

STUDY OF THE INFLUENCE OF GOLD-CONTAINING SOLUTION ON GOLD SORPTION BY NATURAL AND SYNTHETIC EXCHANGERS

Sh.Ch. Altynbek, A.O. Baikonurova

Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpaev, Almaty, Kazakhstan
a.baikonurova@yandex.kz, Altynbek.shinar@gmail.com.

Key words: productive solutions sorption properties of activated charcoal, anion exchange resin capacity for gold.

Abstract. The article gives the results of studying of the influence of the gold-containing solutions composition on the gold sorption by natural and synthetic ion-exchangers. As sorbents it was used activated charcoal of the ACTIVATED CARBON brand manufactured by Beijing Broad Carbon Co (China) and anion exchange resin A100/2412 by Purolite Company (England). Curves for saturation kinetics sorbents were given.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ЗОЛОСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ НА СОРБЦИЮ ЗОЛОТА ПРИРОДНЫМИ И СИНТЕТИЧЕСКИМИ ИОНИТАМИ

Ш.Ч. Алтынбек, А.О. Байконурова

Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева,
Казахстан, Алматы

Ключевые слова: продуктивные растворы, сорбционные свойства, активированные угли, анионообменные смолы, емкость по золоту.

Аннотация. В статье приведены результаты изучения влияния состава золотосодержащих растворов на сорбцию золота природными и синтетическими ионитами. В качестве сорбентов использовали активированный уголь марки ACTIVATED CARBON производства компании Beijing Broad Carbon Co (Китай) и анионообменную смолу A100/2412 компании Purolite (Англия). Построены кривые по кинетики насыщения сорбентов.

В настоящее время при переработке золотосодержащих руд применяют в большинстве случаев комбинированные технологические схемы, включающие в себя обогатительные, гидрометаллургические и пирометаллургические процессы в различном сочетании в зависимости от характера руд, их химического и минералогического составов, формы нахождения в них благородных металлов и технико-экономических условий работы предприятий.

Вещественный состав золотосодержащих руд характеризуется большим разнообразием. В некоторых золотосодержащих рудах более чем на 90 % по массе присутствует кварц. В других источниках наряду с кварцем преобладающими минералами являются оксиды железа, карбонаты, барит, турмалин. Содержание сульфидов (в основном FeS_2 , Fe_nS_{n+1}) колеблется от 0 до 80 %. В различных количествах в рудах присутствуют и многие другие минералы, а также вмещающие породы (граниты, диориты, сланцы и др.). Руды значительно различаются также по

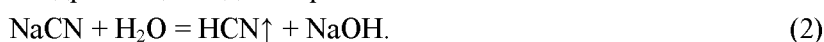
гранулометрическому составу золота и ассоциации его с другими минералами.

Частично окисленные руды наряду с сульфидными содержат окисленные минералы железа и других металлов. К компонентам руд, осложняющим технологические процессы их переработки, следует отнести минералы меди (кроме халькопирита и хризоколы) и сурьмы, пирротин, углистые вещества, соединения селена и теллура [1].

Для извлечения из руд и концентратов мелкого золота наиболее широко применяется гидрометаллургический процесс цианирования [1]. Сущность этого процесса заключается в том, что измельченный материал, содержащий благородные металлы, приводится в соприкосновение с разбавленными щелочными растворами цианистого натрия, под действием которого золото и серебро переходят в раствор [2]. Реакция растворения золота в цианидном растворе описывается следующим уравнением:



Рабочие растворы, применяемые для выщелачивания золота, должны содержать свободную защитную щелочь, иначе возможен гидролиз цианида с образованием синильной кислоты:



Возможно также разложение цианида натрия по следующей реакции:



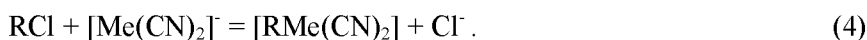
В том и другом случаях образуется малодиссоциирующая в воде синильная кислота, имеющая пониженную активность при растворении золота. Для исключения гидролиза цианида в выщелачивающий раствор вводят защитную щелочь – NaOH или Ca(OH)₂, тщательно контролируя при этом pH раствора и поддерживая его в пределах 10-11 [3].

Основной затруднительной проблемой цианирования руд является то, что одновременно с золотом растворяются серебро, а также другие металлы-примеси, такие как медь, железо, цинк, образуя цианидные комплексы металлов, которые могут сопутствовать золоту в зависимости от способа его извлечения.

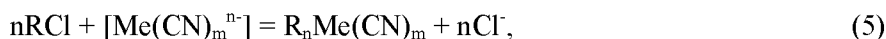
Одним из эффективных методов извлечения золота из растворов, полученных при выщелачивании рудного сырья, является сорбция [3, 4]. Широко применяется способ сорбционного выщелачивания.

Сорбционное цианирование осуществляется с применением двух видов сорбентов: синтетических ионообменных смол и активированных углей [1].

К ионообменным смолам относят искусственно получаемые высокомолекулярные твердые вещества, содержащие активные ионогенные группы, способные к обмену с ионами растворимых электролитов, к числу которых относится и растворимый золотосодержащий комплекс NaAu(CN)₂ [5]. Поскольку золота и серебро в цианистых растворах находятся в виде комплексных анионов [Me(CN)₂]⁻, для их сорбции должны быть использованы аниониты. Сорбция благородных металлов из цианистых растворов анионитами может быть представлена следующей реакцией:



Кроме золота и серебра, в рабочих цианистых растворах обычно, как отмечалось выше, присутствует ряд цианидных комплексных ионов неблагородных металлов: [Cu(CN)₂]⁻, [Cu(CN)₃]²⁻, [Cu(CN)₄]³⁻, [Zn(CN)₃]⁻, [Zn(CN)₄]²⁻, [Ni(CN)₄]⁴⁻ и др., а также анионы CN⁻, OH⁻, SCN⁻, S²⁻ и др., которые также могут сорбироваться анионитами в заметных количествах согласно реакциям:



В результате протекания этих реакций часть активных групп анионита оказывается занятой анионами примесей, что значительно снижает емкость смолы по благородным металлам.

Основные требования, предъявляемые к анионитам, используемым в цианистом процессе, следующие:

- 1) высокая емкость по благородным металлам;

- 2) высокая селективность анионита в процессе сорбции благородных металлов;
- 3) легкость десорбции золота при регенерации анионита;
- 4) высокая механическая и химическая прочность анионита;
- 5) доступность и низкая стоимость анионита.

Несмотря на активное использование синтетических смол для сорбционного извлечения благородных металлов из промышленных растворов, в последнее время более активно применяют активированные угли в связи с разработкой эффективных методов регенерации и повторного использования углей. Кроме того, применение активированных углей способствует распространению простых методов кучного выщелачивания для цианирования руд и отвалов с низким содержанием золота [1].

Одной из основных характеристик активированного угля является его высокая пористость и удельная поверхность пор. Активированные угли имеют неоднородную массу, состоящую из кристаллов графита и аморфного углерода, которые и обуславливают необычную пористую структуру сорбента.

В результате контакта активированного угля с кислородом воздуха на нем образуются поверхностные соединения (оксиды), имеющие основной характер. Природа этих соединений точно не установлена, однако известно, что кислород в них связан относительно непрочно и при соприкосновении угля с водой или водным раствором переходит в раствор в виде ионов гидроксила, заряжая поверхность угля положительно (рисунок 1).

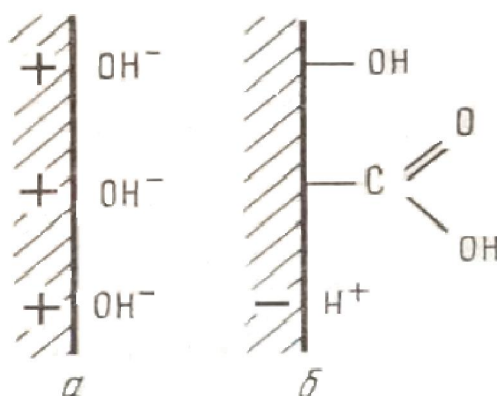
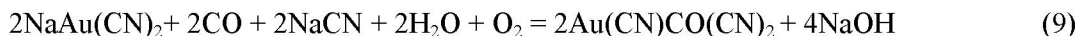


Рисунок 1 – Характер поверхностных соединений на «положительном» (а) и «отрицательном» (б) активном угле [1]

Реакция сорбции золота активированным углем может быть записана следующим образом:



Нами было исследовано сорбционное извлечение золота из продуктивных растворов, полученных на колонных установках, имитирующих процесс кучного выщелачивания. Состав исходной золотосодержащей руды был следующим, % (мас.): медь 0,020; никель 0,003; кобальт 0,002; цинк 0,730; свинец 0,110; железо 3,910; мышьяк 0,012. Среднее содержание золота в руде составляло ~ 1,30 г/т.

Выщелачивание золота проводили щелочным цианидным раствором, приготовленным путем растворения цианида натрия в алматинской водопроводной воде (вода А) и оборотной воде действующего рудника (вода Б), полученной в процессе кучного выщелачивания золотосодержащих руд. Составы исходных вод и полученных продуктивных растворов приведены в таблице 1.

Проведены сравнительные эксперименты по насыщению активированного угля и ионообменной смолы золотом из продуктивных цианидных растворов составов, приведенных в таблице 1, построены кинетические зависимости процесса сорбции золота (таблицы 2, 3 и рисунки

2, 3)

Таблица 1 – Химический состав вод, используемых для приготовления цианидных растворов, и полученных продуктивных растворов операции выщелачивания золотосодержащих руд

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

В качестве сорбентов использовали активированный уголь марки ACTIVATED CARBON производства компании Beijing Broad Carbon Co (Китай) и анионообменную смолу A100/2412 компании Purolite (Англия). Концентрацию NaCN в выщелачивающем растворе поддерживали 0,05 %.

Таблица 2 – Результаты сорбции золота из продуктивных растворов, полученных при использовании в качестве растворителя выщелачивающего агента NaCN воды А

| Время контакта | Содержание Au, мг/л | | | Расчетное насыщение сорбента золотом, мг/г |
|---|---------------------|-------------|-----------|--|
| | в маточном растворе | от операции | суммарное | |
| Активированный уголь. Загрузка 0,2502 г на 250 мл каждой порции раствора | | | | |
| 10 | 0,79 | 0,68 | 0,68 | 0,68 |
| 28 | 0,60 | 0,87 | 1,55 | 1,55 |
| 52 | 0,79 | 0,68 | 2,23 | 2,23 |
| 75 | 1,00 | 0,47 | 2,70 | 2,70 |
| 99 | 1,00 | 0,47 | 3,17 | 3,17 |
| 123 | 1,20 | 0,27 | 3,44 | 3,44 |
| 146 | 1,40 | 0,07 | 3,51 | 3,51 |
| 169 | 1,30 | 0,17 | 3,68 | 3,68 |
| 193 | 1,40 | 0,07 | 3,75 | 3,75 |
| 217 | 1,45 | 0,09 | 3,85 | 3,85 |
| Смола Purolite A 100/2412. Загрузка 0,1900 г на 250 мл каждой порции раствора | | | | |
| 10 | 0,33 | 1,14 | 1,14 | 1,50 |
| 28 | 0,96 | 0,51 | 1,65 | 2,17 |
| 52 | 0,98 | 0,49 | 2,14 | 2,82 |
| 75 | 0,85 | 0,62 | 2,76 | 3,63 |
| 99 | 1,00 | 0,47 | 3,23 | 4,25 |
| 123 | 1,30 | 0,17 | 3,40 | 4,47 |
| 146 | 1,15 | 0,32 | 3,72 | 4,89 |
| 169 | 1,30 | 0,17 | 3,89 | 5,12 |
| 193 | 1,30 | 0,17 | 4,06 | 5,34 |
| 217 | 1,32 | 0,18 | 4,12 | 5,50 |

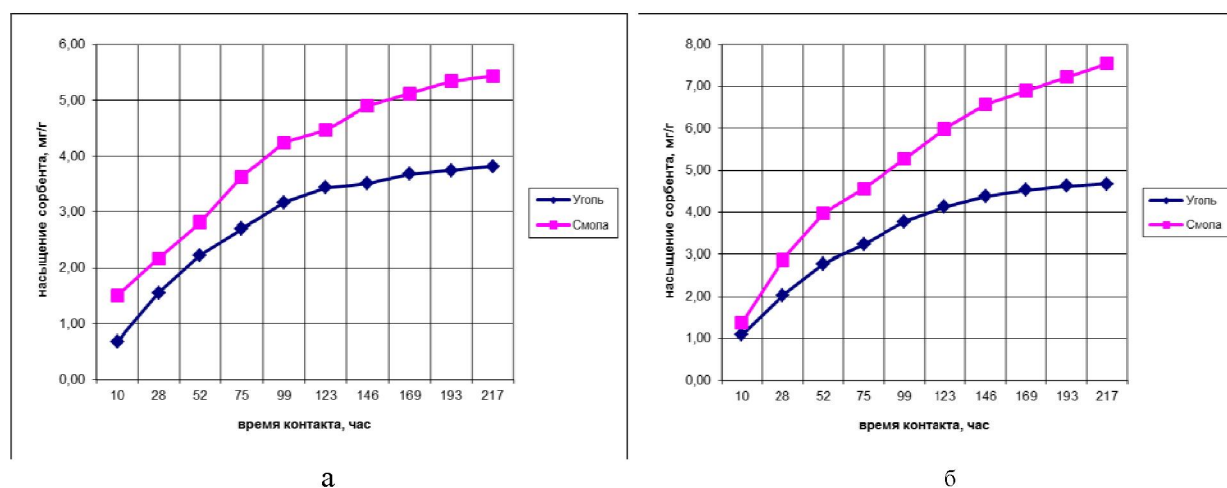
Примечание: $C_{\text{Аи исх. в прод. р-ре}} = 1,47$

Таблица 3 – Результаты сорбции золота из продуктивных растворов, полученных при использовании в качестве растворителя выщелачивающего агента NaCN воды Б

| Время контакта | Содержание Au, мг/л | | | Расчетное насыщение сорбента золотом, мг/г |
|---|---------------------|-------------|-----------|--|
| | в маточном растворе | от операции | суммарное | |
| Активированный уголь. Загрузка 0,2503 г на 250 мл каждой порции раствора | | | | |
| 10 | 0,76 | 1,09 | 1,09 | 1,09 |
| 28 | 0,91 | 0,94 | 2,03 | 2,03 |
| 52 | 1,10 | 0,75 | 2,78 | 2,78 |
| 75 | 1,40 | 0,45 | 3,23 | 3,23 |
| 99 | 1,30 | 0,55 | 3,78 | 3,78 |
| 123 | 1,50 | 0,35 | 4,13 | 4,13 |
| 146 | 1,60 | 0,25 | 4,38 | 4,37 |
| 169 | 1,70 | 0,15 | 4,53 | 4,52 |
| 193 | 1,75 | 0,10 | 4,63 | 4,62 |
| 217 | 1,80 | 0,05 | 4,68 | 4,67 |
| Смола Purolite A 100/2412. Загрузка 0,1920 г на 250 мл каждой порции раствора | | | | |
| 10 | 0,79 | 1,06 | 1,06 | 1,38 |
| 28 | 0,71 | 1,14 | 2,20 | 2,86 |
| 52 | 1,00 | 0,85 | 3,05 | 3,97 |
| 75 | 1,40 | 0,45 | 3,50 | 4,56 |
| 99 | 1,30 | 0,55 | 4,05 | 5,27 |
| 123 | 1,30 | 0,55 | 4,60 | 5,99 |
| 146 | 1,40 | 0,45 | 5,05 | 6,58 |
| 169 | 1,60 | 0,25 | 5,30 | 6,90 |
| 193 | 1,60 | 0,25 | 5,55 | 7,23 |
| 217 | 1,60 | 0,25 | 5,80 | 7,55 |

Примечание: $C_{\text{Аи исх. в прод. р-ре}} = 1,85$

На рисунке 2 представлены кинетические кривые насыщения угля и смолы золотом из продуктивных растворов, полученных в процессе выщелачивания золотосодержащих руд цианистыми растворами на основе вод А и Б.

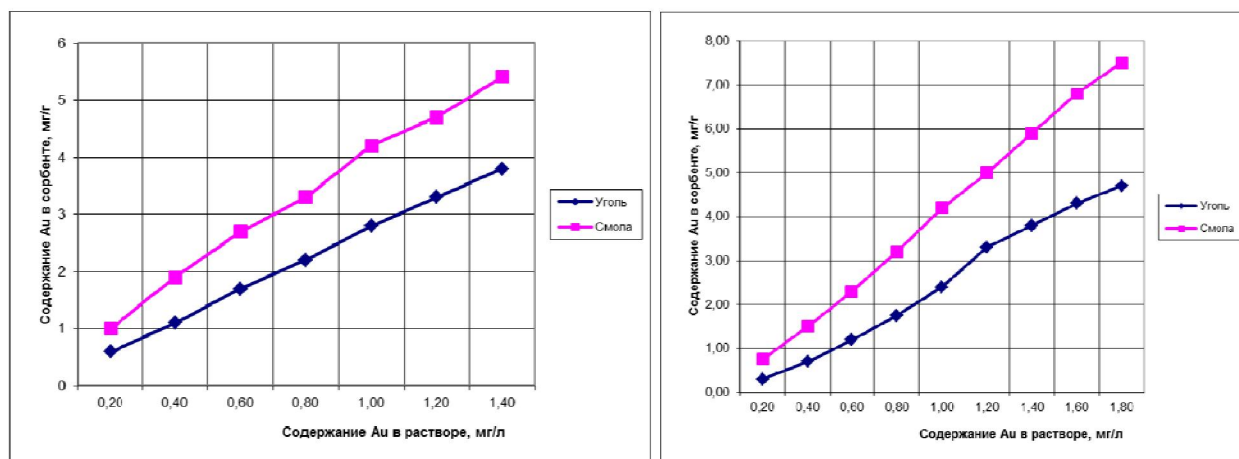


Выщелачивающий раствор приготовлен при растворении NaCN в алматинской водопроводной воде (а) и оборотной воде действующего рудника (б)

Рисунок 2 – Кинетика насыщения сорбентов золотом

Кинетические кривые наглядно показывают преимущество смолы по сравнению с углем. Особенно это заметно при использовании оборотной воды с высоким содержанием солей.

На рисунке 3 представлены изотермы сорбции золота из обоих растворов.



а

б

Выщелачивающий раствор приготовлен при растворении NaCN в алматинской водопроводной воде (а) и оборотной воде действующего рудника (б)

Рисунок 3 – Изотермы сорбции золота из продуктивных растворов

Из полученных данных видно, что емкость насыщенной смолы по золоту в 1,6-1,7 раз выше емкости насыщенного угля.

Зависимости, представленные на рисунках 2 и 3, указывают на заметное влияние качества воды как растворителя NaCN на сорбционные характеристики активированного угля и практическое отсутствие этого влияния на сорбционные свойства смолы.

Полученные результаты и имеющиеся литературные сведения, практика действующих заводов и технико-экономическое сопоставление существующих технологий позволили установить, что по сравнению с активированными углями ионообменные смолы имеют следующие преимущества:

1. смолы имеют лучшие кинетические показатели и величину сорбционной емкости цианида золота;
2. элюирование золота из смол проводят при температурах, не превышающих 60 °C и обычном давлении;
3. активированные угли требуют регулярной термоактивации для удаления адсорбированных органических веществ. Эта операция для смол не требуется;
4. ионообменные смолы эффективно работают при высоких концентрациях сорбента в пульпе без ощутимых потерь на межступенчатых ситах и увеличения степени разрушения смолы;
5. смолы могут быть использованы для коллективной сорбции цианидных комплексов кобальта, меди, никеля и цинка. В конечном итоге, при использовании ионообменных смол в процессе сорбции золота требуется меньше капитальных расходов и эксплуатационных затрат [6, 7]. Ионообменная технология может быть адаптирована к попутному получению концентратов цветных металлов и снижению их содержания в отвальных хвостах [8].

Таким образом, для извлечения золота из растворов наиболее эффективным сорбентом является ионообменная смола, которая не подвержена влиянию солей жесткости в отличие от активированного угля. При прочих равных условиях насыщение смолы ионами золота в 1,6-1,7 раз выше, чем активированного угля. Для растворов с низким содержанием золота эта разница возрастает в ~ 2 раза.

Окончательный выбор сорбента зависит от специфических особенностей перерабатываемого

сырья, состава получаемого продуктивного раствора и, соответственно, технико-экономических показателей выбранной технологии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Стрижко Л.С. Metallurgy of gold and silver. M: MISA 2001 Учебное пособие для вузов 29-73 с.
 [2] Чевешева Г.Л., Низомутдинова Р.А. Осаждение золота из цианидных растворов и пульп активированным древесным углем//труды ЦНИГРИ -1959, -№23, -122 с.
 [3] Ш.Ч. Алтынбек, Л.С. Болотова. Изучение состава продуктивных золотосодержащих растворов кучного выщелачивания с целью выбора наиболее эффективного сорбента для извлечения золота. Промышленность Казахстана №5(80) 91-95 с.
 [4] Тростянская Е.Б. Ионообменные смолы. – М.: АН СССР, 1959. – 36 с.
 [5] Корольков Н.Н. Теоритические основы ионообменной технологии. Рига Краткий справочник химика / Под. ред. Перельмана А.Н. – М.: Химия, 1959. – 21 с.
 [6] Под общей редакцией В.В. Лодейщикова. Техника и технология извлечения золота из руд зв рубежом. – М.: Metallurgy, 1973. – 175 с.
 [7] Меретуков М.А. Золото: химия минералогия, металлургия. –М.: Руда и металлы, 2008. –528 с.
 [8] Турысбекова Т.С., Меретуков М.А., Бектай Е.К. Золото, инновации в химии и металлургии. Алматы, 2015. 203 с.

REFERENCES

- [1] Strizhko L.S. Metallurgy of gold and silver. M: MISA 2001 manual for schools p. 29-73.
 [2] Chevesheva G.L., Nizomutdinova R.A. The deposition of gold from cyanide solutions and pulps activated charcoal works.// TsNIGRI -1959, -№ 23, -122 p.
 [3] SH.CH. Altynbek., L.S. Bolotov. Studying the composition of productive gold heap leach solutions in order to select the most efficient sorbent for the extraction of gold. Kazakhstan Industry № 5 (80) p. 91-95.
 [4] Trostyansky E.B. Ion exchange resins. - M.: USSR Academy of Sciences, 1959. – p. 36
 [5] Korol'kov N.N. Theoretically the basics of ion exchange technology. Riga Quick Reference chemist/Under. Ed. Perelman A.N. - M.: Chemistry, 1959. – p. 21
 [6] Edited by V.V. Lodeyschikova. Technique and technology of gold recovery from ores star abroad. - M.: Metallurgy 1973. – p.175
 [7] Meretukov M.A. Gold : chemistry mineralogy, and metallurgy. -M.: Ore and Metals, 2008 -528 p.
 [8] Turysbekova T.S., Meretukov M.A., Bektau E.K. Gold, innovations in chemistry and metallurgy, Almaty, 2015. p. 203

**АЛТЫНДЫ ЕРІТІНДІЛЕР ҚҰРАМЫНЫҢ АЛТЫНДЫ ТАБИҒИ
ЖӘНЕ СИНТЕТИКАЛЫҚ ШАЙЫРЛАРМЕН СОРБЦИЯЛАУ ҮРДІСІНЕ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ**

Ш.Ч. Алтынбек, Ә.Ө. Байқоңырова

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: өнімді ерітінділер, сорбциялық қасиеттер, белсендірілген көмір, анион алмастырғыш шайырлар, алтын бойынша сіңіру көлемі.

Аннотация. Мақалада алтынды ерітінділердің құрамында кездесетін қоспа металлдардың алтынды сорбциялау үрдісіне әсерін зерттеу нәтижелері көрсетілген. Шайырлар ретінде ACTIVATED CARBON маркалы белсендірілген көмір және анион алмастырғыш А 100/2412 маркасы қолданылды. Қаныққан сорбенттер кинетикасының қисықтары құрылған.

Поступила 26.06.2016 г.