

УДК 669.21/23.053/4

Б.К. КЕНЖАЛИЕВ, Н.А. ЗАХАРОВА, Е.И. ПОНОМАРЕВА, З.Д. ДОСЫМБАЕВА

## УКРУПНЕННО-ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ОЧИСТКИ РАСТВОРОВ ОТ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ИЗВЛЕЧЕНИЕМ СЕРЕБРА

Представлены результаты исследований процесса предварительной очистки растворов слабоосновными ионитами от примесных элементов, сорбции благородных металлов и селективной десорбции серебра из насыщенных среднеосновных анионитов.

В последнее время мировой спрос на серебро ежегодно увеличивается на 4-5 % [1], это стимулирует разработку новых и совершенствование существующих технологий для комплексной переработки минерального и техногенного серебросодержащего сырья. Запасы серебра в Казахстане составляют 13,4 тыс. т, а база запасов – 44,5 тыс. т [2].

Основная часть серебра извлекается при комплексной переработке свинцово-цинковых и медных руд. Серебро практически всегда присутствует в золотосодержащих рудах и извлекается из них попутно с золотом, а также из отходов металлургического и химического производств. В Казахстане установлено более 250 собственных и комплексных серебряных рудных объектов с содержанием серебра от 20 до 200 г/т [1]. Применение ионообменных технологий при извлечении серебра из растворов цианидного выщелачивания сырья является перспективным направлением, которое позволит увеличить добычу серебра при относительно небольших материальных затратах [3].

На основании проведенных теоретических и прикладных исследований [4-9] была усовершенствована и проверена в укрупненно-лабораторном масштабе технология очистки растворов от примесных элементов, сорбции и десорбции серебра. Объектом исследований являлись про-

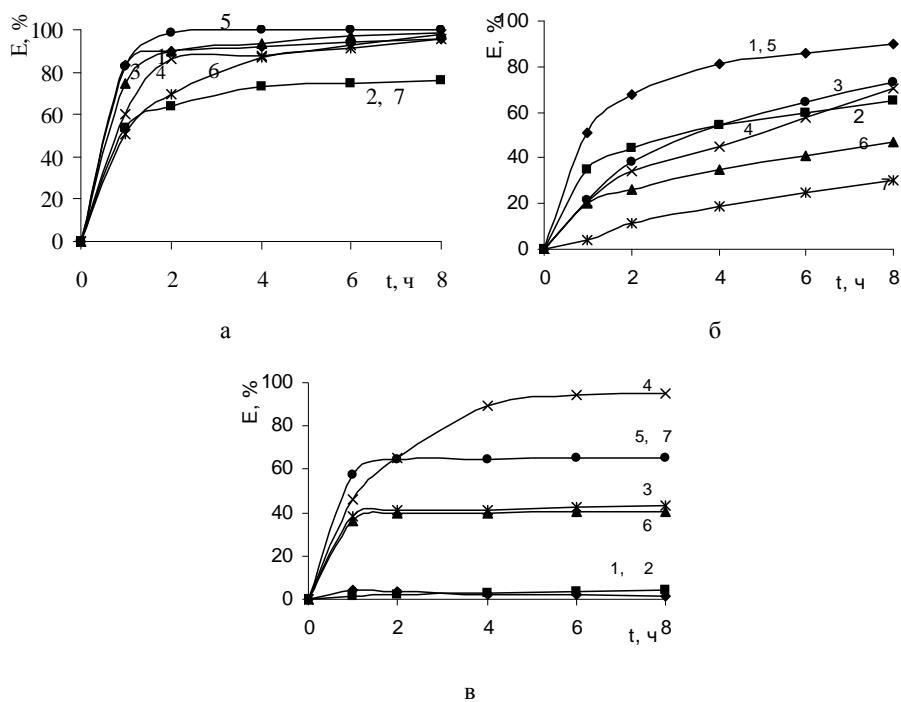
дуктивные технологические растворы цианидного выщелачивания сульфидной акбакайской (1), окисленной васильковской (2) руд и акбакайского флотоконцентрата (3). В качестве сорбентов использовали поликонденсационные аниониты среднеосновный Ионал А-7, низкоосновный Ионал А-1 и полимеризационный АМ-2Б. Сорбционные исследования проводили на анионитах в ОН-форме, в статическом режиме при разном объемном соотношении смолы и раствора и в динамическом режиме в масштабе укрупненно-лабораторных испытаний.

Концентрации металлов в растворах, сорбционных фильтратах и образцах смол (с предварительным озолением) определяли атомно-адсорбционным методом на спектрофотометре «ОПТИМА – 2000». Пробы анионитов после насыщения и десорбции выборочно анализировали методом ИК-спектроскопии. Инфракрасные спектры образцов анионитов получены на приставке диффузионного отражения «Avatar 370 CsI» ИК-Фурье спектрометра в спектральном диапазоне 4000–225 см<sup>-1</sup>.

В таблице 1 приведен химический состав технологических растворов выщелачивания руд (1, 2) и флотоконцентрата (3). Остаточные концентрации цианид-ионов в растворах выщелачивания руд составляют 50 мг/дм<sup>3</sup>, рН=10,0. Концентрации большинства компонентов в акбакай-

Таблица 1. Химический состав технологических растворов

№ р-ра	Концентрации элементов в технологических растворах, мг/дм <sup>3</sup>											
	Au	Ag	Cu	Zn	Co	Ni	Fe	Mn	As <sub>общ</sub>	As <sup>III</sup>	Sb	S <sub>общ</sub>
1	2,0	0,21	9,0	2,4	0,46	0,35	0,35	0,02	14,4	1,3	2,1	365
2	2,0	0,22	32,6	3,1	0,50	0,32	1,2	1,2	390	4,2	3,25	430
3	10,0	6,4	10,4	2,1	1,3	0,40	5,3	0,2	6,1	4,3	16,4	185



Обозначение кривых: 1 – Au; 2 – Ag; 3 – Cu; 4 – Zn; 5 – Ni; 6 – Co; 7 – Fe  
 Рис. 1. Степень сорбции цианидных комплексов металлов из раствора выщелачивания акбакайской руды анионитами Ионал А-7 (а), АМ-2Б (б) и Ионал А-1 (в)

ском (1) и васьковском (2) растворах имеют близкие значения, кроме меди, железа, марганца и мышьяка. В акбакайском растворе концентрация  $As_{общ}$  – 14,4 мг/дм<sup>3</sup>, в васьковском – 390 мг/дм<sup>3</sup> вследствие выщелачивания окисленных форм мышьяка в виде арсенат-ионов.

Из раствора выщелачивания акбакайской руды анионитом Ионал А-7 (рисунок 1а) наиболее эффективно сорбируются никель, золото, медь, цинк и кобальт со степенью сорбции 99–95 % за 8 ч, в меньшей степени (76 %) сорбируются серебро и железо.

На анионите АМ-2Б (рисунок 1б) за 8 ч контакта степень сорбции золота и никеля составляет около 90%, меди, цинка и серебра – в пре-

делах 65–70 %, кобальта и железа – 30% и 23% соответственно. Сорбция благородных металлов среднеосновными анионитами сопровождается высоким извлечением в сорбенты сопутствующих металлов: Ионал А-7 сорбирует свыше 90 % цветных металлов, АМ-2Б – более 70 % никеля, цинка, меди и 30 % кобальта. Низкоосновный анионит Ионал А-1 (рисунок 1в) слабо сорбирует золото и серебро, но эффективно – примесные металлы: 90 % цинка, около 70 % никеля и железа, свыше 40 % меди и кобальта.

Аналогичная картина получена на анионитах Ионал А-7, АМ-2Б и Ионал А-1 при сорбции из васьковского технологического раствора, с той только разницей, что степень сорбции серебра

Таблица 2. СОЕ анионитов, насыщенных из технологических растворов выщелачивания руд

№ р-ра	Марка ионита	СОЕ анионитов по компонентам, мг/г									
		Au	Ag	Cu	Zn	Ni	Co	Fe	$As_{общ}$	Sb	$S_{общ}$
1	АМ-2Б	2,01	0,16	2,56	2,06	0,36	0,17	0,07	0,8	0,01	21,4
	Ионал А-7	2,26	0,19	10,8	2,87	0,43	0,53	0,23	1,8	0,03	22,6
	Ионал А-1	0,048	0,01	4,44	3,36	0,28	0,24	0,20	1,4	0,02	19,3
2	АМ-2Б	2,14	0,17	7,25	2,02	0,28	0,14	0,10	2,9	0,01	22,5

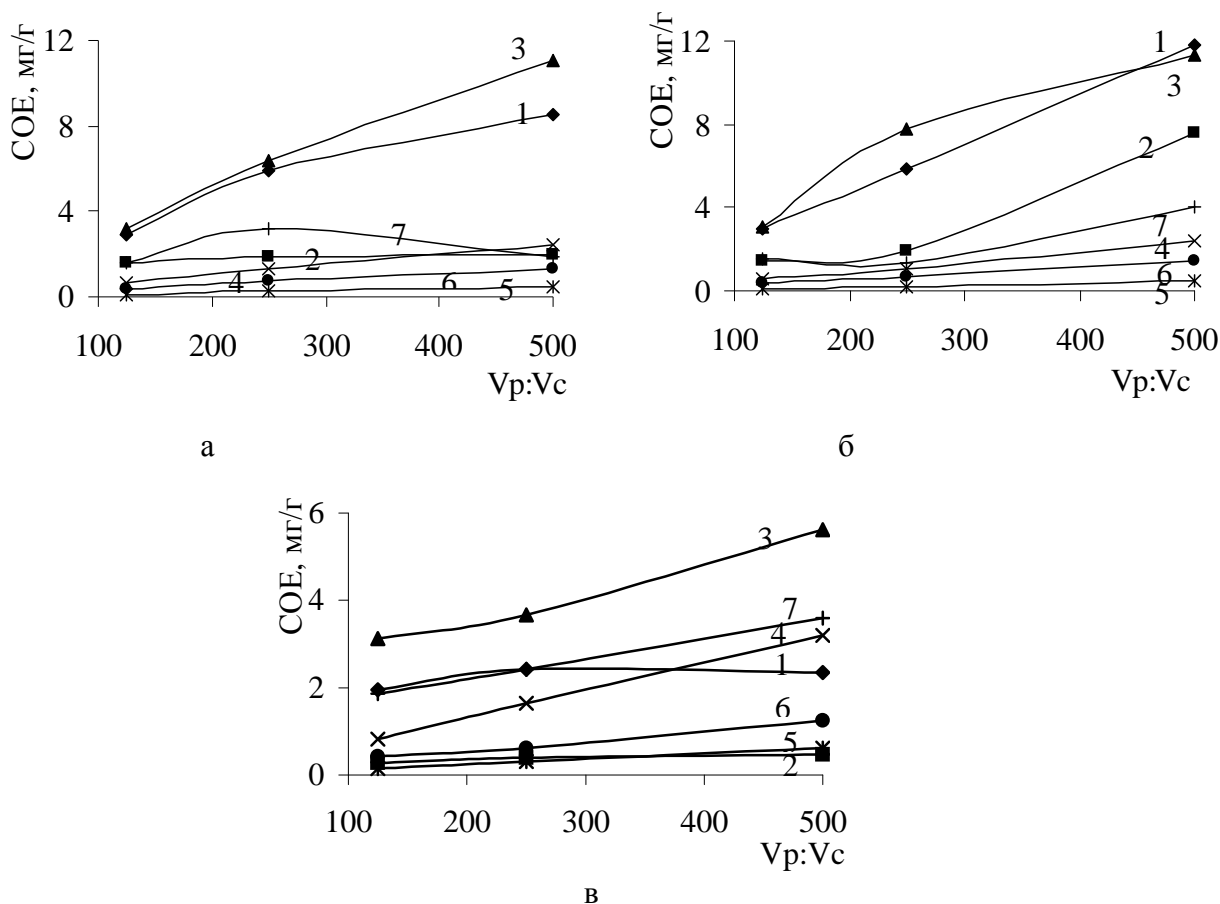
среднеосновными анионитами ниже по сравнению с акбакайским раствором из-за более высокой концентрации в васильковском растворе конкурентоспособных по отношению к серебру цианокомплексов меди. Ионал А-1 из васильковского раствора также практически не сорбирует серебро и золото, но эффективно поглощает сопутствующие анионы.

В таблице 2 приведены величины статической обменной емкости (СОЕ) по компонентам анионитов, насыщенных из технологических растворов выщелачивания акбакайской (1) и васильковской (2) руд.

Емкость анионитов по благородным металлам при сорбции из акбакайского раствора составляет, мг/г: Ионал А-7 - 2,45; АМ-2Б - 2,17; Ионал А-1 - 0,05; или в процентах от суммарной емкости этих анионитов по всем компонентам: Ионал А-7 – 5,7 %; АМ-2Б – 7,3 %; Ионал А-1 – 0,2 %. Емкость по благородным металлам анионита АМ-2Б, насыщенного из васильковского

технологического раствора, составила 2,31 мг/г или 6,1 % от суммарной емкости по всем компонентам. Ионы мышьяка и сурьмы слабо сорбируются всеми исследуемыми ионитами. Содержание мышьяка в пробах насыщенного АМ-2Б из акбакайского и васильковского технологических растворов составило 0,8 мг/г и 2,9 мг/г, что в пересчете на степень сорбции мышьяка из этих растворов соответствует 4,6 % и 0,6 %. Для сурьмы этот показатель еще ниже. Суммарная емкость анионитов по роданид-, сульфат- и тиосульфат-ионам составляет от 19,3 до 22,6 мг/г по общей сере.

В статическом режиме проведены эксперименты по сорбции металлов из раствора цианидного выщелачивания акбакайского флотоконцентрата (3) исследуемыми анионитами за 16 ч контакта в зависимости от соотношения объема раствора к объему смолы, равному 125:1; 250:1; 500:1 (рисунок 2).



Обозначение кривых: 1 – Au; 2 – Ag; 3 – Cu; 4 – Zn; 5 – Ni; 6 – Co; 7 – Fe

Рис. 2. Зависимость СОЕ анионитов Ионал А-7 (а), АМ-2Б (б) и Ионал А-1 (в) по металлам от соотношения  $V_p:V_c$  при сорбции из раствора выщелачивания акбакайского флотоконцентрата

В присутствии значительного количества сопутствующих элементов с увеличением соотношения  $V_p:V_c$  емкость среднеосновных анионитов по золоту, а анионита АМ-2Б и по серебру увеличивается значительно быстрее, чем по большинству примесных металлов. Величины СОВ анионита Ионал А-1 по серебру ( $<0,5$  мг/г) и золоту (2 мг/г) с увеличением  $V_p:V_c$  практически не меняются, а по примесным – растут, что является основанием выбора Ионала А-1 для предварительной очистки серебро-золотосодержащих растворов от примесных элементов.

Сорбционное поведение анионов цианидных комплексов металлов в растворе выщелачивания флотоконцентрата и в технологических растворах выщелачивания руд при сорбции исследуемыми анионитами идентично. Сорбция металлов на анионите АМ-2Б более растянута во времени, чем на Ионале А-7. Ионал А-7 вместе с золотом активно сорбирует примесные металлы, а серебро – всего на 40%. На анионите АМ-2Б кривая сорбции золота значительно опережает кривые сорбции примесных металлов, серебро сорбируется менее эффективно, чем золото, никель и цинк, но за 16 ч контакта степень сорбции серебра достигает 90 %. Низкоосновный анионит Ионал А-1 активно сорбирует примесные металлы и крайне слабо – серебро и золото, которые в процессе дальнейшей сорбции вытесняются анионами цианидных комплексов сопутствующих металлов. Емкость анионитов по сумме серебра и золота составила, мг/г: Ионал А-7 – 10,1; АМ-2Б – 19,4; Ионал А-1 – 2,28; или соответственно 22,9; 36,3 и 7,1 % от суммарной емкости данных анионитов по исследуемым компонентам, мг/г: Ионал А-7 – 44,1; АМ-2Б – 53,5; Ионал А-1 – 32,6. В динамическом режиме на Ионале А-1 происходит вытеснение сорбированных анионов серебра и золота цианидными комплексами цветных металлов до содержания менее 0,1 мг/г.

Проведены укрупненно-лабораторные испытания в динамическом режиме на технологическом растворе выщелачивания акбакайского флотоконцентрата с предварительной очисткой от примесных элементов, сорбции и десорбции серебра. Очистку раствора проводили на анионите Ионал А-1, загруженном в две последовательные колонки по  $20$  см<sup>3</sup>, в третьей колонке из фильтра извлекали благородные металлы аниони-

том Ионал А-7 ( $10$  см<sup>3</sup>) со скоростью подачи раствора  $0,1$  дм<sup>3</sup>/ч. Полученные результаты представлены в таблице 3, в элюатах указаны усредненные значения концентраций металлов, для сравнения приводятся данные по сорбции и десорбции металлов Ионалом А-7 без очистки раствора (б/о).

Очистка раствора выщелачивания флотоконцентрата Ионалом А-1 позволила на 98,7 % снизить содержание примесных металлов в фильтрате, направляемом на сорбцию благородных металлов Ионалом А-7. Емкость Ионала А-7 по серебру из очищенного раствора увеличилась в 19,8 раза и составила 31,7 мг/г, по золоту – 49,7 мг/г, а по сумме благородных металлов 81,4 мг/г, что в 8 раз выше, чем без очистки раствора. Кроме цианидных комплексов сопутствующих металлов Ионал А-1 сорбирует серосодержащие анионы, очищая раствор от роданид-, сульфат- и тиосульфат-ионов.

Элюацию примесных элементов из Ионала А-1 [10] и серебра из Ионала А-7 осуществляли в течение 8 ч при комнатной температуре со скоростью 1 уд. об./ч смесью растворов тетрацианоцинка натрия и цианида натрия состава, г/дм<sup>3</sup>: Zn-2; CN-6. Степень десорбции серебра 5-тью уд. об. составила 90,0 %, за 8 ч – 99,0 %. Средняя степень десорбции цианидных комплексов сопутствующих металлов, анионов серы и мышьяка из Ионала А-1 – 98,0 %. Десорбцию золота из Ионала А-7 осуществляли по известной методике [11] 0,5 М раствором цианида цинка при температуре 55<sup>o</sup>C в течение 24 ч со скоростью 0,5 уд. об./ч. В результате получили очищенные от примесных элементов отдельные серебро- и золотосодержащие элюаты с концентрацией в богатых фракциях: серебра 3350 мг/дм<sup>3</sup> (1-3 уд. об.), золота 2385 мг/дм<sup>3</sup> (1-5 уд. об.) (таблица 3).

Известно, что применение тиомочевинной схемы десорбции благородных металлов из анионита АМ-2Б и его аналогов, включающей обработку насыщенного анионита 3 % раствором серной кислоты для десорбции примесных металлов, приводит к значительным потерям серебра [12]. Предварительная очистка серебро-золотосодержащих растворов Ионалом А-1 позволяет сконцентрировать благородные металлы на среднеосновном анионите, а применение слабого цинк-цианидного элюента для десорбции при-

Таблица 3. Результаты укрупненно-лабораторных испытаний

Растворы	Концентрации металлов в растворах, мг/дм <sup>3</sup>								
	Au	Ag	Cu	Zn	Co	Ni	Fe	Mn	∑пр
Исходный раствор	10,0	6,4	10,4	2,1	1,3	0,4	5,3	0,2	19,7
A-1, фильтрат 1	9,95	6,35	0,2	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,25
A-7, фильтрат 2	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,05	<0,1
Элюат примес. Ме	3,0	3,0	630	920	80	24	330	12	1076
Элюат Ag	5,0	1560	9,0	1050	2,5	2,5	2,5	1,5	18,0
Элюат Au	1637	8,0	5,0	28800	<0,5	<0,5	2	<0,5	8,0
Элюат Ag A-7 б/о	0,5	80	560	1000	70	30	260	15	935
Элюат Au A-7 б/о	260	0,6	5,3	31900	0,1	0,05	0,2	0,02	5,7
Иониты	Содержание металлов в насыщенных ионитах, мг/г								
	Au	Ag	Cu	Zn	Co	Ni	Fe	Mn	∑пр
A-1	0,08	0,08	15,9	3,3	2,0	0,6	8,3	0,3	30,4
A-7	49,7	31,7	0,95	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	1,2
A-7 б/о	8,5	1,6	11,3	2,4	1,4	0,6	1,8	0,2	20,0
Иониты	Содержание металлов в ионитах после десорбции, мг/г								
	Au	Ag	Cu	Zn	Co	Ni	Fe	Mn	∑пр
A-1	н/о	н/о	0,2	36,7	<0,1	<0,1	0,2	<0,1	<0,7
A-7	0,5	0,3	<0,1	80	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<1,3
A-7 б/о	0,1	0,02	0,1	80	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5

месных элементов из Ионала А-1 и серебра из Ионала А-7 – исключить потери серебра при десорбции и получить очищенные от примесей отдельные элюаты серебра и золота.

За счет увеличения концентрации серебра в товарном элюате, невысокой стоимости поликонденсационных смол, сокращения потерь серебра и материальных затрат при десорбции ориентировочный экономический эффект по серебру, рассчитанный по цене серебра 11,5 долл./унц., при переработке 100 тысяч тонн акбакайского флотоконцентрата с содержанием, г/т: Au - 25,0; Ag - 19,4 – составит около 580 тысяч долларов США.

Выводы:

1. На технологических растворах цианидно-го выщелачивания золотосодержащих руд и флотоконцентрата показано, что Ионал А-1, активно сорбируя примесные элементы, проявляет инер-

тность по отношению к серебру и золоту и может применяться для предварительной очистки серебро-золотосодержащих растворов. Емкость насыщенных в технологических растворах выщелачивания руд анионитов Ионал А-7 и АМ-2Б по благородным металлам составляет 5 - 7 % от их суммарной емкости по всем компонентам.

2. На основании проведенных укрупненно-лабораторных испытаний предложена технологическая схема извлечения серебра из растворов цианидного выщелачивания руд и концентратов, позволяющая исключить потери серебра при сорбции и десорбции. Проведение предварительной очистки растворов от примесных элементов Ионалом А-1 позволяет увеличить емкость средних анионитов по благородным металлам в 8 раз. Определены оптимальные параметры по сорбционному извлечению серебра из циа-

нидных растворов с предварительной очисткой от примесных элементов с последующим извлечением серебра..

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Париков Ю.* Серебряный потенциал // Промышленность Казахстана. 2005. №6. – С. 32-35.
2. *Алианов Р.А.* Казахстан на мировом минерально-сырьевом рынке: Проблемы и их решения. Институт мирового рынка. Алматы. 2004. с.
3. *Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С.* Металлургия благородных металлов. – М.: Руда и металлы, 2005. Т. 1. – 432 с.
4. *Atanova O.V., Akhmetova K.Sh., Ponomaryova E.I., Kenzhaliev B.K., Zakharova N.A.* Technology of ion-exchange resin regeneration // «Bridging the Gap between Minerals and Materials» 15-18. 12. 2008, Cairo, Egypt.
5. *Захарова Н.А., Ахметова К.Ш., Кенжалиев Б.К., Ерденова М.Б., Досымбаева З.Д.* Влияние различных факторов на сорбируемость серебра из цианистых растворов // Сб. докл. междунар. конф. «Металлургия XXI века – состояние и стратегия развития». – Алматы. – 2006. – С. 297-301.
6. *Захарова Н.А., Ахметова К.Ш., Ерденова М.Б.* Кинетика сорбции цианидных комплексов серебра среднеосновными анионитами // Комплексное использование минерального сырья. – 2007. – № 6. – С. 50-55.
7. *Захарова Н.А., Пономарева Е.И., Ахметова К.Ш., Досымбаева З.Д.* Сорбционное поведение мышьяка в цианидно-щелочных растворах// Комплексное использование минерального сырья. – 2007. – №1. – С. 26-34.
8. *Захарова Н.А., Ахметова К.Ш., Атанова О.В., Досымбаева З.Д., Аманжолова Л.В.* Усовершенствование существующего способа десорбции сопутствующих металлов из насыщенного золотом анионита АМ-2Б // Вестник КазНТУ. – 2007. – №5 – С. 130-135.

9. *Захарова Н.А., Кенжалиев Б.К., Пономарева Е.И., Досымбаева З.Д., Ерденова М.Б., Толбаев Б.О.* Разработка эффективной технологии извлечения серебра из растворов цианидного выщелачивания серебро-золотосодержащего сырья // Междунар. науч.-практич. конф. «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы». – Москва. – 2009. – С. 193-195.

10. Предпатент РК № 16683 Способ очистки смолы, насыщенной из цианистых растворов и пульпы, от цветных металлов и железа / Кенжалиев Б.К., Ахметова К.Ш., Атанова О.В., Захарова Н.А., Досымбаева З.Д., Тулешев Т.К. опубл. 15. 12. 2005. – Бюл. №12. – С.149.

11. Итоги науки и техники. Metallurgy цветных металлов. - М.: ВИНТИ, 1987. - Т. 17, С. 23 - 33.

12. *Барченков В.В.* Основы сорбционной технологии извлечения золота и серебра из руд. – М.: Metallurgy, 1982. – 128 с.

## Резюме

Алдын ала ерітіндіні әлсіз негізді анионит арқылы коспа элементтерден тазартудың, асыл металдарды қаныққан орта негізді анионитке сорбциялау мен күмісті десорбциялау арқылы бөліп алудың зерттеу нәтижесі көрсетіліп, оңтайлы параметрлері анықталды.

## Summary

Optimal parameters of solutions and low-basic anionites processing to separate impurity elements, to provide precious metals sorption and selective silver desorption from saturated medium-basic anionites were identified in this paper referred to recent research data.

*Казахстанско-Британский Технический университет.*

*г. Алматы;*

*АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»,*

*г. Алматы*

*Поступила 27.04.09*