1 моль $ОСл^-$ соответствует 2 моль активного хлора, что следует из уравнений:



Поэтому по реакции (75) на одну часть циана, молекулярная масса которого равна 26, требуется 1 ч.кислорода или 2 ч.хлора, молекулярная масса которого составляет 71. Отсюда, если на 26 ч.циана требуется 71 ч. активного хлора, то на 1 ч.циана соответственно его необходимо $71:26 = 2,73$. Этот коэффициент показывает нужное по реакции количество активного хлора для окисления единицы простого растворимого цианида. Следовательно, если подвергаемые очистке стоки содержат A мг/л простых ядовитых растворимых цианидов, то теоретически необходимое количество активного хлора равно

$$X = 2,73A. \quad (84)$$

Аналогично по реакции (79) для окисления комплексных цианидов меди на 6 ч.циана требуется 7 ч.кислорода или соответственно 14 ч.хлора.

Отсюда на 1 ч.циана нужно $71.7:26.7 = 3,18$ ч. активного хлора. Если в растворе пульпы содержится B мг/л комплексных цианидов меди в пересчете на CN^- , то теоретически необходимое количество активного хлора составляет

$$X = 3,18B. \quad (85)$$

Теоретический расход активного хлора для окисления простых и комплексных растворимых цианидов подсчитывают по формуле

$$X_{Cl} = 2,73A + 3,18B. \quad (86)$$

Ввиду того что товарная хлорная известь содержит до 33 % активного хлора, необходимое количество товарного реагента на расход цианосодержащих промышленных стоков подсчитывают по формуле

$$X = n(X_{Cl}Q / 10a), \quad (87)$$

где X — количество хлорной извести, кг/сут; X_{Cl} — количество активного хлора, необходимое для окисления цианидов и подсчитанное по формуле (86), г/м³; Q — расход цианосодержащей пульпы, м³/сут; a — содержание активного хлора в товарном реагенте, %; n — коэффициент избытка реагента, равный 1,1.

Пример. В отделение обезвреживания фабрики поступает в сутки 2400 м³ пульпы с содержанием простых растворимых цианидов 80 г/м³ и комплексных цианидов медь 20 мг/л или 20 г/м³. Требуется определить, сколько необходимо израсходовать 30 %-ной хлорной извести для обезвреживания заданного объема цианосодержащей пульпы.

Определяем по формуле (87) необходимое количество активного хлора для окисления простых и комплексных растворимых цианидов указанного содержания:

$$X_{Cl} = 2,73A + 3,18B = 2,73 \cdot 80 + 3,18 \cdot 20 = 282,0 \text{ г.}$$

Далее, принимая коэффициент избытка хлорной извести 1,1 находим необходимое ее количество для обезвреживания всего объема цианистой пульпы по формуле (87):

$$X = 1,1 X_{Cl} / 10 \cdot a = 1,1 \cdot 282 \cdot 2400 / 10 \cdot 30 = 7445 \text{ кг.}$$

Установлено, что время контактирования цианистой пульпы с раствором хлорной извести должно быть не менее 15 мин. Необходимое время контакта обеспечивается объемом аппаратов, в которых осуществляется обезвреживание. При этом большое значение имеет интенсивность перемешивания пульпы в месте подачи в нее раствора хлорной извести, так как при неравномерном смешении возможен проскок непрореагировавших цианидов.

При обезвреживании хлорной известью при $pH = 10 \div 11$ происходит не только окисление и разрушение цианидов, но и нейтрализация других вредных веществ. В частности, в пульпах после технологического процесса в большинстве случаев наряду с простыми и комплексными цианидами содержатся роданистые соединения, по которым также установлена ПДК, равная 0,1 мг/л (как и для цианидов).

Окисление роданидов активным хлором происходит по реакции



Из реакции (88) видно, что роданиды, как и цианиды, окисляются до цианатов, но по стехиометрии реакции для окисления роданидов требуется активного хлора в 4 раза больше. Если в пульпу, содержащую цианиды и роданиды, ввести активный хлор, то сначала окисляются цианиды.

При определении общего расхода активного хлора на обезвреживание необходимо, кроме того, учитывать величину хлороемкости пульпы. *Хлороемкость* — это расход активного хлора на окисление некоторых составляющих пульпы, не содержащей цианида. К числу веществ, входящих в состав пульпы, на которые расходуется окислитель, относятся, в частности, сульфидные минералы руды, ксантогенат и дитиофосфат (если в технологической схеме имеется операция флотации) и др. В некоторых случаях хлороемкость пульпы достигает значительных величин, соизмеримых с расходом активного хлора на окисление цианидов.

При контроле за полнотой обезвреживания достаточно определить аналитически содержание активного хлора в пульпе перед сбросом в хвостохранилище. Если в пульпе обнаружено остаточное содержание активного хлора 2–3 мг/л, это полностью гарантирует отсутствие в обезвреженных стоках ядовитых цианидов.

Следует отметить, что это положение справедливо только для случая очистки цианистых промышленных стоков, которые имеют сравнительно простой солевой состав и не содержат других хлоропоглощающих веществ.

При обезвреживании цианосодержащей пульпы хлорпродуктами степень снижения концентрации растворимых цианидов составляет 500–3000, иногда и выше. Достичь такого за одну стадию, особенно при высоком содержании цианида (более 200 мг/л), практически невозможно. Поэтому процесс обезвреживания рекомендуется проводить в 2–3 стадии с подачей раствора хлорной извести в несколько точек. При этом на каждой стадии нужно контролировать остаточную концентрацию цианида в пульпе и в зависимости от этого регулировать поток гипохлорита кальция.

Процесс обезвреживания рекомендуется вести так, чтобы на первой ступени большим потоком хлорной извести снизить концентрацию цианидов в 25–40 раз, а на второй и третьей ступенях довести их содержание до ПДК.

Чтобы эффективно осуществить 2–3-стадийный процесс обезвреживания пульпы, нужно на каждой стадии установить систему автоматического контроля остаточного содержания цианида и автоматического регулирования подачи раствора хлорной извести в пульпу. Такая система должна состоять из цианометров и дозаторов с исполнительными механизмами по одному в каждой ступени, а также специального смесителя в первой ступени для обеспечения полного контакта цианистой пульпы с потоком гипохлорита кальция. При нормальной работе автоматической системы контроля и регулирования процесса обезвреживания можно добиться обеспечения ПДК по растворимым цианидам в хвостовой пульпе перед сбросом ее в хвостохранилище.

Обезвреживание цианистой пульпы после сорбционного процесса иногда осложняется присутствием тиомочевины, которая попадает в про-

цесс сорбции с неотмытой смолой и сбросными растворами регенерации. Присутствие тиомочевины в хвостовой пульпе вызывает резкое увеличение расхода активного хлора, при этом в пульпе после обезвреживания обнаруживается повышенное содержание роданидов.

Механизм отрицательного влияния тиомочевины состоит в том, что в щелочной среде под воздействием гипохлорит-ионов она окисляется с образованием цианидов и роданидов. Таким образом, присутствие тиомочевины мешает определению цианидов и роданидов, значительно завышая их остаточное содержание. На это указывает непропорционально высокое остаточное содержание активного хлора при больших остаточных содержаниях цианидов и роданидов в обезвреженной пульпе.

Чтобы процесс обезвреживания не осложнялся присутствием тиомочевины в хвостах, нужно исключить или существенно уменьшить возможность ее попадания в процесс сорбции. Для этого на регенерации нужно хорошо отмывать смолу после десорбции благородных металлов, упорядочить баланс тиомочевинных растворов и разработать мероприятия по их утилизации.

Принципиальная схема цепи аппаратов процесса обезвреживания цианистых промышленных стоков хлорной известью представлена на рис. 37. Цианосодержащая пульпа поступает в отделение обезвреживания и направляется в смеситель ящичного типа с перегородками 1. Сюда же из дозатора 2 подается раствор хлорной извести, которая смешивается с пульпой. Из смесителя пульпа самотеком поступает в нижнюю часть контактного чана 3, в котором происходит интенсивное перемешивание ее с хлорной известью. На выходе из этого контактного чана установлен датчик прибора 6 для определения концентрации цианида (цианомер). Смеситель 1, дозатор 2, контактный чан 3 и цианомер 6 составляют первую ступень обезвреживания.

Далее пульпа направляется самотеком в следующий контактный чан 3', в который подается раствор хлорной извести из дозатора 2'. Дозатор

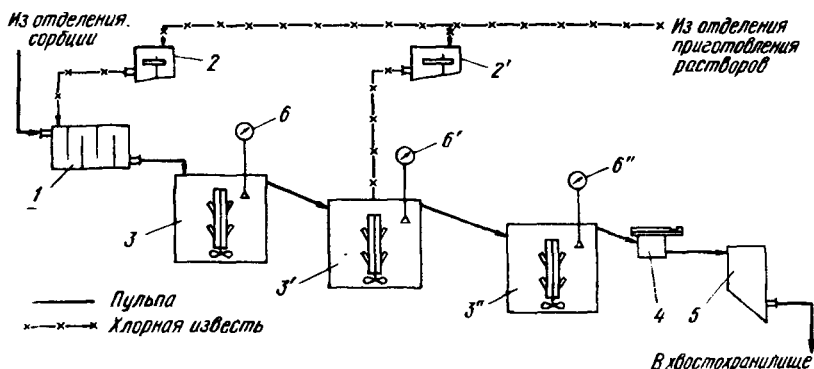


Рис. 37. Принципиальная схема цепи аппаратов процесса обезвреживания цианистых промышленных стоков хлорной известью

2', контактный чан 3' и цианомер 6' составляют вторую ступень обезвреживания. Контактный чан 3'' служит контрольным аппаратом, в котором цианомером 6'' определяется содержание цианидов после обезвреживания. Обезвреженная пульпа проходит через автоматический пробоотборник 4 и через хвостовой зумпф 5 направляется по трубопроводу в хвостохранилище.

Хлорная известь с помощью электрической кран-балки помещается в аппарат для вскрытия и размывается циркуляционными насосами в вертикальные сосуды с перемешивающими устройствами. Приготовленный раствор хлорной извести из сосудов перекачивается теми же насосами в расходную емкость, которая располагается над дозаторами 2 и 2'. Расходная емкость оборудована перемешивателем, для того чтобы твердые частицы, содержащиеся в приготовленном растворе, не оседали на дно и не забивали выходной патрубок.

На одной из фабрик вместо контактных чанов, в которых происходит непосредственно процесс обезвреживания, применяют пачуки с коническим днищем и использованием сжатого воздуха для перемешивания. Опыт показал, что применение пачуков с пневматическим перемешиванием пульпы для целей обезвреживания неэффективно, так как при этом не обеспечивается полный контакт хлорной извести с пульпой, происходит интенсивное выдувание хлорциана при понижении щелочности пульпы.

Хлорная известь поставляется потребителям в деревянных бочках емкостью 100—500 л. Склаживать хлорную известь нужно в закрытом затемненном неотапливаемом помещении. Вентиляцию или естественное проветривание склада хлорной извести производят в сухую погоду на короткое время. Бочки с хлорной известью укладывают рядами лежа до пяти ярусов по высоте с прокладыванием досками между ярусами и заклиниванием крайних бочек.

Воспрещается хранить хлорную известь в одном помещении с кислотами, пищевыми продуктами, газовыми баллонами, железными изделиями и машинами.

В хорошей хлорной извести при надлежащих условиях хранения содержание активного хлора понижается обычно на 5—10 % в год. Вскрытие бочек, отбор проб для анализа, пересыпку реагента в растворные чаны производят в противогазе, резиновых перчатках, резиновых сапогах и защитном переднике.

Растворение хлорной извести производят в специальных аппаратах, где она освобождается механическим способом от тары и напорной струей воды от насоса вымывается в емкости с перемешивающим устройством. Емкости и трубопроводы, по которым перекачивается раствор хлорной извести, выполняют из антикоррозионных материалов, чаще всего из нержавеющей стали. Взмучивание рабочего раствора в емкости для приготовления и в расходной емкости производят непрерывно до полного расходования содержимого в баках. Емкости для приготовления растворов хлорной извести не менее одного раза в неделю подвергают тщательному осмотру, очищая от осадка и отложений. Мешалки и механизмы привода при этом тоже осматривают и при необходимости ремонтируют.

4. ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ЦИАНИСТЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКОГО ХЛОРА И НЕГАШЕНОЙ ИЗВЕСТИ

Если вводить жидкий хлор непосредственно в пульпу, то при определенных условиях в ней может образовываться соляная кислота, и вследствие этого происходит выделение токсичного газообразного хлорциана. Во избежание этого жидкий хлор вводят не в цианистую пульпу, а в раствор известкового молока. При этом протекает реакция образования гипохлорита кальция:



Получающийся рабочий раствор гипохлорита кальция вводят в цианистую пульпу, и окисление простых и комплексных растворимых цианидов протекает по тем же реакциям, что и при окислении хлорной известью.

Для обезвреживания используют 1–2 %-ный раствор гипохлорита кальция. Принципиальная аппаратная схема обезвреживания пульпы с использованием жидкого хлора и негашеной извести приведена на рис. 38.

Жидкий хлор из контейнера 1 под давлением подается по трубопроводу в испаритель 2, где превращается в газ, и в газообразном состоянии по хлоропроводу поступает в эжектор 6. Перед эжектором на хлоропроводе установлены клапан 3 для регулирования расхода хлор-газа, игольчатый клапан 4 для регулирования давления хлора и отсечной электромагнитный клапан 5, который служит для запирания хлоропровода при отсутствии подачи известкового молока в эжектор. В рабочей камере эжектора происходит смешение известкового молока с хлор-газом и образование гипохлоритной пульпы кальция. На выходе из эжектора установлен смесительный аппарат в виде гидроциклона для выравнивания и контроля щелочности получаемой гипохлоритной пульпы.

Далее гипохлорит кальция накапливается в емкости 8 с перемешивающим устройством, откуда самотеком или насосом подается в дозатор 9. Дозирование гипохлоритной пульпы в процесс по ступеням производится

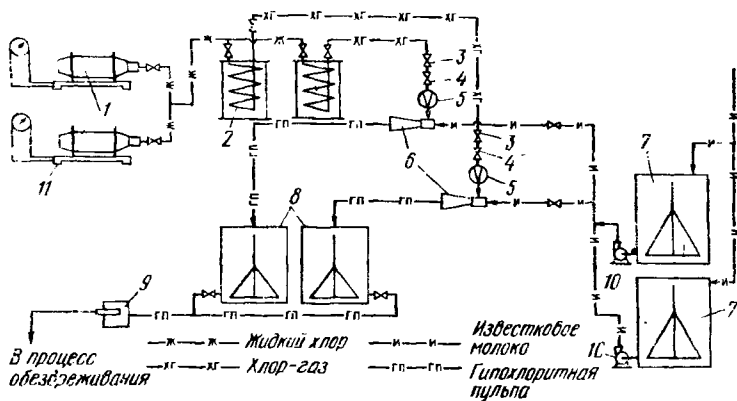


Рис. 38. Аппаратурная схема обезвреживания цианистых промышленных стоков с использованием жидкого хлора и негашеной извести

так же, как и в схеме обезвреживания хлорной известью (см.рис. 37). Известковое молоко из отделения приготовления подается насосами в емкости 7 с механическими перемешивателями и разбавляется водой до 1–2 %-ной концентрации, после чего центробежным насосом 10 под давлением 0,15–0,2 МПа подается в эжектор.

Жидкий хлор находится в контейнере при начальном давлении 0,5–0,7 МПа, но в эжектор поступает в виде газа под давлением 0,4–0,5 МПа.

Эжектор [22, с. 92] состоит из камеры смещения, которая помещена в сборный корпус, штуцеров для хлор-газа и известкового молока, сопла и диффузора. Эжектор работает следующим образом: известковое молоко под давлением 0,2–0,3 МПа через штуцер и сопло подается в камеру смещения, в результате чего в камере создается разрежение. Через штуцер в камеру смещения попадает хлор-газ и там происходит реакция взаимодействия хлора с CaO. В диффузоре реакция хлорирования продолжается, но скорость потока резко снижается из-за увеличения сечения трубы на выходе из эжектора. Камеру смещения, диффузор и сопло в эжекторе выполняют из антикоррозионных материалов: фторопласта, полипропилена и др. Корпус и штуцера изготовляют из нержавеющей стали.

Испаритель жидкого хлора [22, с. 90] представляет собой цилиндрическую емкость, в которой помещен змеевик. В змеевик подается жидкий хлор, а в корпус горячая вода. Змеевик нагревается до температуры 60–70 °С, и жидкий хлор в нем превращается в газ. Испаритель работает по принципу теплообменника, в котором теплоносителем служит горячая вода. Испаритель может работать и на местном нагреве, для чего корпус заполняют водой и подогревают от теплоэлектронагревателей.

Жидкий хлор транспортируют и хранят в контейнерах [22, с. 86]. Контейнер представляет собой цельносварную емкость с горловиной диаметром 800 мм и высотой 2030 мм. Горловина защищена предохранительной обечайкой. В горловине находятся два запорных вентиля, соединенных с сифонными трубками. Один вентиль предназначен для опорожнения контейнера, другой – для продувки его сжатым осушенным воздухом. При транспортировке контейнера запорные вентиля закрывают защитным колпаком. На наружной поверхности контейнера имеются два металлических обруча для предохранения корпуса от ударов. К овальному днищу контейнера приварены опоры для хранения его в стоячем положении. Для погрузки – разгрузки контейнеров на корпусе предусмотрены стропальные кольца.

Контейнеры с жидким хлором хранят на специальных складах, которые оборудуют подпольными вентиляционными каналами (хлор-газ тяжелее воздуха). Контейнеры размещают в один ряд по длине вентиляционных каналов, чтобы они касались обручами. Такое размещение предусматривает возможность стока жидкого хлора в канал при неисправности контейнера. Вентиляционный канал имеет сток через трапы в приямок, в котором производят обезвреживание жидкого хлора из неисправных контейнеров раствором гипосульфита натрия.

Расходный контейнер с жидким хлором помещают на платформу циферблатных весов, с помощью которых контролируют ход и полноту

эвакуации хлора из контейнера в испаритель. Расходный склад хлора обычно примыкает к помещению хлораторной, но должен быть отделен от него капитальной стеной. Расходный контейнер с жидким хлором и весы, как правило, при работе находятся в расходном складе, оттуда хлор по трубопроводам транспортируется к испарителям и далее в эжекционные установки.

5. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ХЛОРНОЙ ИЗВЕСТИЮ И ЖИДКИМ ХЛОРОМ

К работе в отделении обезвреживания с хлорной известью или жидким хлором допускаются лица не моложе 18 лет, специально обученные правилам обращения с хлорпродуктами и сдавшие техминимум. При нахождении в отделении обезвреживания и приготовлении раствора хлорной извести рабочие должны быть одеты в спецодежду, прорезиненные передники и резиновые сапоги, а после окончания работы принять душ, для чего помещение хлораторной должно быть оборудовано душевой.

При работе в хлораторной необходимо пользоваться индивидуальными средствами защиты: очками, респираторами, противогазом. Непосредственно при растворении хлорной извести аппаратчик должен работать в противогазе, так как при взаимодействии с водой выделяется хлор-газ. К работам, связанным с рабочими растворами хлорной извести, нельзя допускать лиц с порезами, царапинами или ссадинами на руках, поскольку в этом случае токсичные реагенты могут попасть внутрь организма и вызвать отравление.

Помещение обезвреживания должно быть изолировано от остальных и оборудовано общеобменной вентиляцией, обеспечивающей не менее чем 15-кратный обмен воздуха. Образующиеся вредные газы из всех аппаратов отделения обезвреживания должны удаляться через системы местного вентиляционного отсоса. В связи с высокой коррозионностью атмосферы помещения обезвреживания и отсасываемых из аппаратуры газов вентиляционные воздуховоды должны быть изготовлены из титана или нержавеющей стали.

В отделении обезвреживания запрещается применять кислоты и пахучие вещества для мытья полов и стен, а также для протирки оборудования.

Особенно строго нужно соблюдать правила техники безопасности при обращении с жидким хлором, так как нарушение их может привести к тяжелым травмам обслуживающего персонала хлораторной и других лиц, находящихся на территории фабрики.

Жидкий хлор — сильно ядовитое отравляющее вещество. В чистом виде хлор не горит, но он поддерживает горение многих веществ, например таких, как калий, натрий, фосфор, висмут, сурьма, мышьяк. В сухом хлоре горит титан. Концентрированный раствор гипохлорита кальция вызывает загорание некоторых органических минералов, ветоши. Хлор взрывоопасен в смеси с водородом, метаном, ацетиленом и этаном. Соединяясь с углекислотой, хлор при определенных условиях образует ядовитый газ — фосген.

Перевозку жидкого хлора следует производить с соблюдением мер предосторожности: не допускать ударов и падения контейнеров, оберегать их от нагрева солнцем. Работник, сопровождающий транспорт с хлором, должен быть в спецодежде, иметь с собой защитные средства и аварийный инструмент — разводной и гаечный ключи, молоток, зубило и др.

Курение, разведение огня и сварочные работы в здании склада жидкого хлора и на прилегающей территории запрещаются. При работе на складе жидкого хлора одновременно должно находиться не менее двух человек, чтобы можно было своевременно оказать помощь при загазованности помещения или аварии контейнера с жидким хлором. Перед входом в склад необходимо включить вентиляцию и убедиться в отсутствии газа в воздухе помещения посредством индикаторных подкрахмаленных бумажных полосок, смоченных в дистиллированной воде. При наличии хлора индикаторная бумажка окрашивается в синий цвет. Склад жидкого хлора должен быть постоянно закрыт на замок, а ключ от него — храниться у ответственного лица из числа инженерно-технического персонала.

В хлораторной и помещении обезвреживания должен всегда быть следующий инвентарь и индивидуальные средства защиты: противогаз с коробкой "В"; кислородный изолирующий противогаз КИП-7; шланговый противогаз ПШ-1; нашатырный спирт для обнаружения утечек хлора; индикаторная подкрахмаленная бумага; дистиллированная вода; полотенце и мыло; гипосульфид натрия в виде 10 %-ного раствора со сроком хранения один месяц; аптечка скорой помощи; гипосульфит натрия для дегазации (в бутылках); противооприятный костюм; запас чистых тряпок (3 кг).

В помещении обезвреживания должен храниться аварийный запас противогазов по числу работающих. Противогазы необходимо периодически проверять, чтобы они находились в постоянной боевой готовности. Ответственность за состояние противогазов несет начальник цеха.

Вновь прибывшие на склад контейнеры с хлором нельзя смешивать с находящимися там. Их следует подвергать контрольному осмотру и наблюдению в течение всего срока хранения с целью выявления утечек.

Работу по устранению утечек хлора надо производить в шланговых противогазах ПШ-1 или в изолирующих противогазах КИП-7 при работающей вентиляции.

Расходование хлора из неисправного контейнера не разрешается. Неисправный контейнер помещают в дегазационный приямок и заливают раствором гипосульфита натрия, при этом для предотвращения всплытия контейнер необходимо закрепить с усилием не менее 5 кН.

Все помещения хлораторной и обезвреживания необходимо ежемесячно подвергать техническому осмотру для выявления и устранения дефектов сооружений, механизмов, аппаратуры и трубопроводов. Проверяют исправность тары с хлором на отсутствие вмятин, деформаций и трещин, а также герметичность вентилялей, регуляторов и манометров.

Утечки хлора обнаруживают путем прикосновения к подозрительному месту тряпкой или ватой, смоченной нашатырным спиртом. Если хлор присутствует, появляется белый дым хлористого аммония.

Для предотвращения накопления треххлористого азота, который при определенных концентрациях может взрываться, контейнеры и трубопроводы после опорожнения подвергают продувке осушенным сжатым воздухом под давлением 0,15–0,2 МПа.

Для дегазации воздуха на складе при авариях с контейнерами с жидким хлором применяют один из следующих приемов: 1) создают водяную завесу против проемов склада; 2) заполняют помещение склада газообразным сернистым газом или аммиаком; 3) погружают поврежденный сосуд в воду и удаляют газ через вытяжную вентиляцию.

Нужно всегда помнить, что хлор-газ — очень токсичное и опасное вещество и при работе с ним необходимо соблюдать все правила безопасности.

Глава 10

РЕАГЕНТНОЕ ХОЗЯЙСТВО ФАБРИК [37]

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАГЕНТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В сорбционной технологии извлечения золота и серебра используют применявшиеся ранее, а также новые реагенты, специфичные только для ионообменного процесса. К старым реагентам относятся цианид натрия, негашеная известь в виде известкового молока, серная кислота и каустическая сода. Новыми для сорбционного процесса стали тиомочевина, ионообменная смола. Ниже описаны характеристики каждого из названных реагентов (строение и свойства ионообменной смолы рассмотрены в гл. 4).

Цианистый натрий в виде 10 %-ного раствора применяют для растворения благородных металлов из руд и концентратов. Внешне цианистый натрий представляет собой мелкокристаллический порошок белого цвета, насыпная масса которого $0,95 \text{ г/см}^3$. Под действием влаги цианид натрия легко разлагается на цианистый водород и щелочь:



а при взаимодействии с кислотами бурно разлагается с выделением паров синильной кислоты:



Цианистый натрий — соль синильной кислоты и относится к категории сильно действующих ядовитых веществ (СДЯВ). Предельно допустимая концентрация паров синильной кислоты в воздухе не должна превышать $0,0003 \text{ мг/л}$.

Присутствие цианистого водорода в воздухе обнаруживают с помощью фильтровальной бумаги, пропитанной раствором медного купороса и фенолфталеина. Бумага в присутствии паров синильной кислоты окрасивается в ярко-красный или розовый цвет.

Отравление цианидом может происходить вследствие вдыхания пыли сухого реактива или паров синильной кислоты, а также при попадании

цианида в желудок при приеме пищи и через кожу, если на ней имеются ссадины или ранки. Высокая температура воздуха и потное состояние увеличивают возможность отравления человека, так как при этих условиях улучшается проникновение цианидов в организм через кожу. Одна тысячная доля грамма цианида, попавшая в организм, смертельна для человека. Поэтому при работе с цианистыми соединениями необходимо соблюдать особые меры предосторожности.

На золотоизвлекательных фабриках используют технический цианид натрия, который поставляется в двойной таре. Порошок цианида находится в металлическом барабане, который помещен в фанерный. На внутреннем и внешнем барабанах наносится маркировка, в которой указывается точная масса реагента до десятых долей килограмма. Обычно масса нетто одного барабана составляет 60—70 кг, иногда — до 90 кг.

Цианид, соответствующий техническим условиям, должен иметь активность не ниже 89 %, т.е. содержать чистого соединения NaCN не менее 89 %. Остальное может быть щелочь и продукты, сопутствующие получению цианида на заводе (углерод, железо и др.).

Цианистый натрий хранят в специально оборудованных складах второй категории СДЯВ. На фабрику цианид доставляют со склада СДЯВ в количестве, которое должно обеспечивать одноразовое приготовление раствора и работу фабрики в течение не менее одних суток.

Негашеную известь применяют на золотоизвлекательных фабриках с давних пор как самый дешевый реагент. В процессах цианирования и сорбционного выщелачивания ее применяют в качестве защитной щелочи для подавления гидролиза цианистого натрия. Известь в технологический процесс подается в виде суспензии — известкового молока.

Для приготовления известкового молока используют негашеную крупнокусковую известь, реже — гашеную в виде пушонки. Получают известь путем обжига камня-известняка, который в результате этого превращается в окись кальция. При гашении извести выделяется большое количество тепла 63 кДж. Процесс гашения происходит по реакции



Активность нормальной негашеной извести должна составлять не менее 67 % по CaO.

Известь — токсичный реагент. Она разрушает слизистую оболочку. Особенно опасна негашеная известь, которая, подобно щелочам, при действии на живые ткани вызывает ожоги. Длительное воздействие извести приводит к поражению дыхательных путей. Попадание извести в глаза (особенно негашеной) может привести к слепоте.

Серную кислоту H_2SO_4 используют на регенерации для кислотной обработки анионита и в составе элюента для десорбции благородных металлов со смолы. Техническая H_2SO_4 , из которой готовят рабочие растворы, представляет собой тяжелую маслянистую жидкость темного цвета плотностью 1,85 г/см³. Концентрированная кислота содержит 96—98 % H_2SO_4 . Крепкая H_2SO_4 интенсивно поглощает влагу и при смешении

с водой выделяет большое количество тепла. Концентрированная H_2SO_4 выделяет пары серного ангидрида, особенно при повышенной температуре ($50^\circ C$ и более). Эти пары образуют белый кислотный туман, при наличии которого необходимо одевать противогаз с коробкой марки "В". Допустимое содержание серного ангидрида в воздухе — не более $0,001$ мг/л. Попадание концентрированной H_2SO_4 или ее растворов на кожу вызывает ожоги первой — третьей степени. Она прожигает живые ткани и обугливает дерево.

Техническую H_2SO_4 поставляют в железных бочках емкостью 250 л или там, где это возможно, в железнодорожных цистернах.

Каустическую соду, или едкий натр $NaOH$, применяют для регенерации ионита в процессе щелочной обработки. Иногда едкий натр используют как защитную щелочь в процессах цианирования и сорбционного выщелачивания.

Каустическая сода представляет собой монолит зеленоватого цвета плотностью $2,3$ г/см³ и растворимостью в воде $63,5$ г/100 мл H_2O .

При работе с каустической содой следует иметь в виду, что попадание ее на кожу вызывает ожоги. Раствор или кусочки, попадая на кожу, особенно на слизистую оболочку, вызывают образование мягкого струпа. При постоянной работе с растворами едкого натра возможны различные хронические поражения кожи, язвы, узелковые дерматиты, экземы и полнность. Особенно каустическая сода действует на ногти. Они становятся тусклыми, ломаются, трескаются и отделяются от ногтевого ложа. Попадание каустика в глаза может вызвать слепоту, поэтому при работе с сухим едким натром и его растворами нужно всегда пользоваться защитными очками.

Каустическую соду поставляют в металлических барабанах массой $150 - 200$ кг.

Тиомочевину $CS(NH_2)_2$ применяют для десорбции благородных металлов со смолы в отделении регенерации. Тиомочевина тоже является растворителем золота, не менее активным, чем цианистый натрий. Тиомочевина — белый кристаллический порошок с желтоватым оттенком со слабым запахом сернистых соединений. Она плохо растворяется в воде, особенно холодной. Для ее растворения воду необходимо подогреть до $50 - 60^\circ C$ и подкислить H_2SO_4 . Растворимость тиомочевины в воде ограничена и составляет $90 - 100$ г/л.

Тиомочевина — токсичный реагент. Пары ее при растворении вызывают головные боли и неприятные ощущения во рту. Соприкосновение с растворами тиомочевины может вызывать появление язв на коже, иногда дерматитов.

Тиомочевину поставляют в металлических барабанах массой $70 - 80$ кг или в полиэтиленовых мешках массой 25 кг.

2. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ РЕАГЕНТОВ.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Реагенты в технологический процесс подаются в виде водных растворов, концентрация которых зависит от растворимости реагента в воде,

технологического режима и производительности фабрики. Концентрация реагентов обычно выражается в процентах по массе.

Для расчета соотношений растворяемого реагента и воды используют формулы:

$$X = B\delta/100; \quad (93), \quad Q = a - X, \quad (94)$$

где X — количество растворяемого реагента, кг; B — требуемая концентрация раствора, %; a — количество требуемого объема раствора заданной концентрации, л; δ — объем воды для приготовления заданного объема раствора, л.

Пример. Необходимо приготовить 1000 л 3 %-ного раствора NaOH. При этом $B = 3\%$, $\delta = 1000$ л. Подставляя эти величины в формулу (93), получаем необходимое количество каустической соды, которое нужно взять для растворения:

$$X = 3 \cdot 1000/100 = 30 \text{ кг.}$$

Количество воды на заданный объем раствора равно $1000 - 30 = 970$ л.

При приготовлении растворов необходимо учитывать активность реагентов, так как концентрация растворов всегда задается по чистому соединению. Если, например, нужно приготовить 10 %-ный раствор NaCN, который имеет активность 89 %, то в формулу (93) в знаменатель нужно подставить активность в абсолютных долях единицы:

$$X = B\delta/100\rho, \quad (95)$$

где ρ — активность реагента, %. Тогда для приготовления 10 м³ 10 %-ного раствора NaCN нужно взять сухого реагента: $X = 10 \cdot 10000/100 \cdot 0,89 = 1125$ кг.

Обычно приготавливают сначала не весь объем раствора, а более крепкий меньшего объема, в связи с чем возникает вопрос: как путем разбавления полученного крепкого раствора водой получить необходимый объем заданной концентрации.

При разбавлении ранее приготовленных крепких растворов пользуются следующими соотношениями:

$$x = \delta (1 - n/m); \quad (96)$$

$$x = a (m/n - 1); \quad (97)$$

$$\delta = a + x, \quad (98)$$

где x — количество воды, которое необходимо прибавить к имеющемуся раствору, л; δ — заданный объем раствора, л; n — концентрация раствора после разбавления, %; m — концентрация раствора до разбавления, %; a — количество раствора после разбавления, л.

Рассмотрим конкретный пример разбавления 17 %-ного раствора H₂SO₄ кислоты. Пусть в растворном чане имеется 3000 л (a) 17 %-ного раствора H₂SO₄ (m), а для подачи в процесс требуется 3 %-ный раствор H₂SO₄ (n). Требуется определить, сколько воды следует добавить в крепкий раствор и сколько при этом получится нового раствора. Определяем по формуле (96) количество воды, требуемое для разбавления: $x = a (m/n - 1) = 3000 (17/3 - 1) = 3000 \cdot 4,6 = 13800$ л.

Количество полученного раствора в результате разбавления равно $3000 + 13800 = 16800$ л.

Часто в практике приготовления растворов требуется получить раствор заданной концентрации смешением двух растворов. В этом случае наиболее удобен расчет *методом креста*, который заключается в следующем. В центре креста указывают необходимую концентрацию раствора, в левом верхнем углу — имеющуюся концентрацию раствора, которая должна быть больше концентрации приготавливаемого раствора. В левом нижнем углу записывают концентрацию, которая должна быть меньше концентрации заданного раствора. Если в качестве растворителя используют воду, то в левом нижнем углу креста пишут "0". Расчет методом креста производят так: из значения высшей концентрации по диагонали вычитают значения заданной концентрации и полученный результат записывают в правом нижнем углу. Далее из значения заданной концентрации вычитают значение низшей концентрации и полученный результат записывают в правом верхнем углу. Вычисленные значения показывают, в каком соотношении следует брать растворы высшей и низшей концентрации для получения раствора заданной концентрации.

Схема расчета концентраций растворов методом креста показана на рис. 39. Здесь следует рассчитать 5 %-ный раствор NaCN. Этот раствор необходимо приготовить из 25 %-ного и 2 %-ного растворов. Вычисленные значения для этого случая равны 3 и 20; это значит, что для получения 5 %-ного раствора NaCN нужно взять 3 ч. 25 %-ного раствора и 20 ч. 2 %-ного.

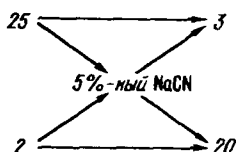


Рис. 39. Схема расчета концентраций растворов методом креста

Концентрацию приготовленного по расчету раствора нужно проверять аналитическим путем. Для этого растворщик реagensов должен отобрать пробу приготовленного раствора и с помощью прибора или титрованием определить его концентрацию, в случае отклонения от заданного значения откорректировать концентрацию раствора.

3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРОВ

Ввиду высокой токсичности цианистого натрия растворение его производят в отдельном изолированном помещении. Двери и ворота его должны быть постоянно закрыты на замок, а ключи храниться у ответственного лица из числа инженерно-технического персонала фабрики. На дверях отделения приготовления цианидов должны быть надписи: "ОСТОРОЖНО — ЯД" и "ПОСТОРОННИМ ВХОД ВОСПРЕЩЕН", а также рисунок с изображением черепа и костей.

За 20 — 30 мин до захода в помещение приготовления растворов цианидов включают приточно-вытяжную вентиляцию, чтобы путем многократного обмена очистить воздух помещения от скопившихся вредных газов и паров, выделившихся из аппаратуры.

Принципиальная технологическая схема приготовления рабочих цианистых растворов представлена на рис. 40. Барабаны с цианидом помещают в

контейнер и при помощи электротельфера доставляют к месту растворения.

Перед загрузкой в контейнеры металлические барабаны с цианидом освобождают от фанерной тары. Пустую фанерную тару сжигают. Вскрытие и растаривание металлических барабанов с цианидом производится вручную либо в специальных аппаратах. В последние годы один из отраслевых институтов разработал техническую документацию и передал в производство на изготовление автоматизированную установку для вскрытия барабанов с цианидом и размыва его в растворные чаны. Барабаны с цианидом автоматически вскрываются, опорожняются, а пустая тара сразу же подвергается обезвреживанию. Такими установками намечено оснастить в ближайшие годы все вновь строящиеся цианистые золотоизвлекательные фабрики.

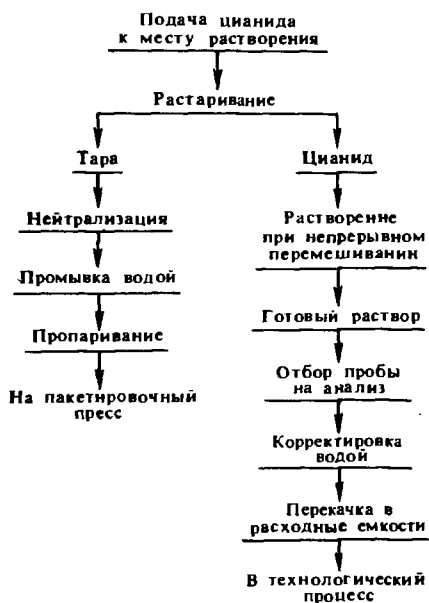


Рис. 40. Технологическая схема приготовления рабочих цианистых растворов

Нейтрализацию и обезвреживание пустых барабанов осуществляют немедленно после засыпки цианида в растворный чан. Для этого барабан помещают в емкость с обезвреживающим раствором железного купороса или хлорной извести. Пустые барабаны должны находиться в растворе не менее 4 ч. Затем их споласкивают водой, высушивают и направляют на пакетировочный пресс, с помощью которого они прессуются. После этого барабаны сдают в металлолом.

Обезвреживание пустой тары нужно проводить тщательно, так как порошок цианистой соли, остающийся в неровностях упаковки, может покрываться вязким слоем обезвреживающего раствора и не прореагировать до конца. Поэтому следует время от времени перемешивать весь обезвреживающий раствор и тару в емкости.

Растворение цианида должно осуществляться при непрерывном интенсивном перемешивании раствора. Обычно приготавливают сначала крепкий раствор цианида в объеме, соответствующем примерно половине растворных чанов. Только после полного растворения реагента в крепкий раствор добавляют воду и раствор доводят до заданной концентрации.

От приготовленного раствора отбирают пробу и определяют в ней концентрацию цианида. Если последняя соответствует заданной, то раствор перекачивают в расходные емкости в отделения цианирования и сорбционного выщелачивания. Если концентрация цианида в готовом растворе

меньше или больше заданной (это зачастую бывает из-за разной активности цианида в отдельных партиях), то с этим раствором ничего больше не делают, а перекачивают его и сообщают аппаратчикам сорбции об истинной концентрации, чтобы они учитывали ее при дозировке в процессе цианирования.

При расстановке оборудования для приготовления цианистых растворов растворные чаны располагают на нулевой отметке, а аппараты или приспособления для вскрытия барабанов с цианидом — над ними. Все переливы растворов нужно собирать в приемке и откачивать вертикальным насосом в отделение обезвреживания или обратно в растворные чаны. Для случая перелива растворные чаны должны оборудоваться аварийными переливными трубопроводами.

Все работы по приготовлению рабочих растворов цианистого натрия необходимо производить в противогазе марки "В" или БКФ, в резиновых перчатках, а поверх спецодежды одевать халат или фартук без карманов. Взятые для растворения количество цианида и число барабанов записывают в специальном журнале. Категорически запрещается оставлять в барабанах сухой цианид.

В процессе работы в растворных чанах накапливаются нерастворимые осадки, которые при достижении определенного уровня необходимо удалять. Для этого из растворных чанов полностью откачивают раствор, а осадки распульповывают водой, обезвреживают железным купоросом или хлорной известью и после этого откачивают в отделение обезвреживания, присоединяя к хвостам фабрики.

4. ТЕХНОЛОГИЯ И АППАРАТУРА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ИЗВЕСТКОВОГО МОЛОКА

Известковое молоко обычно приготавливают в отдельном помещении реагентного корпуса по технологической схеме, показанной на рис. 41.

Негашеная комовая известь подается автомашинными и сыпается в бетонный бункер, откуда с помощью электровибропитателя и конвейера подается в шаровую мельницу ШР-1. В мельнице известь измельчается и одновременно гасится при добавлении воды. Известковая пульпа из отделения

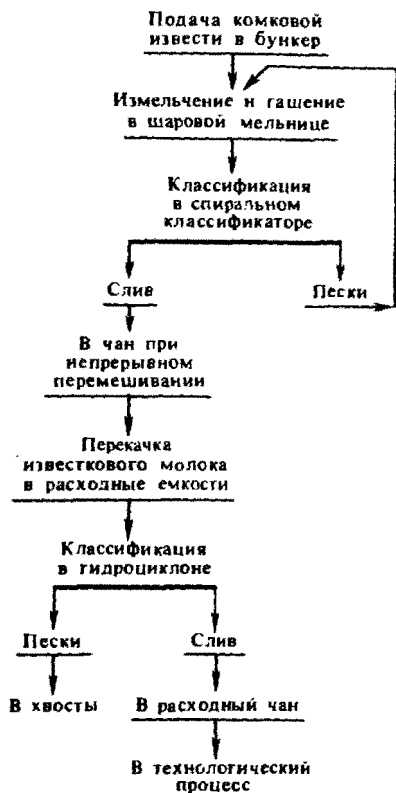


Рис. 41. Технологическая схема приготовления известкового молока

разгрузки направляется в классификатор КСН-1. Мельница работает в замкнутом цикле со спиральным классификатором в одну стадию. Основные факторы, определяющие процессы измельчения извести, — равномерность питания мельницы, водный режим и шаровая загрузка. Питание мельницы должно быть постоянным и равномерным по количеству и по крупности. Процесс измельчения извести регулируют подачей воды в мельницу и классификатор. Содержание твердого в сливе классификатора должно быть не более 33—35 %. Тонкость помола извести должна быть в пределах 45—50 % класса — 0,74 мм.

При малом количестве воды, подаваемой в мельницу и классификатор, и при циркуляционной нагрузке на мельницу меньше оптимальной получается укрупненный готовый продукт, что ведет к недоиспользованию части извести, ухудшению условий транспортировки известкового молока и дозирования его в процесс.

Слив классификатора перекачивается центробежными насосами в чаны с перемешивателями ПМТ-25 объемом 12 м³ каждый. Отсюда известковое молоко перекачивается в отделение цианирования и сорбционного выщелачивания, а также в отделение обезвреживания жидким хлором для приготовления гипохлорита кальция.

5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧИХ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧИ И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Едкий натр растворяется достаточно быстро — в течение 1 ч, однако сложность приготовления из него рабочих растворов состоит в том, что в металлическом барабане он находится в виде монолита, который нельзя поместить в чан с мешалкой. Поэтому растворение ведут размывом струей воды под давлением.

В аппаратурную схему приготовления раствора щелочи входят специальный поддон, на котором каустик освобождается от тары, циркуляционная емкость на 2 или 4 барабана, растворные чаны с мешалками и центробежные циркуляционные насосы. Банки с каустиком с помощью электротельфера помещают на поддон и вручную освобождают от металлических барабанов, после чего монолит помещают в циркуляционную емкость и включают циркуляцию воды. Циркуляция создается насосами, которые перекачивают воду из растворных чанов в циркуляционную емкость. Этими же насосами готовый раствор щелочи перекачивается в напорные емкости отделения регенерации. Растворение каустика необходимо производить в прорезиненных костюмах, противогасах и резиновых перчатках.

Приготовление рабочего раствора серной кислоты происходит путем засасывания ее вакуумом из бочек в емкость из нержавеющей стали, откуда она самотеком через мерники-дозаторы подается в эмалированные или титановые мерники объемом 2,6 м³, в которых раствор доводится до нужной концентрации. Приготовленный раствор анализируют на содержание кислоты и с помощью сжатого воздуха или насоса перекачивают в расходные емкости регенерации.

При приготовлении рабочих растворов серной кислоты всегда нужно руководствоваться правилом: лить кислоту в воду, а не наоборот, иначе происходит разбрызгивание кислоты, что ведет к травмам.

6. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧИХ РАСТВОРОВ ТИОМОЧЕВИНЫ

Рабочие растворы тиомочевина приготавливают на оборотных растворах и промывных водах после операции отмывки смолы от тиомочевина.

Концентрация тиомочевины в этих растворах колеблется в очень широких пределах, поэтому, чтобы приготовить заданный раствор, необходимо сначала определить содержание тиомочевины и кислоты в оборотном растворе. Затем производят расчет, сколько нужно добавить сухой тиомочевины и концентрированной серной кислоты, чтобы получить раствор требуемой концентрации.

Порядок подготовки рабочего раствора тиомочевины состоит в следующем. Из емкостей-сборников оборотный и промывной растворы заливают на 2/3 в аппараты с перемешивающими устройствами, в которых производится растворение. Затем в эти сосуды через загрузочную воронку засыпают расчетное количество тиомочевины и добавляют расчетное количество концентрированной серной кислоты. Растворение продолжается в течение 4 — 6 ч. Если раствор тиомочевины готовится на свежей воде, то перед загрузкой реагента в воду необходимо добавить кислоты до концентрации 2 — 3 % и нагреть до 50 — 60°C. В этом случае тиомочевина растворяется только через 10 — 12 ч.

Приготовленный раствор тиомочевины перекачивается центробежными химическими насосами в расходные емкости на регенерацию

7. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С РЕАГЕНТАМИ

При работе с реагентами и их хранении должна непрерывно работать искусственная вентиляция, чтобы содержание вредных веществ в воздухе помещений было не выше ПДК, утвержденной Госсанинспекцией СССР.

Реагентные отделения, в которых возможны внезапные выбросы, или растворяются цианистые соединения, должны быть оборудованы надежной вытяжной аварийной вентиляцией, а весь рабочий персонал — иметь противогазы.

У аппаратов для размола и подачи сухих реагентов (например, бункер и шаровая мельница на стадии приготовления известкового молока) предусматриваются местные пылеотсасывающие устройства с циклонами-пылеуловителями, а в помещениях — приспособления для сухой и мокрой уборки.

На чанах и аппаратах для каждого реагента четко пишут наименование реагента. Трубопроводы, по которым перекачиваются рабочие растворы реагентов, должны быть выкрашены в соответствующий данному реагенту цвет согласно ГОСТ 14202—69.

С реагентами работают осторожно, принимая меры, предупреждающие возможность разбрызгивания, просыпания и проливания их на почву, пол, оборудование, тару и одежду. Реагенты, попавшие на пол и аппаратуру, должны быть немедленно нейтрализованы и обезврежены, убраны и тщательно смыты водой, для чего в местах хранения, погрузки и разгрузки реагентов должны находиться в достаточном количестве необходимые средства их обезвреживания. Следует помнить, что пролитые или просыпанные реагенты и их растворы — это источник заражения воздуха помещений реагентных хозяйств.

Принимать пищу и курить в помещениях, где хранятся реагенты и проводится работа с ними, а также принимать пищу в спецодежде и брать ее грязными руками строго запрещается. Растворщикам реагентов, как никому другому, нужно строго соблюдать правила производственной и личной санитарии, нарушение которых может привести к тяжелым отравлениям и заболеваниям.

Температура в реagentном отделении должна быть не ниже +15 и не выше +30°C.

Все емкости для хранения жидких reagentов, растворные чаны, а также связанные с ними коммуникации должны располагаться так, чтобы при необходимости можно было полностью удалить самотеком содержащиеся в них reagentы в аварийные емкости. Нельзя располагать трубопроводы для крепких кислот и щелочей над рабочими местами и проходами.

Растворные чаны, а также вентиляционные системы должны быть снабжены световой и звуковой сигнализацией, чтобы можно было предотвратить переливы и своевременно отремонтировать вентиляцию.

Все виды основных и вспомогательных операций по подготовке, растворению и транспортировке reagentов должны быть максимально механизированы.

В отделениях фабрики, где работают с reagentами и возможно выделение в воздух токсичных веществ, каждый работающий должен быть обеспечен противогазом соответствующей марки с оформлением в журнале выдачи.

В практике работы часто возникает необходимость чистки reagentных чанов и других емкостей от накопившегося осадка. При выполнении этих работ, а также при выполнении особо опасных работ внутри емкости каждого работающего там должен обслуживать остающийся снаружи помощник. Он обычно держит сигнальную веревку. Если на сигналы помощника условного ответа со стороны работающего в емкости не последует, помощник должен немедленно вывести его из опасной зоны.

Каждый работающий с reagentами должен знать и уметь оказывать первую помощь пострадавшему при отравлении или получении травмы.

Первая помощь при отравлении цианидами. Отравление цианистыми соединениями характеризуется следующими признаками: сначала ощущается боль в горле, жгучий горький вкус во рту, слюнотечение, онемение рта, мышечная слабость, тошнота, затрудняется речь, появляется учащенное дыхание. Затем общая слабость увеличивается, появляются боли и стеснение в области сердца, редкое и глубокое дыхание, сильная одышка, отдельные короткие вздохи, сопровождающиеся длительными выдохами, тошнота, рвота, расширение зрачков глаз, а в последующей стадии усиливается одышка, теряется сознание и появляются сильные судороги.

При обнаружении первых симптомов отравления парами синильной кислоты пострадавшему немедленно дают вдыхать раствор 2 — 3 капли аминнитрита и выносят его на свежий воздух. В случае необходимости производят искусственное дыхание. Вдыхание аминнитрита повторяют через каждые 2 — 3 мин по 15 — 30 с.

Если раствор цианида или сухой цианид попал внутрь организма, пострадавшему дают на чайной ложке 0,4 %-ный раствор перманганата калия или раствор перекиси водорода. Если яд поступил через дыхательные пути, то пострадавшего немедленно удаляют из отравленной зоны, выносят на свежий воздух и дают вдыхать аминнитрит.

Если пострадавший слаб или находится в бессознательном состоянии, его укладывают на спину, зажимают нос и вливают ему в рот ложкой

небольшими порциями 0,4 %-ный раствор перманганата калия. Чтобы пострадавший проглотил противоядие, его приводят в сознание. Противоядие необходимо ввести внутрь организма как можно быстрее, от этого зависит жизнь пострадавшего. После ввода противоядия пострадавшему дают полежать 2 — 3 мин и вызывают у него рвоту щекотанием стенок глотки трубочкой из бумаги или дают полный стакан воды с горчицей.

При покраснении лица или тяжелом хриплом дыхании пострадавшему придают полусидячее положение, прислонив его к стенке, обеспечивают достаточный приток воздуха, обмахивая и обрызгивая лицо и грудь водой, дают нюхать нашатырный спирт, смочив им кусок ваты, щекочут в носу и глотке, чтобы вызвать рвоту, поворачивая при этом голову набок.

Оказав первую помощь при отравлении, нужно немедленно вызвать врача или быстро доставить пострадавшего в медпункт.

Для оказания первой помощи при отравлении цианистыми соединениями на каждом рабочем месте должны находиться аптечки с противоядиями и медикаментами.

Первая помощь при попадании щелочей и кислот на кожу. Концентрированные кислоты, сухой каустик и их растворы при попадании на кожу вызывают ожоги. Если кислоту или щелочи сразу смыть большим количеством воды, то на коже может появиться лишь краснота. При сильном ожоге кислотой поврежденное место хорошо промывают водой и 5 %-ным раствором питьевой соды и накладывают до прихода врача стерильную повязку. Если кислота попадет в глаза, их обильно промывают водой, затем 3 %-ным раствором питьевой воды и 2 %-ным раствором марганцовокислого калия. Попавшую на кожу щелочь также обильно промывают водой и затем 5 %-ным раствором уксусной кислоты.

Первая помощь при поражении известью. Если известью поражен кожный покров, необходимо прежде всего удалить частицы извести какими-либо минеральными маслами или растительными жирами, после чего сделать примочку слабым раствором (не более 5 %) уксусной или соляной кислоты.

Необходимо помнить, что пользоваться водой для удаления извести нельзя, так как при этом повышается температура пораженного участка и ожог усиливается.

Глава 11

ПУТИ ДАЛЬНЕЙШЕГО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА С ПРИМЕНЕНИЕМ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ [44—52]

Исследования руд различного физико-химического и минералогического состава, а также опыт работы золотоизвлекательных фабрик показывают, что одним из важных факторов стабильности технологических схем извлечения золота и серебра являются операции по максимальному извлечению крупного золота и сульфидных минералов в голове процесса. В определенной мере это относится и к цианистым растворам, которые при-

меняются и в схемах с замкнутым циклом использования растворов в обороте, и в схемах, при которых измельчение руды производится в водной среде, а последующие операции (чаще всего после сгущения) осуществляются в цианистом цикле.

Известно, что содержание крупного свободного золота, и золота, ассоциированного с сульфидами, во многих случаях составляет значительный удельный вес в общем балансе золота, поступающего на фабрики с горнорудным сырьем. Эти особенности гранулометрического состава золота необходимо строго учитывать в схемах извлечения.

Содержание свободного и связанного с сульфидами золота и серебра во многих случаях выражается десятками процентов по отношению к общему их содержанию в сырье. При наличии руд с тонкой вкрапленностью золота измельчение в цианистой среде позволяет осуществить перевод в раствор половины и более золота. В указанных случаях золото и серебро рекомендуется извлекать в начале процесса с применением гравитационных методов обогащения с использованием фракции цианистых растворов, получаемых при декантации в сгустителях или при промывке кеков в процессе фильтрации цианистых пульп.

В отдельных случаях на долю сорбционного выщелачивания золота иногда остается всего лишь 7 — 10 % от извлекаемого золота, что вызывает необходимость тщательного определения всех затрат, связанных с осуществлением сорбционного процесса, по сравнению с другими возможными методами обработки.

Другой важный фактор повышения производительности аппаратуры сорбционного выщелачивания и снижения потерь растворенного золота в хвостах цианистой сорбции — соблюдение оптимального значения плотности пульпы, поступающей в обработку. Этот параметр, помимо физических свойств самой руды, определяется требованиями, которые предъявляются к измельчению с целью максимального вскрытия золота и серебра в руде.

При плотности руды $2,6 - 2,7 \text{ т/м}^3$ для получения необходимой тонкости помола по классу — 0,15 мм в качестве максимума для сорбционного процесса разжижение пульпы в сливе классификатора (Ж:Т) обычно поддерживают в пределах 3:1. С увеличением разжижения материала в сливе классификатора в него переходит более тонкий продукт. Если в обрабатываемой руде отсутствуют поглотители цианида и различные сульфидные минералы, а золото находится в достаточно тонком состоянии, измельчение руды производят с применением слабых цианистых растворов. Последующее сгущение полученной пульпы позволяет при этом вывести из процесса часть золота, переходящего в сливы сгустителей. Этот раствор может быть обработан с применением активированного угля или анионитов в пульсионных колоннах либо в колоннах с зажатым слоем сорбента.

В том случае, если золото и серебро тонко ассоциированы с различными рудными минералами, для облегчения ионообменного процесса и улучшения качественных показателей извлечения этих металлов, предпочтительнее их выделение гравитационным или флотационным методом. Общее извлечение золота и серебра в таком случае может быть резко по-

вышено. При этом может сократиться расход цианида, особенно при использовании серебряных минералов, требующих для перевода в раствор повышенной концентрации цианида, что позволит в последующем заметно снизить расход хлорагентов на обезвреживание цианистой пульпы.

При работе на более плотных пульпах в цианистом сорбционном процессе происходит также значительное сокращение потерь растворенного металла с хвостовыми пульпами.

Анализ технических показателей отделений сорбционного выщелачивания действующих фабрик показывает, что даже в лучших режимных условиях потери растворенного золота в жидкой фазе отработанных пульп составляют $0,06 - 0,1 \text{ г/м}^3$, что при соотношении Ж:Т = 1 : 1 отвечает таким же потерям и на 1 т руды, в то время как при более низких плотностях пульпы в пределах при Ж : Т = 1,5 : 1÷2:1 эти потери пропорционально возрастают в объеме, соответствующем степени разбавления пульпы. Так, если считать предельно допустимые потери растворенного золота в жидкой фазе пульпы сорбционного выщелачивания $0,06 \text{ г/м}^3$, то в пересчете на исходную руду они составляют, г/т: при Ж : Т = 1 : 1 0,06, при 33 % твердого 0,12, при 25 % 0,18, при 20 % 0,24.

Важнейшей задачей является сокращение операций по регенерации смол и многоступенчатой системы переработки товарных регенератов. Известно, что для выполнения технологических операций по регенерации и десорбции нагруженных ионообменных смол в настоящее время при обработке руд, содержащих повышенное количество примесей цветных металлов, затрачивается 259 ч. со следующей разбивкой по времени, ч: отмывка от илов 4; десорбция железа и цинка 30; отмывка от цианида 15; кислотная обработка 30; сорбция тиомочевины 30; десорбция золота 75; промывка водой 30; щелочная обработка 30; отмывка от щелочи 15.

На фабриках, работающих по схеме сорбционного выщелачивания золота из рудных пульп, все указанные операции производятся в колонках со сплошным слоем ионита. Эта аппаратура наряду с простотой и надежностью в эксплуатации имеет, однако, ряд существенных недостатков: 1) избирательное движение растворов в результате каналовобразований в слое сорбента; 2) неравномерное распределение температуры по сечению и высоте колонны в операциях, где необходим подогрев элюата; 3) низкая удельная производительность по раствору, ограничиваемая гидравлическим сопротивлением слоя ионита; 4) продольное перемешивание фаз при транспортировке смолы из колонны в колонну. Эти недостатки снижают скорость массообменных реакций, замедляя кинетику процесса десорбции золота на 20 - 30 ч и более, повышают удельные нормы расхода реагентов и энергии. Кроме того, большие объемы смолы, находящейся в регенерационном отделении, существенно замедляют реализацию конечного продукта.

Применение в процессе регенерации и десорбции колонн пульпозного типа с насадками КРИМЗ [48], как показали полупромышленные испытания, позволяют сократить, например, процесс десорбции золота до 5 - 6 ч, а при десорбции цинка серной кислотой - до 1,5 ч вместо 30 ч по действующей классической схеме регенерации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Некрасов В. А. Основы общей химии. Т. 3. М.: Химия, 1970. 415 с., ил.
2. Калущкий Ф. И. Пособие по химии для поступающих в вузы. Минск: Высшая школа, 1965, 324 с., ил.
3. Глянка Н. Л. Общая химия. 2-е изд. М.: Химия, 1979. 719 с., ил.
4. Задачник по общей химии для металлургов/Под. ред. Б.Г. Коршунова. М.: Высшая школа, 1977. 255 с., ил.
5. Золотодобывающая промышленность капиталистических стран. М.: Цветметинформация, 1963. 338 с., ил.
6. Пляксин И. Н. Металлургия благородных металлов. М.: Metallurgizdat, 1958. 338 с., ил.
7. Масленицкий И. Н., Чугаев Л. В. Металлургия благородных металлов. М.: Metallurgia, 1972. 367 с., ил.
8. Лодейщиков В. В., Игнатьев К. Д. Рациональное использование серебросодержащих руд. М.: Недра, 1973. 224 с., ил.
9. Лодейщиков В. В. Извлечение золота из упорных руд и концентратов. М.: Недра, 1968. 204 с., ил.
10. Хабаш Ф. Основы прикладной металлургии. Ч. 2: Пер. с англ. М.: Metallurgia, 1975. 391 с., ил.
11. Зеликман А. Н., Вольдман Г. М., Белявская Л. В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Metallurgia, 1975. 504 с., ил.
12. Основы металлургии. Т. 5. М.: Metallurgia. Гл. V. Золото и серебро. 1968, с. 206 – 321, ил.
13. Пляксин И. Н., Тэтару О. А. Гидрометаллургия с применением ионитов. М.: Metallurgia, 1964. 282 с., ил.
14. Богатырев В. Л. Иониты в смешанном слое. М.: Химия, 1968. 272 с., ил.
15. Иониты в цветной металлургии/Под. ред. К.Б. Лебедева. М.: Metallurgia, 1975. 351 с., ил.
16. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена: Пер. с нем. М.: ИЛ, 1962. 990 с., ил.
17. Меретуков М. А. Процессы жидкостной экстракции и ионообменной сорбции в цветной металлургии. М.: Metallurgia, 1978. 120 с., ил.
18. Пунишко А. А., Дементьев В. Е., Бронер Е. И. – Цветные металлы, 1975, № 7, с. 91 – 96.
19. Фридман И. Д., Клыueva А. Д., Почкина Л. Е., Здорова Э. П. – Цветные металлы, 1972, № 2, с. 36 – 38.
20. Ширский В. К., Полетаев Э. В., Отто Д. Д., Лебедев К. Б. – В кн.: Применение сорбентов в цветной металлургии. Алма-Ата: Книжн. изд-во, 1973, с. 155 – 165.
21. Пунишко А. А., Шубина О. А. Цветная металлургия. Бюл. НТИ, 1969, № 14, с. 26.
22. Правила технической эксплуатации технологического оборудования золотоизвлекательных фабрик. М.: МЦМ СССР, 1978. 128 с., ил.
23. Единые правила безопасности при дроблении, сортировке и обогащении полезных ископаемых и окучивании руд и концентратов. М.: Недра, 1978. 92 с.
24. Справочник по обогащению руд. Т. 2, Ч. 1. М.: Недра, 1972.
25. Правила технической эксплуатации золотоизвлекательных предприятий/Под. ред. И.Ф. Барышникова. М.: ОТИ Главзолото, 1956. 235 с.
26. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1975. 568 с., ил.
27. Маслий А. И., Бек Р. Ю., Махнырь Н. В. и др. – Цветные металлы, 1973, № 8, с. 44.
28. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. 375 с., ил.
29. А. с. 619551 (СССР)/Бек Р.Ю., Маслий А.И., Варенцов В.К. и др. Опубл. в Б.И., 1978, № 30, с. 97.

30. А. с. 6486'8 (СССР)/Варенцов В.К., Замятин А.П., Морозов В.М. и др. Оpubл. в Б.И., 1979, № 7, с. 106.
31. А. с. 395 497 (СССР)/Бек Р.Ю., Маслий А.И., Барышников И.Ф. и др. Оpubл. в Б.И., 1973, № 35, с. 91.
32. М и л о в а н о в Л. В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. М.: Металлургия, 1971. 384 с., ил.
33. Ионный обмен в гидрометаллургии и очистке сточных вод. Алма-Ата: Казмеханобр, сб. 10, 1972. 265 с., ил.
34. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и в воде/Беспамятнов Г.П., Богушевская К.К., Беспамятнова А.В. и др. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1975. 456 с., ил.
35. Т е л е п н е в С. С. — Цветные металлы, 1980, № 9, с. 102 — 106.
36. К л е б а н о в О. Б., Ш у б о в Л. Я., Щ е г л о в а Н. К. Справочник технолога по обогащению руд цветных металлов. М.: Недра, 1974. 472 с., ил.
37. К л е б а н о в О. Б. Реагентное хозяйство обогатительных фабрик. М.: Недра, 1976. 263 с., ил.
38. С а г р а д я н А. Л. Контроль технологического процесса флотационных фабрик. М.: Metallurgizdat, 1954. 496 с., ил.
39. Пробоотбирание и анализ благородных металлов: Справочник/Под. ред. И.Ф. Барышникова. М.: Metallургия, 1978. 438 с., ил.
40. Л о к о н о в М. Ф. Опробование на обогатительных фабриках. М.: Госгортехиздат, 1961. 276 с., ил.
41. З е л е н о в В. И. Методика исследования золотосодержащих руд. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1978. 301 с., ил.
42. Х а н Г. А. Опробование и контроль технологических процессов обогащения. М.: Недра, 1979. 253 с., ил.
43. Анализ благородных металлов. М.: Цветметинформация, 1965. 260 с., ил.
44. Б а р ы ш н и к о в И. Ф., В е р и г о К. Н. Усовершенствование технологии переработки золотосодержащих руд и флотоконцентратов. М.: Цветметинформация, 1968. 84 с., ил.
45. Развитие гидрометаллургических процессов и расширение областей применения экстракции, сорбции и ионного обмена в цветной металлургии. Ч. III. Материалы совещания. М.: Минцветмет СССР, 1968. 111 с., ил.
46. Б а р ы ш н и к о в И. Ф. — Цветные металлы, 1971, № 4, с. 31.
47. Гидрометаллургия золота. Материалы первого Всесоюзного совещания по гидрометаллургии золота. М.: Наука, 1980. 194 с., ил.
48. Пульсационная аппаратура. ЦНИИинформации и технико-экономических исследований по химическому и нефтяному машиностроению. М.: 1971, серия ХМ-1. 67 с., ил.
49. Руденко Н. Г., Бескровный В. Е. — Цветная металлургия. Бюл. НТИ, 1974, № 24, с. 13 — 15 сил.
50. Колышкин Д.А., Михайлов К. К. Активные угли: Справочник. Л.: Химия, 1972. 56 с.
51. Адсорбенты, их получение, свойства и применение: Труды IV Всесоюзного совещания по адсорбентам. Л.: Наука, 1978. 238 с., ил.
52. З а м я т и н А. П., М а с л и й А. И., Б а р ы ш н и к о в И. Ф., М а х н ы р ь Н. В. — Заводская лаборатория, 1974, № 5, с. 542 — 543.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Г Л А В А 1. Основные сведения по химии	6
1. Основы атомно-молекулярного учения	6
2. Химические реакции и уравнения.	7
3. Окислы, основания, кислоты и соли, их состав и свойства	8
4. Растворы. Концентрация растворов	10
5. Диссоциация кислот, солей и оснований в воде	11
6. Понятие о концентрации водородных ионов в растворе (рН)	13
7. Органические соединения.	14
8. Комплексные соединения	15
Г Л А В А 2. Краткая характеристика золота и серебра	16
1. Применение благородных металлов	16
2. Краткий очерк развития добычи и извлечения золота	17
3. Физико-химические свойства золота	18
4. Физико-химические свойства серебра	19
5. Формы нахождения золота и серебра в рудах	20
Г Л А В А 3. Растворение благородных металлов в цианистых растворах	21
1. Характеристика процесса растворения золота и серебра	21
2. Влияние различных факторов на растворение золота и серебра	23
3. Гидролиз цианистых растворов. Защитная щелочь	26
4. Скорость процесса цианирования	27
5. Цианирование углистых руд и концентратов	28
Г Л А В А 4. Теоретические основы ионообменного процесса.	29
1. Понятие об ионитах и ионообменных процессах	29
2. Строение и состав ионитов	30
3. Механизм ионного обмена	32
4. Свойства ионообменных смол	33
5. Скорость ионного обмена	36
6. Характеристика анионита АМ-2Б	38
Г Л А В А 5. Технология сорбционного выщелачивания золота и серебра	39
1. Изотерма сорбции. Принцип противотока.	39
2. Характеристика процесса сорбционного выщелачивания	41
3. Ионообменные реакции в процессе сорбции	43
4. Технологические параметры процесса сорбции	44
5. Примерная технологическая схема переработки золотосодержащей руды в отделении сорбции	47
6. Особенности сорбционной обработки флотоконцентратов	49
7. Извлечение серебра из руд сорбционным способом	51
Г Л А В А 6. Регенерация ионитов.	55
1. Цель и назначение регенерации ионитов	55
2. Основные положения теории процесса регенерации ионитов	56
3. Технологическая схема регенерации смолы	59
4. Особенности регенерации ионита, насыщенного серебром	64
5. Режимы регенерации смолы	65
6. Регулирование и контроль процесса регенерации смолы.	65
Г Л А В А 7. Аппаратурное оформление сорбционного процесса	67
1. Характеристика сорбционного оборудования	67
Устройство и принцип работы пачуков	68
Устройство и принцип работы регенерационных колонн	71
Устройство и принцип работы вспомогательного оборудования в отделениях сорбции и регенерации	73
Схема цепи аппаратов отделений сорбции и регенерации	77

6. Обслуживание сорбционного оборудования. Правила эксплуатации и ремонт	80
7. Техника безопасности при обслуживании сорбционного оборудования	83
Г Л А В А 8. Электролиз золота и серебра.	86
1. Классификация методов осаждения золота и серебра из товарных регенератов	86
2. Понятие об электролизе. Электродные процессы	88
3. Закономерности электролиза золота и серебра из тиомочевинных растворов	89
4. Технологические режимы электролиза золота и серебра.	90
5. Электроды с развитой поверхностью.	92
6. Устройство и принцип работы электролизного оборудования	94
7. Техника безопасности при электролизе	97
Г Л А В А 9. Обезвреживание цианистых промышленных стоков золото-извлекательных фабрик	98
1. Состав цианистых промышленных стоков сорбционных золото-извлекательных фабрик	99
2. Характеристика методов обезвреживания цианосодержащих пульп	101
3. Технология и аппаратура для обезвреживания цианистой пульпы хлорной известью	103
4. Обезвреживание цианистых промышленных стоков с использованием жидкого хлора и негашеной извести	108
5. Техника безопасности при работе с хлорной известью и жидким хлором	110
Г Л А В А 10. Реагентное хозяйство фабрик	112
1. Назначение и характеристика реагентов, применяемых в сорбционной технологии	112
2. Водные растворы реагентов. Приготовление растворов заданной концентрации	114
3. Приготовление цианистых растворов	116
4. Технология и аппаратура для приготовления известкового молока.	118
5. Приготовление рабочих растворов щелочи и серной кислоты.	119
6. Приготовление рабочих растворов тиомочевины	119
7. Техника безопасности при работе с реагентами	120
Г Л А В А 11. Пути дальнейшего совершенствования технологических схем извлечения золота и серебра с применением сорбционных процессов.	122
Библиографический список.	125