

На правах рукописи



Наумов Константин Дмитриевич

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ОСАЖДЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРОВ
КРУПНОДИСПЕРСНЫМ ЦИНКОМ**

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2019

Диссертация выполнена на кафедре металлургии цветных металлов Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель – кандидат технических наук, доцент
Лобанов Владимир Геннадьевич

Официальные оппоненты: **Лебедь Андрей Борисович**,
доктор технических наук, старший научный сотрудник, НЧОУ ВО «Технический университет УГМК» (г. Верхняя Пышма, Свердловская область), заведующий кафедрой металлургии;

Халезов Борис Дмитриевич,
доктор технических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник группы гидрометаллургии

Ведущая организация – ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск

Защита диссертации состоится «11» июня 2019 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И–420 (зал Учёного совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=313767>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сулицин Андрей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Цианистое выщелачивание остается самым распространенным методом извлечения золота в отечественной и мировой практике переработки золотосодержащего сырья. Важнейшей стадией этой технологии является извлечение золота из продуктивных растворов. Чаще всего содержание благородных металлов в цианистых растворах, получаемых при переработке типовых руд и бедных концентратов, не превышает несколько граммов в 1 м³. При этом, содержание примесных металлов, таких как медь, цинк, мышьяк, может превышать указанные значения на 2-3 порядка. В меньшей степени в цианистых растворах присутствуют свинец, сурьма, соли кальция, магния. Указанные особенности резко ограничивают выбор эффективных методов переработки продуктивных растворов цианирования.

На практике самым распространенным способом извлечения золота из щелочных цианистых растворов на протяжении почти 200 лет остается цементация электроотрицательными металлами. Важнейшими преимуществами цементации являются технологическая и аппаратурная простота, высокая скорость процесса и возможность за одну стадию получить высококондиционный продукт, который может быть направлен на аффинажные предприятия.

В середине 20-го столетия для руд, переработка которых сопряжена с образованием плохофильтруемых пульп, разработаны технологии выщелачивания золота в присутствии активированных углей (CIP) и ионитов (RIP). Указанные варианты сопряжены с использованием весьма дорогих сорбентов, не позволяют сразу получить товарный продукт и однозначно рассматриваются как вынужденные, более затратные технологии.

С учетом указанных особенностей альтернативных методов извлечения золота цементация является предпочтительным приемом в цианистых технологиях золотодобывающей промышленности. Совершенствование процессов цементации должно быть направлено на разработку условий использования более дешевых цементирующих металлов и дисперсных систем на их основе, снижение удельных расходов, получение более кондиционных цементных осадков. Снижение стоимости цементирующих металлов, например, может быть достигнуто применением дендритных цинковых порошков, полученных путём электроэкстракции из щелочных растворов выщелачивания цинксодержащих пылей сталеплавильных агрегатов.

Для решения указанных задач в настоящей работе изучены теоретические особенности получения и использования крупнодисперсных дендритных цинковых порошков, а также практические аспекты извлечения золота из цианистых

растворов методами традиционной цементации и цементации, совмещенной с электроэкстракцией.

Степень разработанности темы исследования

Изучение процессов цементации золота ведётся на протяжении всего периода работы данной технологии. Главным образом исследования процесса цементации связаны с выявлением кинетических характеристик в различных состояниях системы на вращающемся цинковом диске, и в приближенных к реальности условиях, на цинковых порошках. Среди исследований следует выделить работы Алкацева М.И., J.D. Miller, R.Y. Wan, T. Tran, C.Y. Yip.

Применительно к цианистым растворам с содержанием золота более 50 мг/дм³ в большей степени изучены особенности электроэкстракции золота на объёмные катоды из графитовых нитевидных материалов. Данная система подробно описана в работах В.К. Варенцова, А.Н. Кошева, А.И. Маслия, V. Reyes-Cruz, L.A.D. Barbosa.

Публикаций, отражающих результаты исследования закономерностей цементации золота с применением дендритных цинковых порошков, не выявлено. Сведения о совмещении цементационного и электроэкстракционного подхода к осаждению золота из цианистых растворов при исполнении объёмного катода из дисперсного цинка также отсутствуют.

Цель работы

Разработка научно обоснованных подходов восстановления золота из цианистых растворов, основанных на цементации с применением дендритных порошков и на комбинированном химическом и электрохимическом осаждении с применением объёмного катода из дисперсного цинка.

Задачи исследования:

1. Изучить физико-химические, гидродинамические свойства дендритных порошков, полученных электроэкстракцией из щелочного раствора. Определить эффективность их применения для цементации золота из цианистых растворов.

2. Исследовать кинетические параметры восстановления золота дендритным цинковым порошком.

3. Установить механизм восстановления золота при комбинировании электроэкстракции и цементации золота на цинке, установить роль внешнего катодного потенциала в данной системе.

4. Определить влияние морфологии объёмного цинкового катода на эффективность комбинированного осаждения золота.

Научная новизна и теоретическая значимость:

1. Впервые изучены кинетические закономерности цементации золота из цианистых растворов с применением дендритного цинкового порошка, полученного электроэкстракцией. Обнаружено, что константа скорости реакции

цементации, характеризующая динамику осаждения золота с применением дендритных порошков, превосходит константу скорости, характерную для порошков, традиционно применяемых в практике цементации в 1.3-1.6 раз.

2. Впервые обнаружено и объяснено меньшее гидравлическое сопротивление дендритных порошков по отношению к традиционным в условиях перколяционного осаждения золота из цианистых растворов.

3. Предложен механизм комбинированного химического и электрохимического осаждения золота из цианистых растворов на цинковый катод – электроцементация. Впервые установлено, что внешняя поляризация цинка в цианистых золотосодержащих средах сопровождается переосаждением цинка, что позволяет сократить расход цинка и увеличить интенсивность осаждения золота за счёт реализации процесса на высокоразвитой поверхности свежевостановленного цинка.

4. Впервые установлен потенциал ($\sim -1.16\text{В} - -1.2\text{В}$ (НВЭ)), достаточный для протекания механизма электроцементации из растворов с содержанием 50 мкмоль/дм^3 золота, 0.04 моль/дм^3 свободного цианида.

5. Установлено, что площадь активной поверхности объёмного цинкового электрода напрямую влияет на возможность реализации механизма электроцементации. С увеличением активной площади поверхности электрода, по причине неравномерности распределения потенциала, минимизируется количество участков, обладающих достаточным потенциалом для восстановления цинка.

Практическая значимость работы:

1. Гидравлическая проницаемость дендритного порошка без пористых добавок превышает пропускную способность традиционного порошка, смешанного с инертной пористой добавкой, на 25-30%. При длительном цикле цементации с применением дендритного порошка удаётся осадить золота больше, чем при цементации традиционным порошком при прочих равных условиях. Описанные закономерности позволяют утверждать, что экспериментальный порошок может быть с высокой эффективностью использован в традиционных схемах цементации на золотоизвлекательных фабриках.

2. Предложен способ цементации золота в режиме кипящего слоя с механическим малоинтенсивным перемешиванием, показана эффективность его применения по отношению к растворам выщелачивания золотосодержащих концентратов. Выявлены степени влияния таких факторов, как крупность частиц, интенсивность перемешивания, удельная скорость подачи раствора.

3. Разработана и обоснована технология электроцементационного осаждения золота с применением дисперсного цинкового катода в режимах кипящего слоя и перколяции.

4. Установлено, что принудительная катодная поляризация цинка от внешнего источника тока позволяет снизить удельные операционные затраты и повысить степень извлечения золота.

Методология и методы диссертационного исследования

Исследования выполнены в лабораторных и промышленных условиях с применением методов планирования эксперимента (Statgraphics Centurion) и компьютерных программ обработки данных.

В работе использованы методы анализа: атомно-абсорбционный (Analytic Jena nova 300), лазерно-дифракционный (Sympatec HELOS&RODOS), электронно-микроскопический (Jeol JSM-6390LA), метод Брюнера-Эммета-Теллера (Gemini VII 2390) рентгенофлуоресцентный (Shimadzu EDX-7000), титриметрический (определение свободного цианида прямым титрованием раствором нитрата никеля).

Поляризационные исследования выполнены на электрохимической станции Zive SP2 с установкой вращающегося диска Вольта EM-04.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментальных исследований цементации золота дендритными порошками в режимах перколяции и кипящего слоя. Оптимальные условия цементации в разных режимах

2. Кинетические и гидродинамические особенности осаждения золота с применением дендритных цинковых порошков.

3. Механизм и экспериментальные исследования осаждения золота на объёмный цинковый катод из цианистых растворов под действием внешнего тока.

4. Результаты полупромышленных исследований эффективности работы дендритных порошков в условиях цементации золота из цианистого раствора. Результаты полупромышленных испытаний технологии электрохимического осаждения золота на катоднополяризованный дисперсный цинковый электрод.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность обеспечивается надёжностью исходных данных, применением стандартизированных методик анализа, современных средств и методик проведения эксперимента, а также ответственным подходом автора к обработке экспериментальных данных. Результаты исследований подтверждаются их воспроизводимостью.

Результаты работы представлялись на четырех международных научно-технических конференциях. По теме диссертации опубликовано 4 работы в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах Scopus, Web of Science, получено 3 патента РФ на изобретение.

Личный вклад автора

Научно-теоретическое обоснование, формирование цели и направления исследований, выполнение лабораторных и полупромышленных исследований, анализ и обобщение полученных результатов, поиск закономерностей, подготовка научных публикаций и текста диссертации.

Автор выражает благодарность научному руководителю, кандидату технических наук Лобанову Владимиру Геннадьевичу, а также коллективу кафедры металлургии цветных металлов УрФУ за помощь в работе над диссертацией.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель работы, задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** рассмотрены теоретические аспекты цементации золота цинковыми порошками из цианистых растворов. Показаны недостатки традиционного аппаратного подхода, который основан на фильтрации золотосодержащего раствора под давлением через слой освинцованного мелкодисперсного цинкового порошка: высокое гидравлическое сопротивление цементирующего слоя, что требует внесения инертной пористой добавки; низкая производительность фильтров, обусловленная необходимостью поддержания малой толщины цементирующего слоя на фильтре; ограниченная длительность цикла цементации; низкое содержание золота в конечном цементате. Описаны известные методы электроэкстракции золота из цианистых растворов, основанные на применении электродов с высокоразвитой поверхностью и их недостатки, связанные с высокой стоимостью катодов и сложностями в их переработки.

На основе проведенного литературного обзора сформулированы основные направления исследования.

Вторая глава посвящена изучению кинетических и технологических аспектов цементации золота из цианистых растворов крупнодисперсным цинковым порошком (рисунок 1), полученным электроэкстракцией из щелочного раствора («электролизный» порошок), и сравнению с показателями цементации порошком, применяемым в промышленности на золотоизвлекательных фабриках («традиционный» порошок). Свойства порошков представлены в таблице 1.

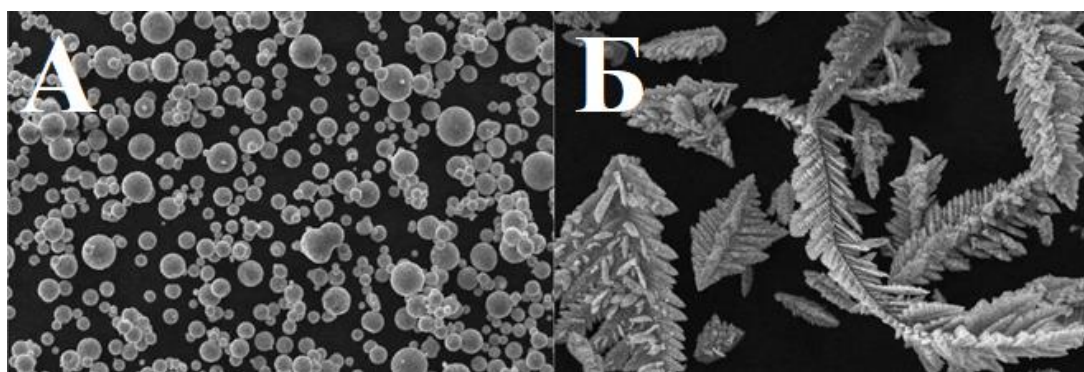


Рисунок 1 – Микрофотоснимки цинковых порошков с приближением $\times 1000$, традиционный порошок (А), электролизный порошок (Б).

Таблица 1 – Физико-химические свойства изучаемых порошков

Порошок	Насыпная плотность, г/см ³	Средний диаметр частиц порошка, мкм	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Количество металлического цинка в порошке, %
Традиционный	2.51	5	1.16	98.5
Электролизный	0.81	39	3.02	91.0

Лабораторные исследования проводили в установке, моделирующей работу Меррилл-Кроу технологии (перколяционный режим подачи раствора) и в установке с псевдо-оживленным цементирующим слоем (кипящий слой).

Состав использованных в работе растворов представлен в таблице 2. Высокое содержание золота в растворах обусловлено необходимостью уверенного определения целевого металла в маточном растворе и корректного сравнения эффективности работы порошков. В опытах к традиционному цинковому порошку добавляли перлит (для создания гидропроницаемого слоя), оба порошка освинцовывали в растворе №1 (с целью увеличения площади поверхности), растворы обескислороживали (для снижения непродуктивного расхода цинка).

Таблица 2 – Состав растворов

№	Содержание золота, мкмоль/дм ³	Содержание цинка, ммоль/дм ³	Содержание NaCN, моль/дм ³	pH	Суммарное содержание примесей цветных металлов, ммоль/дм ³
1	0	<0.3	0.04	11	<1
2	50.8	<0.3	0.04	11	<1
3	253.8	<0.3	0.04	11	<1
4	284.3	3.2	0.05	11.1	~10

Установка, имитирующая работу Меррилл-Кроу технологии, имела цилиндрический корпус с ложным днищем, поверх которого располагался цинковый порошок. Раствор в установку подавался под давлением. Высоту цементирующего слоя в опытах с перколяционным режимом подачи раствора поддерживали на уровне 5 мм (аналогично промышленным агрегатам).

При пористости ложного днища 16-40 мкм и давлении раствора 0.01 МПа гидравлическая проницаемость электролизного порошка в начальной стадии превышает пропускную способность традиционного порошка с перлитом в 1.3 раза. Со временем разрыв между порошками увеличивается (рисунок 2).

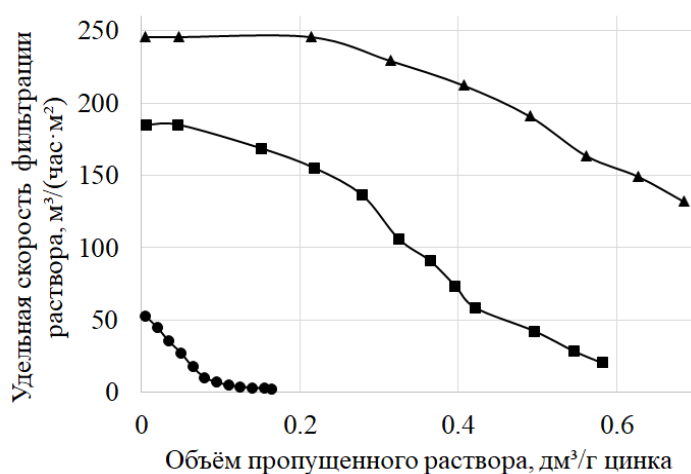


Рисунок 2 – Пропускная способность освинцованных порошков (раствор №4); ● – традиционный порошок без добавления перлита, ■ – традиционный порошок с добавлением перлита, ▲ – электролизный порошок без добавления перлита

Установлено, что при удельной скорости подачи раствора до 2 м³/(ч·м²) в режиме перколяции (на практике цементацию ведут в диапазоне 1-1.6 м³/(ч·м²)) степень извлечения золота традиционным и электролизным порошками превышает 96-98%. По мере расходования цинка концентрация золота в исходящем маточном растворе увеличивается (рисунок 3).

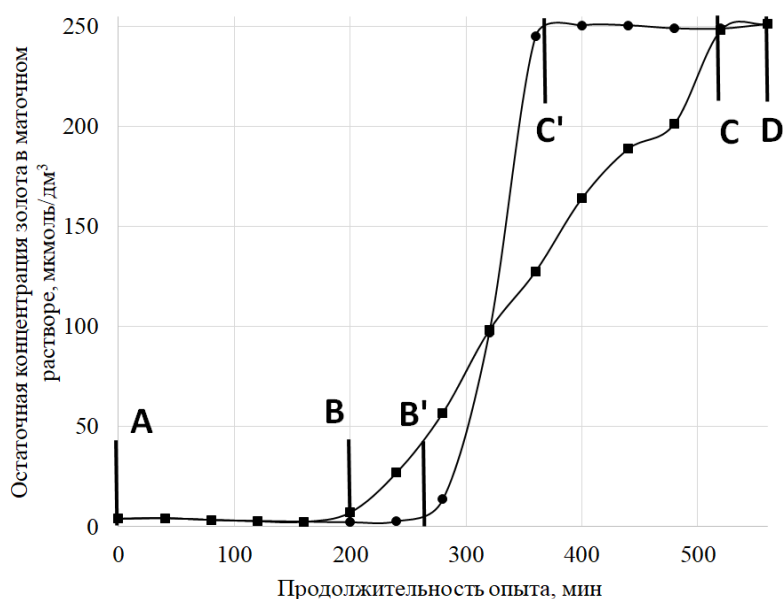


Рисунок 3 – Динамика цементации золота по мере растворения порошка (раствор №3, установленная скорость подачи раствора 1 м³/(ч·м²)); ● – традиционный порошок, ■ – электролизный порошок 39 мкм

Степень осаждения золота в рабочем режиме (участки АВ и АВ') превышает 97%. По мере срабатывания порошков выявляются отличия в динамике осаждения (участки ВС и В'С'): при использовании традиционного порошка через 260 минут от начала эксперимента происходит резкий рост содержания золота в маточном растворе (проскок), после чего цементация прекращается, при осаждении электролизным порошком повышение концентрации золота в растворе более плавное, однако снижение степени извлечения начинается раньше (200 минут). На практике традиционный порошок не позволяет реализовать всю длительность участка эффективной цементации (АВ') по причине запираания фильтровальной поверхности. Несмотря на меньшую длительность участка с максимальным извлечением золота, электролизным порошком, в общей сложности, осаждается золота на 5-10% больше, чем традиционным, за счёт более плавного торможения цементации.

Формально-кинетический анализ цементации золота из цианистых золотосодержащих растворов с применением различных цинковых порошков проводили в лабораторном стакане с механическим перемешиванием (1000 мин⁻¹, объём установки 1 дм³). С целью увеличения точности измерений быстропротекающего процесса для построения каждой кривой выполнено 11 опытов (каждая точка на графиках соответствует отдельному опыту). Порошки в данных опытах не подвергали освинцеванию.

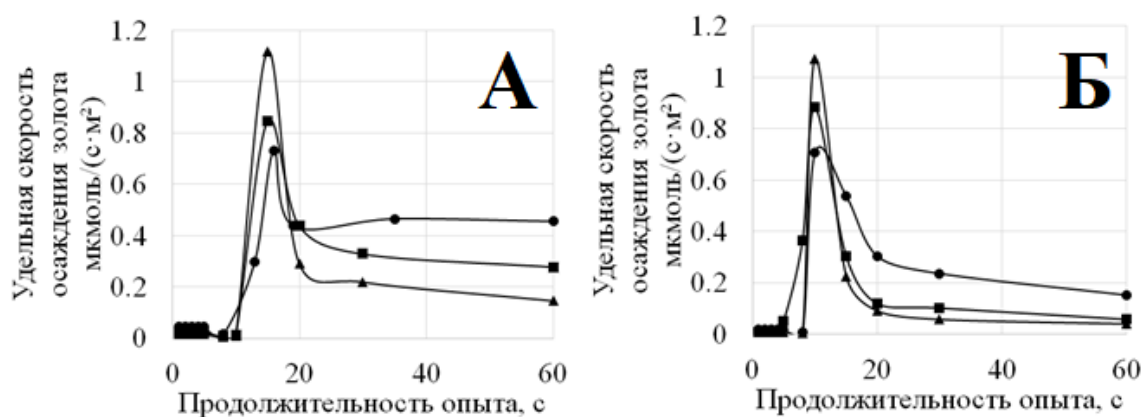


Рисунок 4 – Удельная скорость цементации при осаждении золота из раствора №2 традиционным (А) и электролизным (Б) порошками; относительный расход цинка, $\gamma(\text{Zn})/\gamma(\text{Au})$: ● – 100, ■ – 200, ▲ – 300

Пиковые скорости осаждения золота, отнесённые на единицу площади поверхности, у традиционного и электролизного порошков практически равны, однако абсолютные скорости осаждения, без учёта площади поверхности, у электролизного порошка в 2.6 раза больше, чем у традиционного.

Графическим методом установлено, что цементация золота цинковыми порошками в изучаемых условиях соответствует псевдопервому порядку (рисунок 5). Определены константы скорости реакции (таблица 3).

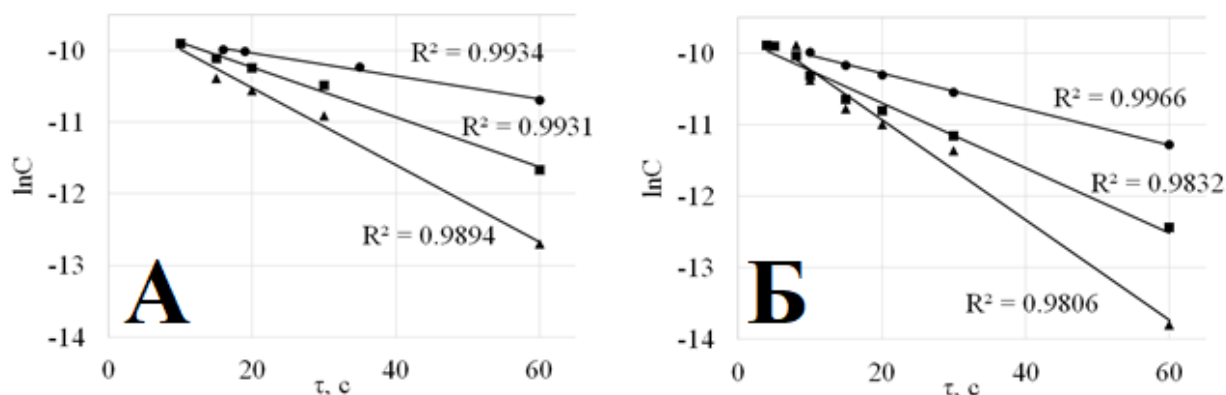


Рисунок 5 – Графическое определение порядка реакции цементации из цианистого раствора №2 для традиционного (А) и электролизного (Б) порошков; относительный расход цинка, $\Gamma(\text{Zn})/\Gamma(\text{Au})$: ● – 100, ■ – 200, ▲ – 300

Таблица 3 – Константы скорости цементации

Константа скорости реакции	Относительный расход традиционного цинкового порошка, $\Gamma(\text{Zn})/\Gamma(\text{Au})$			Относительный расход электролизного цинкового порошка, $\Gamma(\text{Zn})/\Gamma(\text{Au})$		
	100	200	300	100	200	300
k, c^{-1}	0.016	0.035	0.053	0.026	0.045	0.070

Повышенная скорость цементации электролизным порошком, главным образом, объясняется высокой удельной площадью поверхности цинка.

Для осаждения золота из богатых цианистых растворов, образующихся в небольших объёмах при выщелачивании золотосодержащих концентратов, нет общепризнанной технологической и аппаратурной концепции. Одним из возможных вариантов организации процесса цементации является осаждение золота в псевдо-ожиженном слое цинковых частиц.

Исследование цементации в режиме кипящего слоя вели на установке конического типа с механическим малоинтенсивным перемешиванием (рисунок 6).

Без механической агитации слоя образуются локальные промывы, снижающие эффективность работы цементирующего слоя. Дендритный порошок, за счёт высокой крупности частиц проявил большую равнодоступность псевдо-ожиженного слоя.

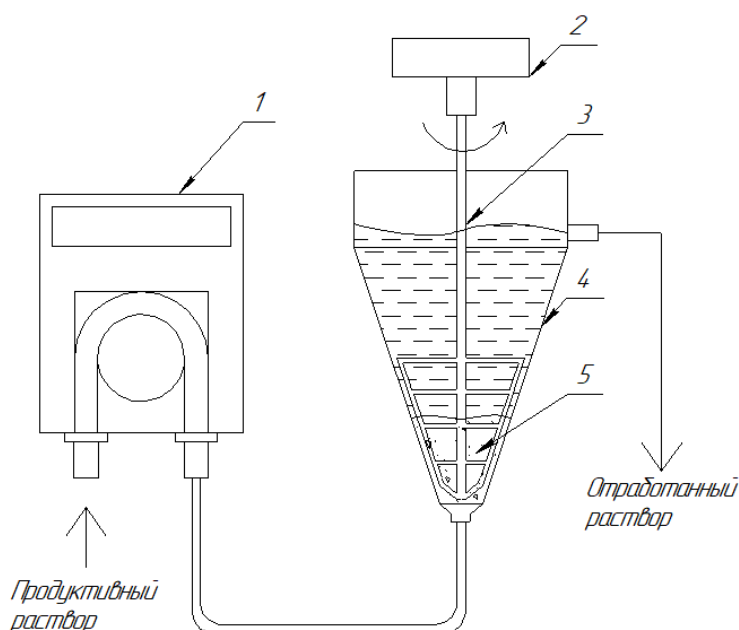


Рисунок 6 – Лабораторный цементатор, работающий в режиме кипящего слоя;

1 – перистальтический насос, 2 – перемешивающее устройство, 3 – вал с лопастями, 4 – корпус цементатора, 5 – слой цинкового порошка

Для определения оптимальных условий работы установки и анализа значимости таких факторов, как размер частиц порошка, количество оборотов перемешивающего устройства, удельная скорость подачи раствора на степень извлечения золота составлен ортогональный центральный композиционный план со «звёздными» точками.

Полученная модель характеризуется следующим уравнением (коэффициент детерминации $R^2 = 90.1\%$):

$$E_{X_{Au}} = 64.73 + 0.05 \cdot PS + 4.23 \cdot SR + 12.82 \cdot SFR - 0.0005 \cdot PS^2 - 0.01 \cdot PS \cdot SR - 0.009 \cdot PS \cdot SFR - 0.16 \cdot SR^2 - 0.36 \cdot SR \cdot SFR - 2.47 \cdot SFR^2$$

где $E_{X_{Au}}$ – степень извлечения золота, %

PS – размер частиц, мкм

SR – скорость перемешивания, мин^{-1}

SFR – удельная скорость подачи раствора, $\text{м}^3/(\text{час} \cdot \text{м}^2)$

Анализ уравнения в безразмерных величинах позволяет заключить, что наиболее значимым фактором в данной системе является удельный расход раствора (данный показатель непосредственно связан с продолжительностью контакта раствора с цинковым порошком). Вторым по значимости фактором является крупность частиц, третьим – скорость перемешивания. Совместное влияние двух наиболее значимых факторов представлено на рисунках 7, 8.

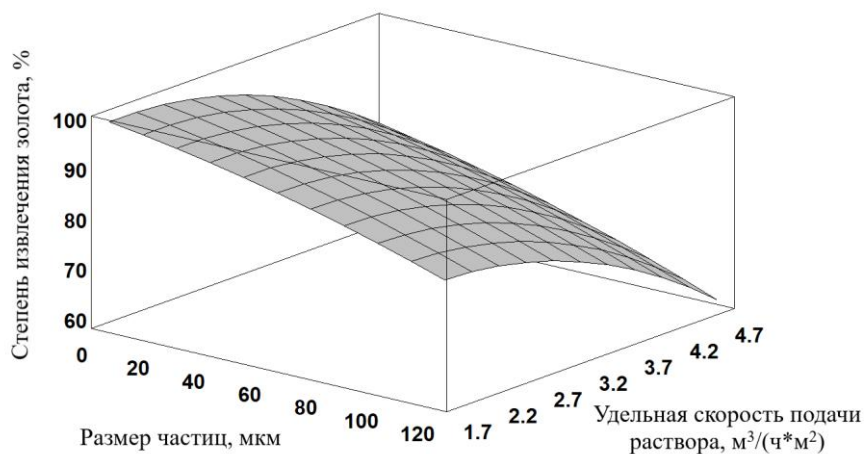


Рисунок 7 – Совместное влияние размера частиц и удельной скорости подачи раствора на степень извлечения золота при скорости перемешивания 10 мин^{-1}

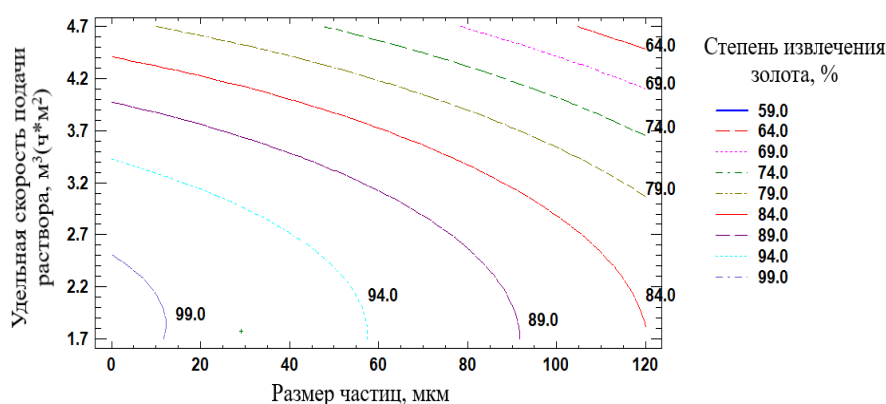


Рисунок 8 – Контурный график влияния размера частиц и удельной скорости подачи раствора на степень извлечения золота при скорости перемешивания 10 мин^{-1}

Оптимальные значения факторов составили: размер частиц порошка $\sim 39 \mu\text{м}$, скорость перемешивания $\sim 10 \text{ мин}^{-1}$, удельная скорость подачи раствора $\sim 1.7 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$. Расчётное и реальное извлечение золота при указанных значениях параметров составили 96.8% и 96.9%, соответственно.

В третьей главе исследован механизм совмещенного цементационного и электроэкстракционного осаждения золота с применением цинковых порошков в качестве объёмного катода и возможность его реализации для извлечения золота из растворов с содержанием золота более 50 мкмоль/дм^3 . Литературные данные и предварительные исследования указывают, что при катодной поляризации электроотрицательного металла могут попутно происходить реакции простой цементации. Вследствие этого к изучаемому процессу применим термин электроцементация.

Механизм электроцементации золота был изучен на вращающемся цинковом (марки Ц0) дисковом электроде. Скорость вращения электрода – 1000 мин^{-1} . Объём электролизной ячейки 25 см^3 .

Принципиальную возможность и степень перехода цинка в раствор при наложении тока от внешнего источника исследовали (рисунок 9) в потенциостатическом режиме. Каждая точка на графике в данном случае является отдельным опытом, в котором диск выдерживался в цианистом золотосодержащем

растворе на протяжении 20 минут при заданном потенциале. Раствор анализировали по окончании опыта на содержание цинка.

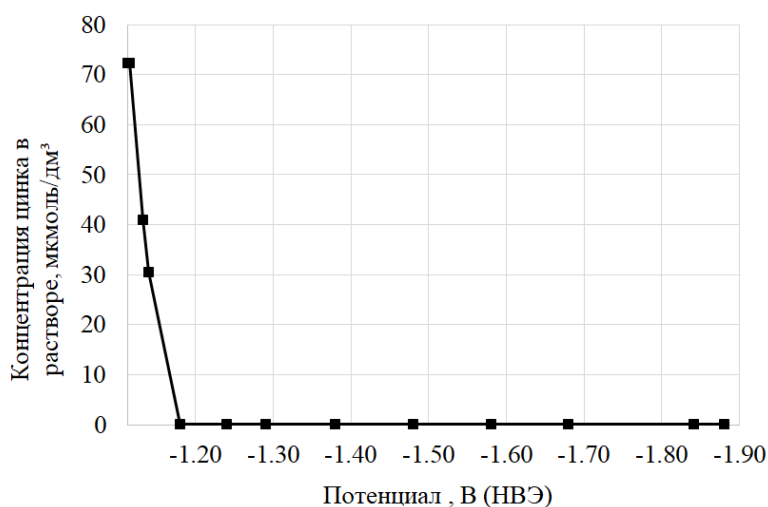


Рисунок 9 – Зависимость концентрации цинка в растворе (раствор №2) от потенциала

Достижение потенциала -1.18В характеризуется полным отсутствием цинка в растворе. Со смещением потенциала в сторону более отрицательных значений меняется характер осадка на диске, от золотой плёнки (при потенциалах от -1.1В до -1.18В) к серому покрытию с золотыми переливами (рисунок 10). Серо-золотой осадок наблюдается, если потенциал диска отрицательнее, чем -1.18В . Характер осадка и отсутствие примесных элементов (в том числе цинка) в исходном растворе позволяют утверждать, что цинк в данной системе восстанавливается электрохимически вместе с золотом, образуя совместный компактный осадок. При этом параллельно протекают процессы контактного вытеснения с переходом цинка в раствор и совместной электроэкстракции Au и Zn на поверхности диска.

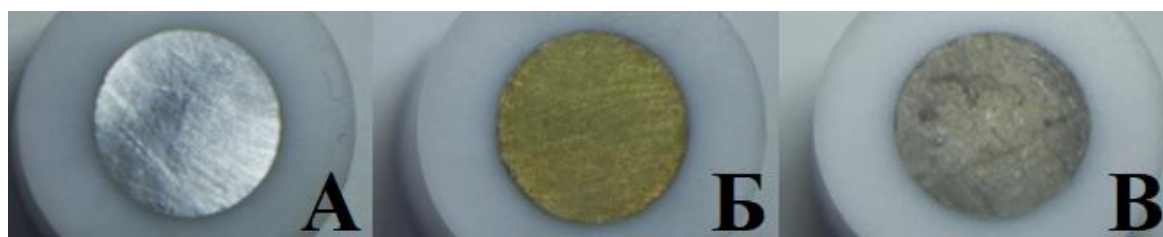


Рисунок 10 – Фотографии поверхности цинкового вращающегося электрода; А – исходная поверхность диска, Б – после цементации, В – после электроцементации в условиях, обеспечивающих восстановление цинка (-1.18В (НВЭ)).

Изучена динамика растворения цинка и осаждения золота при разных значениях потенциала. Обнаружено, что при катодной поляризации пиковая скорость осаждения золота смещается ближе к началу процесса. Кривая скорости растворения цинка проходит через экстремум, который совпадает с пиком скорости осаждения золота, что объясняется протеканием реакции цементации (рисунок 11).

При потенциале отрицательнее, чем -1.18В скорость растворения цинка полностью компенсируется его катодным восстановлением.

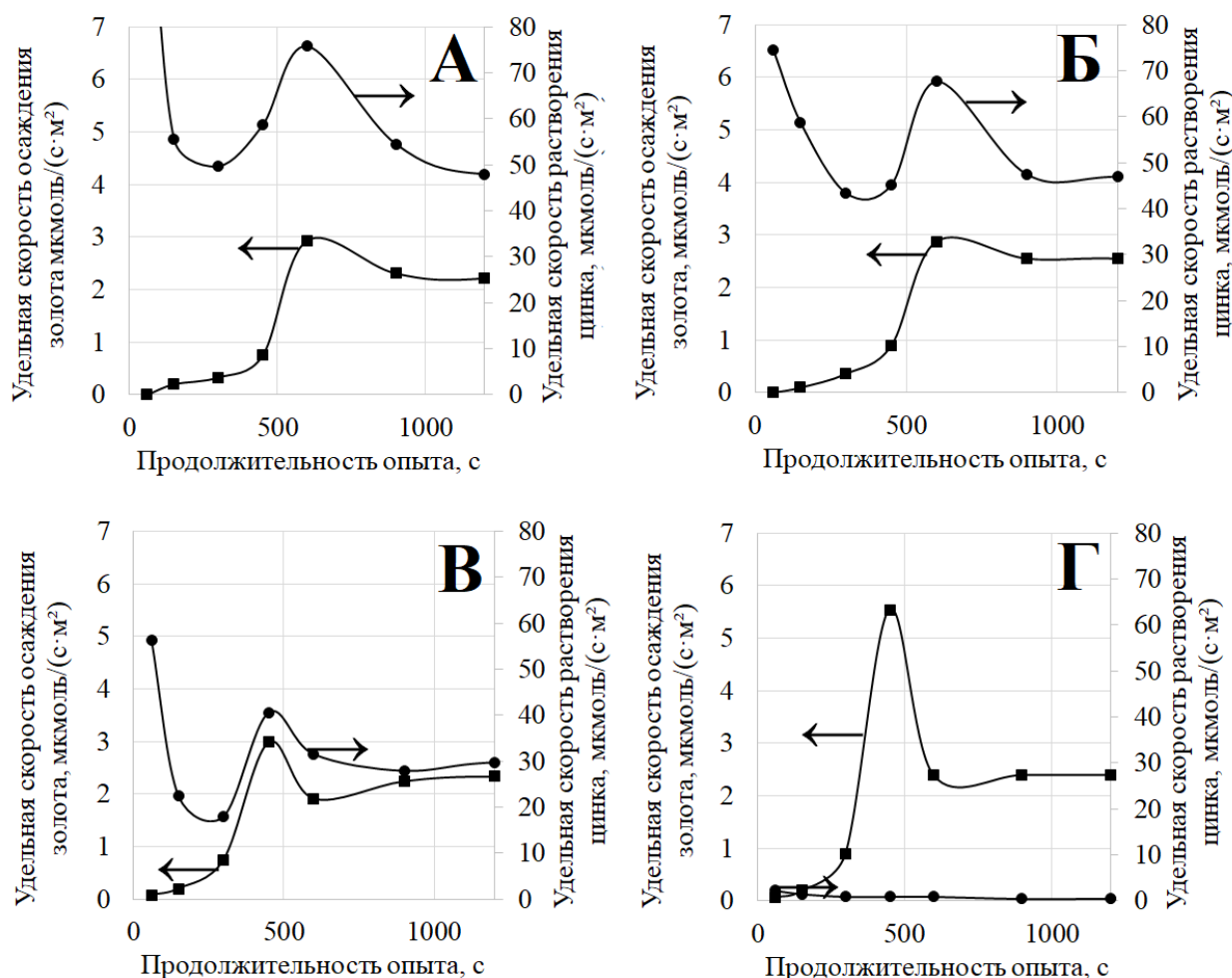


Рисунок 11 – Сопоставление пиков скоростей растворения цинка и осаждения золота (раствор №2); А – контактный обмен без внешнего тока, Б – -1.12В , В – -1.14В , Г – -1.48В

Разница в скоростях восстановления золота из цианистого раствора становится заметной в опытах на диске только при длительном эксперименте (120 минут). Значительный положительный эффект электроцементации достигается (таблица 4) при краткосрочном наложении внешнего катодного потенциала (на протяжении 5 минут через каждые 25 минут простой цементации).

В результате краткосрочного смещения потенциала восстанавливается цинк, перешедший в раствор при цементации, и, как следствие, обновляется поверхность диска. После отключения внешнего тока продолжается обычная цементация. В области выделения водорода (-1.48В) образуется рыхлый осадок свежевосстановленного цинка, за счёт образования газообразной фазы. Рыхлый

осадок характеризуется меньшим диффузионным сопротивлением, что является предпочтительным с точки зрения увеличения скорости восстановления золота.

Таблица 4 – Показатели осаждения при различных значениях потенциала и длительности его наложения, продолжительность каждого опыта 120 минут

Показатель	Периоды цементационного и электрохимического осаждения $\tau_{\text{цем-я}}/\tau_{\text{эл-з}}$, мин/мин; Потенциал от внешнего источника, В		
	120/0; -	25/5; -1.18	25/5; -1.48
Остаточная концентрация золота в растворе, мкмоль/дм ³	36.95	33.81	29.84
Удельная скорость осаждения золота, мкмоль/(с·м ²)	1.70	2.08	2.57

Реализация процесса по механизму электроцементации в реальных системах (с дисперсным катодом) достигается в силу нестабильности физико-химических условий в объёме цинкового электрода. Нестабильность условий, прежде всего потенциала в конкретной точке объёмного катода, обусловлена осаждением цветных металлов, изменением гидропроницаемости локальных зон (по мере растворения цинка и восстановления цветных металлов) и образованием газообразного водорода в объёме цинка (что ведёт к снижению гальванической связи с токоподводом в местах, где образовался водород).

Зафиксированные на вращающемся диске закономерности указывают, что электроцементация золота на отдельно взятой частице в объёме дисперсного цинкового катода будет складываться из следующих стадий:

- цементация золота, в результате которой частицы цинка, не имеющие достаточной гальванической связи с токоподводом, окисляются;
- смена физико-химического состояния данного участка объёмного катода (частица приобретает потенциал, достаточный для восстановления цинка);
- электрохимическое восстановление комплексных анионов цинка, мигрирующих за счёт конвекции от участков, где происходит цементация;
- восстановление золота электронами от внешнего источника тока и за счёт продолжающейся цементации. Образование комбинированного Au-Zn осадка;
- смена физико-химического состояния описываемого участка объёмного катода, перевод его обратно в режим простой цементации;

Для изучения возможностей реализации преимуществ электроцементации в реальных условиях выполнены исследования с объёмными катодами из дисперсного цинка в режимах кипящего слоя и перколяции.

Контроль потенциала в условиях электролиза с применением катода из дисперсного цинка не представляется возможным. Во-первых, его распределение по объёму катода является неравномерным. Во-вторых, во время опыта картина распределения потенциала по объёму меняется.

В качестве показателя, определяющего вклад электроэкстракции в общий процесс извлечения золота выбрана концентрация цинка в исходящем маточном растворе.

Для сравнения условий различных опытов между собой, по причине отсутствия данных о потенциале объёмного катода, использовали значение расчётной плотности тока, отнесённой на единицу площади поверхности порошка.

Цинковые порошки при изучении процесса электроцементации не освинцовывали, цианистый раствор не подвергался обескислороживанию.

Концентрация цинка в маточном растворе при катодной поляризации электролизного порошка в состоянии кипящего слоя снижается максимум на 10-12%. Повышение потенциала, и, как следствие, расчётной плотности тока интенсифицирует выделение водорода в объёме цинка и на катодном токоподводе, что ведёт к разрыву гальванической связи между цинком и токоподводом. В результате электроцементация прекращается и продолжается простая цементация (рисунок 12).

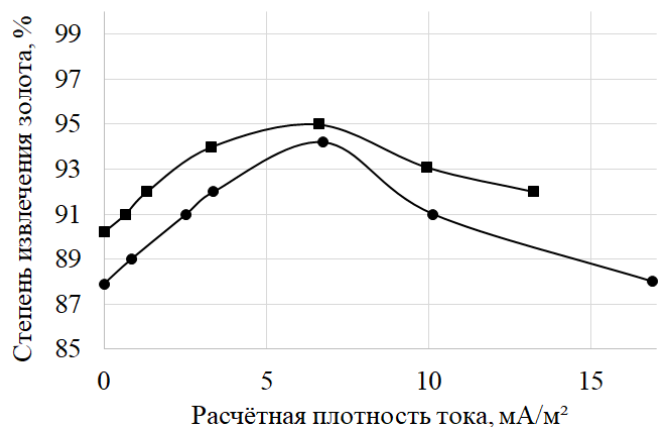


Рисунок 12 – Влияние расчётной плотности тока на извлечение золота в режиме кипящего слоя (раствор №2); ● — традиционный порошок, ■ — электролизный порошок

Слабый контакт между частицами объёмного катода, характерный для кипящего слоя в целом, усложняет задачу восстановления цинка электрическим током. Перколяционный режим подачи раствора, при котором слой цинкового порошка прижимается к фильтрующей поверхности давлением раствора, обеспечивает более благоприятные условия для протекания электрического тока.

Применение объёмных цинковых катодов с различной удельной площадью поверхности показало, что с уменьшением активной поверхности увеличивается степень восстановления цинка и вероятность реализации механизма электроцементации. Применение цинковой стружки, в частности, ведёт к

восстановлению цинка до следовых значений, однако, степень осаждения золота не превышает 50%.

При перколяционном режиме подачи раствора электроцементация с применением электролизных порошков, позволяет восстанавливать цинк на 30-40% больше, относительно опытов с псевдо-оживленным слоем цинка (рисунок 13).

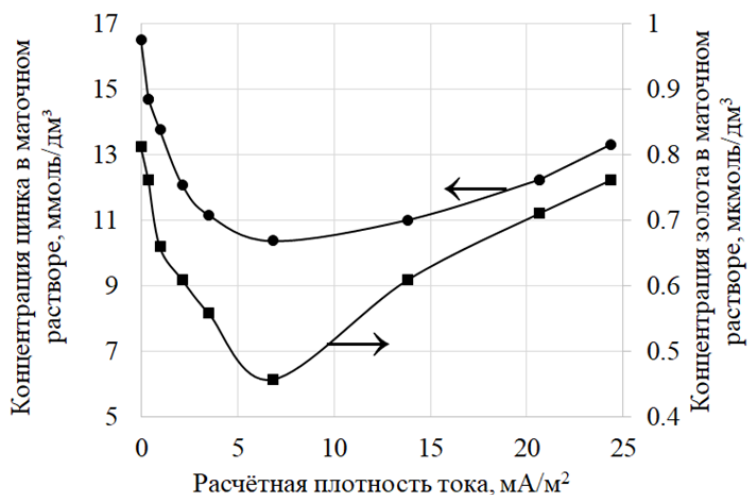


Рисунок 13 – Влияние расчётной плотности тока на концентрацию золота и цинка в маточном растворе при электроцементации с применением электролизного порошка в режиме перколяции (раствор №2)

Лучший результат с точки зрения полноты осаждения золота и восстановления цинка достигнут (рисунок 14) с применением крупнодисперсного порошка, полученного диспергацией расплава («распылённый» порошок). За счёт большого размера частиц (56 mkm) данный порошок не создаёт гидравлического сопротивления. Удельная площадь поверхности такого порошка – 0.04 m^2/g , насыпная плотность – 4.8 g/cm^3 , количество металлического цинка – 95.3 %.

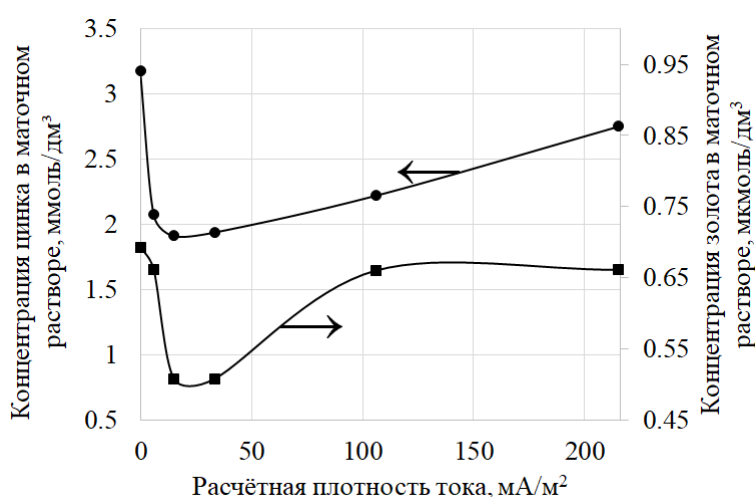


Рисунок 14 – Влияние расчётной плотности тока на концентрацию цинка и золота в маточном растворе при электроцементации на распылённый порошок в режиме перколяции (раствор №2)

Переход цинка в раствор при осаждении золота в режиме перколяции с применением крупнодисперсного порошка, полученного плавкой в 6-7 раз меньше, чем при электроцементации на дендритный порошок.

Положительный эффект электроцементации в значительной мере проявляется при длительном цикле осаждения (рисунок 15).

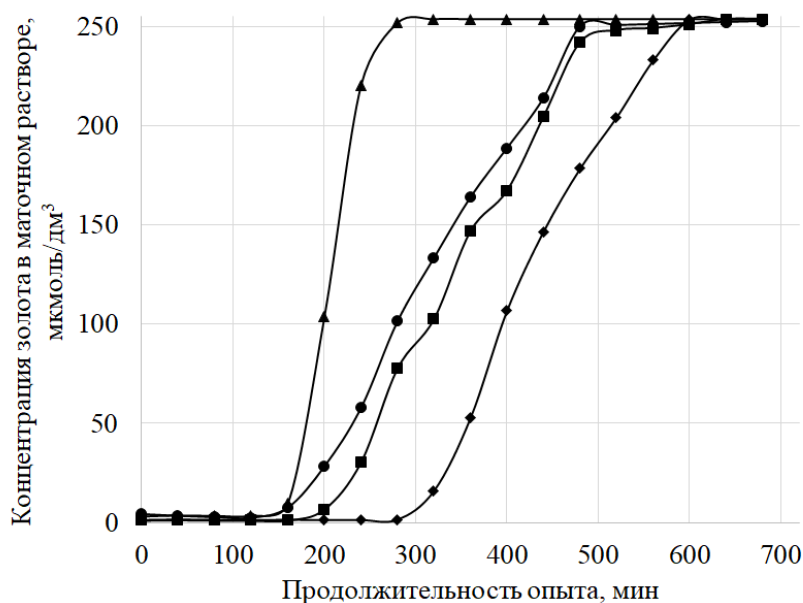


Рисунок 15 – Динамика осаждения золота при цементации и электроцементации (раствор №3, скорость подачи раствора 1 мЗ/(ч·м²)); ● – электролизный порошок без внешнего тока, ■ – электролизный порошок, 7 мА/м², ▲ – распылённый порошок без внешнего тока, ◆ – распылённый порошок, 15 мА/м²

Длительный цикл осаждения показывает, что катодная поляризация электролизного порошка позволяет увеличить количество извлечённого золота на 4%. Для крупнодисперсного порошка, полученного плавкой, различие в степени осаждения с катодной поляризацией и без неё гораздо более значимое и составляет 31%. Причём, по причине низкой удельной площади поверхности, распылённый порошок во время цементации (без тока) перестаёт осаждать золото значительно раньше, чем электролизный. Однако, при воздействии на него внешним током, начинает работать механизм электроцементации, в результате чего извлечение золота на распылённый порошок увеличивается на 12-16%, относительно электролизного.

Четвертая глава посвящена полупромышленным испытаниям цементации золота с применением электролизного порошка и полупромышленным испытаниям технологии электроцементации.

Цементацию электролизным порошком выполняли в условиях участка выщелачивания концентратов на территории опытного предприятия ООО «СП Союз», республика Казахстан (получен акт испытаний). Цементацию вели как в режиме перколяции, так и в режиме кипящего слоя. Были изготовлены установки периодического (цементация в режиме перколяции) и непрерывного (в режиме кипящего слоя) действия. Установка для цементации в режиме перколяции состояла из бака объёмом 200 дм³ и съёмной кассеты с ложным днищем. Раствор в бак подавался периодически и продавливался через цементирующий слой давлением азота. Установка для цементации в режиме кипящего слоя (объём

180 дм³) конструктивно подобна установке, использованной в лабораторных исследованиях.

Порошки освинцовывали, раствор обескислороживали. Удельная скорость подачи раствора при цементации в режиме перколяции - 1.1 м³/(час·м²). Параметры работы установки с кипящим слоем цинка выбраны на основании оптимизационных исследований в лабораторных условиях.

Аналогично лабораторным исследованиям, электролизный порошок осадил на 5-10% золота больше, чем традиционный за весь цикл цементации (рисунок 17).

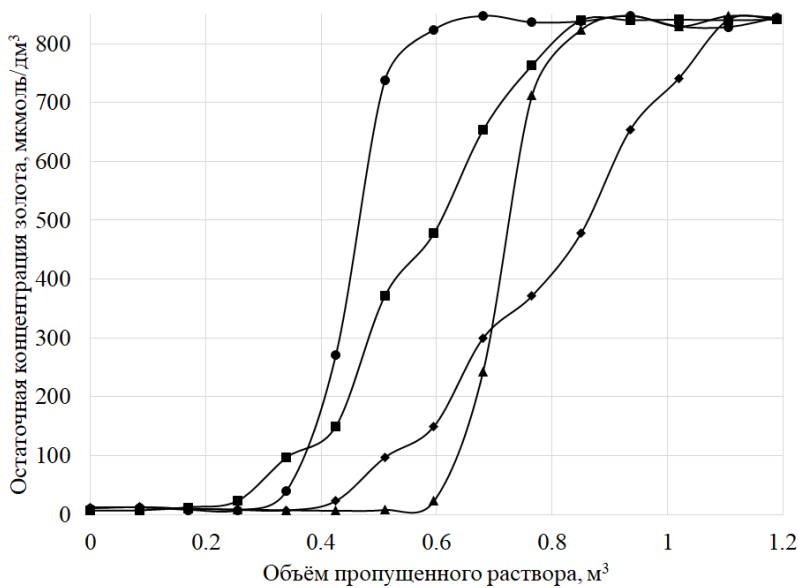


Рисунок 17 – Динамика осаждения золота, полупромышленные опыты (853 мкмоль/дм³ Au⁺, pH 10.8); ● – традиционный порошок, кипящий слой, ■ – экспериментальный порошок, кипящий слой, ▲ – традиционный порошок, перколяция, ◆ – экспериментальный порошок, перколяция

Полупромышленными испытаниями подтверждено, что применение электролизных порошков позволит отказаться от внесения в систему инертных пористых добавок. Полупромышленные испытания позволили установить расход электролизного порошка для цементации золота из цианистых растворов, который, при большей степени извлечения золота, оказался на 4-7% меньше, чем расход традиционного порошка.

Пилотные полупромышленные испытания процесса электроцементации вели в перколяционном режиме. Исследования выполнены на территории предприятия НПП «Золто», город Екатеринбург (получен акт испытаний). Традиционный цинковый порошок (марки ПЦР-0) был смешан с цинковыми гранулами в соотношении 1:1 по массе для создания гидропроницаемого объемного катода. Полупромышленные исследования показывают (таблица 6), что наложение катодного потенциала на объемный цинковый электрод из смеси мелкодисперсного порошка и гранул позволяет увеличить извлечение золота на 12.3%.

Таблица 6 – Показатели работы установки и результат испытаний

Показатель	Цементация	Электроцементация
Концентрация золота в исходном растворе, мкмоль/дм ³	863	863
Масса цинковой смеси, кг	2	2
Сила тока, А	-	10
Расчётная плотность тока, мА/м ²	-	8.6
Расход электроэнергии, кВт·ч/м ³ р-ра	-	38.3
Удельный расход раствора, м ³ /(ч·м ²)	2.1	2.1
Концентрация золота в маточном растворе, мг/дм ³	128.4	22.8
Степень осаждения золота, %	85.1	97.4

Выбор смеси мелкодисперсного порошка и гранул в описанных полупромышленных испытаниях является вынужденным, но не оптимальным решением. Опираясь на лабораторные исследования, для реализации технологии электроцементации на участках выщелачивания концентратов лучше всего подойдут крупнодисперсные порошки, полученные диспергацией расплава. Тем не менее, положительный эффект электроцементации проявляется и в условиях неоптимальной конфигурации катода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены физико-химические свойства цинковых порошков, полученных электроэкстракцией из щелочных растворов. Электролитические порошки обладают дендритной формой и, как следствие, в 1.3-2.6 раз большей удельной площадью поверхности, чем традиционные порошки, применяемые в настоящее время для цементации золота, несмотря на крупный размер самих дендритов. Дендритные порошки характеризуются низкой насыпной плотностью, в 3.1-3.8 раз меньшей, чем у традиционного.

2. Физические особенности дендритного порошка обуславливают его низкое гидродинамическое сопротивление, что позволяет использовать данный порошок без добавления пористого инертного наполнителя.

3. Развитая поверхность дендритных порошков положительно сказывается на скорости цементации. Константа скорости реакции при относительном расходе цинкового порошка 100, 200, 300 $\Gamma_{(Zn)}/\Gamma_{(Au)}$, с⁻¹: для традиционного 0.016, 0.035, 0.053; для электролитного 0.026, 0.045, 0.070. Экспериментальный порядок реакции для обоих порошков равен 1.

4. Выявлены оптимальные значения факторов при цементации в кипящем слое с применением дендритных порошков: размер частиц ~ 39 мкм, скорость перемешивания ~ 10 мин⁻¹, удельная скорость подачи раствора ~ 1.7 м³/(час·м²). Степень влияния перечисленных факторов на полноту осаждения золота уменьшается в следующем порядке: удельный расход раствора, крупность порошка, скорость перемешивания.

5. Электрохимическая поляризация цинка в цианистом растворе с содержанием 50.8 мкмоль/дм³ золота, 0.04 моль/дм³ свободного цианида, 11.1 рН не препятствует его окислению по реакции растворения и/или реакции цементации. При этом цинк из раствора восстанавливается. При потенциале $\sim -1.16\text{В} - -1.2\text{В}$ (НВЭ) переход цинка в раствор исключается.

6. Образование свежевосстановленного цинка при катодной поляризации цементирующего элемента увеличивает степень извлечения золота. Сопутствующее восстановление водорода ведёт к увеличению пористости цинкового осадка. Наличие пористого свежесаждённого цинка увеличивает скорость осаждения золота в 1.5 раза.

7. Предложен механизм электроцементации, реализующийся при катодной поляризации объёмного цинкового катода. Применительно к отдельному микрообъёму порошка механизм включает чередующиеся и одновременные стадии: цементации, смены потенциала по причине изменения физико-химического состояния частицы, восстановления цинка и золота за счёт электронов от внешнего источника тока, смены потенциала, цементации на свежевосстановленном цинке.

8. Большая (1.5-3 м²/г) удельная площадь активной поверхности дисперсного цинкового катода (характерная для дендритных порошков) усложняет реализацию механизма электроцементации. Снижение удельной поверхности увеличивает количество зон, характеризующихся потенциалом, достаточным для восстановления цинка.

9. Исполнение объёмного катода из цинкового порошка, полученного распылением расплава, обладающего удельной площадью поверхности 0.04 м²/г, позволяет реализовать преимущества электроцементации. Количество осаждённого золота, по сравнению с электролизным порошком увеличивается в 1.2-1.3 раза, концентрация цинка в исходящем маточном растворе снижается в 6-7 раз.

10. Полупромышленные испытания дендритных порошков подтвердили их преимущества относительно мелкодисперсных порошков, применяемых для цементации золота на золотоизвлекательных фабриках. Электролизный порошок при одинаковой массе осаждает на 5-10% больше золота, чем традиционный. Расход электролизного порошка при большей степени извлечения золота меньше, чем традиционного на 4-7%. Применение инертных добавок для улучшения фильтрации цементирующего слоя не требуется.

11. Катодная поляризация смеси цинковых гранул и традиционного цинкового порошка в полупромышленных испытаниях привела к увеличению степени извлечения золота на 12%, что подтвердило положительный эффект от реализации механизма электроцементации.

Направления дальнейших исследований:

1. Изучение влияния количества примесей в цинковом порошке, полученном электроэкстракцией из щелочных растворов, на кинетику цементации золота.
2. Изучение долей участия цементационного и электролитического механизмов восстановления золота при электроцементации золота из цианистых растворов. Изучение распределения потенциала по объёму дисперсного цинкового катода.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК:

1. Наумов, К. Д. Электроэкстракция золота из цианистых растворов с применением трехмерных катодов / К. Д. Наумов, В. Г. Лобанов, Я. Д. Зелях // *Металлург.* – 2017. – № 3. – С. 79-83 (0.4 п.л./0.2 п.л.).

Naumov, K. D. Gold Electrowinning from Cyanide Solutions Using Three-Dimensional Cathodes / K. D. Naumov, V. G. Lobanov, Y. D. Zelyakh // Metallurgist. - July 2017. - Volume 61, Issue 3–4. - PP 249–253 (Scopus, Web of Science).

2. Naumov, K. D. Technogenic Zinc Usage Possibilities Investigation for Gold Cementation / K. D. Naumov, V. G. Lobanov, Y. D. Zelyah, S. A. Yakornov, D. Y. Skopin // *KnE Materials Science (Technogen-2017).* – 2017. – Pages 28-33 (0.2 п.л./0.1 п.л.) (Web of Science).

3. Якорнов, С. А. Применение электролитических цинковых порошков для цементации золота из цианистых растворов / С. А. Якорнов, К. Д. Наумов, В. Г. Лобанов, П. А. Козлов, Я. Д. Зелях, И. М. Крутиков, Д. Ю. Скопин, Д. А. Ивакин. // *Металлург.* – 2018. – № 5. – С. 50-55 (0.4 п.л./0.2 п.л.).

Yakornov, S. A. Use of Electrolytic Zinc Powder for Cementation of Gold from Cyanide Solutions / S. A. Yakornov, K. D. Naumov, V. G. Lobanov, P. A. Kozlov, Ya. D. Zelyakh, I. M. Krutikov, D. Yu. Skopin, D. A. Ivakin // Metallurgist. - September 2018. - Volume 62, Issue 5–6. - PP 456–463 (Scopus, Web of Science).

4. Naumov, K. D. Gold electroextraction fundamentals using zinc three-dimensional cathode / K. D. Naumov, V. G. Lobanov // *Solid State Phenomena.* – 2018. – Volume 284. – Pages 850-855 (0.29 п.л./0.2 п.л.) (Scopus).

Патенты:

5. Способ извлечения благородных металлов из растворов : пат. № 2640212 Рос. Федерация : МПК С22В 11/00, С22В 3/46, С25С 1/20 / Лобанов В. Г., Наумов К. Д., Набиуллин Ф. М., Начаров В. Б., Третьяков А. В., Филонов Н. А., Маковская О. Ю. ; патентообладатель ФГАОУ ВО "Уральский федеральный университет Имени первого Президента России Б.Н. Ельцина". - № 2016121591 ; заявл. 31.05.2016 ; опубл. 27.12.2017, Бюл. № 36.

6. Способ извлечения благородных металлов из цианистых растворов: пат. № 2645168 Рос. Федерация : МПК С22В 11/00, С22В 3/46 / Лобанов В.Г., Наумов К.Д.

Зелях Я.Д., Маковская О.Ю., Старков А.М. ; патентообладатель ФГАОУ ВО "Уральский федеральный университет Имени первого Президента России Б.Н. Ельцина". - № 2016151995 ; заявл. 27.12.2016 ; опубл. 16.02.2018, Бюл. № 5.

7. Способ извлечения металлов из растворов : пат. № 2675135 Рос. Федерация : МПК С22В 11/00, С22В 3/46 / Лобанов В.Г., Наумов К.Д. Зелях Я.Д., Крутиков И.М., Мошечкова Л.А. ; патентообладатель ФГАОУ ВО "Уральский федеральный университет Имени первого Президента России Б.Н. Ельцина". - № 2018119656; заявл. 28.05.2018 ; опубл. 17.12.2018, Бюл. № 35.

Тезисы докладов и материалы конференций:

8. Наумов, К. Д. Совершенствование электроэкстракции золота из технологических растворов на объемные катоды / К. Д. Наумов, В. Г. Лобанов, Ф. М. Набиуллин, В. Б. Начаров, А. В. Третьяков, Н. А. Филонов // Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья (Плаксинские чтения-2016). Москва. - 2016. - С. 565-567 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

9. Наумов, К. Д. Электроосаждение благородных металлов на объемные катоды / К. Д. Наумов, В. Г. Лобанов, Ф. М. Набиуллин, В. Б. Начаров, А. В. Третьяков, Н. А. Филонов // Сборник тезисов докладов XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Новосибирск. - 2016. - С. 151-152 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

10. Наумов, К. Д. Электроосаждение золота на порошкообразные катоды из растворов цианистого выщелачивания / К. Д. Наумов, Я. Д. Зелях // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых. Материалы 13 Международной научной школы молодых ученых и специалистов. Москва. - 2016. - С. 249-251 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).

11. Наумов, К. Д. Цементация золота на цинковые порошки техногенного происхождения / К. Д. Наумов, Я. Д. Зелях, И. М. Крутиков // Инновационный потенциал молодежи - вклад в развитие АО Уралэлектромедь. Пятая молодежная научно-практическая конференция. Сборник докладов. - 2017. - С. 102-104 (0.1 п.л. / 0.05 п.л.).