

simultaneously with cyanide or after short-term intensive intermixing). 2- with feeding depressor – solar oil, in a grinding operation of ore or is immediate during sorbate cyanation.

УДК 661.183

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

У.З. Шарафутдинов, Н.А. Колпакова*, Б.Ф. Шашкин*

*Навоийский горно-металлургический комбинат,
Томский политехнический университет

В работе представлены результаты исследования по получению и применению активированных углей из косточкового сырья для извлечения золота и серебра. Экспериментами установлено, что оптимальными условиями для карбонизации косточкового сырья является $T=750-800$ °С, активация $T=850-860$ °С. Активные угли обладают однородной микропористой структурой, высокими значениями характеристической энергии $E_0=26$ кДж/моль⁻¹ при объеме микропор $W_0=0,32$ см³·г⁻¹. Установлено, что по селективности к золоту и серебру они не уступают аниониту АМ-2Б. Предложено десорбцию проводить растворами, содержащими 1% NaOH и 0,1% NaCN, при температуре кипения десорбирует > 95 % Au и Ag за 3-4 ч. Регенерацию активного угля проводят при $T=600$ °С в 10 %-м растворе серной кислоты. Механическая прочность не менее 85 %.

Расширение областей применения активированных углей (АУ) делает весьма актуальным исследование путей получения эффективных углеродных сорбентов не только на основе традиционных источников углеродосодержащего сырья, но и с привлечением других ранее мало использовавшихся материалов. Одна из важнейших областей применения АУ из плодовых косточек – гидрометаллургия благородных металлов.

В настоящей работе представлены результаты исследования по получению и применению углеродных сорбентов на основе косточкового сырья для извлечения золота и серебра из растворов, полученных после их выщелачивания цианидами из руд сложного состава. Исследована пористость АУ по адсорбции паров бензола. Определены условия, при которых проводят процесс десорбции. Предложен метод регенерации сорбента.

Технологические схемы получения активированных углей условно можно разделить на стадии: подготовка сырьевых компонентов и формирование исходных заготовок; карбонизация заготовок без доступа воздуха; активизация карбонизированного материала при температуре 800-1000 °С, с помощью одного или нескольких активирующих газов.

Производство активированных углей может быть полностью безотходным и автоматизированным. Возможность использования в качестве сырья сельскохозяйственных отходов различных производств определяет высокую эффективность как небольших производственных участков, так и крупнотоннажных заводов [1].

Мы ориентировались на получение активированных углей, обладающих повышенной механической прочностью и сорбционной способностью к благородным металлам.

Активированные угли были получены из косточек сливы (АУ-С), абрикосов (АУ-А), персиков (АУ-П), грецкого ореха (АУ-Г) и семян винограда (АУ-В). Косточки предварительно обрабатывали H₂SO₄ и H₂O для удаления остатков плода. Исходные плоды влажностью 6,5-7 % и зольностью 0,3-0,5 % дробили и подвергали

рассеву. Для работы отбирали фракцию 0,2-5,0 мм и высушивали ее при 110 °С до постоянной массы.

Процесс карбонизации является одним из основополагающих при производстве углеродных сорбентов. При производстве активного угля в начале исходный материал подвергается термической обработке без доступа воздуха, в результате которой из него удаляются летучие (влаги и частично смолы).

Из рис. 1 (кр. 1) следует, что при повышении температуры до 500 °С за 1 ч теряется около 70 % массы и, наконец, при 950 °С потеря достигает примерно 75 %. При этом также наблюдается симбатное сжатие материала. Данные терморазложения показывают, что процесс карбонизации в лабораторной печи осуществляется в два этапа – низкотемпературная карбонизация при 250-300 °С и высокотемпературная карбонизация при 800-900 °С. Проведение двухстадийной карбонизации необходимо для удаления основной доли летучих веществ при первой стадии карбонизации и формирования углеродной структуры при второй стадии карбонизации, сопровождающейся топохимическими превращениями. Внешне это проявляется в уплотнении материала (усадка) и повышении прочности на истирание.

При высокотемпературной карбонизации в результате топохимических превращений текнометрическая плотность по гелию возрастает с $1,6 \cdot 10^3$ до $2,0 \cdot 10^3$ кг/м³, формируется структура углеродного скелета и образуются тонкие микропоры (размером менее 0,4 нм). Для определения объема образующихся микропор необходимо адсорбирующееся вещество с малым размером молекулы.

Определение реакционной способности карбонизатов из различных углеродсодержащих материалов показало, что чем меньше рентгеновская плотность образца, тем выше реакционная способность (табл. 1).

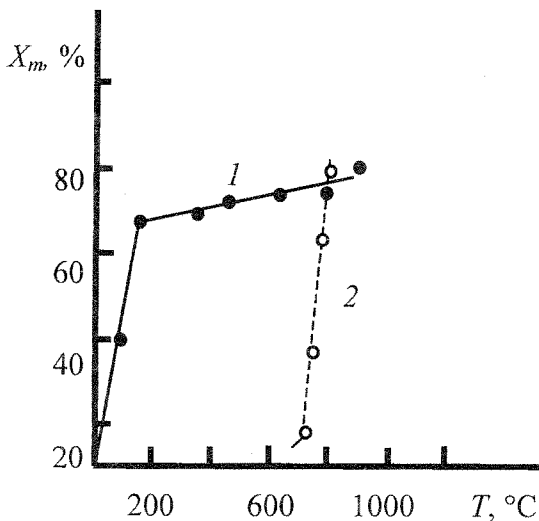


Рис. 1. Зависимость потери массы образцов $X_m(\%)$ от температуры $T(^{\circ}\text{C})$
1- карбонизация; 2- активация

Таблица 1

Реакционная способность карбонизатов углеродсодержащих материалов

Исходный материал	Рентгеновская плотность, г/см ³	Скорость потери массы образца при 900 °С, мг/мин	Энергия активации, кДж/моль
Косточки плодов	2,15-2,18	14,3-18,7	121-133

Процесс карбонизации достаточно ограничить скоростями подъема температуры до 2 град/мин и конечной температурой 750-800 °С.

Активация углеродных материалов является основной стадией образования и развития пористой структуры сорбентов. Активизирующими агентами в большинстве случаев служат углекислый газ или водяной пар, продуктом реакции при этом является оксид углерода.

Процесс активации исходного углеродного вещества газообразными реагентами сводится к следующему. Исходные карбонизированные органические материалы до температуры активации (850-950 °С) состоят из упорядоченной части – кристаллов углерода, взаимно упакованных сравнительно нерегулярно, и так называемой

аморфной части – высокоуглеродных радикалов, связанных с атомами углерода призматических граней кристаллов. В процессе активации газообразными окислителями (пары воды, диоксид углерода) при температурах 850-950 °С диффузия газообразного активатора в поры сопровождается химическим взаимодействием [6].

При активировании карбонизатов парами воды происходит развитие пористости: увеличиваются размеры имеющихся пор, образуются новые, происходит слияние двух или нескольких пор в одну, изменяются их поверхность и объем; угольная частица (гранула) может подвергаться термическому сжатию и внешнему обгару [2]: На рис. 1 (кр. 2) показана зависимость величины обгара от температуры активирования при одинаковом времени ведения процесса (40 мин). Видно, что обгар образцов увеличивается с ростом температуры: если при 650-700 °С обгар за 40 мин не достигает и 10 %, то при 800 °С он превышает 50 %, а при 850 °С – 90 %. Объем материала при этом уменьшается незначительно.

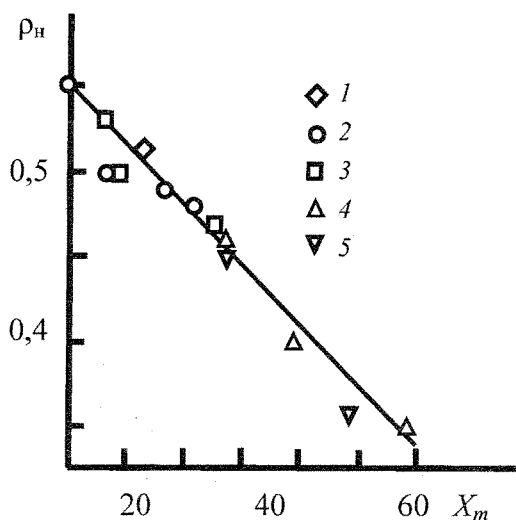


Рис. 2. Зависимость насыпной плотности углей ρ_n (г·см⁻³) от обгара X_m (%) при различной температуре активации.
1 – карбонизат; активат, температура активации (°С): 2 – 650, 3 – 700, 4 – 750, 5 – 850

Изучено влияние величины обгара углей при разных температурах активирования на насыпную плотность образцов. Из рис. 2 видно, что весь массив экспериментальных точек укладывается в линейную зависимость, вплоть до обгара ~60 %. При этом насыпная плотность АУ уменьшается до 0,3 г·см⁻³. Следует отметить, что дальнейшее увеличение обгара приводит к разрушению АУ.

Реакция продолжается до тех пор, пока атомы в атакуемых плоскостях не достигнут внутренней структуры, которая будет оказывать такое же сопротивление окислению, как атомы неатакуемых плоскостей. В результате из структуры удаляются большие сегменты или даже отдельные углеродные слои, а остающиеся щели и трещины молекулярных размеров составляют микропоры АУ.

Повышение температуры активации водяным паром имеет четко выраженный предел – 850 °С. Полученный при 950 °С углеродный сорбент хотя и обладал наиболее низким значением насыпной плотности, но уменьшение объема микропор и почти не изменившаяся удельная поверхность указывают на то, что пористая структура была сформирована за счет мезо- и макропор. Подтверждением тому является снижение сорбционной емкости углеродного сорбента.

На основании анализа полученных результатов можно сделать следующий вывод. Оптимальной температурой активации карбонизированных материалов на основе косточек плодов в токе перегретого водяного пара температура должна быть умеренней – 850 ± 20 °С, до степени обгара не более 30 %. Механическая прочность – не менее 85 %.

Основу оценки параметров микропористой структуры активных углей составила теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ). В соответствии с этой теорией равновесная адсорбция, кроме физико-химических свойств адсорбируемых веществ

и условий поглощения, определяется параметрами микропористой структуры АУ: предельным объемом адсорбционного пространства (W_0); характеристической энергией адсорбции (E_0) или связанной с ней полушириной микропор (x_0); дисперсией (δ), которая характеризует распределение адсорбирующих пор по размерам. Для определения этих параметров часто используют экспериментальные изотермы адсорбции паров бензола.

В зависимости от значения дисперсии и степени развития мезопор АУ можно условно выделить четыре группы: 1) микропористые АУ, в которых практически отсутствуют супермикропоры и мезопоры; 2) микро-мезопористые АУ, в которых практически не содержатся супермикропоры, а величина адсорбции на поверхности мезопор соизмерима с адсорбцией в микропорах; 3) АУ, содержащие микро- и супермикропоры, но практически без мезопор; 4) АУ с развитыми микро-, супермикро- и мезопорами, величины адсорбции в которых соизмеримы.

Изотермы адсорбции паров бензола измеряли в сорбционной установке в интервале относительных давлений от 10^{-6} до 1,0 Па.

Выбор уравнения определяется типом изотермы адсорбции. Как правило, для характеристики микро- и мезопористости АУ исследуют изотермы стандартного пара – бензола. Полученные изотермы можно отнести к изотермам типа 1 по классификации БДДТ [4]. На рис. 3. представлены изотермы адсорбции паров бензола АУ в координатах линейного уравнения Дубинина – Радускевича (ДР).

Изотерма адсорбции паров бензола для АУ-В прямолинейна в координатах линейного уравнения ДР в диапазоне p/p_s от $1 \cdot 10^{-6}$ до 0,2 Па, что свидетельствует о высокой однородности микропор. Для остальных АУ изотермы выпуклы по отношению к оси абсцисс. Изотермы подобной формы характерны для микропористых АУ, у которых поверхность мезопор развита незначительно или практически отсутствует, а размеры микропор соизмеримы с размером молекул адсорбируемого вещества. Как правило, дисперсия (δ), т.е. распределение размера микропор, определенная по уравнению Дубинина – Стокли (ДС) [3], для изотерм такого типа пренебрежимо мала и стремится к нулю, что указывает на однородность микропор в АУ. В табл. 2 приведены параметры пористой структуры, определенной по изотермам. Параметры микропористой структуры АУ-В оценены по уравнению ДР с $n = 2$, а для остальных – $n = 3$. Как видно из табл. 2, полученные АУ обладают высокими значениями характеристической энергии $E_0 = 26 \text{ кДж/моль}^{-1}$ при объеме микропор $W_0 = 0,32 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Исследование сорбционной активности углеродных сорбентов проводили, анализируя полученные изотермы и кинетические кривые сорбции.

При адсорбции цианидов золота и серебра из щелочных растворов было установлено, что количество поглощенного углем золота и серебра намного превышает сорбцию примесных металлов (меди, цинка, железа, никеля, кобальта). Исследована

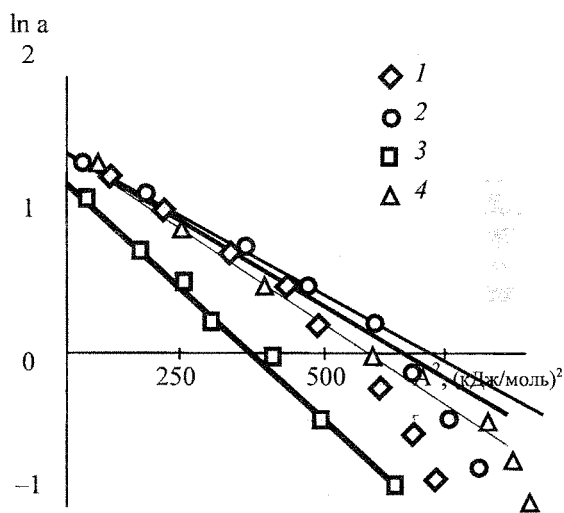


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров бензола, построенные в координатах линейного уравнения ДР [$\ln a - A^2$] для образцов: АУ-С (1), АУ-П (2), АУ-В (3), АУ-А (4)

селективность действия косточковых углей и анионообменной смолы АМ-2Б при извлечении золота и серебра из цианистого раствора (табл. 3). Полученные результаты свидетельствуют о том, что косточковые угли превосходят по селективности анионит АМ-2Б. Сорбционные свойства АУ детально представлены в [1-5].

Таблица 2

Параметры пористой структуры косточковых АУ

Образец	Объем микропор, $W_0, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Придельный объем, $V_c, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Объем мезопор, $V_{Me}, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Характеристическая энергия, $E_0, \text{кДж/моль}^{-1}$	Геометрическая поверхность микропор, $S_f, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Полуширина микропор, $X_0, \text{нм}$
АУ-А	0,29	0,39	0,11	25,6	743	0,39
АУ-В	0,30	0,38	0,08	19,4	600	0,50
АУ-Г	0,28	0,40	0,12	26,4	683	0,41
АУ-П	0,32	0,39	0,07	23,9	762	0,42
АУ-С	0,30	0,40	0,10	24,9	750	0,40

Таблица 3

Селективность сорбции золота и серебра из многокомпонентного цианистого раствора

Образец	C_p	A	C_p	A	C_p	A	$K_{\text{сел}}$
	Золото		Серебро		Примесные металлы		
Исходный раствор	57,4		24,2		175,6		
Косточковые активные угли	0,3	11,9	0,9	4,6	165,4	1,8	90,16
АМ-2Б	0,9	12,7	3,1	4,1	78,9	17,9	48,41

Примечание: C_p – равновесная концентрация металла в растворе, мг/л; A – емкость сорбента, мг/г; $K_{\text{сел}}$ – коэффициент селективности, отношение суммарной емкости по золоту и серебру к общей сумме сорбированных металлов, %

Известно, что наилучшими элюирующими свойствами для цианистых комплексов благородных металлов обладают цианисто-щелочные растворы. Доказано [4], что цианид не оказывает заметного влияния на процесс. Тиокарбамидные и роданистые растворы эффективно используют только для десорбции золота и серебра с ионообменных смол [5].

В работе была поставлена задача сравнить возможности этих элюентов применительно к АУ. Для этого использовали 1 %-й раствор гидроксида натрия, 10 %-й раствор тиокарбамида с $\text{pH}=3$ и 10 %-й раствор ионов роданида с $\text{pH}=3$.

Эксперименты проводили на лабораторной десорбционной установке при удельной нагрузке 4 ч^{-1} . Температуру поддерживали 70, 80 и 95 °С. Исходное содержание золота и серебра в сорбенте составляло соответственно 5,1 и 3,8 мг/г.

Исходя из интегральных кривых элюирования золота и серебра были рассчитаны величины констант скорости при различных температурах (табл. 4) и определены значения энергий активации процесса десорбции цианистых комплексов благородных металлов щелочными, тиокарбамидными и роданистыми растворами (табл. 5).

Установлено, что с повышением температуры равновесие смещается в сторону снижения концентрации сорбированного компонента в сорбенте.

Анализ экспериментальных данных (рис. 4) показал, что наиболее эффективным элюентом цианистых комплексов золота и серебра из АУ является щелочной раствор. Роданистый раствор для благородных металлов оказался менее эффективным. Тиокарбамид почти не десорбирует серебро вследствие образования в фазе сорбента сульфида серебра. При десорбции золота тиокарбамидным раствором из-

влечение металла с сорбента не превышает 50 %. Раствор, содержащий 1 % NaOH и 0,1 % NaCN (метод Zadra), при температуре кипения десорбирует > 95 % Au и Ag за 3-4 ч. После контактирования с углем раствор можно направлять в электролизер для осаждения десорбированного золота и серебра, затем нагревать и возвращать на обработку активированного угля.

Таблица 4

Влияние температуры на кинетику десорбции золота и серебра из АУ

Комплексы металлов	Температура, °С	Десорбент		
		Цианид	Тиокарбамид	Роданид
		К·10 ⁻⁴ , с ⁻¹		
Au(CN) ₂ ⁻	95	0,274	0,938	0,166
	80	0,189	0,672	0,104
	70	0,138	0,488	0,069
Ag(CN) ₂ ⁻	95	0,896	-	0,208
	80	0,659	-	0,135
	70	0,537	-	0,097

Таблица 5

Энергии активации десорбции золота и серебра из АУ

Десорбент	Комплексы металлов			
	Au(CN) ₂ ⁻		Ag(CN) ₂ ⁻	
	ε, %	E, кДж/моль	ε, %	E, кДж/моль
Щелочной р-р цианида	96,2	29,58	98,3	22,62
Тиокарбамид	44,5	26,31	3,4	-
Роданид	77,1	37,32	54,8	33,28

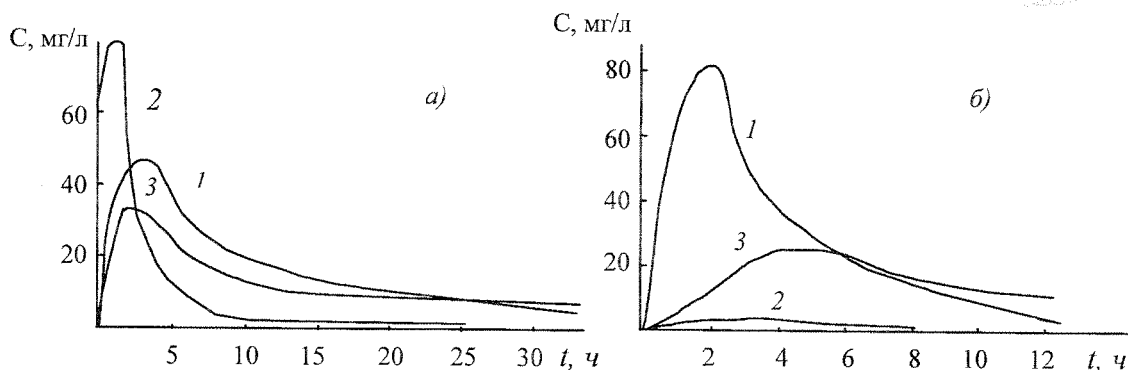


Рис.4. Выходные кривые десорбции цианистых комплексов золота (а) и серебра (б) из АУ различными элюентами при температуре 95 °С и удельной нагрузке элюента 4 ч⁻¹
1 - 1 % NaOH; 2 - 10 % CS(NH₂)₂, pH = 1; 3 - 10 % SCN⁻, pH = 3

Для восстановления сорбционных свойств АУ были исследованы возможности автоклавной регенерации, термической активации и обработки АУ минеральными кислотами.

Опыты по автоклавной регенерации сорбента проводили растворами различной концентрации гидроксида натрия (0,5-3,0 %) при изменении температуры в интервале 150-200 °С и времени обработки 1-3 ч.

Термическую активацию сорбента осуществляли при температурах 300 и 600 °С в течение 1 ч в инертной атмосфере.

При обработке сорбента минеральными кислотами изучали влияние следующих факторов: концентрации кислот в диапазоне 0,25-15,00 %, температуры 20-100 °С и времени контакта 1-5 ч.

Сорбционные свойства активированных углей оценивали путем снятия кинетических кривых сорбции из синтетических растворов.

Установлено, что на восстановление сорбционных свойств активированных углей при автоклавной регенерации в большей степени влияет продолжительность обработки и в меньшей – температура и концентрация щелочи.

Наиболее эффективно регенерация сорбента происходит при высокотемпературной активации 600 °С и при обработке сорбента растворами минеральных кислот. Однако температурная реактивация активированных углей имеет ряд существенных недостатков. В результате такой обработки происходит выгорание части сорбента, снижение его механической прочности и заметно растут энергетические затраты. Поэтому обработка сорбента растворами минеральных кислот является более предпочтительной.

Известен способ регенерации активированных углей путем их обработки 0,4-0,6 Н раствором соляной кислоты с целью удаления кальция, накапливающегося в порах сорбента в виде карбоната кальция. Применение серной кислоты для этого невозможно, так как ее взаимодействие с карбонатом кальция приводит к образованию гипса, блокирующего поры сорбента.

Поскольку потери активированных углей вследствие его истирания возмещаются дополнительными порциями сорбента, то снижение сорбционной активности сорбента за счет сорбированного кальция незначительно, и в производственных условиях операцию обработки активированных углей растворами соляной кислоты рекомендуется проводить периодически через 10-15 циклов в зависимости от скорости накопления кальция в сорбенте. При этом для регенерации активированных углей применение серной кислоты выгоднее, чем соляной, так как последняя имеет более высокую стоимость и требует специальных мер при ее хранении.

Опыты показали, что снижение концентрации серной кислоты ниже 0,5 % приводит к ухудшению регенерации активированных углей вследствие недостаточного количества кислоты для осуществления процесса гидролиза натриевой соли, образующейся после автоклавной щелочной обработки. Повышение концентрации серной кислоты выше 10 % также приводит к снижению степени регенерации сорбентов за счет образования сульфоглей [4], поскольку в процессе сорбции благородных металлов из цианистых растворов изменение ионообменных свойств сорбентов в сторону катионообменника снижает их сорбционную активность к золоту и серебру.

Оптимальное содержание серной кислоты в растворе для регенерации активированных углей составляет 0,5-10,0 %.

В работе оценена возможность многократного использования активированных углей в цикле сорбция-десорбция золота из цианистых растворов. Эксперименты проводили в условиях, приближенных к промышленным.

Установлено, что сорбционная емкость по золоту у сорбента, не прошедшего дополнительную регенерацию, снижается к четвертому циклу до 30 % от первоначальной.

Сорбционная способность активированных углей, регенерированных при 600 °С и 10 %-м раствором серной кислоты, снижается незначительно. Это свидетельствует об эффективности разработанного способа восстановления сорбционных свойств активированных углей.

Таким образом, данные активированные угли дают возможность применять их при переработке многочисленных мелких рудопроявлений и месторождений золота Центральных Кызылкумов способом кучного выщелачивания.

Существенными преимуществами предлагаемого для золотодобывающей отрасли промышленности АУ является простота технологии его получения, высокая механическая прочность и низкая себестоимость вследствие использования для его получения сельскохозяйственных отходов консервных заводов. Важно отметить и то, что сырьевая база таких сорбентов ежегодно пополняется самой природой. Особенно в Республике Узбекистан, где переработка фруктов достигает больших масштабов.

Литература

1. *Шарафутдинов У.З.* // Сб. трудов II Междунар. симп. «Золото Сибири». – Красноярск, 2-5 декабря 2001. С. 255.
2. *Шарафутдинов У.З., Колпакова Н.А.* // Сб. трудов научно-практич. конф. «Химия–XXI век: новые технологии, новые продукты». – Кемерово, 4-7 декабря 2001. С. 91-92.
3. *Колпакова Н.А., Шарафутдинов У.З.* // Цветные металлы. 2000. №8. С. 40-42.
4. *Шарафутдинов У.З., Колпакова Н.А.* // Горный вестник Узбекистана. 2001. №2. С. 71-72.
5. *Шарафутдинов У.З., Колпакова Н.А.* // Сб. трудов Междунар. конф. «Химия – XXI века: химия и химическая технология». – Томск, 2-4 октября 2000. С. 299-301.
6. *Шарафутдинов У. З.* // Сб. трудов 5 Респ. науч. конф. «Независимость Узбекистана – гарант развития его науки и технологии». – Ташкент, 5-7 июля. 2001. С. 243-246.

APPLICATION OF NATURAL SORBENTS FOR EXTRACTION OF GOLD AND SILVER

U.Z. Sharafutdinov, N.A. Kolpakova*, B.F. Shashkin*

*Navoysry mining and metallurgical enterprise,
Tomsk polytechnical university

In operation the outcomes of exploration on deriving and application activated carbons of kernelled from carp for extraction of gold and silver are submitted. From complicated on composition of industrial solutes by experiments is established, that optimal conditions for carbonization of kernelled from carp is $T = 750-800\text{ }^{\circ}\text{C}$, the activation $T = 850-860\text{ }^{\circ}\text{C}$. Active carbons have homogeneous microporous structure, have high values of a characteristic energy $E_0 = 26\text{ kJ mol}^{-1}$ at volume of micropores $W_0 = 0,32\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. Is established, that on selectivity to gold and they do not concede to silver to anion exchanger AM-2B. It is offered desorption to carry out by solutes containing 1 % NaOH and 0,1 % NaCN, at boiling point denudes > 95 % Au and Ag for 3-4 h. Regeneration of active coal will carry out at $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 10 % a solute of a sulfuric acid. Mechanical hardness not less than 85 %.

УДК 66.021.3.048.06:546.791

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ УРАНФТОРСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

**Ф.А. Дорда, В.В. Лазарчук, А.К. Ледовских, В.А. Матюха,
Э.А. Портнягина, В.В. Тинин**

ФГУП "Сибирский химический комбинат"

Разработана принципиально новая технологическая схема переработки уран-фторсодержащих растворов с предварительным концентрированием урана путем аммиачного осаждения. В ходе экспериментальных исследований выбраны оптимальные режимы проведения операций аммиачного