

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный  
университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

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

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук,  
доцент  
Лобанов Владимир Геннадьевич

Екатеринбург – 2019

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ОСАЖДЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ РАСТВОРОВ ЦИАНИСТОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ .....	10
1.1 Теоретические сведения о цементации золота.....	10
1.2 Анализ практических особенностей извлечения золота из цианистых растворов цементацией цинковыми порошками .....	15
1.3 Требования к цинковым порошкам для цементации золота и технологии их производства .....	18
1.4 Электроэкстракция золота из разбавленных растворов.....	21
1.4 Выводы .....	29
2 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЦЕМЕНТАЦИИ ЗОЛОТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ДЕНДРИТНЫХ ЦИНКОВЫХ ПОРОШКОВ.....	31
2.1 Физико-химические свойства изучаемых цинковых порошков .....	31
2.2 Цементация в перколяционном режиме .....	37
2.2.1 Методика проведения исследований .....	37
2.2.2 Закономерности цементации золота на дендритных порошках при подаче раствора под давлением.....	40
2.3 Кинетические характеристики реакции цементации золота цинковыми порошками .....	46
2.4 Цементация в кипящем слое .....	55
2.4.1 Методика проведения исследований .....	56
2.4.2 Разработка технологических основ цементации в кипящем слое цинка .....	58
2.5 Выводы .....	64
3 ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЦЕМЕНТАЦИИ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРОВ .....	66
3.1 Изучение механизма электроцементации.....	66
3.2 Электроцементация в кипящем слое.....	77
3.2.1 Методика проведения исследований .....	77

3.2.2 Результаты лабораторных и укрупнённо-лабораторных исследований .....	79
3.3 Электроцементация в режиме перколяции.....	83
3.3.1 Электроцементация на дендритных порошках .....	84
3.3.2 Электроцементация на стружке и крупнодисперсных порошках, полученных плавкой .....	87
3.4 Выводы .....	94
4 ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ОСАЖДЕНИЯ ЗОЛОТА КРУПНОДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ .....	97
4.1 Цементация с применением дендритных порошков .....	97
4.1.1 Методика проведения исследований .....	98
4.1.2 Результат цементации на полупромышленных установках .....	102
4.2 Полупромышленные испытания технологии электроцементации .....	107
4.3 Выводы .....	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	117
ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТ ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ДЕНДРИТНОГО ПОРОШКА ДЛЯ ЦЕМЕНТАЦИИ ЗОЛОТА.....	130
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. АКТ ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОЦЕМЕНТАЦИИ .....	132

## ВВЕДЕНИЕ

### 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 м<sup>3</sup>. 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 плохотрифилируемых 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 М.И. Алкацева, J.D. Miller, R.Y. Wan, T. Tran, C.Y. Yip.

Применительно к цианистым растворам с содержанием золота более 50 мг/дм<sup>3</sup> 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. Масляя, 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 свежевосстановленного цинка.

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

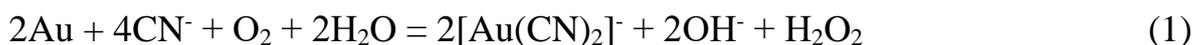
Научно-теоретическое обоснование, формирование цели и направления исследований, выполнение лабораторных и полупромышленных исследований, анализ и обобщение полученных результатов, поиск закономерностей, подготовка научных публикаций и текста диссертации.

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.

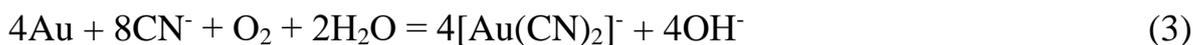
# 1 ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ОСАЖДЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ РАСТВОРОВ ЦИАНИСТОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

## 1.1 Теоретические сведения о цементации золота

Растворение золота в цианистых растворах соответствует реакциям [1]:



или суммарно:



Вместе с золотом в продуктивный раствор в определённой степени переходят железо, сурьма, медь, мышьяк, цинк. Помимо влияния побочных реакций растворения примесей на процесс выщелачивания золота, данные компоненты вызывают затруднения при цементации [2, 3].

Состав продуктивных растворов в определяющей степени зависит как от состава сырья, так и от принятых на производстве технологических режимов. Содержание золота в растворах цианистого выщелачивания руд и концентратов может колебаться от 0.1 мг/дм<sup>3</sup> до 500 мг/дм<sup>3</sup>.

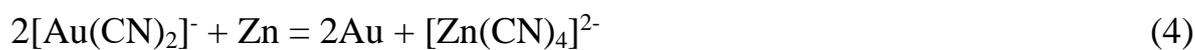
Для выделения золота и серебра из цианистых растворов могут быть использованы следующие методы:

- 1) контактное вытеснение (цементация) металлами с меньшим электродным потенциалом;
- 3) электролиз;
- 4) сорбция активированным углём или ионообменными смолами;
- 5) жидкостная экстракция.

В элементарном виде золото из растворов может быть выделено только при контактном вытеснении и электролизе, остальные подходы являются лишь методами концентрирования. Превалирующим способом осаждения благородных металлов из цианистых растворов является цементация цинковыми порошками.

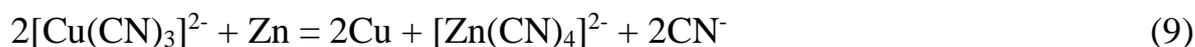
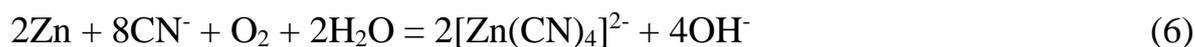
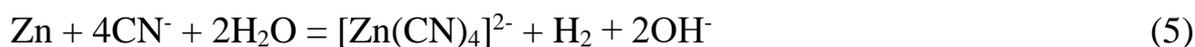
Контактное вытеснение золота на других электроотрицательных металлах изучается и в настоящее время [4, 5]. Преимущество, в частности, алюминия связано с его низкой стоимостью. Однако окисленная плёнка, растворяющаяся только при  $\text{pH} > 12$  [6] и алюминаты кальция, образующиеся при цементации и блокирующие фильтровальную поверхность [7, 8] не позволяют рассматривать алюминий как возможную замену цинка.

В ряду напряжений металлов в цианистых растворах потенциал цинка значительно отрицательнее потенциала золота. Реакция цементации в общем виде выглядит следующим образом [9]:



Константа равновесия реакции (4) равна  $1 \cdot 10^{23}$ , следовательно, в термодинамическом отношении золото может быть осаждено практически полностью.

Помимо реакции цементации целевого металла в системе происходят и побочные реакции, главным образом ведущие к непродуктивному расходованию цинка:



Медь не является единственным металлом, сопутствующим золоту, способным к цементации цинком. Вместе с тем, её количество в растворах делает медь главной причиной перерасхода цинка среди реакций цементации примесных элементов. Так, количество меди в цементате при кучном выщелачивании богатых по меди руд может достигать 50% по массе.

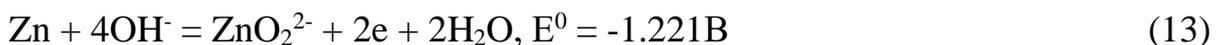
Перед осаждением золота для снижения расхода цинка, окисляющегося по реакциям (6) и (8), проводят вакуумную деаэрацию растворов, исключая растворённый кислород.

Актуальное представление о механизме процесса цементации связано понятиями контактного обмена и короткозамкнутого гальванического микроэлемента [9-14]. В рамках данных представлений частица цинка делится на анодную и катодную области. На катодном участке происходят реакции восстановления металлов и водорода, на анодном - окисление металла-цементатора. В соответствии с этими представлениями уравнения реакций можно выразить следующим образом.

На катоде:



На аноде:



Равновесный потенциал анодных реакций и форма окисленного цинка зависит от содержания цинка в растворе, pH, концентрации свободного цианида.

Стандартный потенциал восстановления кислорода по реакции (12) положительнее потенциала восстановления золота. Как правило, протекание реакции восстановления растворённого кислорода на катоде неизбежно.

Электрохимические потенциалы реакций (10) и (11) весьма близки. Более того, концентрации золота в растворах, поступающих на извлечение золота, как правило, очень низки и составляют доли процента. По этим причинам весьма затруднительно разделить процессы осаждения золота и выделения водорода, которые, как правило, протекают параллельно.

На равновесный потенциал целевой реакции (10) оказывают влияние активности растворённого золота и свободного цианида. Сдвинуть равновесный потенциал восстановления золота в сторону более положительных значений, и, как следствие, снизить вероятность выделения водорода, уменьшив тем самым расход цинка, возможно при уменьшении концентрации цианида в электролите, что подтверждается исследованиями [11] и соответствует уравнению Нернста:

$$E = -0.619 + 0.059 \lg(a_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-}) - 0.118 \lg(a_{\text{CN}^-}) \quad (17)$$

С другой стороны, поскольку растворы используются в обороте, намеренное уменьшение концентрации цианида не представляется целесообразным. Более того, снижение концентрации цинка ведёт к уменьшению стабильности комплекса  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  и образованию нерастворимого гидроксида цинка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и простого цианида цинка  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  [15], что приводит к блокировке активной поверхности металла-цементатора и снижению эффективности процесса в целом.

Механизм цементации золота на цинке включает следующие стадии, которые могут происходить не только в описанной последовательности, но и одновременно:

- диффузия ионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^{2-}$  и  $\text{CN}^-$  из объема раствора через пограничный слой к границе раздела металл-раствор.

- адсорбция комплекса  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  на катодной поверхности короткозамкнутого гальванического элемента с образованием  $\text{AuCN}_{\text{ads}}$

- окисление цинка в анодной зоне с образованием  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$

- перенос электронов от окислившегося цинка к адсорбированному золоту.
- восстановление адсорбированного золота:  $\text{AuCN}_{\text{ads}} + e = \text{AuCN}_{\text{ads}}^-$
- диссоциация  $\text{AuCN}_{\text{ads}}^- = \text{Au} + \text{CN}^-$ . Включение атомов золота в кристаллическую решетку.
- диффузия ионов  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  через продукты реакции (при наличии плотного слоя).
- десорбция  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  с поверхности гальванического элемента
- диффузия  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  в объем раствора.

Стадия окисления цинка может проходить через образование промежуточных продуктов. В частности, через реакцию (14) с образованием гидроксида цинка, особенно при низкой концентрации свободного цианида (менее  $3.4 \text{ ммоль/дм}^3$ ) [16-19]. При увеличении концентрации цианида в зоне реакции гидроксид цинка переходит в форму растворимого цианистого комплекса:



Считается, что массоперенос  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  к зоне реакции является лимитирующей стадией цементации золота цинковым порошком [14, 17].

Все факторы, устраняющие диффузионные затруднения способствуют цементации золота в целом. На практике по этой причине используют мелкодисперсные порошки дополнительно цементируя на них свинец, который осаждается в форме дендритов с развитой поверхностью [20]. Освинцевание позволяет как увеличить площадь поверхности, так и повысить способность цементирующего слоя пропускать раствор. Освинцованный цинк многократно увеличивается в объеме, относительно не освинцованного, при этом образуется рыхлый слой.

## 1.2 Анализ практических особенностей извлечения золота из цианистых растворов цементацией цинковыми порошками

На практике известны два варианта цементации золота цинком:

- цементация цинковой стружкой;
- цементация тонкодисперсным порошком.

Осаждение золота цинковой стружкой, как правило, проводят в проточных секционных экстракторах. Стружку в них загружают таким образом, чтобы свежая стружка, с наиболее активной поверхностью располагалась в последних секциях. Таким образом реализуется принцип противотока, когда стружка по мере срабатывания движется от конца экстрактора в начало, а раствор подаётся в обратном направлении. Альтернативной конструкцией, применяемой для цементации золота цинковой стружкой, в которой также реализован принцип противотока, являются барабанные шнековые экстракторы.

Недостатки способа осаждения золота цинковой стружкой [21]:

- высокий расход цинка;
- высокая вероятность образования осадка нерастворимого цианида цинка;
- технологические проблемы с удалением кислорода из раствора;
- большие габариты оборудования;
- некоторая часть золота всегда находится в установке;
- необходимость приготовления цинковой стружки на месте.

Широкое распространение получил метод осаждения золота цинковым тонкодисперсным порошком (пылью). Наибольшей эффективностью обладают установки, основанные на непрерывной подаче цинковой пыли в поток золотосодержащего раствора с образованием суспензии и последующей фильтрации образовавшейся пульпы. Для выполнения операции разделения фаз зарекомендовали себя пресс-фильтры. На их основе разработана технология Меррилл-Кроу [22].

Типовые установки Меррилл-Кроу включают следующие составные элементы.

1. Узел подготовки растворов, включающий удаление взвешенных частиц (осветление), корректировку концентрации свободного цианида и рН;

2. Узел удаления растворённого кислорода из раствора методом вакуумирования;

3. Узел приготовления цинковой пульпы. Данный участок состоит из бака приготовления раствора ацетата (либо нитрата) свинца, бака приготовления пульпы пористого агента (перлита, диатомовой земли, кизельгура), устройства для дозирования цинковой пыли. При смешении металлического цинка с раствором ацетата (нитрата) свинца и пульпой пористого агента в турбулентном потоке внутри трубы происходит осаждение металлического свинца на поверхности цинка и равномерное смешение освинцованного цинка с пористой добавкой, упрощающей последующий процесс фильтрации. Баки приготовления раствора соли свинца и пульпы пористого агента могут быть объединены.

4. Узел смешения цинковой пульпы и продуктивного золотосодержащего раствора с последующей фильтрацией цементата. Реакция цементации начинается при смешении потоков золотосодержащего раствора и цинковой пульпы и продолжается до момента разделения цементата и маточного раствора на фильтровальной поверхности пресс-фильтров.

В зависимости от состава исходного раствора цементат может быть переработан различными способами. Как правило, используют кислотную разварку в соляной и серной кислотах. Продуктом кислотной разварки являются осадки с высоким содержанием инертной добавки, которая затрудняет дальнейшую переработку цементата. Также, по причине низкой насыпной плотности инертная добавка в разы увеличивает объём осадка (при 20% по массе цементата на перлит может отводиться до 70% его объёма), что негативно отражается на эффективности загрузки оборудования и увеличивает затраты на перевозку цементатов на аффинажные заводы.

При анализе особенностей технологии цементации тонкодисперсным цинковым порошком необходимо отметить ряд негативных аспектов. Цементация на установках Мерилл-Кроу осуществляется в циклическом режиме.

Принудительную подачу на пресс-фильтр продуктивного раствора с внесенными в него освинцованным цинком и инертной добавкой осуществляют до тех пор, пока по производственным причинам не появляется необходимость остановки и разгрузки цементата. Чаще остановка происходит при чрезмерном нарастании гидродинамического сопротивления осадков на фильтрующей поверхности. Самозапирание системы ограничивает толщину слоя и продолжительность цикла до нескольких суток. Вместе с тем, периодически, в связи с операционными ошибками при дозировании перлита и смешении его с цинковым порошком возникают ситуации, когда фильтры запираются уже на первые сутки процесса цементации. После снятия цементата и регламентной регенерации фильтроткани установку вновь приводят в рабочее состояние и возобновляют подачу раствора. Указанный характер работы обуславливает повышенные трудозатраты на обслуживание и расход электроэнергии (для работы нагнетающих насосов).

В целом, по причине внесения инертной добавки, невысокой длительности цикла, добавления свинца и попутного осаждения меди продукт цементации получается очень бедным по золоту, содержание целевого металла в нем не превышает 3-5%.

Важной особенностью рассматриваемой технологии является необходимость большой площади фильтрования и габаритов установки. Большая площадь фильтрования обусловлена малой толщиной слоя цементного осадка, которая на практике не превышает 5-10мм.

При использовании тонкодисперсных порошков указанные проблемы неустранимы. Крупнодисперсные порошки, получаемые традиционными методами, имеют существенно меньшую удельную поверхность, скорость цементации и полнота осаждения золота при их использовании недопустимо малы.

Применение крупнодисперсных порошков, обладающих при этом высокой удельной площадью поверхности может решить описанные проблемы. Получить такие цинковые порошки возможно электроэкстракцией из щелочных растворов. Данный метод извлечения цинка в последнее время изучается применительно к переработке техногенного сырья [23].

Использование порошков, полученных электроэкстракцией позволит упростить операцию фильтрации. Толщина слоя цементирующего материала на фильтрующей поверхности может быть увеличена в десятки раз, тем самым габариты установки при сопоставимой производительности могут быть существенно сокращены.

### **1.3 Требования к цинковым порошкам для цементации золота и технологии их производства**

На сегодняшний день производство цинковых порошков различных марок осуществляется, как правило, следующими методами [24-26]:

1) Распыление расплава цинка. Метод включает в себя плавку цинковой шихты и последующее распыление расплава диспергирующими агентами (газ, жидкость).

2) Ректификация. Метод основан на трёх стадиях: плавка в печи; одностадийная ректификация, где происходит очистка от высококипящих жидкостей, таких, как железо, медь, свинец; конденсация, как правило, минуя жидкую фазу.

3) Электроэкстракция. Данный гидрометаллургический способ включает в себя осаждение металлического цинка на электродах и последующее измельчение (истирание) полученных осадков.

Наибольшее распространение получил метод ректификации. При этом, удаётся получать цинковые порошки разного гранулометрического состава.

Поскольку лимитирующей стадией процесса цементации является массоперенос комплексов  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , на практике к цинковым порошкам предъявляют серьёзные требования, нацеленные на увеличение активной площади поверхности, что подразумевает контроль гранулометрического состава и количества оксидов в порошке [27]. Особенно это актуально для растворов с низкой концентрацией золота [11]. С целью увеличения площади поверхности

сферических порошков, полученных распылением расплава известно применение механической активации [28].

Малый средний диаметр частиц цинкового порошка обеспечивает развитую поверхность. На практике используют порошки, средний размер частиц которых не превышает 10 мкм. Однако, чем мельче порошок, т.е. чем больше его удельная поверхность, тем сильнее он окисляется. Содержание кислорода в порошке определяется количеством металлического цинка: согласно действующему ГОСТ 12601-76 его массовая доля должна быть не менее 96 % [29].

Неизбежно функциональное противоречие: чем мельче порошок, тем он активнее за счет более развитой поверхности, но слишком мелкий порошок может содержать недопустимое количество оксидов.

Оптимальное соотношение размеров частиц порошка и содержания металлического цинка (применительно к порошкам, полученным пирометаллургическими методами) было установлено [30] экспериментально в условиях производства на продуктивных растворах установок кучного выщелачивания «Меррилл-Кроу» Березовского рудника и Кваркенской промплощадки (Гайский ГОК). Использование порошка цинка ПЦВД более светлого оттенка приводит к снижению коэффициента извлечения золота. Светлый порошок содержит более мелкие частицы, средний диаметр которых не превышает 4 мкм, что приводит к снижению содержания металлического цинка ниже 96 %. По результатам исследований авторами [30] разработана марка порошка ПЦВД-С (ТУ1721-083-12288779–2011) специально для нужд золотодобывающей промышленности.

В настоящее время увеличивается интерес к технологии электрохимического получения цинка из щелочных растворов. Продуктом электроэкстракции цинка из щелочных растворов всегда является порошкообразный цинк. Нарращивание компактного металла возможно только в первые минуты электролиза, после чего выделение водорода ведёт к образованию губчатого осадка [31, 32]. Такой интерес вызван, в первую очередь, накоплением окисленных техногенных полупродуктов

и возможностью селективно извлечь из них цинк путём выщелачивания в концентрированных щелочах.

Более того, электрохимическая технология даёт возможность осаждать цинк напрямую из растворов щелочного выщелачивания техногенных цинксодержащих промпродуктов [33, 34]. Применение техногенного сырья является причиной низкой себестоимости таких порошков, как следствие, низкой конечной цены.

Главная тенденция, которой придерживаются исследователи при разработке и усовершенствовании электрохимической технологии получения товарных цинковых порошков – выбор таких параметров, при которых порошки будут легко отделяться от катодной пластины и также рассыпаться на отдельные частицы минимального размера.

Получение мелкодисперсных осадков, как правило достигается варьированием следующих параметров:

- 1) концентрация цинка в растворе;
- 2) концентрация NaOH;
- 3) плотность тока;
- 4) характер протекания тока;
- 5) введение добавок (цветных металлов, ПАВ).

Смещение размера получаемых частиц в сторону уменьшения достигается при повышении концентрации щелочи и понижении концентрации цинка в растворе [35]. Повышение плотности тока также ведёт к увеличению дисперсности получаемых осадков [31, 36]. Опыты с импульсным током показывают, что увеличение продолжительности периода, когда ток выключен ведёт к снижению размера частиц электроосаждённого цинка [37]

В качестве органических добавок, стимулирующих рост новых кристаллов, и, как следствие, получение мелкодисперсных порошков, известны: сорбитол [38, 39], полиэтиленгликоль и твин 80 [40], ЭДТА [41], бромид цетилтриметиламмония и лаурилсульфат натрия [42], поливиниловый спирт и продукты конденсации эпихлоргидрина с аминами [43].

В качестве примесей цветных металлов, уменьшающих размер частиц цинкового порошка в литературе чаще встречаются: олово, алюминий, свинец [35, 44, 45].

Важно отметить, что внесение примесных элементов в электролит, способствующих получению порошков заданного качества, может оказать двойное влияние из-за неизбежного увлечения этих примесей вместе с металлическими осадками. Отрицательное влияние может проявиться на любой стадии технологического процесса переработки золотоносных руд и концентратов, как на непосредственной цементации золота порошками, содержащими примесь, так и при цианистом выщелачивании, поскольку обеззолоченные растворы всегда находятся в обороте с целью экономии цианистого натрия.

Примесные элементы, присутствующие в растворах щелочного выщелачивания техногенных продуктов также будут переходить в цинковый порошок при его электроэкстракции, в том случае, если не организовать дополнительные операции перечистки.

Влияние примесей, вносимых с цинковыми порошками на технологическую схему получения золота из минерального сырья требует отдельного изучения.

В целом, следует отметить, что в литературе встречаются упоминания о получении дендритных порошков, соответствующих международным стандартам (в частности, GB/T 6890-2000), что делает их пригодными для различных нужд, в том числе и для цементации [46].

Применимость порошков, полученных электроэкстракцией для цементации золота на сегодняшний день требует изучения, особенно с учётом нарастающего интереса к электрохимическим методам производства цинковых порошков.

#### **1.4 Электроэкстракция золота из разбавленных растворов**

Поскольку процесс цементации сам по себе описывается закономерностями электрохимических реакций, механизм электроосаждения за счёт внешнего

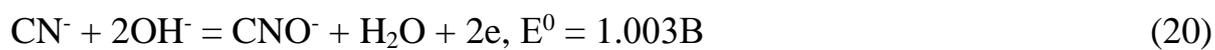
источника тока принципиально не отличается. Реакции на катоде описываются уравнениями (10) - (12).

Электрохимические технологии подразумевают применение нерастворимых анодов, как следствие, переход цинка в окисленное состояние заменяется на реакцию окисления воды:



Сообщается [47], что реакция (12), в случае, если катодная и анодная области не разделены и электролит насыщается кислородом, выделяющимся по реакции (19), может расходовать более 50% катодного тока.

На аноде может протекать нежелательная реакция окисления свободного цианида:



Электролиз, в традиционном технологическом исполнении, с компактными катодами на сегодняшний день применяется для восстановления золота из богатых электролитов (более 1 г/дм<sup>3</sup>). Развитие данного метода привело к созданию технологий, использующих в качестве катодов материалы с развитой поверхностью, что позволило адаптировать данный метод для извлечения металлов из менее богатых растворов (свыше 20-50 мг/дм<sup>3</sup>).

Методы восстановления металлов на катодах с развитой поверхностью хорошо изучены. В русскоязычной литературе основоположником данного направления является В. С. Даниель-Бек [48-50]. В своих работах автор даёт определение пористым (объёмным, трёхмерным) электродам, обозначая их, как однородную структуру, находящуюся в контакте с токоподводом. При этом электроны по пористому электроду передвигаются лишь в рамках твёрдой электропроводящей фазы, переход их в электролит, и затем обратно в твёрдую фазу

возможен лишь при очень большой плотности тока. Исследования данной системы и углубление математического аппарата в настоящее время активно проводят В.К. Варенцов [51, 52], А.Н. Кошев [53-55] А.И. Маслий [56, 57]. Ими за основу взята терминология, сформулированная в работах Даниель-Бека.

На сегодняшний день опубликовано множество математических моделей, описывающих электролизёры с графитовым войлоком, в частности осаждение металлов из растворов, в том числе и осаждение золота [58-61]. На практике, в свою очередь, предлагаются разнообразные конструкции, как правило работающие в проточном режиме, когда продуктивные растворы с осаждаемым металлом принудительно транспортируются через пористый электрод.

Электролизёры, применяемые в практике переработки золотосодержащих растворов можно разделить на следующие категории:

- установки с катодами пластинчатого или жалюзийного типа;
- установки с катодами из стальной или графитовой ваты, войлоков;
- установки с порошкообразными или гранулированными катодами.

Электролизёры пластинчатого и жалюзийного типа могут быть использованы только для растворов с содержанием золота более  $200 \text{ мг/дм}^3$ , как правило, наиболее эффективно они работают с растворами более  $500 \text{ мг/дм}^3$  золота.

Например, известен проточный электролизёр с жалюзийными катодами, в котором увеличение степени извлечения золота достигается за счёт последовательного протока электролита через несколько ячеек [62]. Преимущество конструкций с компактными катодами – простота конструкции и простое отделение восстановленного золота от материала катода с получением товарного золотого осадка. Концентрации золота, на которые рассчитаны такие конструкции, как правило, свойственны отработанным электролитам золочения. При переработке минерального сырья подобные растворы встречаются крайне редко.

Для осаждения благородных металлов из технологических растворов выщелачивания концентратов чаще используют установки с катодами из волокнистых материалов. В частности, известны варианты использования углеродистой ваты или волокна, тонкой стальной проволоки, а также

комбинированные устройства с катодами, состоящими из слоёв графитизированного ватина и металлической сетки. Подобные конструкции также часто применяются для осаждения других цветных металлов, как правило из разбавленных растворов [63-70].

Широкое распространение в области электроэкстракции благородных металлов получила конструкция Zadra [71]. В этой установке используется катод с развитой поверхностью, состоящий из стальной ваты, работающий в периодическом режиме. По мере зарастания золотым осадком электролизёр отключают и удаляют золото с поверхности катода механическим способом, либо заменяют использованный катод на новый. Катод в данной конструкции расположен по центру установки, аноды располагаются в том же корпусе по бокам от катода. Раствор подаётся непосредственно в объём стальной ваты и, просачиваясь через неё, вытекает по бокам от катода, протекает через анодную зону и выливается из корпуса через штуцер, расположенный в боковой части корпуса электролизёра. Развитие и усложнение данной установки привело к созданию электролизёров AARL и Mintec [72]. В электролизёре AARL были добавлены разделительные катионообменные мембраны по краям катодно поляризованной стальной ваты. В установке Mintec электролит подаётся не в объём катода из стальной ваты, а с торца электролизёра и последовательно протекает через секции, состоящие из нерастворимого анода и катодной корзины со стальной ватой. Корзина выполняет роль разделительной перегородки, как следствие, прохождение раствора через объём катода неизбежно.

Известен метод улучшения показателей электролизёра Zadra без изменения конфигурации [73]. Для достижения положительного эффекта помимо системы рециркуляции электролита между электролизной ячейкой и внешним резервуаром добавлен дополнительный контур для рециркуляции электролита внутри самого электролизёра (с целью увеличения массопереноса). Такая конструктивная особенность позволила повысить степень извлечения золота на 30% при увеличении скорости рециркуляции внутри ячейки до  $9 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/с.

Сравнительные исследования электроосаждения золота из цианистых растворов (0.005-0.01 моль/дм<sup>3</sup> Au) на сетчатом электроде из нержавеющей стали и электроде из стальной ваты в проточном режиме [73] показали, что сетчатые электроды характеризуются более гомогенной внутренней структурой. Таким образом, с применением сетчатых электродов снижается вероятность образования участков в объёме катода, через которые раствор не проходит по причине повышенного гидродинамического сопротивления. Наличие таких участков ведёт к менее эффективному использованию объёма катода и снижению степени извлечения золота. Авторы достигли извлечения золота на 99.8% с применением сетчатого электрода и на 98%, используя электрод из стальной ваты при потенциале -1.06В, скорости потока электролита 0.5 дм<sup>3</sup>/мин и скорости рециркуляции объёма электролизёра 2 дм<sup>3</sup>/мин.

Известен способ, в котором проблему образования «мертвых» зон в объёме катода решают комбинированием сетчатого и волокнистого электродов [74]. В данном способе электролизер состоит из плоских анодов из нержавеющей стали или титана, полунепроницаемой перегородки, катода из слоёв графитизированного ватина с включенными в объём элементами из металлической сетки, которые улучшают просачивание раствора через войлочный катод, что способствует созданию высокотурбулентного режима течения цианистого раствора.

Наиболее распространённым вариантом объёмного катода, который в настоящее время применяется для осаждения цветных металлов и, в частности, золота являются графитовые электроды с высокоразвитой поверхностью. Распространение электродов из графитовых нитевидных структур отчасти обосновано удобством организации электроосаждения в проточном режиме (по причине низкого сопротивления потоку), что позволяет организовать условно непрерывный процесс [75-80].

Применение графитового войлока RVG 2000 в качестве катода в проточном режиме с анодом, отделённым через катионитную мембрану [81] позволяет осаждать золото с 30 мг/дм<sup>3</sup> до 2 мг/дм<sup>3</sup> с потреблением тока порядка 11 кВт/кг золота при плотности тока 400 А/м<sup>2</sup>.

Сообщается [82], что применение сетчатого стеклоуглеродистого катода (RVC) позволяет селективно восстанавливать серебро и золото (при концентрации в электролите 50 мкмоль/дм<sup>3</sup>) из цианистых растворов даже при повышенной концентрации меди (8 ммоль/дм<sup>3</sup>). Вольтамперометрические исследования показывают, что потенциал восстановления меди на стеклоуглероде по модулю больше, чем потенциал восстановления серебра и золота. Перечисленные компоненты восстанавливаются в следующей последовательности: Au, Ag, Cu. Предложен способ селективного восстановления золота при потенциале -1.4В относительно каломельного электрода. Ускорить восстановление золота на RVC электроде можно активацией его поверхности комплексами палладия [83]

Заменой объёмным катодам из углеродистых материалов может послужить титановые катоды [84]. Сравнительные исследования стеклоуглеродистого и титанового катода при осаждении золота из растворов с содержанием золота 140-150 мг/дм<sup>3</sup>, свободного цианида 147-148 мг/дм<sup>3</sup>, pH 10.5-11.1 показали, что титан характеризуется большей эффективностью с точки зрения расхода электроэнергии. Однако титан обладает меньшей селективностью осаждения благородных металлов. Селективное осаждение золота из богатых по меди растворов на титановом катоде требует ведение процесса в узком диапазоне потенциалов -1.0В/-1.1В (применительно к раствору 150 мг/дм<sup>3</sup> золота, 23.4 мг/дм<sup>3</sup> серебра, 280 мг/дм<sup>3</sup> меди, 147 мг/дм<sup>3</sup> свободного цианида, pH 11.1), в то время как на стеклоуглероде из того же раствора золото и серебро селективно осаждаются в диапазоне потенциалов -1.1В/-1.4В.

Установки с насыпными (дисперсными) катодами практически не встречаются в практике извлечения цветных металлов из растворов. Однако дисперсные электроды применяются для решения различного рода задач в иных отраслях промышленности, например, для очистки сточных вод от органических загрязнений [85, 86]

В качестве дисперсного катода для извлечения золота из растворов известно применение гранул активированного угля [87]. Данный способ подразумевает прохождение золотосодержащего раствора через слой катодно поляризованных

гранул активированного угля, в результате чего происходит восстановление золота. Отработанные гранулы, с целью отделения от них золота, согласно указанному способу, могут быть озолены, либо подвержены анодной поляризации для получения концентрированного золотосодержащего раствора.

Для извлечения золота из растворов известен частный вариант дисперсного катода, представляющий из себя электролизёр, состоящий из корпуса, заполненного электролитом, в который погружены две перфорированные коаксиально расположенные трубки, расположенные горизонтально [88]. В пространстве между трубками находятся проводящие частицы, которые выполняют роль объёмного катода. За счёт вращения барабана реализуется непрерывное перемешивание катода и механическое отделение осаждённого металла, который осыпается в донную часть корпуса электролизёра. За счёт постоянного перемешивания и принудительной циркуляции электролита достигается увеличение скорости массопереноса в системе. Утверждается, что подобная система позволяет осадить золото с  $200 \text{ мг/дм}^3$  до  $0.2 \text{ мг/дм}^3$  за 16 часов из  $100 \text{ дм}^3$  раствора с расходом электроэнергии  $1.5 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$ .

Отдельная ветвь развития технологий осаждения цветных металлов из растворов на объёмные катоды ведёт к комбинированию различных методов извлечения в рамках одной установки. Известен способ извлечения благородных металлов из водных растворов [89], включающий пропускание этих растворов, содержащих ионы благородных металлов, через углеродную ткань с нанесенным на нее слоем проводящего полимера - поли-3,4-этилендиокситиофена или полианилина, способного к химическому восстановлению ионов благородных металлов, который электрически поддерживают в активном состоянии. Восстановление благородных металлов ведут при контакте электросорбционного углеродного материала с водным раствором в проточном режиме.

По сути и по факту данный метод представляет собой способ электрохимически управляемой сорбции ионов электроположительных металлов, в частности благородных металлов (золота, палладия, серебра), сочетающий в себе

преимущества извлечения металлов в материал фильтра-сорбента и осаждения на поверхности электродов.

Сочетание нескольких подходов осаждения золота в рамках одной технологии (что ведёт к увеличению эффективности процесса за счёт реализации преимуществ обоих методов) представляет интерес для изучения. Исследование подобных процессов должно строиться на выявлении механизма осаждения и на поиске оптимальных условий, позволяющих в полной мере реализовать достоинства обоих методов.

В рамках данной работы рассмотрен электрохимический подход к осаждению золота из цианистых растворов отличающийся от известных методов применением дисперсного катода из электроотрицательного металла [90-92].

Поскольку наложение внешнего катодного потенциала на электроотрицательный металл не исключает протекание реакций самопроизвольной цементации, к общему процессу допустимо применить термин электроцементация [93].

Адаптированное под изучаемый процесс определение может быть сформулировано следующим образом. Электроцементация - это совмещенный процесс электроэкстракции золота и цинка, сопряженный с реакциями контактного вытеснения золота, протекающими на свежееобразованной поверхности цинка.

Сведений об особенностях процессов, протекающих при катодной поляризации цинка в золотосодержащем цианистом растворе в литературе не выявлено.

Замена материала объёмного катода с распространённого стеклоуглерода на цинк снизит затраты на операцию переработки осадка, позволит использовать простые и дешёвые методы кислотной разварки, исключит вероятность потерь золота при озолении (данная операция необходимо при переработке графитовых электродов).

Важно понимать, что предлагаемая система электрохимического осаждения золота с применением цинкового порошка в качестве объёмного катода отличается от своих ближайших аналогов, связанных с электроэкстракцией металлов на

электроды с развитой поверхностью, главным образом тем, что в изучаемой системе сам по себе материал электрода способен к восстановлению целевого металла.

#### **1.4 Выводы**

1. Выполнен краткий литературный обзор методов осаждения золота из цианистых растворов, образующихся при выщелачивании руд и концентратов.

2. Применение мелкодисперсных цинковых порошков, необходимых для высокой полноты осаждения золота из бедных растворов, не позволяет наращивать цементирующий слой на поверхности фильтров более чем на 10мм по причине его высокого гидродинамического сопротивления, а также требует применения инертных добавок, разубоживающих конечный продукт - цементат. Поскольку толщина слоя ограничена свойствами порошка, увеличение мощности участка цементации, на котором реализован традиционный подход осаждения золота из растворов выщелачивания руд (технология Меррилл-Кроу) на сегодняшний день возможен только при увеличении количества оборудования (увеличения площади фильтрования) и занимаемого им полезного пространства. Применение порошков с высокоразвитой поверхностью, при этом не обладающих высоким гидродинамическим сопротивлением позволит увеличить производительность существующих технологий без расширения материальной базы.

3. Электрохимическое восстановление цинка из щелочных растворов позволяет получать высококачественные порошки, отвечающие требованиям современного рынка, при этом обладающие значительно меньшей стоимостью, чем порошки, полученные ректификацией. Варьирование условий восстановления позволяет производить порошки с заданными физико-химическими свойствами.

4. Технологии электроэкстракции, основанные на применении объёмных катодов позволяют осаждать золото из растворов с содержанием от 20 мг/дм<sup>3</sup>. Однако в существующих подходах используются стальные или графитовые катоды, переработка которых, после осаждения на них золота, затруднительна.

Применение цинкового объёмного катода позволит применить простой и дешёвый метод кислотной разварки для его переработки.

В качестве основных направлений исследования выбраны:

1. Исследование гидродинамических и кинетических особенностей цементации золота цинковыми порошками, полученными электроэкстракцией из щелочных растворов.

2. Определение механизма осаждения золота на катодно поляризованный цинковый порошок

3. Выявление кинетических закономерностей и технологических особенностей электроцементации золота с применением объёмных катодов из цинковых порошков.

4. Разработка принципиально нового аппаратного оформления, использование которого было затруднительно из-за гидродинамических свойств мелкодисперсных порошков.

## **2 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЦЕМЕНТАЦИИ ЗОЛОТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ДЕНДРИТНЫХ ЦИНКОВЫХ ПОРОШКОВ**

Закономерности цементации золота с использованием цинковых порошков, полученных электрохимическим восстановлением из щелочных растворов в настоящее время активно изучается [94, 95].

Метод электрохимического получения товарных цинковых порошков на сегодняшний день применяется весьма ограниченно, но имеет потенциал для развития, особенно с учетом возможности использовать данную технологию при переработке техногенных цинксодержащих продуктов, когда металлический цинк осаждается непосредственно из растворов выщелачивания, исключая большое количество дополнительных операций

Целью настоящей главы является исследование закономерностей цементации золота из цианистых растворов порошками, полученными электроэкстракцией, сравнение эффективности их работы с показателями работы порошков, традиционно применяемых в данной сфере промышленности, а также разработка технологии цементационного осаждения золота в кипящем слое с механической агитацией цементного слоя из дендритных цинковых порошков.

### **2.1 Физико-химические свойства изучаемых цинковых порошков**

Исследованы следующие порошки:

1. Цинковый порошок марки ПЦР-0, используемый в промышленных условиях для цементации золота на золотоизвлекательных фабриках (ЗИФ), полученный конденсацией паров при дистилляции цинка марки Ц0 (далее обозначен как «традиционный» порошок).

2. Цинковый порошок, полученный по технологии электролиза щелочных растворов (далее обозначен как «электролизный» или «дендритный»).

Электролизные порошки, фигурирующие в данной работе, получены методом электроэкстракции цинка из модельных щелочных растворов. Физические

свойства электролизных порошков могут значительно варьироваться в зависимости от условий электроэкстракции и состава исходного раствора. Для составления более полной картины влияния физических свойств электролизных порошков на показатели осаждения золота получено три образца при различных режимах электроэкстракции (таблица 1). Выбор режимов электроэкстракции опирается на закономерности, описанные в 1 главе настоящей работы. В качестве электродов использовали магниевую (катод) и стальную (анод) пластины. Выбор материала катода обусловлен высоким перенапряжением выделения водорода и отсутствием компактного слоя первоначально восстанавливающегося цинка [96].

Таблица 1 – Режимы получения электролизных порошков

Порошок	Концентрация цинка в растворе, моль/дм <sup>3</sup>	Концентрация щелочи в растворе, моль/дм <sup>3</sup>	Плотность тока, кА/м <sup>2</sup>
Электролизный порошок №1	0.15	10	2
Электролизный порошок №2	0.15	10	0.5
Электролизный порошок №3	0.15	2.5	0.5

Морфология порошков определена методом сканирующей электронной микроскопии (Jeol JSM-6390LA). Электролизные порошки имеют характерную дендритную форму (рисунки 1, 2). Гранулометрические характеристики порошков оценивали на лазерном анализаторе частиц Sympatec HELOS & RODOS (рисунок 3).

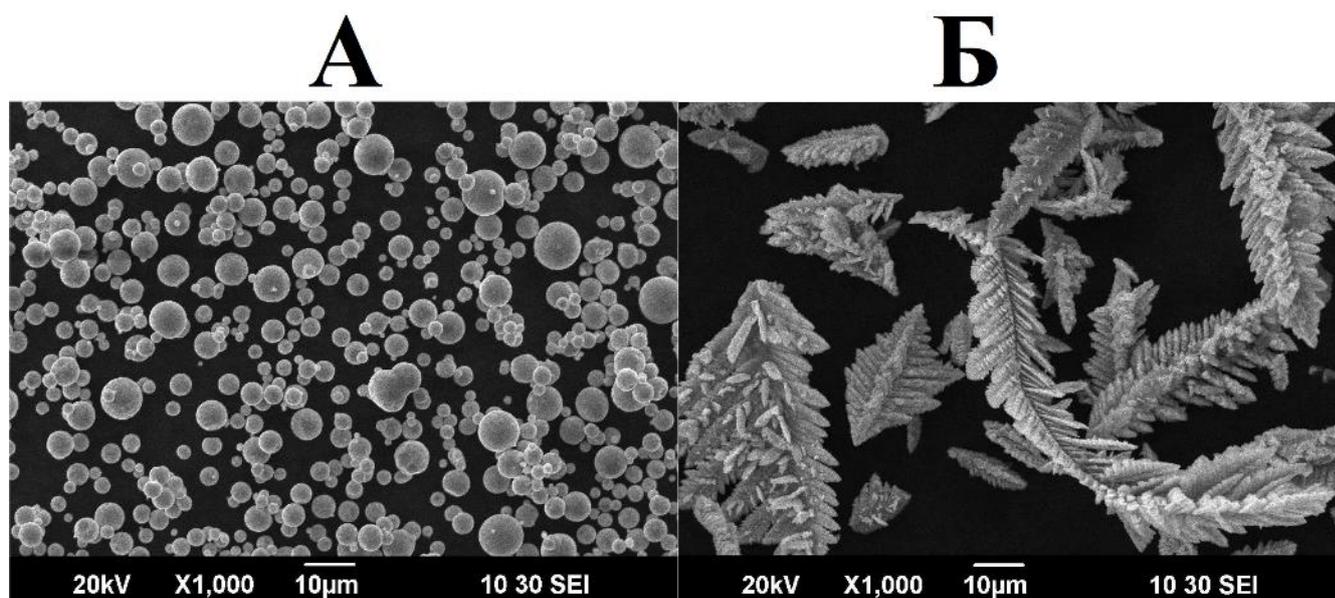


Рисунок 1 – Микрофотоснимки цинковых порошков с приближением x1000, традиционный порошок (А), электролизный порошок 39 мкм (Б).

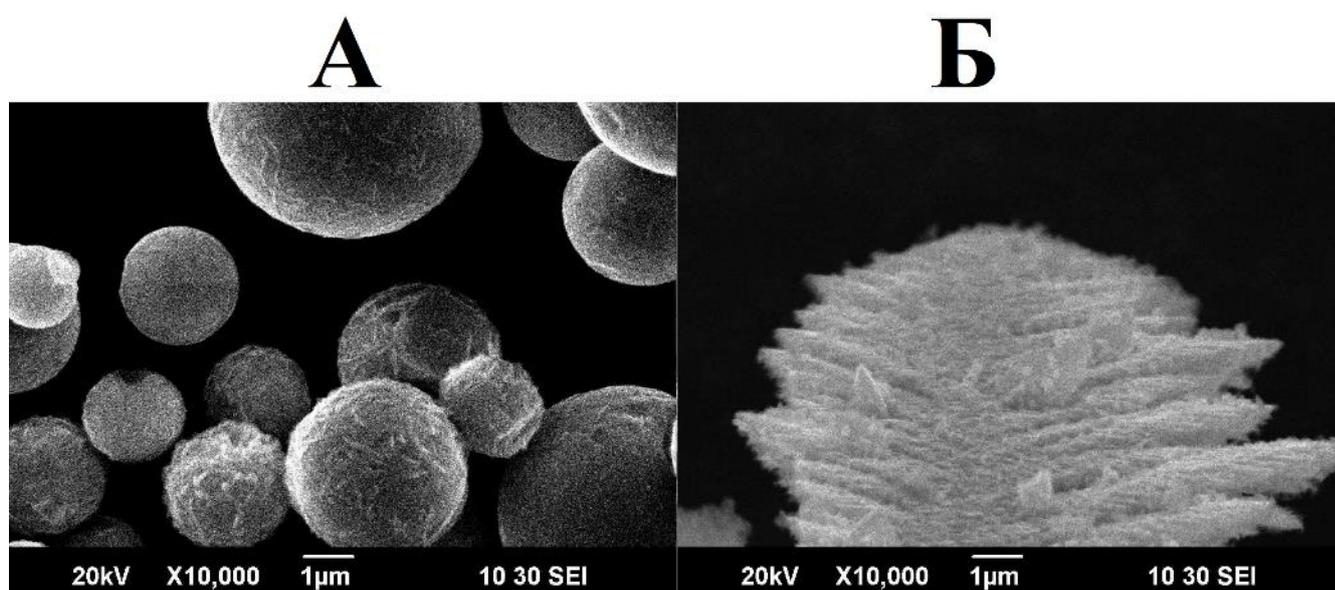


Рисунок 2 – Микрофотоснимки цинковых порошков с приближением x10000, традиционный порошок (А), электролизный порошок 39 мкм (Б).

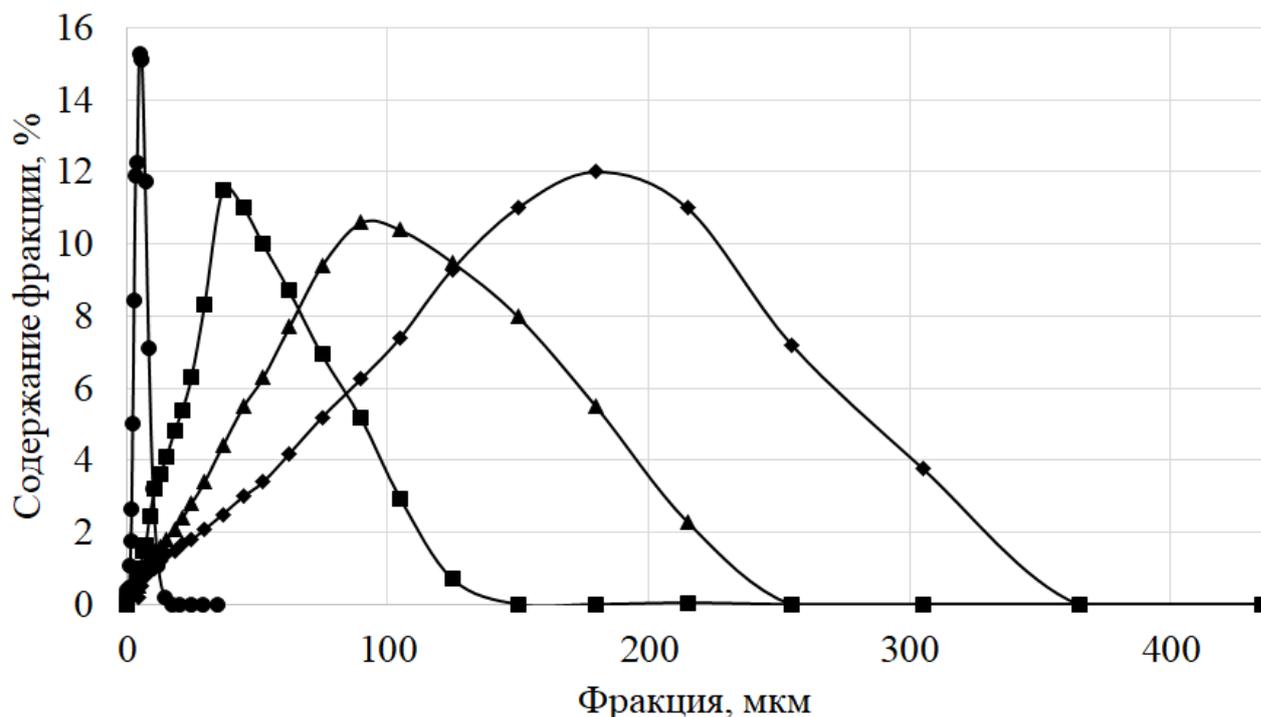


Рисунок 3 – Дифференциальное распределение крупности изучаемых порошков; ● – традиционный порошок, ■ – электролизный порошок 39 мкм, ▲ – электролизный порошок 71 мкм, ◆ – электролизный порошок 108 мкм

Поверхностные характеристики порошков оценивали методом БЭТ на автоматическом анализаторе площади поверхности и пористости Gemini VII 2390.

Определение насыпной плотности было выполнено на волюметре Скотта. Содержание металлического цинка оценивали растворением в соляной кислоте навески порошка и анализом полученного раствора. Концентрация цинка в растворе, согласно данной методике, отражает реальную массу металла, которая меньше массы навески. Принято, что дебаланс по цинку связан, прежде всего, с кислородом (доля примесных элементов в исследуемом цинке незначительна). Исходя из массы кислорода в навеске по стехиометрии рассчитывали массу оксида цинка.

Физические свойства полученных порошков представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические свойства изучаемых порошков

Порошок	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Средний диаметр частиц порошка, мкм	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Количество металлического цинка в порошке, %
Традиционный	2.51	5	1.16	98.5
Электролизный порошок 39мкм (№1)	0.81	39	3.02	91.0
Электролизный порошок 71мкм (№2)	0.77	71	2.10	91.3
Электролизный порошок 108мкм (№3)	0.66	108	1.46	91.5

Наиболее значимым отличительным признаком электролизных порошков является их высокая удельная площадь поверхности, в 1.3-2.6 раз больше, чем у традиционного, несмотря на превосходящую среднюю крупность частиц. Развитая удельная площадь поверхности однозначно ведёт к снижению диффузионных затруднений, характерных для процесса цементации.

Электролизные цинковые порошки имеют ярко выраженную дендритную форму. Данная особенность служит причиной существенно меньшей (в 3.1 – 3.8 раза) насыпной плотности порошка. Низкая насыпная плотность также означает, что электролизный порошок более рыхлый, чем традиционный, и будет создавать меньше сопротивления при фильтрации через него продуктивного золотосодержащего раствора.

Количество окисленного цинка является важным показателем для процесса цементации. Такой цинк не участвует в осаждении золота, более того, легко

растворяется в щелочных растворах, по сути он является балластом. Вместе с тем из практики хорошо известно, что фактический удельный расход цинка при цементации золота в десятки раз выше стехиометрического. Данная технологическая особенность несколько снижает значимость степени окисленности порошков, используемых при цементации золота.

Для оценки непродуктивной активности цинковых порошков была изучена динамика растворения цинка при отсутствии растворённого кислорода в модельном щелочном растворе (рисунок 4). Кислород удаляли из раствора добавлением  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

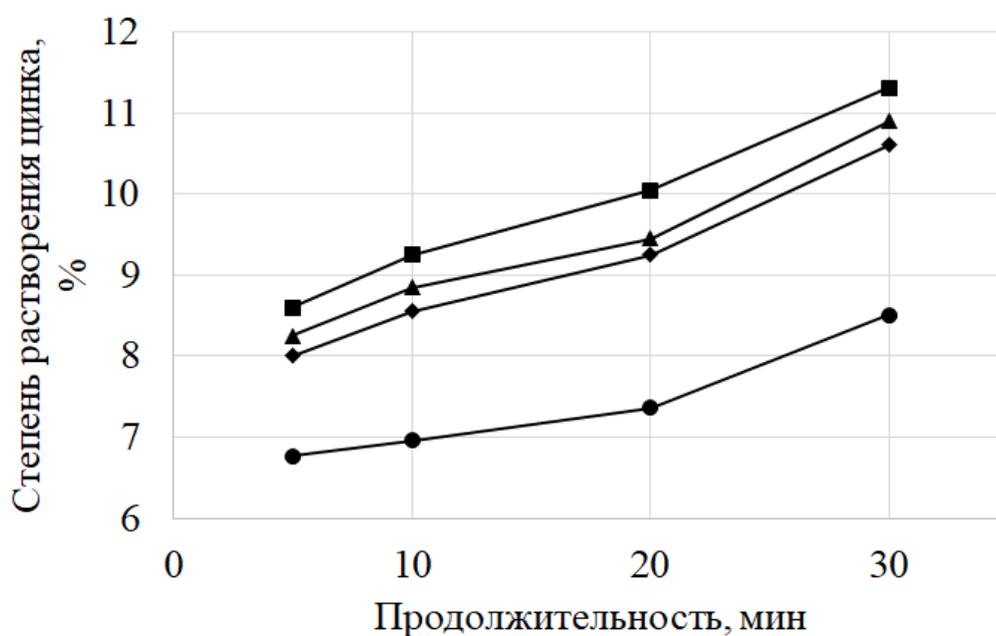


Рисунок 4 – Динамика растворения цинковых порошков в щелочном растворе ( $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ , 11 pH); ● – традиционный порошок, ■ – электролизный порошок 39 мкм, ▲ – электролизный порошок 71 мкм, ◆ – электролизный порошок 108 мкм

Скорость растворения электролизных порошков, превосходящая скорость растворения традиционного порошка в данных условиях может быть объяснена, в первую очередь, бóльшим содержанием окисленного цинка. Растворение металлического (не окисленного) цинка в данных условиях затруднительно,

поскольку окислительный потенциал системы снижен за счёт удаления растворённого кислорода и отсутствия ионов цветных металлов.

## 2.2 Цементация в перколяционном режиме

### 2.2.1 Методика проведения исследований

В лабораторных исследованиях использовали модельные (№1, 2, 3) и реальный производственный (№4) растворы (таблица 3). Модельные растворы приготовлены растворением навески чистого золота в щелочном цианистом растворе. Реальный производственный раствор является продуктом выщелачивания золотосодержащих концентратов.

Таблица 3 – Состав растворов

№	Содержание золота, мкмоль/дм <sup>3</sup>	Содержание цинка, ммоль/дм <sup>3</sup>	Содержание NaCN, моль/дм <sup>3</sup>	pH	Суммарное содержание примесей цветных металлов, ммоль/дм <sup>3</sup>
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

В реальных условиях на цементацию поступают растворы с содержанием 5-10 мкмоль/дм<sup>3</sup> золота. Повышенная концентрация целевого металла в используемых растворах обусловлена необходимостью оставлять в маточных растворах достаточно золота для его уверенного определения, что требуется для корректного сравнения эффективности работы разных порошков.

Анализ исходных и маточных растворов на содержание золота, цинка и сопутствующих цветных металлов проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре Analytic Jena novAA 300

Содержание цианида определяли прямым титрованием раствором нитрата никеля. Значение рН контролировали прибором Аквилон рН-410

В случаях, когда требовалось удаление растворённого кислорода, непосредственно перед проведением экспериментов в раствор добавляли  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в избытке, исключаящем повторное насыщение кислородом воздуха.

В исследованиях, касающихся цементационного осаждения золота из растворов, изучаемые цинковые порошки освинцовывали перед загрузкой в лабораторную установку. Освинцевание проводили путём цементационного осаждения свинца на поверхности цинка, свинец вводили в щелочной раствор №1 виде ацетата свинца ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) при расходе 10% от массы цинка.

Исследования с мелкодисперсным традиционным цинковым порошком, который в настоящее время используется для цементации, проводили с добавлением перлита на этапе освинцевания порошка. Причины добавления перлита в качестве инертной пористой добавки следующие:

1. Высота слоя разных порошков при одинаковой массе навески сильно отличается, перлит позволяет уравнивать данный показатель.

2. Мелкодисперсный цинковый порошок блокирует поры фильтровальной поверхности при перколяционном режиме подачи раствора. Перлит позволяет создать более рыхлый слой, не препятствующий проходу раствора.

В опытах с порошками, полученными электроэкстракцией из щелочных растворов перлит не добавляли.

Лабораторные технологические исследования проводили на цилиндрической установке с ложным днищем (рисунок 5), имитирующей работу технологий, основанных на перколяционной модели взаимодействия раствора с металлом-осадителем. Наиболее распространённой технологией, которая соответствует данной концепции, является Меррилл-Кроу процесс.

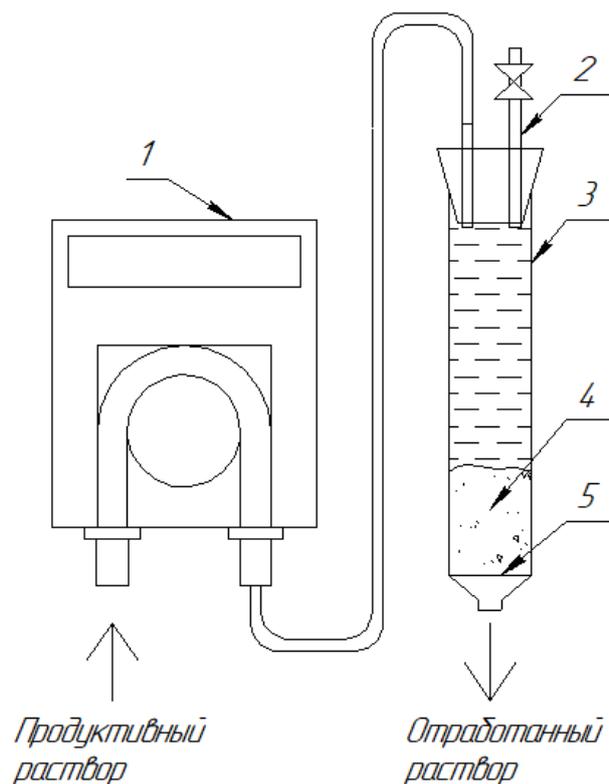


Рисунок 5 – Лабораторный цементатор; 1 – перистальтический насос, 2 – клапан для стравливания газов, 3 – корпус цементатора, 4 – слой цинкового порошка, 5 – ложное днище.

На практике, в Меррилл-Кроу процессе металл-цементатор подаётся непрерывно в поток золотосодержащего раствора, и реакция цементации протекает как во время транспортировки пульпы до фильтров, так и непосредственно во время фильтрации пульпы. В рамках лабораторных исследований, полностью промоделировать процесс цементации и организовать непрерывную подачу цинка не представляется возможным, в первую очередь, по причине малого объёма растворов и небольшой длительности экспериментов. В этой связи сделано допущение, что основная часть золота осаждается на этапе фильтрации золотосодержащего раствора через слой цинкового порошка. Показатели работы установок типа Меррилл-Кроу и лабораторного цементатора представлены в таблице 4.

Раствор в лабораторную установку подавали непрерывно перистальтическим насосом, в результате чего он просачивался через слой цинка и вытекал из нижней

части цементатора. Через заданные промежутки времени отбирали исходящий из установки маточный раствор и анализировали на содержание металлов.

Таблица 4 – Сравнение режимов работы лабораторной установки и промышленного цементатора

Показатель	Толщина слоя на фильтровальной поверхности, мм	Удельная производительность, м <sup>3</sup> /(час·м <sup>2</sup> )	Продолжительность цикла цементации
Значение для промышленной установки	4-10	1.0-1.6	6-7 сут.
Значение для лабораторной установки	5	0.9-2.5	10 мин.

### 2.2.2 Закономерности цементации золота на дендритных порошках при подаче раствора под давлением

Одним из ключевых технологических параметров процесса цементации в проточном режиме является удельная скорость подачи раствора. Исследование влияния данного показателя на степень извлечения золота представлено на рисунке 6. Опыты вели с применением раствора №2, цинк был предварительно освинцован, раствор обескислорожен, к традиционному цинковому порошку был добавлен перлит. Удельный расход раствора задавали плавной регулировкой на перистальтическом насосе. Высота слоя была зафиксирована для всех порошков (5 мм). Для определения степени извлечения золота отбирали пробу исходящего маточного раствора через 10 минут после начала эксперимента (после многократного обновления раствора в объёме установке).

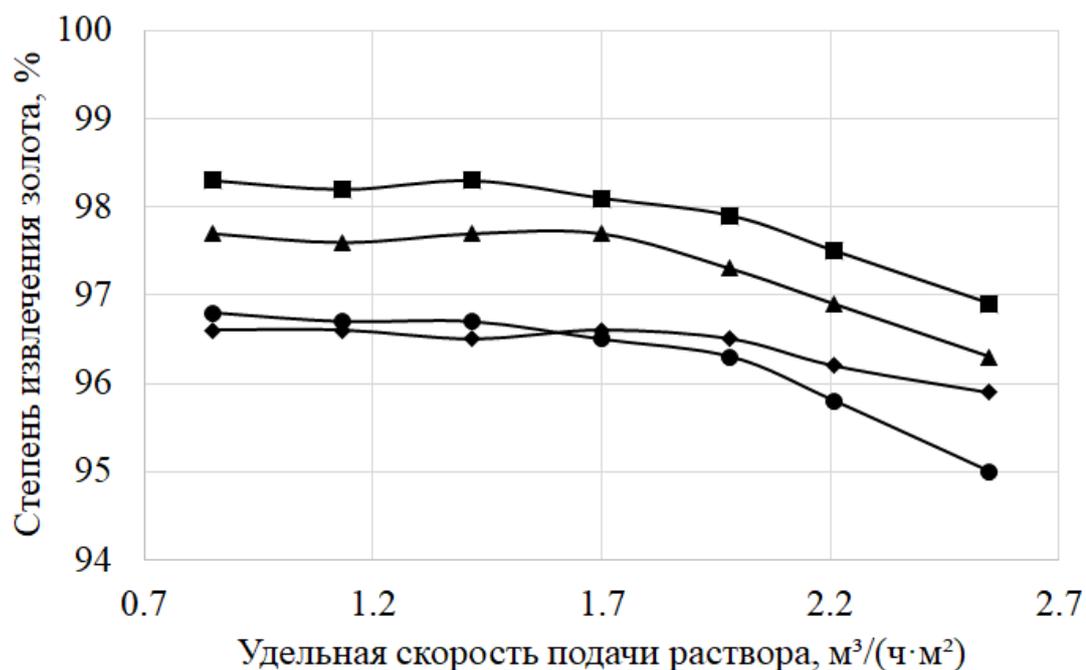


Рисунок 6 – Влияние удельной скорости подачи раствора при цементации в режиме перколяции ( $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ ,  $11 \text{ pH}$ ); ● – традиционный порошок, ■ – электролизный порошок 39 мкм, ▲ – электролизный порошок 71 мкм, ◆ – электролизный порошок 108 мкм

Из данных, приведённых на рисунке 6 следует, что все цинковые порошки при скоростях подачи раствора более, чем  $1.7\text{-}2 \text{ м}^3/(\text{час}\cdot\text{м}^2)$ , низкой продолжительности контакта раствора с цинком, начинают осаждать золото с меньшей эффективностью, что является следствием ограниченной скорости реакции цементации. Показано, что различие в остаточной концентрации золота коррелируется с удельной площадью поверхности изучаемых порошков. Наибольшее значение степени извлечения золота у электролизного порошка крупностью 39 мкм с удельной площадью поверхности  $3.02 \text{ м}^2/\text{г}$  дало основание выбрать данный порошок как наиболее подходящий среди остальных электролизных порошков для цементации золота. Дальнейшие исследования выполнены в рамках сравнения указанного порошка с традиционным.

Одно из важных отличий электролизного порошка от традиционного заключается в том, что он обладает значительно меньшим гидродинамическим сопротивлением.

Замеры пропускной способности порошков проводили на фильтре Шотта диаметром 20 мм и пористостью 16-40 мкм при постоянном давлении продуктивного раствора 0.01 МПа (рисунок 7). Порошки были освинцованы, использован раствор №4, масса порошка 1 г. При пропускании щелочного раствора с наличием ионов золота, серебра, меди состояние порошка меняется по причине протекания реакций растворения и замещения металлами с большим стандартным электродным потенциалом, что ведёт к изменению способности порошка пропускать раствор.

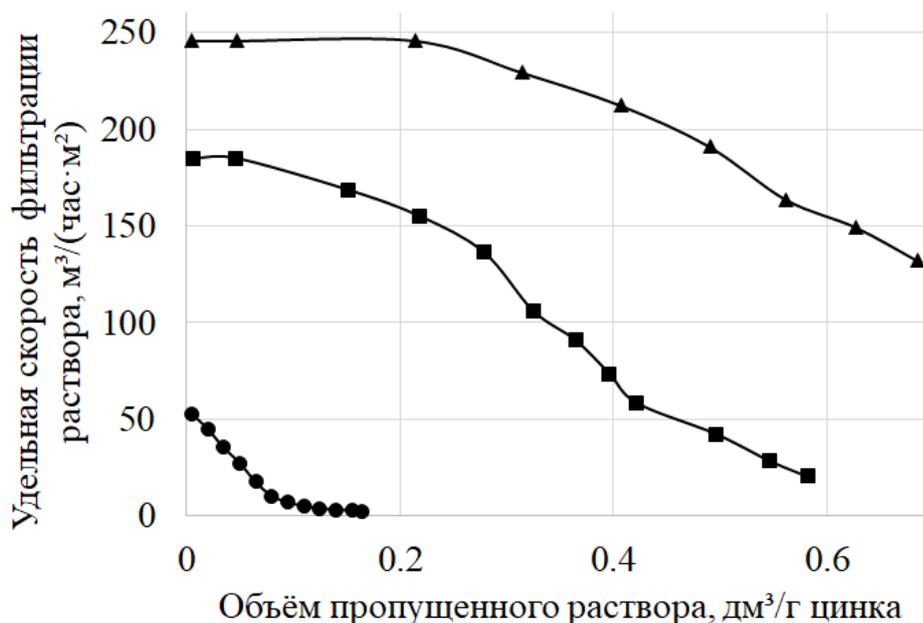


Рисунок 7 – Пропускная способность порошков ( $284.3 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $\Sigma C_{\text{цв.мет.}} \sim 10 \text{ ммоль/дм}^3$ ,  $0.05 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ ,  $11.1 \text{ pH}$ ); ● – традиционный порошок без перлита, ■ – традиционный порошок с добавлением перлита, ▲ – электролизный порошок 39 мкм без перлита

В условиях производства удельная производительность установок (скорость фильтрации раствора) варьируется вблизи значения  $1.5 \text{ м}^3/(\text{час}\cdot\text{м}^2)$  при этом,

давление раствора в системе при необходимости может нагнетаться до 1 МПа, а общее содержание ионов цветных металлов составляет 5-10 ммоль/дм<sup>3</sup>. На практике цикл эффективной работы установок Меррилл-Кроу длится до недели (после чего фильтры теряют пропускную способность и производительность установок начинает падать). Продление кампании цементаторов Меррилл-Кроу не является актуальной задачей, поскольку своевременное снятие товарного цементата необходимо по экономическим причинам. Однако, за счёт применения дендритного порошка, можно добиться роста производительности агрегатов, увеличив толщину слоя порошка без увеличения нагрузки на насосное оборудование. Вместе с тем, периодически, в связи с операционными ошибками при дозировании перлита и смешении его с традиционным цинковым порошком, возникают ситуации, когда фильтры запираются уже в первые сутки процесса цементации. Поскольку электролизный порошок не требует применения перлита, данную проблему возможно избежать. Гидравлическая проницаемость электролизного порошка в начальной стадии превышает пропускную способность традиционного порошка с перлитом в 1.3 раза, что также даёт возможность применять аппаратуру меньшей мощности для создания давления в системе (как следствие и меньшей стоимости).

По мере осаждения золота и цветных металлов цинковые порошки расходуются, вследствие этого, то равновесное извлечение золота, которое устанавливается в первые минуты от начала эксперимента, со временем начинает снижаться, концентрация золота в исходящем маточном растворе увеличивается.

Характер изменения концентрации золота в исходящем растворе при длительном цикле цементации электролизным (39 мкм) и традиционными порошками представлен на рисунке 8. Использован раствор №3, порошки предварительно освинцованы, растворённый кислород удалён сульфитом натрия, на стадии освинцевания к традиционному порошку добавлен перлит.

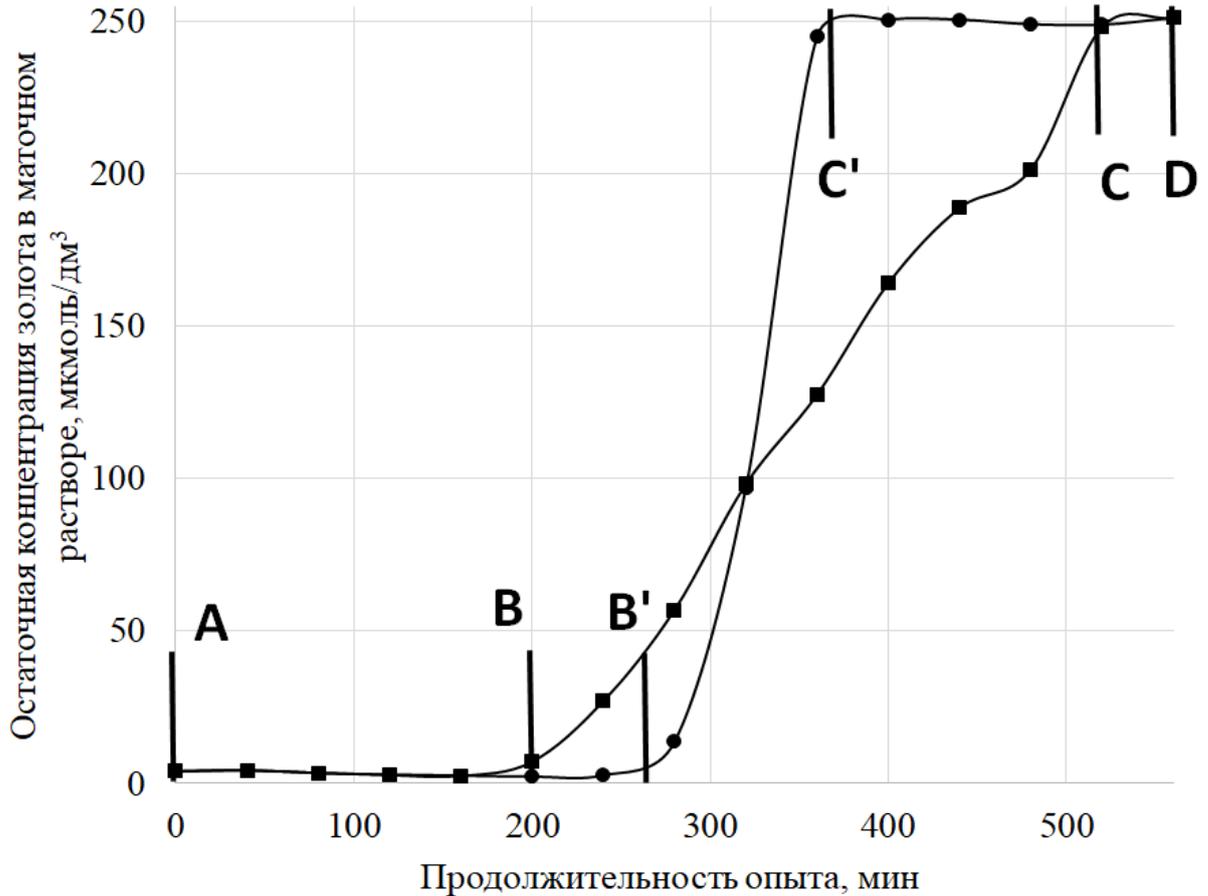


Рисунок 8 – Динамика цементации золота по мере расходования порошка ( $253.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ ,  $11 \text{ pH}$ ); ● – традиционный порошок, ■ – электролизный порошок  $39 \text{ мкм}$

Удельную скорость подачи раствора для обоих порошков поддерживали на уровне  $1 \text{ м}^3/(\text{час} \cdot \text{м}^2)$  на протяжении всей продолжительности эксперимента. Как следует из приведенных данных, традиционный и электролизный цинковые порошки на первом этапе проявляют сопоставимые свойства; и в том и в другом случае 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).

Резкий рост концентрации золота в маточном растворе, вероятно, связан с тем, что при использовании традиционного порошка, обладающего сферической формой и равномерным гранулометрическим составом (92% частиц укладываются в диапазон 2-10 мкм), достигается стадия, когда диффузия через продукты реакции полностью останавливает ход цементации практически одновременно по отношению ко всем частицам цинка. При этом остаются непрореагировавшие зерна цинка, заблокированные продуктами реакции и недоступные для реакции. В то же время, дендриты электролизного порошка зарастают продуктами реакции неравномерно, как следствие, падение скорости реакции цементации происходит за более продолжительный период времени. Раннее увеличение концентрации золота в маточном растворе у электролизного порошка, по-видимому, связано с более интенсивным растворением цинка в щелочной среде и растворением оксида цинка (которого в электролизном порошке больше), что также связано с его повышенным расходом (таблица 5). После пропускания через навески порошков определенного объема раствора цементация полностью прекращается (участки CD и C'D).

Таблица 5 – Соотношение количества осаждённого золота и расхода цинка

Порошок	Всего пропущено золота, мкмоль	Расчётное количество осаждённого золота, мкмоль	Фактически получено золота, мкмоль	Осаждено золота за весь цикл цементации, %	Фактический расход цинка, моль Zn / моль Au
Традиционный	2369	1372	1364	57.6	29.5
Электролизный 39 мкм		1531	1522	64.2	31.9

Массы фактически осаждённого золота и израсходованного цинка определяли растворением цементата с последующим анализом растворов и

сравнивали со значениями, полученными расчётным путём (интегрированием области под графиком).

Результаты свидетельствуют о том, что при одинаковой массе традиционного и электролизного порошков, несмотря на меньшую длительность участка с максимальным извлечением золота, электролизным порошком, в общей сложности, осаждается золота больше, чем традиционным, за счёт более плавного торможения цементации.

### **2.3 Кинетические характеристики реакции цементации золота цинковыми порошками**

Наиболее корректный метод проведения кинетических исследований с целью определения кинетических параметров реакции цементации относится к опытам на вращающемся диске [27], он широко применяется для изучения процессов цементации в цианистых средах и других системах. Однако решить задачу сравнения кинетических закономерностей осаждения золота порошками различной природы метод вращающегося диска не способен.

Формально-кинетический анализ цементации золота из цианистых золотосодержащих растворов с применением различных цинковых порошков проводили в лабораторной ячейке с механическим перемешиванием (рисунок 9). Скорость перемешивания пульпы  $1000 \text{ мин}^{-1}$ , объём установки  $1 \text{ дм}^3$ .

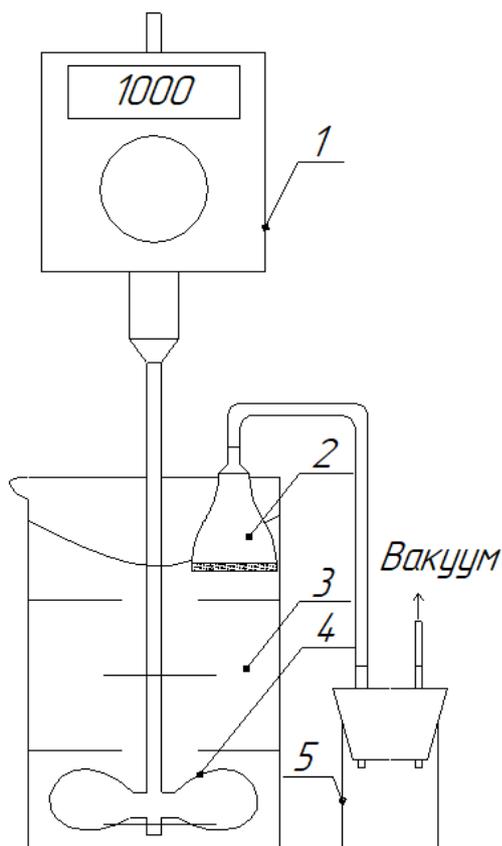


Рисунок 9 – Установка для проведения кинетических исследований; 1 – верхнеприводное перемешивающее устройство, 2 – фильтр для отбора проб, 3 – пульпа, 4 – вал мешалки, 5 – ёмкость для пробы

Цементация в изучаемой системе весьма кратковременный процесс. Равновесное содержание золота в данной системе достигается в первые 30-60 секунд процесса. Для минимизации продолжительности контакта раствора с металлическим цинком в процессе непосредственного отбора пробы эту операцию производили вакуумированием  $\sim 0.01$  дм<sup>3</sup> раствора через фильтр Шотта.

Кривые осаждения золота при различном соотношении Zn/Au представлены на рисунках 10, 11. С целью увеличения точности измерений, по причине скоротечности реакции, для построения каждой кривой выполнено 11 опытов (каждая точка на графиках соответствует отдельному опыту), после чего результаты были объединены. Для сравнения кинетических закономерностей, которые обусловлены исключительно свойствами порошков, не проводили

освинцевание цинка и обескислороживание раствора. Для исследований использовали раствор №2.

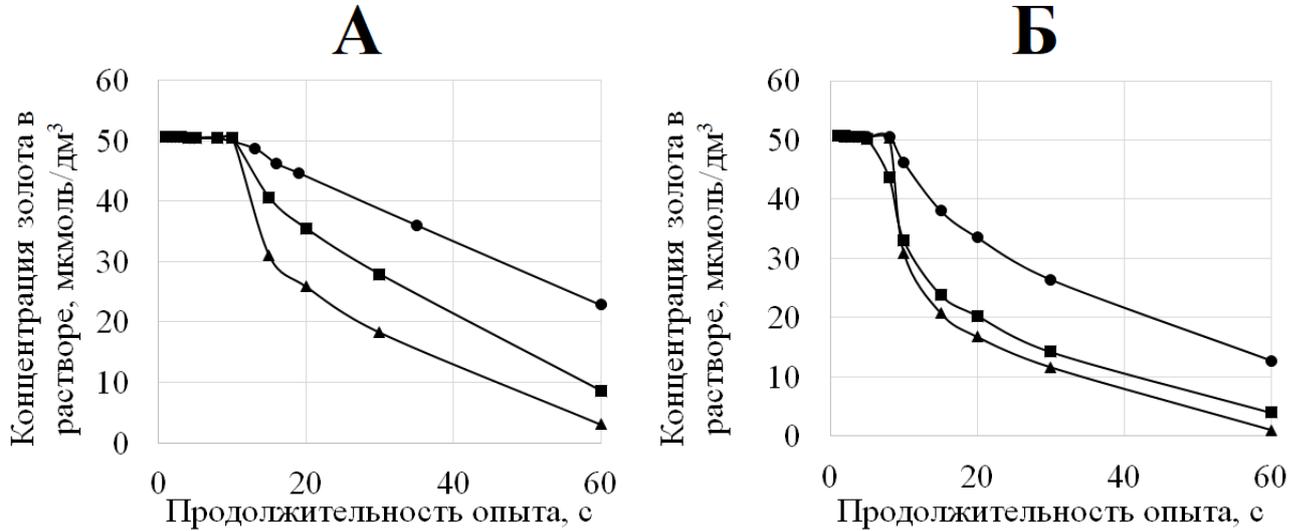


Рисунок 10 – Динамика изменения концентрации золота в маточном растворе (50.8  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$   $\text{Au}^+$ , 0.04  $\text{mol}/\text{dm}^3$   $\text{NaCN}$ , 11 pH) при цементации традиционным (А) и электролизным 39 $\mu\text{м}$  (Б) порошками; относительный расход цинка,  $\Gamma_{(\text{Zn})}/\Gamma_{(\text{Au})}$ : ● – 100, ■ – 200, ▲ – 300

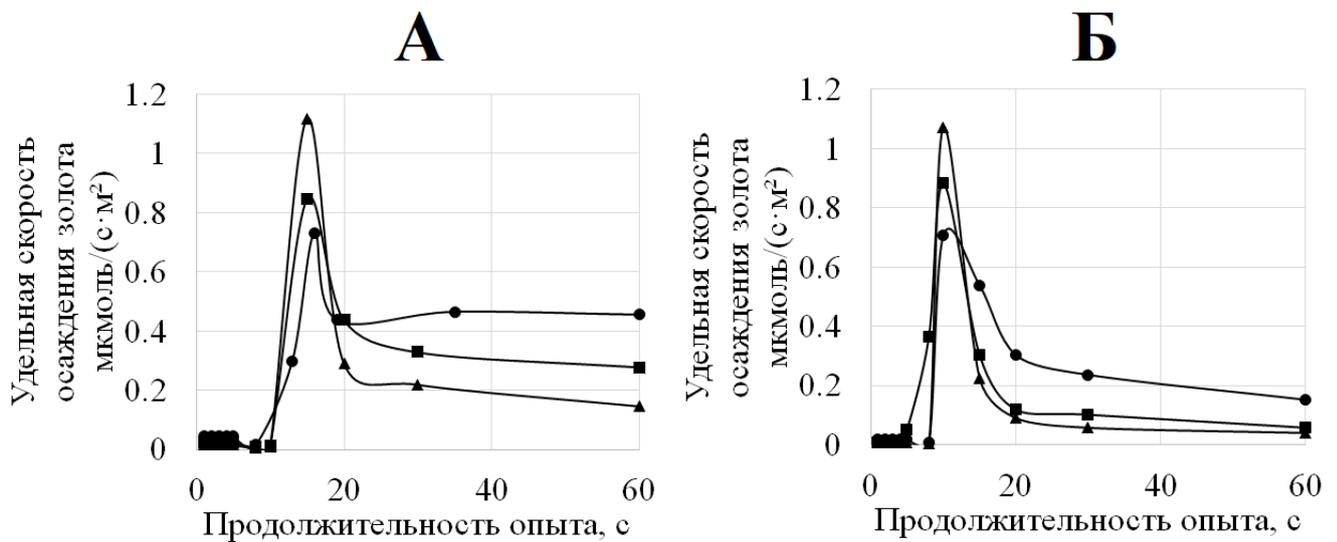


Рисунок 11 – Удельная скорость цементации при осаждении золота из раствора (50.8  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$   $\text{Au}^+$ , 0.04  $\text{mol}/\text{dm}^3$   $\text{NaCN}$ , 11 pH) традиционным (А) и электролизным 39 $\mu\text{м}$  (Б) порошками; относительный расход цинка,  $\Gamma_{(\text{Zn})}/\Gamma_{(\text{Au})}$ : ● – 100, ■ – 200, ▲ – 300

Из кинетических кривых цементации золота цинковыми порошками следует, что в начальный момент времени присутствует период индукции, при котором скорость осаждения золота равна нулю. С некоторым запозданием наблюдается рост скорости цементации, она проходит через максимум и начинается постепенное затухание процесса. Процессы с экстремальным характером скорости реакции и S-образным видом кривой изменения концентрации во времени зачастую относят к топохимическим реакциям [97]. В том числе и при цементации золота цинковым порошком соблюдается одно из главных условий топохимических реакций – наличие твёрдого продукта и границы раздела фаз твёрдых веществ. Модели топохимических реакций иногда применяют для описания процессов цементации, в частности, уравнение Авраами-Мела-Ерофеева-Колмогорова [27, 98, 99]. Однако утверждение, что реакция перехода золота из ионного состояния в элементное протекает на границе раздела твёрдых фаз (вытекающее из принятия топохимической концепции развития реакции цементации), сомнительно. Представления о цементации, как о короткозамкнутом элементе подразумевают возможность осаждения золота на катодных участках, удалённых от поверхности раздела твердых фаз, например, на осаждённом ранее золоте. Это утверждение также подтверждается благотворным влиянием освинцевания цинковых порошков, при котором золото начинает осаждаться на поверхности дендритов свинца, в то время как цинк продолжает участвовать в реакции цементации и переходить в раствор на анодных участках цементационной ячейки.

Более того, согласно кинетике топохимических реакций, низкая скорость процесса в начальной стадии связана с малым количеством зародышей твёрдого продукта, возрастание скорости объясняется ростом площади поверхности раздела фаз и достигает максимума при слиянии ядер твёрдого продукта. Затяжной период индукции не объясняется в рамках кинетических моделей топохимических реакций.

С уменьшением площади анодных участков, вызванным ростом площади поверхности раздела твёрдых фаз, увеличиваются диффузионные затруднения отвода комплексных анионов цинка из области реакции, что негативно сказывается на общей скорости процесса цементации. Также, изучение процесса цементации с помощью построения коррозионных диаграмм [14, 100] показывает, что при уменьшении площади анодных участков увеличивается их поляризация, это смещает потенциал пары Au-Zn в сторону стандартного потенциала электроположительного металла, и ведёт к уменьшению тока контактного обмена, снижению скорости процесса цементации. Согласно описанным положениям, максимальная скорость контактного обмена достигается в момент равенства площадей катодных и анодных участков.

С учетом сформулированных предположений, вывод, свойственный кинетике топохимических реакций, что скорость процесса максимальна при максимальной площади поверхности раздела твёрдых фаз, не представляется актуальным для процесса осаждения золота из цианистых растворов цинковыми порошками.

Представление о реакции цементации золота из растворов как о топохимической является справедливым только на первый взгляд, период индукции и экстремальный характер изменения скорости реакции описываются иными закономерностями.

Затяжной период индукции объясняется химическим растворением плёнки оксида цинка [101], которая покрывает металлический цинк, способный к цементации и/или диффузией ионов золота через слой оксида к поверхности цинка. Ионы  $[\text{Zn}(\text{CN}_4)]^{2-}$  являются продуктами как химического растворения окислов цинка, так и реакции контактного замещения, их высокая концентрация вблизи цементационной ячейки смещает равновесие реакции цементации в сторону исходных продуктов. Таким образом, скорость отвода продуктов растворения оксида цинка также оказывает влияние на период индукции. Преодоление всех затруднений, вызванных наличием оксидной плёнки, обозначается резким ростом скорости процесса.

Период индукции у традиционного порошка (10-15 с) превышает период индукции электролизного порошка (5-8 с), несмотря на меньшую долю окисленного цинка. При большем абсолютном значении содержания окислов у электролизного порошка толщина плёнки, за счёт большей площади поверхности, по-видимому, меньше, чем у традиционного порошка, что способствует уменьшению периода индукции. Также высокая удельная площадь поверхности увеличивает вероятность образования ядер кристаллизации новой фазы, вследствие большего абсолютного количества дефектов кристаллической решетки при равной массе порошков.

Максимальные скорости осаждения золота, отнесённые на единицу площади цинкового порошка в начальный момент времени, у традиционного и электролизного порошков практически равны (таблица 6), однако абсолютные скорости осаждения, без учёта площади поверхности, значительно отличаются.

Таблица 6 – Сравнение максимальных скоростей цементации при различном расходе цинкового порошка

Относительный расход цинка, $\Gamma_{(Zn)}/\Gamma_{(Au)}$	Пиковая скорость цементации отнесённая на единицу площади порошка		Пиковая скорость цементации без учёта площади порошка	
	Традиционный порошок, мкмоль/(с·м <sup>2</sup> )	Электролизный порошок, мкмоль/(с·м <sup>2</sup> )	Традиционный порошок, мкмоль/с	Электролизный порошок, мкмоль/с
100	0.73	0.71	0.08	0.21
200	0.84	0.88	0.20	0.53
300	1.12	1.07	0.39	0.97

Для сравнения скоростей осаждения золота различными цинковыми порошками во всём диапазоне длительности процесса использовали положения формальной кинетики и вычислили константу скорости химической реакции.

Поскольку в литературных данных не представлена ни одна кинетическая модель, способная описать кинетику изучаемого процесса с учётом периода индукции, нами было принято, что началом процесса цементации является точка на временном отрезке, при которой скорость реакции достигает максимального значения. Графический метод определения порядка реакции (рисунок 12) позволил установить, что цементация золота цинковыми порошками в изучаемых условиях соответствует псевдопервому порядку. Описание кинетики цементации посредством уравнений первого порядка - наиболее распространённый подход [102-112]. Вместе с тем, известны условия, когда экспериментальные данные отклоняются от закономерностей первого порядка реакции. В частности, отклонения можно наблюдать при пассивации металла-цементатора. Это возможно либо при образовании плотной плёнки продукта реакции (при цементации золота на цинке из растворов гальванических производств с высоким содержанием золота), либо при наличии плотного слоя оксида и гидроксида цинка, в случае высокого содержания окислов на поверхности [47].

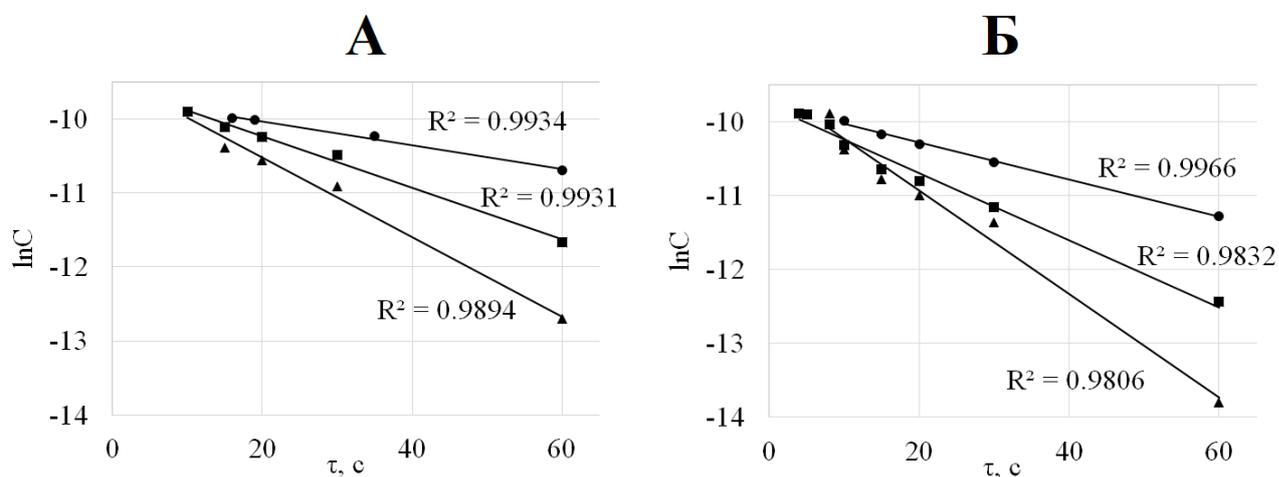


Рисунок 12 – Графическое определение порядка реакции цементации из цианистого раствора ( $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ , 11 pH) для традиционного (А) и электролизного 39мкм (Б) порошков; относительный расход цинка,  $\Gamma_{(\text{Zn})}/\Gamma_{(\text{Au})}$ : ● – 100, ■ – 200, ▲ – 300

Прямолинейная зависимость логарифма концентрации от времени позволяет воспользоваться кинетическими закономерностями первого порядка в изучаемых условиях и определить константы скорости реакции для различных порошков (таблица 7).

Таблица 7 – Полученные значения констант скорости химической реакции

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

Константа скорости реакции для электролизного порошка в описанных условиях превосходит в 1.3-1.6 раз константу скорости для традиционного порошка.

Повышенная скорость цементации электролизным порошком, главным образом, объясняется высокой площадью активной поверхности цинка. Однако, данное качество также влечет за собой высокую скорость химического растворения металла-цементатора в щелочном растворе. Для оценки данного предположения маточные растворы анализировали на содержание цинка (рисунки 13-15).

Скорости растворения сопоставляемых порошков, отнесённые на удельную площадь поверхности (взятую в начальный период времени), слабо отличаются, однако абсолютные скорости растворения в начальный момент времени различаются практически в 2 раза. По мере зарастания осадком и растворения наиболее активных участков абсолютные скорости растворения электролизного и традиционного порошков уравниваются.

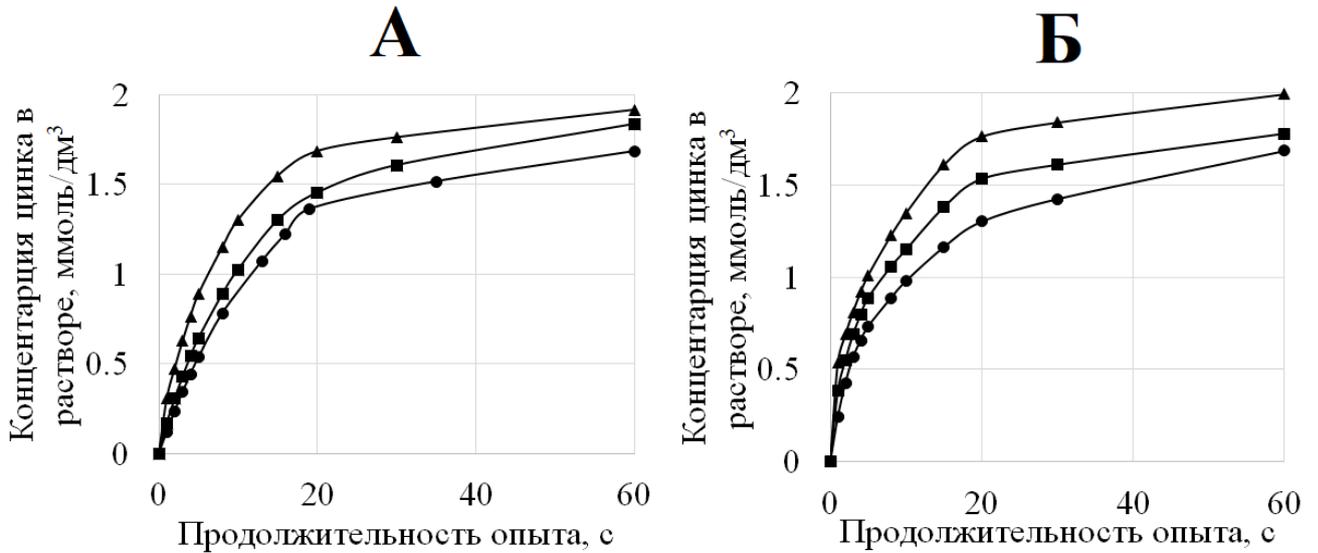


Рисунок 13 – Изменение концентрации цинка в маточном растворе ( $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ ,  $11 \text{ pH}$ ) при цементации традиционным (А) и электролизным  $39 \text{ мкм}$  (Б) порошками; относительный расход цинка,  $\Gamma_{(\text{Zn})}/\Gamma_{(\text{Au})}$ :  
 ● – 100, ■ – 200, ▲ – 300

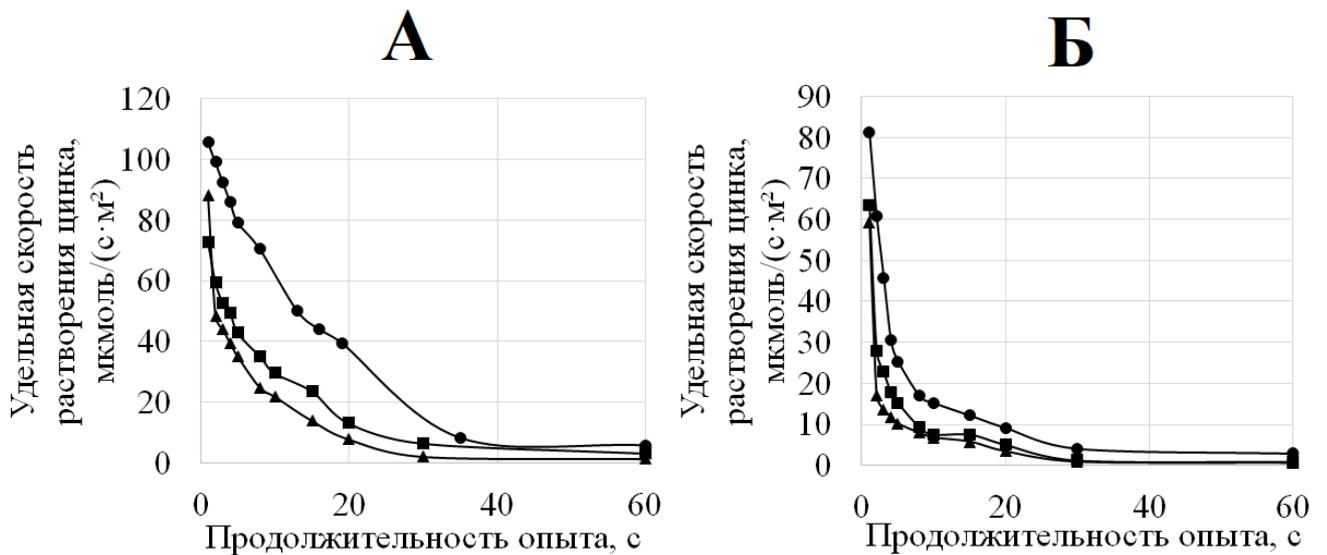


Рисунок 14 – Удельная скорость растворения цинка при осаждении золота из раствора ( $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ ,  $11 \text{ pH}$ ) традиционным (А) и электролизным  $39 \text{ мкм}$  (Б) порошками; относительный расход цинка,  $\Gamma_{(\text{Zn})}/\Gamma_{(\text{Au})}$ :  
 ● – 100, ■ – 200, ▲ – 300

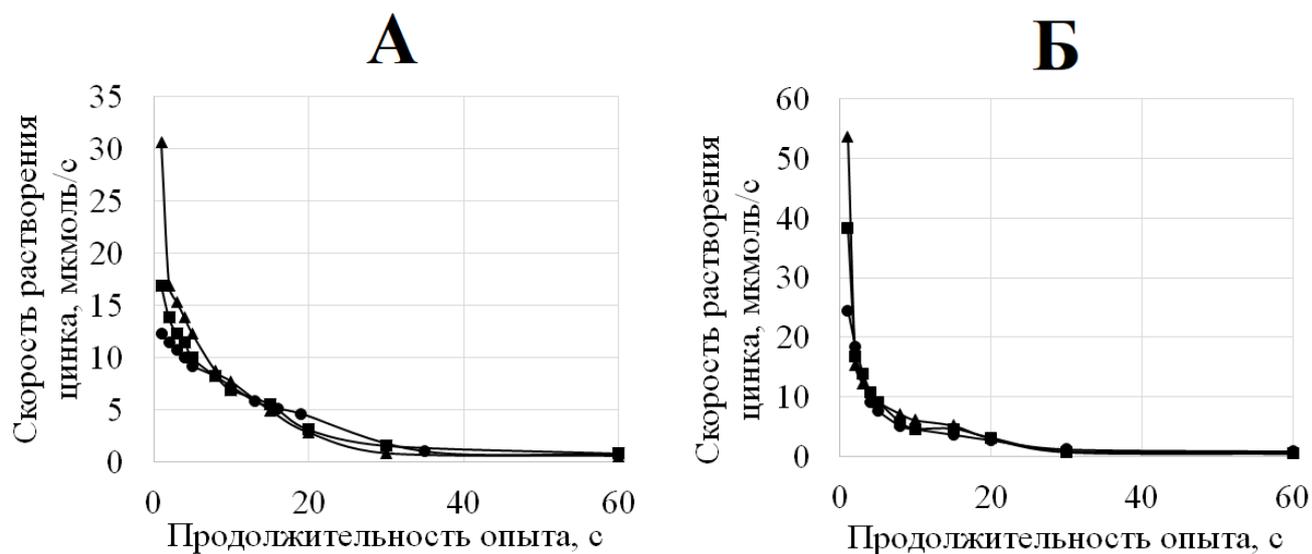


Рисунок 15 – Абсолютная скорость растворения цинка при осаждении золота из раствора ( $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ , 11 рН) традиционным (А) и электролизным 39мкм (Б) порошками; относительный расход цинка,  $\Gamma_{(\text{Zn})}/\Gamma_{(\text{Au})}$ : ● – 100, ■ – 200, ▲ – 300

При сравнении абсолютных скоростей растворения просматривается прямая корреляция между массой навески и скоростью растворения порошка. С другой стороны, удельная скорость растворения цинка тем больше, чем меньше отношение  $\text{Zn}/\text{Au}$ . В таком случае зависимость обратная, поскольку на каждую единицу площади поверхности цинка приходится больше свободных ионов  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ .

## 2.4 Цементация в кипящем слое

Разработка нового аппаратного сопровождения и, в частности, исследования по цементации в режиме кипящего (псевдо-оживленного) слоя обусловлены тем фактом, что, применительно к богатым растворам чанового выщелачивания концентратов в практике не существует удобного и общепринятого решения, позволяющего эффективно восстанавливать золото.

Например, на предприятии ООО «Берёзовский рудник» растворы выщелачивания концентратов смешивают с большим объёмом растворов кучного выщелачивания и направляют на Меррилл-Кроу процесс. Снижение концентрации золота в растворе выщелачивания концентратов путём смешения с большим объёмом бедных растворов смещает равновесие реакции цементации в сторону исходных веществ согласно принципу Ле Шателье-Брауна. Переработка богатых растворов в отдельной ветке позволит извлечь из них больше золота в абсолютных значениях. Маточные растворы после цементации богатых растворов для дополнительного доизвлечения целевого металла могут быть смешаны с основным объёмом растворов кучного выщелачивания.

Стоимость пресс-фильтров, являющихся ключевым элементом технологии Меррилл-Кроу, не позволяет установить отдельную линию для переработки небольших объёмом богатых растворов, основанную на данной технологии.

Известны различные подходы к организации процесса цементации, которые могут подойти для решения поставленной задачи. Например, смешение цинка с графитизированным ватином [113], нанесение электроотрицательного металла на пористый носитель (фильтровальную бумагу, свёрнутую в рулон) [114].

Цементация в кипящем слое [115], в свою очередь, представляется наиболее простым в исполнении вариантом. Данный способ основан на донной подаче раствора и нахождении порошка в псевдо-ожиженном состоянии, что не требует непрерывной фильтрации. Недостатком данного подхода является сложность в организации многотоннажного процесса, подразумевающего переработку большого объёма растворов, как следствие, данный подход следует рассматривать исключительно для внедрения на участки выщелачивания концентратов.

#### **2.4.1 Методика проведения исследований**

Опыты проводили на установке конической формы с механическим малооборотным перемешивающим устройством (рисунок 16). Коническая форма

выбрана из тех соображений, что при расширении агрегата снижается линейная скорость протекания раствора, кипящий слой цинковых частиц «успокаивается», что снижает вероятность уноса частиц цинка и осадённого золота за пределы установки.

Механическое перемешивание в данной системе необходимо для исключения локальных промывов, уплотнений порошка по краям установки, создания равномерного рыхлого слоя. Альтернативой механическому перемешиванию является внедрение ультразвукового излучателя в слой цементирующего слоя [27].

Скорость вращения регулировали ременным вариатором. Пробы при работе с лабораторным коническим цементатором отбирали через 20 минут от начала эксперимента после многократного обновления объёма раствора и установления стабильного режима работы.

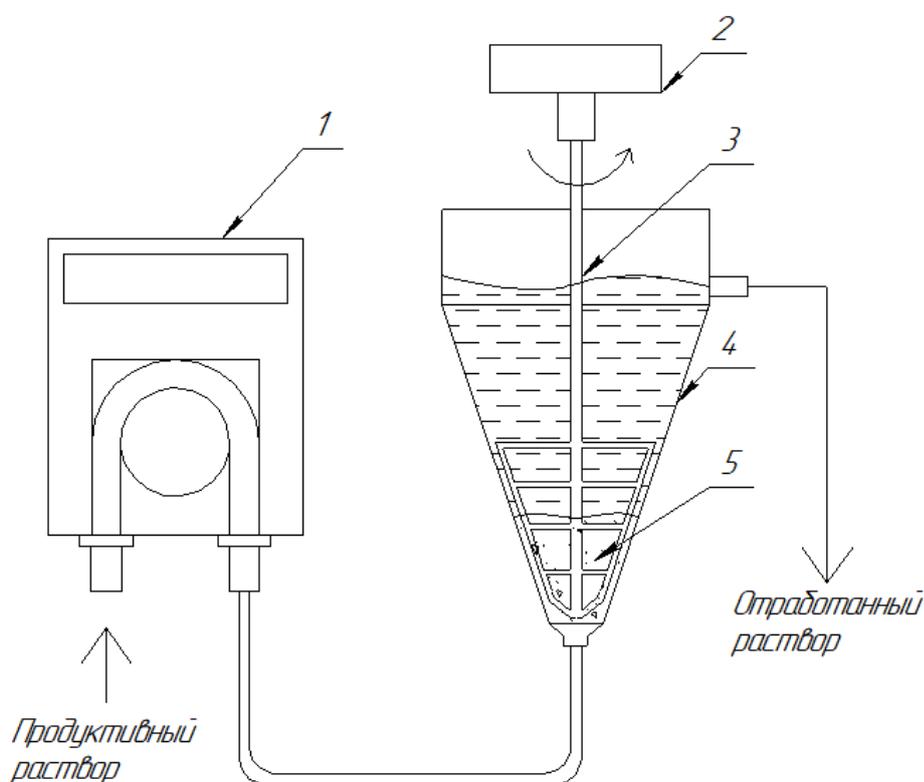


Рисунок 16 – Лабораторный цементатор, работающий в режиме кипящего слоя; 1 – перистальтический насос, 2 – перемешивающее устройство, 3 – вал с лопастями, 4 – корпус цементатора, 5 – слой цинкового порошка

## 2.4.2 Разработка технологических основ цементации в кипящем слое цинка

Важную роль во всех процессах цементации, работающих в проточном режиме, играет скорость подачи раствора. В случае установок с кипящим слоем порошка скорость подачи раствора отвечает не только за продолжительность контакта раствора с металлом-цементатором, но и за поддержание псевдоожиженного состояния цинка.

Влияние удельной скорости подачи на степень извлечения золота изучали при скорости механического перемешивания  $15 \text{ мин}^{-1}$  (рисунок 17). Для исследований взят раствор №2. Цинковые порошки были предварительно освинцованы, раствор обескислорожен.

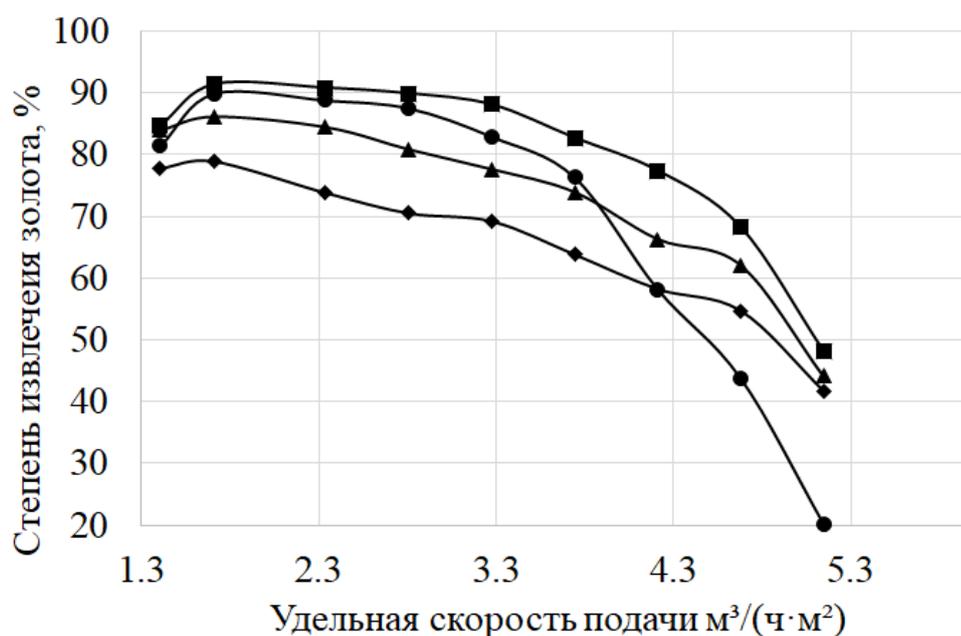


Рисунок 17 – Влияние удельной скорости подачи на степень извлечения золота из раствора ( $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ ,  $11 \text{ pH}$ ); ● – традиционный порошок, ■ – электролизный 39 мкм, ▲ – электролизный 71 мкм, ◆ – электролизный 108 мкм

Обнаружено, что мелкодисперсный цинковый порошок в режиме кипящего слоя при высоких скоростях подачи раствора стремится к выносу вместе с потоком маточного раствора, что приводит к уменьшению количества контактируемого с раствором порошка и снижению степени извлечения золота. При низкой скорости подачи раствора силы восходящих потоков уже недостаточно для поддержания всего объёма цинка в псевдо-оживленном состоянии, что ведёт к образованию «мёртвых» зон уплотнённого порошка, в объёме которых нет движения жидкости, как следствие, снижается степень осаждения золота. Таким образом, крупность частиц играет важную роль при цементации в режиме кипящего слоя. Тяжелые, крупные частицы электролизных порошков менее склонны к вымыванию потоком раствора и слёживанию с образованием «мёртвых» зон, что увеличивает возможный диапазон рабочей скорости подачи раствора.

Разработка аппаратного оформления требует поиска оптимальных режимов работы. Составлен ортогональный центральный композиционный план со «звёздными» точками для анализа значимости таких факторов, как размер частиц порошка, количество оборотов перемешивающего устройства, удельная скорость подачи раствора на степень извлечения золота при цементационном осаждении золота в режиме кипящего слоя (таблица 8, рисунки 18-21). Исследования проводили на электролизных порошках. Удельная скорость подачи раствора взята в диапазоне стабильной работы кипящего слоя ( $2-4 \text{ м}^3/(\text{час}\cdot\text{м}^2)$ ).

Таблица 8 – Условия трёхфакторного эксперимента

№ опыта	Размер частиц, мкм	Скорость вращения перемешивающего устройства, мин <sup>-1</sup>	Удельная скорость подачи раствора, м <sup>3</sup> /(\text{час}\cdot\text{м}^2)	Степень извлечения золота, %
1	71	10	3	86.1
2	39	5	2	94.5
3	108	5	2	86.7
4	39	15	2	93.8

5	108	15	2	75
6	39	5	4	86
7	108	5	4	73.8
8	39	15	4	75
9	108	15	4	58
10	39	10	3	90.2
11	108	10	3	85.9
12	71	4	3	85
13	71	16	3	80
14	71	10	1.7	90.4
15	71	10	4.3	79.3
16	71	10	3	86.2

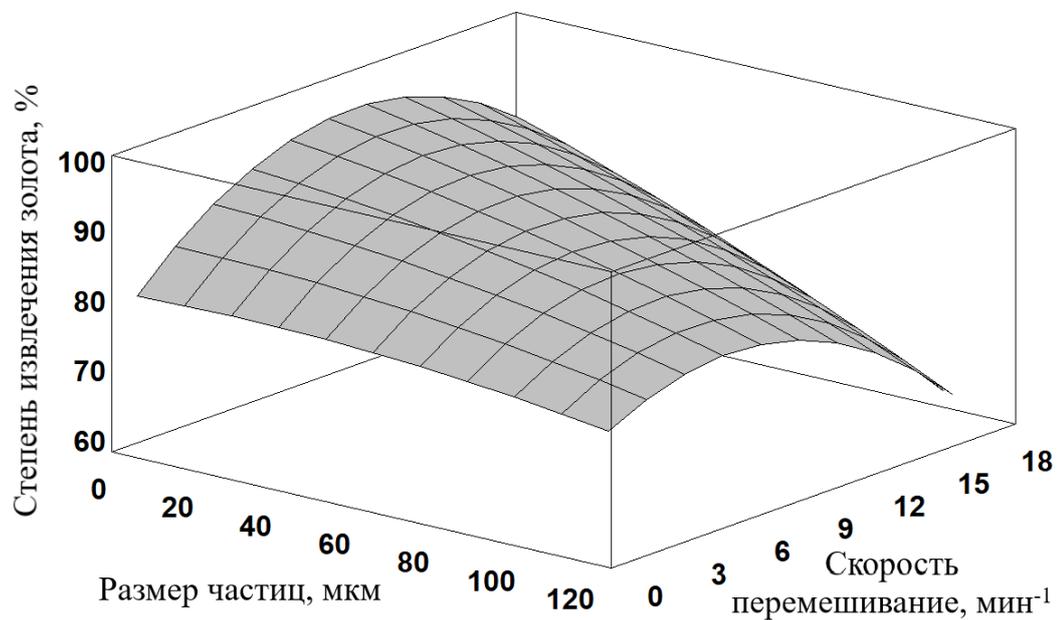


Рисунок 18 – Совместное влияние размера частиц и скорости перемешивания на степень извлечения золота при удельной скорости подачи раствора  $3 \text{ м}^3/(\text{ч}\cdot\text{м}^2)$

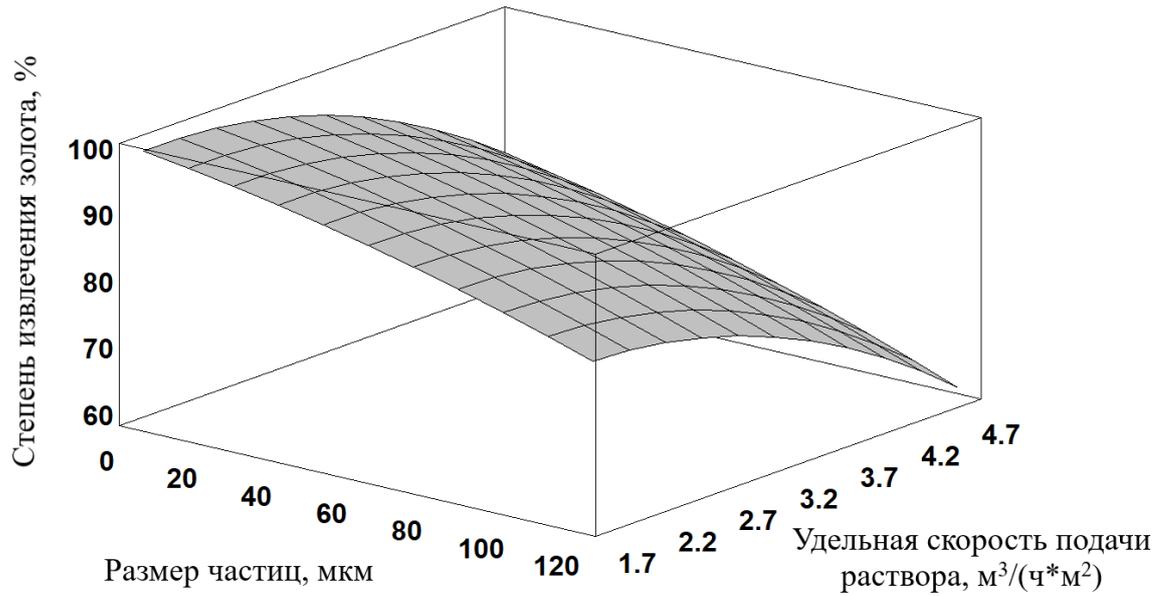


Рисунок 19 – Совместное влияние размера частиц и удельной скорости подачи раствора на степень извлечения золота при скорости перемешивания  $10 \text{ мин}^{-1}$

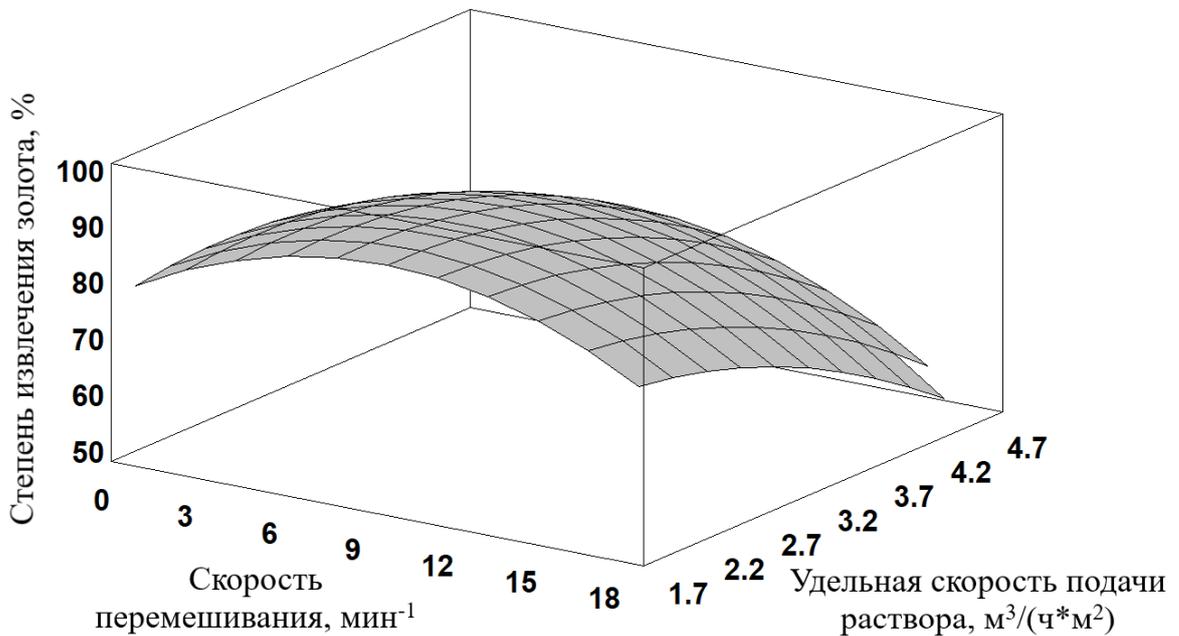


Рисунок 20 – Совместное влияние скорости перемешивания и удельной скорости подачи раствора на степень извлечения золота при крупности частиц  $71 \text{ мкм}$

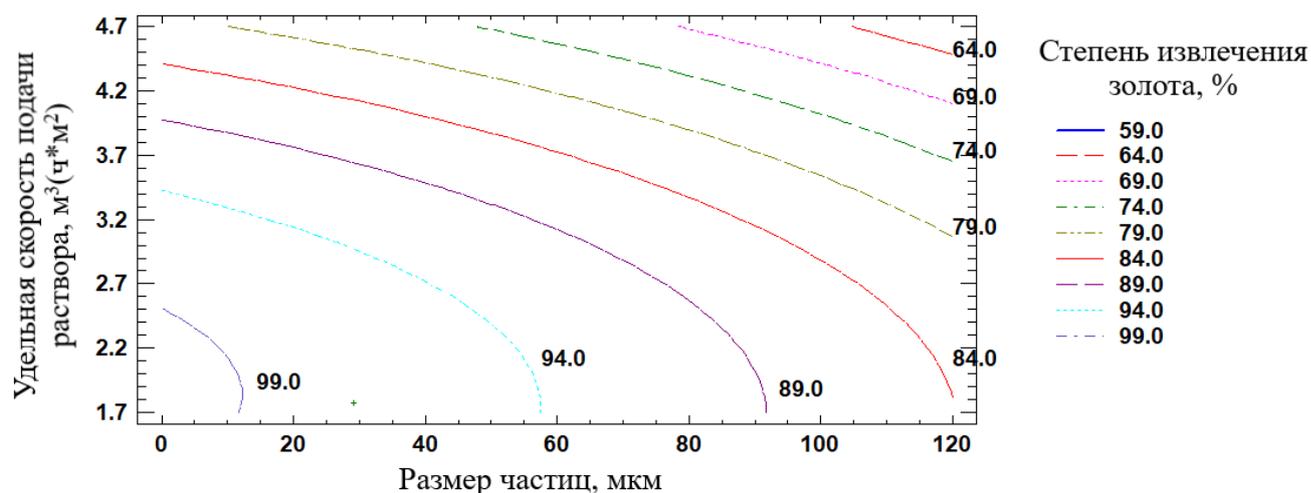


Рисунок 21 – Контурный график влияния размера частиц и удельной скорости подачи раствора на степень извлечения золота при скорости перемешивания  $10 \text{ мин}^{-1}$

Для оценки значимости коэффициентов удобно воспользоваться диаграммой Парето для уравнения в безразмерных величинах (рисунок 22).

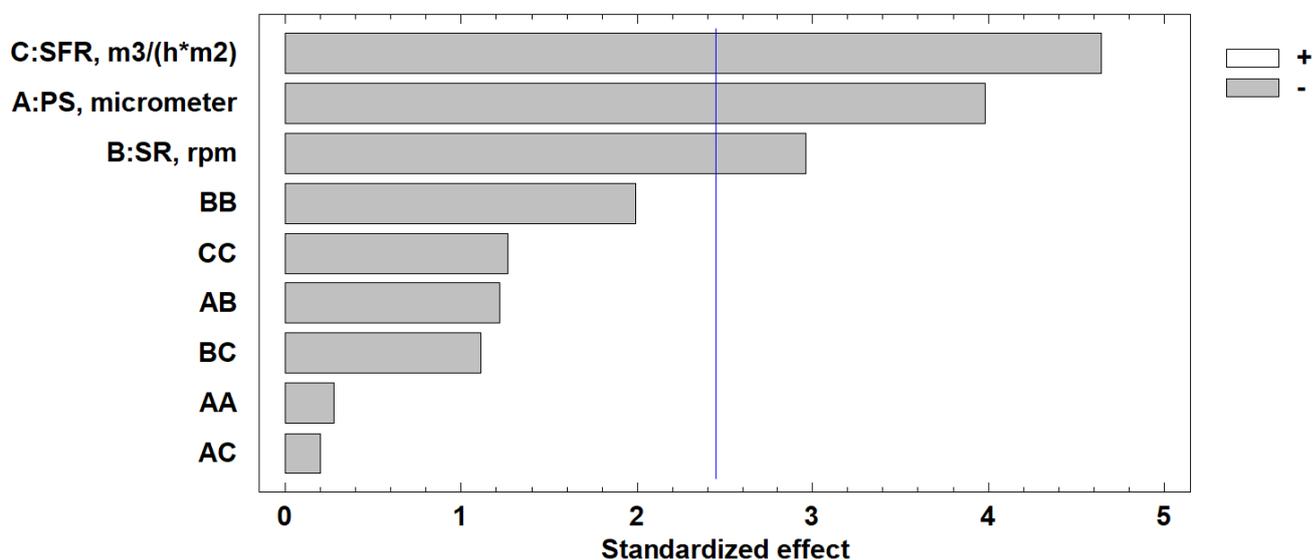


Рисунок 22 – Диаграмма Парето; SFR – удельная скорость подачи раствора ( $\text{м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$ ), PS – размер частиц (мкм), SR – скорость перемешивания ( $\text{мин}^{-1}$ )

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,  $\text{мин}^{-1}$

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

В безразмерных величинах:

$$E_{X_{Au}} = 87.75 - 5.42 \cdot PS - 4.03 \cdot SR - 6.32 \cdot SFR - 0.54 \cdot PS^2 - 1.98 \cdot PS \cdot SR - 0.33 \cdot PS \cdot SFR - 3.89 \cdot SR^2 - 1.8 \cdot SR \cdot SFR - 2.47 \cdot SFR^2$$

Обработка модели позволяет получить оптимальные условия цементации в кипящем слое, результат проверки модели на том же растворе представлен в таблице 9.

Таблица 9 – Цементация в оптимальных условиях.

Размер частиц, мкм	Скорость перемешивания, $\text{мин}^{-1}$	Удельная скорость подачи раствора, $\text{м}^3/(\text{час} \cdot \text{м}^2)$	Расчётное извлечение Au, %	Реальное извлечение Au, %
39	10	1.7	96.8	96.9

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.

## 2.5 Выводы

1. Удельная площадь поверхности электролизных порошков в 1.3-2.6 раз больше, чем у традиционного, что является ключевым показателем порошка, в случае применения его для цементации. Удельная площадь поверхности оказывает влияние как на скорость осаждения золота, так и на скорость растворения цинка в щелочном растворе

2. Полнота осаждения золота снижается во время цементации традиционным и электролизным порошками при скоростях подачи раствора более, чем  $1.7-2 \text{ м}^3/(\text{час}\cdot\text{м}^2)$ .

3. Электролизный порошок не требует применения перлита для ведения процесса цементации в режиме перколяции. При этом, пропускная способность электролизного порошка больше, чем у традиционного с перлитом в начальный период времени в 1.3 раза. Со временем эта разница увеличивается.

4. Дендритные порошки при длительном цикле цементации показали более раннее увеличение концентрации целевого металла в маточном растворе, чем традиционный. Однако, длительность цикла цементации с применением традиционного порошка не может быть полностью реализована по причине гидродинамических сопротивлений. За счёт плавного увеличения концентрации золота в маточном растворе электролизный порошок осаждает золота на 7% больше, чем традиционный при длительном цикле работы. Удельный расход дендритного цинкового порошка применительно к конкретному раствору ( $253.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ , 11 pH) составил 31.9 моль цинка на 1 моль извлечённого золота, что на 9% больше, чем у традиционного.

5. Цементации золота цинковыми порошками характеризуется периодом индукции, связанным с растворением окислов цинка. Период индукции у традиционного порошка (10-15 с) превышает период индукции электролизного

порошка (5-8 с). Константа скорости реакции для электролизного порошка превосходит в 1.3-1.6 раз константу скорости для традиционного порошка.

6. Изученные закономерности позволяют утверждать, что электролизный порошок способен заменить традиционный в технологиях цементации золота из цианистых растворов в режиме перколяционной подачи раствора, например, в Меррилл-Кроу процессе.

7. Изучена система, при которой цементация ведётся в слое цинка, находящемся в псевдо-оживленном состоянии, за счёт донной подачи раствора и малоинтенсивного перемешивания. Показана пригодность такого подхода для осаждения золота из цианистых растворов. Получены оптимальные режимы работы на установке для дендритных порошков (крупность частиц ~39 мкм, скорость перемешивания ~10 мин<sup>-1</sup>, удельная скорость подачи раствора ~ 1.7 м<sup>3</sup>/(час·м<sup>2</sup>).). Выявление оптимальных условий цементации в кипящем слое цинка позволяет заранее определить режим укрупнённых испытаний на реальном производственном участке.

8. Реализация технологии цементации в кипящем слое с применением электролизного порошка позволяет работать в большем диапазоне скоростей подачи раствора и, как следствие, с большей производительностью, без потерь в степени извлечения золота.

### **3 ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЦЕМЕНТАЦИИ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРОВ**

Целью данной главы является изучение теоретических и практических аспектов электроэкстракции золота с применением объёмного цинкового катода. Преимущества объёмных катодов относительно компактных описаны в главе 1. Поляризация цинковых частиц теоретически способна привести к следующим положительным эффектам:

1. Катодное осаждение золота за счёт электрического тока.
2. Катодное восстановление цинка из раствора (перешедшего в раствор при цементации и в результате выщелачивания золотосодержащих материалов), что приведёт к образованию новых кристаллов цинка, способных к самопроизвольному контактному вытеснению золота.
3. Отсутствие необходимости в обескислороживании раствора, поскольку растворённый кислород в изучаемой среде имеет наиболее положительный (в сравнении с остальными компонентами раствора) электродный потенциал восстановления на поверхности цинка [9].

В первой главе обозначено, что в системах, где в качестве электрода используется электроотрицательный металл (либо электроотрицательный металл выделяется непосредственно в процессе электроэкстракции) возможно также самопроизвольное восстановление электроположительных металлов по механизму цементации, что позволяет использовать для изучаемого процесса термин электроцементация.

#### **3.1 Изучение механизма электроцементации**

Исследования проводили на вращающемся дисковом цинковом (марка Ц0) электроде, диаметром 6 мм, заключённом в оправку из фторопласта. Скорость вращения электрода – 1000 мин<sup>-1</sup>. Объём электролизной ячейки 25 см<sup>3</sup>.

Вспомогательный электрод – пластина из нержавеющей стали, электрод сравнения – хлорсеребряный.

Для изучения электрохимического поведения компонентов раствора использовали электрохимическую станцию Zive SP2, вращение диска с заданной скоростью обеспечивала установка ВОЛЬТА ЕМ-04.

На поляризационной кривой (рисунок 23), полученной при использовании раствора с содержанием золота  $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3$ , характерного участка, соответствующего восстановлению золота не выявлено.

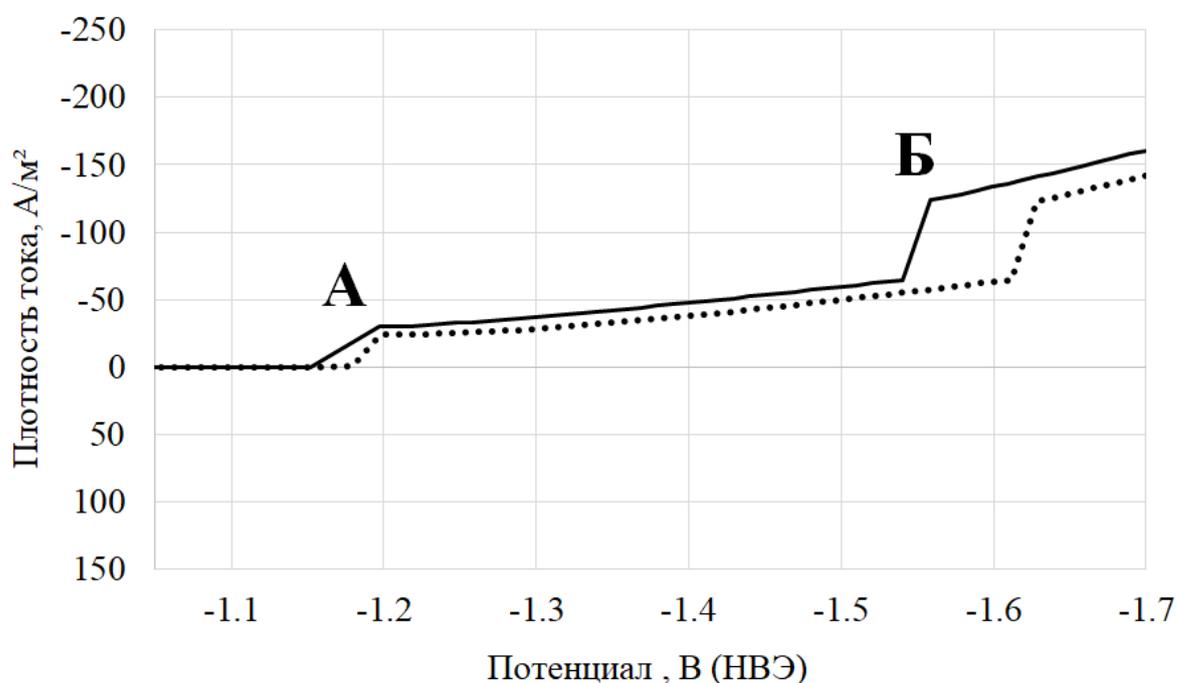


Рисунок 23 – Поляризационные кривые при скорости развёртки 10 мВ/с для разных растворов; ..... – 0.04 моль/дм³ NaCN, 11 рН; ——— – 50.8 мкмоль/дм³ Au⁺, 0.04 моль/дм³ NaCN, 11 рН

Согласно литературным данным [9] участок «А» отвечает за начало восстановления растворённого кислорода по реакции (12). При смещении потенциала в катодную область (участок «Б») начинается выделение газообразного водорода, что подтверждается визуальным наблюдением. Добавление золота в раствор до концентрации  $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3$  смещает потенциалы

электрохимического разряда кислорода и водорода в сторону более положительных значений, однако выраженный участок предельного тока восстановления золота не наблюдается. По причине низкой концентрации золота в исходном растворе данный участок может быть скрыт под участком восстановления растворённого кислорода (концентрация кислорода, выраженная в молях в 12 раз больше, чем концентрация золота).

Изучено поведение цинкового дискового электрода при погружении в цианистый золотосодержащий раствор. Принципиальную возможность и степень перехода цинка в раствор (изначально не содержащий цинка) при наложении катодного потенциала от внешнего источника тока исследовали (рисунок 24) 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.

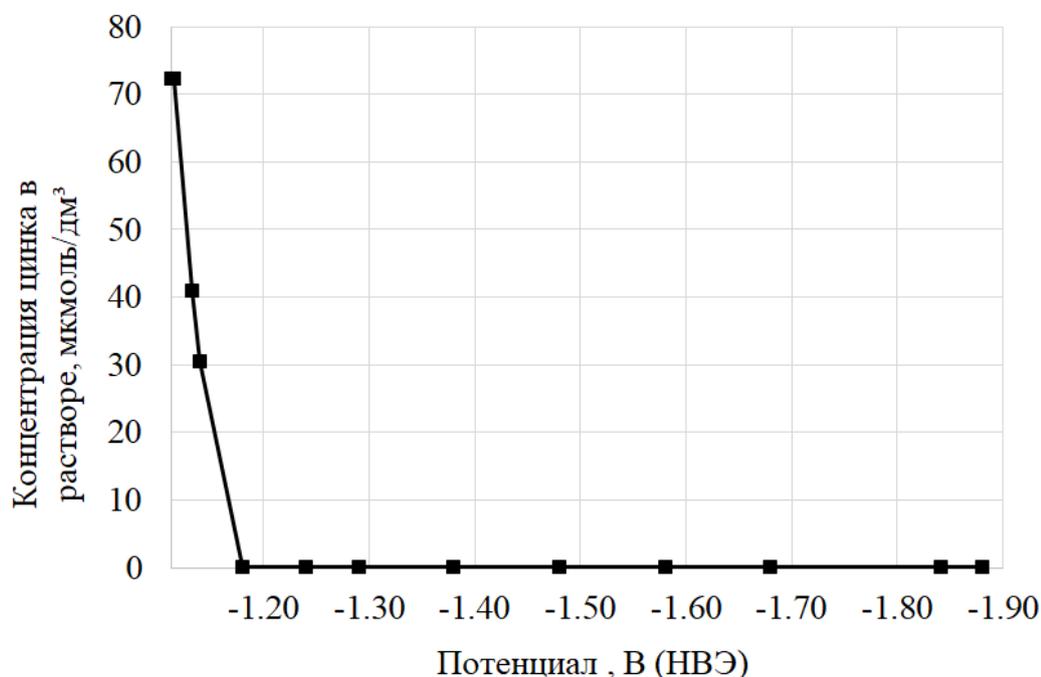


Рисунок 24 – Зависимость концентрации цинка в растворе ( $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ ) от потенциала

Обнаружено, что при катодном потенциале от -1.1В до -1.12В цинк активно переходит в раствор. Со сдвигом потенциала от -1.12В до -1.18В снижается концентрация цинка в цианистом растворе. Достижение потенциала -1.18В характеризуется полным отсутствием цинка в растворе. При смещении потенциала в сторону положительных значений от -1.1В ток переходит в анодную область, что ведёт к активному окислению цинка (таблица 10).

Таблица 10 – Концентрация цинка в растворе при различных значениях потенциала и плотности тока, продолжительность опыта 20 минут (цем. – опыт без наложения тока от внешнего источника)

Показатель	E, В (НВЭ) / j, А/м <sup>2</sup>						
	Цем.	-0.78 / 88.46	-0.98 / 31.14	-1.12 / -1.45	-1.18 / -13.09	-1.38 / -36.45	-1.48 / -88.46
C <sub>Zn</sub> , мкмоль/дм <sup>3</sup>	79.6	535.2	259.9	78.9	0.1	0.1	0.1

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 25). Серо-золотой осадок наблюдается, если потенциал диска отрицательнее, чем -1.18В. Характер осадка и отсутствие примесных элементов в растворе позволяют сделать предположение, что цинк в данной системе восстанавливается электрохимически вместе с золотом, образуя совместный компактный осадок. С учетом отсутствия цинка в исходном и конечном растворах комбинированный Au-Zn характер осадка свидетельствует о параллельном протекании процессов контактного вытеснения с переходом цинка в раствор и совместной электроэкстракции Au и Zn на поверхности диска.

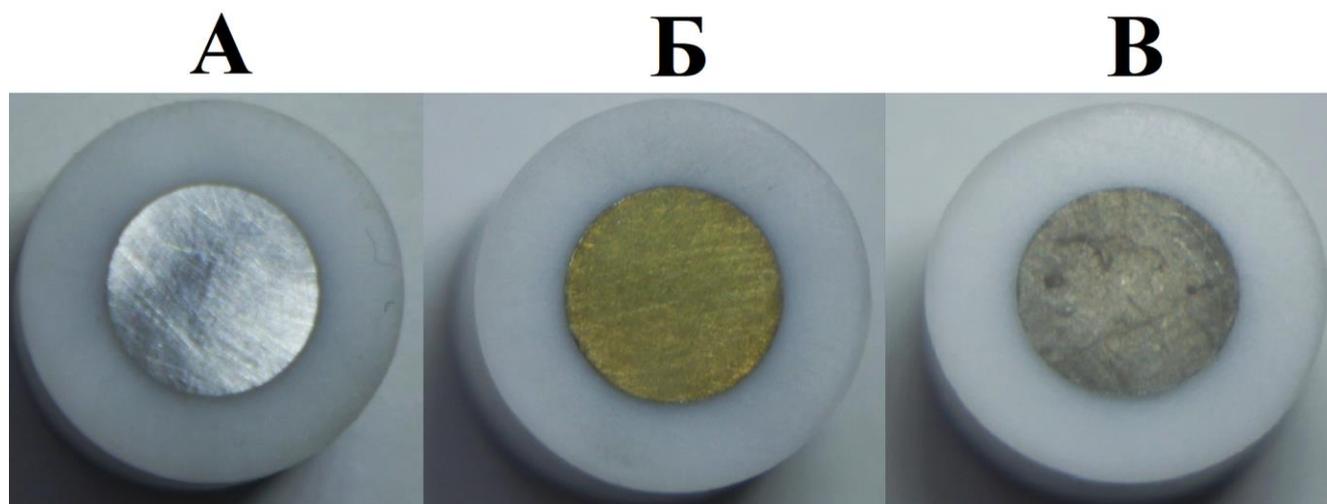


Рисунок 25 – Фотографии поверхности цинкового вращающегося электрода; А – исходная поверхность диска, Б – после цементации (без тока от внешнего источника), В – после электроцементации в условиях, обеспечивающих восстановление цинка (-1.18В (НВЭ)).

Окисление цинка (предшествующее его восстановлению за счёт внешнего тока) неизбежно сопровождается высвобождением электронов в соответствии с реакциями (13) - (15). Образованные электроны перемещаются внутри короткозамкнутого элемента (поверхность цинкового диска) и могут быть затрачены на три процесса:

- восстановление золота по реакции (10)
- восстановление растворённого кислорода по реакции (12)
- восстановление водорода по реакции (11)

Последний процесс можно исключить. Перенапряжение восстановления водорода в данной системе достаточно велико, и газообразный водород на поверхности диска при потенциале системы от -1.18В до -1.36В не генерируется, что подтверждается визуальным наблюдением, при этом наблюдается образование серого осадка.

Изучена динамика растворения цинка при разных значениях потенциала (рисунки 26, 27).

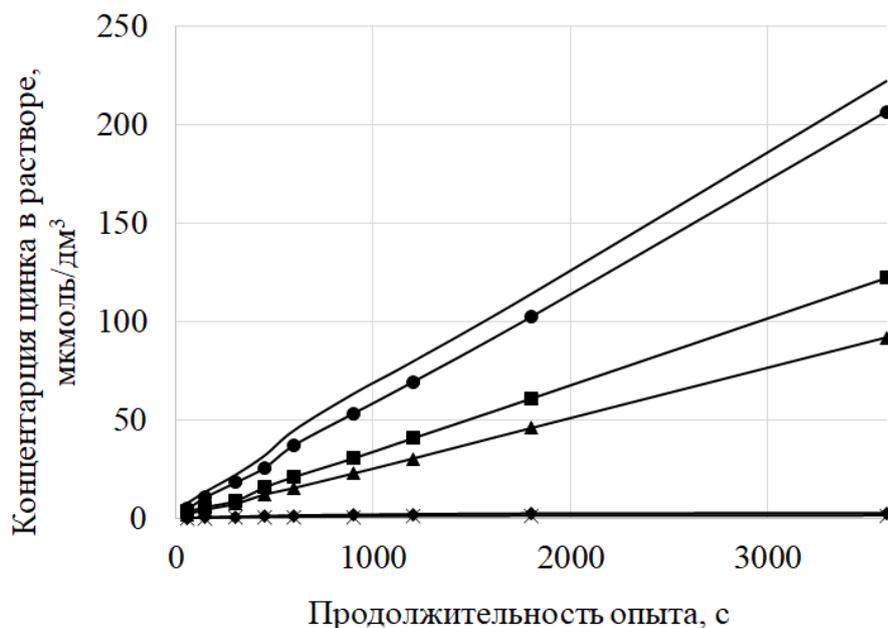


Рисунок 26 – Динамика растворения цинкового электрода при разном потенциале ( $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ ); — – контактный обмен без внешнего тока, ● –  $-1.12\text{В}$ , ■ –  $-1.14\text{В}$ , ▲ –  $-1.16\text{В}$ , ◆ –  $-1.18\text{В}$ , X –  $-1.48\text{В}$

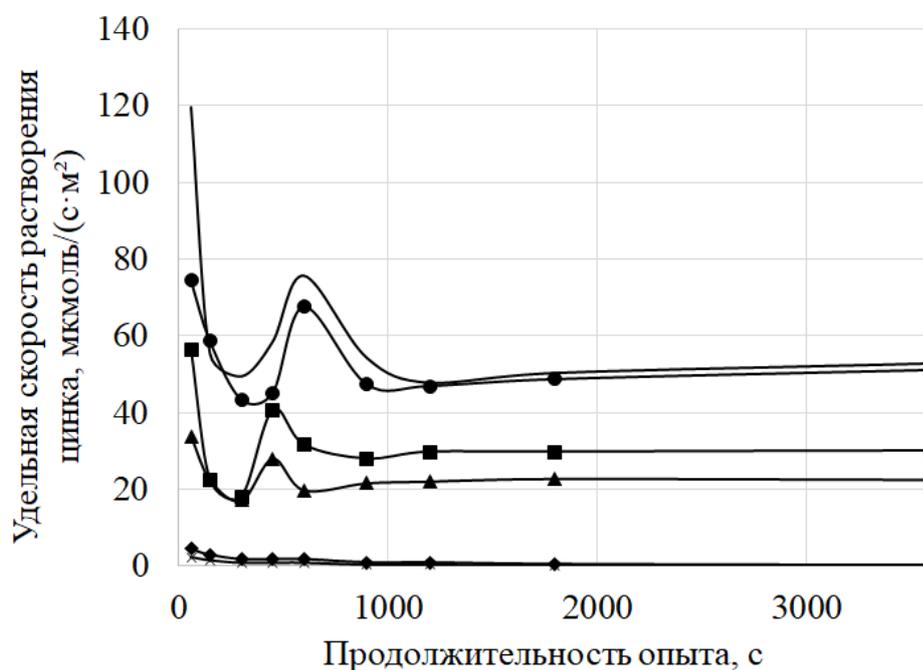


Рисунок 27 – Удельная скорость растворения цинкового электрода при разном потенциале ( $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ ); — – контактный обмен без внешнего тока, ● –  $-1.12\text{В}$ , ■ –  $-1.14\text{В}$ , ▲ –  $-1.16\text{В}$ , ◆ –  $-1.18\text{В}$ , X –  $-1.48\text{В}$

Скорость растворения цинка проходит через экстремум. Возрастание скорости растворения цинка через 7-10 минут совпадает с пиком скорости осаждения золота. Интенсификация растворения цинка происходит в соответствии с протеканием реакции цементации (рисунок 28). С увеличением потенциала пик растворения цинка становится меньше, а при потенциале, обеспечивающем полное восстановление цинка, ярко выраженного экстремума не наблюдается. При потенциале более  $-1.18\text{В}$  скорость растворения цинка полностью компенсируется его катодным восстановлением, в результате переход цинка в раствор исключается. Динамика осаждения золота представлена на рисунках 29-30.

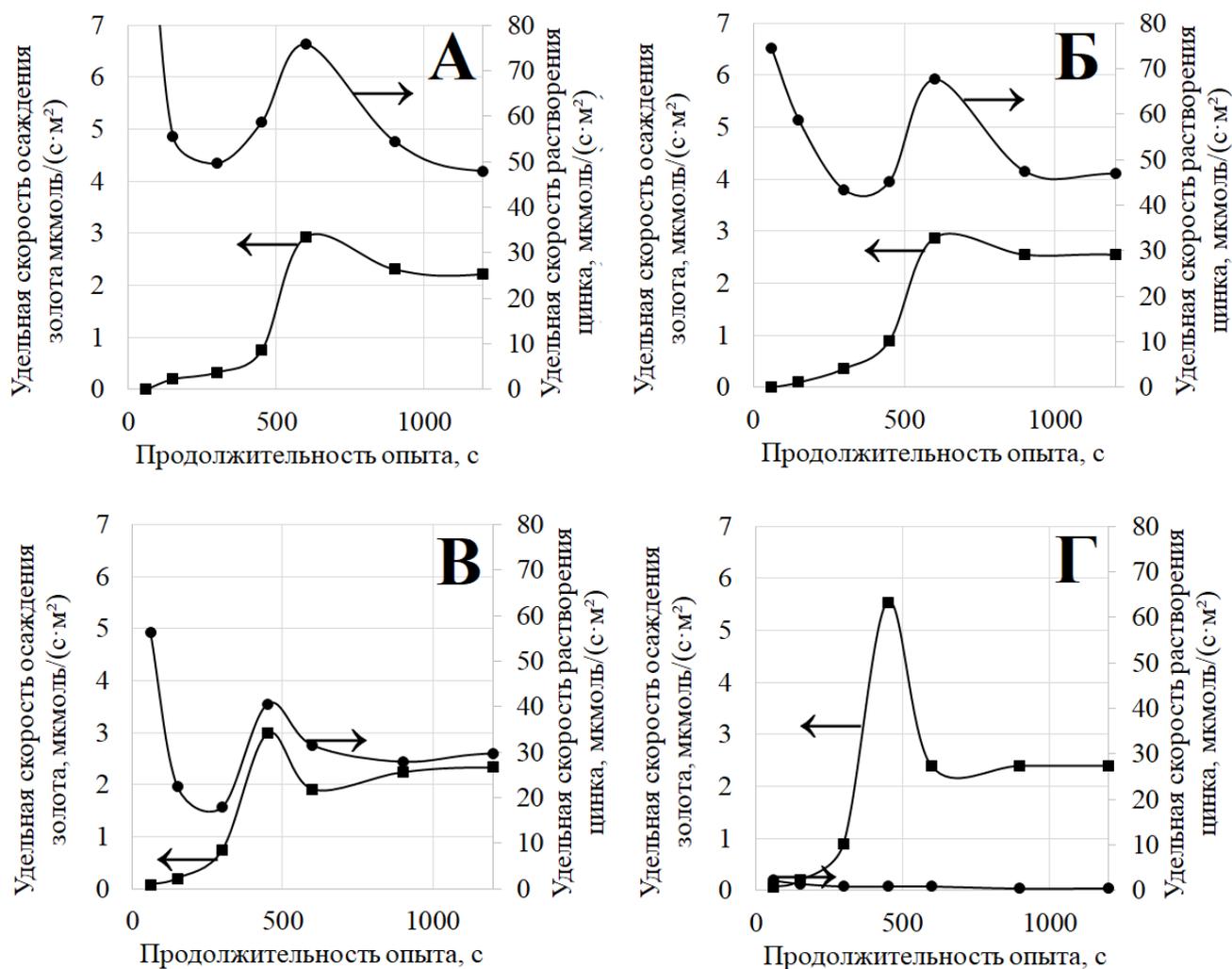


Рисунок 28 – Сопоставление пиков скоростей растворения цинка и осаждения золота ( $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ ); А – контактный обмен без внешнего тока, Б –  $-1.12\text{В}$ , В –  $-1.14\text{В}$ , Г –  $-1.48\text{В}$

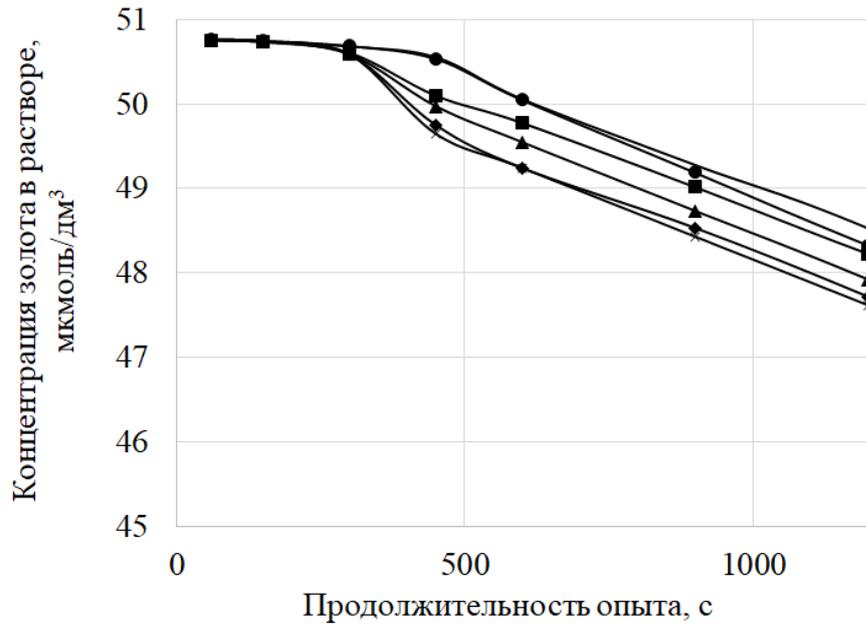


Рисунок 29 – Динамика осаждения золота при разном потенциале ( $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ ); — – контактный обмен без внешнего тока, ● –  $-1.12\text{В}$ , ■ –  $-1.14\text{В}$ , ▲ –  $-1.16\text{В}$ , ◆ –  $-1.18\text{В}$ , X –  $-1.48\text{В}$

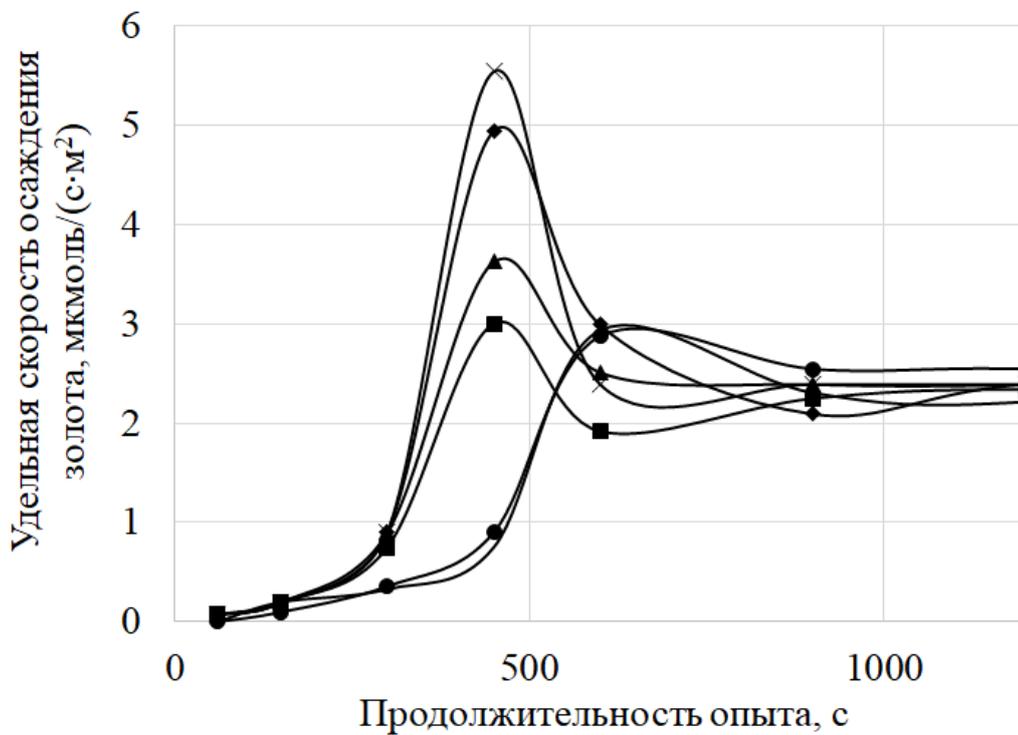


Рисунок 30 – Удельная скорость осаждения золота при разном потенциале ( $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ ); — – контактный обмен без внешнего тока, ● –  $-1.12\text{В}$ , ■ –  $-1.14\text{В}$ , ▲ –  $-1.16\text{В}$ , ◆ –  $-1.18\text{В}$ , X –  $-1.48\text{В}$

Как и в случае цементации на цинковые порошки кинетические кривые осаждения золота имеют стремящуюся к нулю скорость в начале процесса и проходят через экстремум. В данном случае экстремальная зависимость, вследствие небольшой площади поверхности, вызвана, главным образом, долгим зародышеобразованием.

Увеличение скорости зародышеобразования (смещение пика скорости осаждения золота ближе к началу опыта) и увеличение пиковой скорости осаждения золота при катодной поляризации, по-видимому, связано с образованием дополнительных активных центров (образующихся при восстановлении цинка).

При малой площади катода и длительности опыта 20 минут не наблюдается значительной разницы в остаточной концентрации золота и суммарной скорости процесса между простой цементацией и электроцементацией (различие составило ~2%). Разница в скоростях восстановления золота из цианистого раствора проявляется в опытах на диске только при длительном эксперименте.

Для сравнения цементации и электроцементации выполнен опыт длительностью 120 минут в режимах: простой цементации, непрерывной катодной поляризации при разных потенциалах, переменной катодной поляризации (на протяжении 5 минут через каждые 25 минут простой цементации) при разных потенциалах. Результаты длительного опыта представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Показатели осаждения при различных значениях потенциала и длительности его наложения, продолжительность каждого опыта 120 минут (50.8 мкмоль/дм<sup>3</sup> Au<sup>+</sup>, 0.04 моль/дм<sup>3</sup> NaCN)

Показатель	Периоды цементационного и электрохимического осаждения $\tau_{\text{цемент-я}}/\tau_{\text{эл-з}}$ , мин/мин; Потенциал от внешнего источника, В				
	120/0; -	0/120; -1.18	0/120; -1.48	25/5; -1.18	25/5; -1.48
Остаточная концентрация золота в растворе, мкмоль/дм <sup>3</sup>	36.95	37.56	41.88	33.81	29.84
Усреднённая скорость осаждения золота, мкмоль/(с·м <sup>2</sup> )	1.70	1.62	1.09	2.08	2.57

Обнаружено, что положительный эффект от реализации механизма электроцементации достигается при краткосрочном наложении внешнего катодного потенциала. В результате краткосрочной поляризации (5 минут через каждые 25 минут цементации) восстанавливается цинк, перешедший в раствор при цементации, и, как следствие, обновляется поверхность диска. После отключения внешнего тока продолжается обычная цементация.

Также обнаружено аномальное изменение скорости осаждения золота при непрерывной поляризации на протяжении 120 минут. При постоянных значениях потенциала системы -1.18 и -1.48 (обеспечивающих восстановление цинка и образование серого осадка) снижается скорость осаждения золота относительно простой цементации. С одной стороны, препятствие окислению элементного цинка до аниона  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  смещает равновесие реакции цементации в сторону исходных веществ, что должно негативно отразиться на скорости восстановления золота. В то же время, с точки зрения термодинамики, нет разницы между восстановлением золота электронами от окисляющегося цинка и электронами от внешнего

источника тока. Потенциал, фиксируемый при простой цементации составляет  $-1.1\text{В}$ , как следствие, оба потенциала, прилагаемых от внешнего источника, достаточны для восстановления золота. Более того, при потенциале  $-1.48\text{В}$  интенсивно выделяется водород. Перенапряжение водорода в данной системе велико, золото в таких условиях должно начать восстанавливаться за счёт внешнего тока. Тем не менее, экспериментальные данные указывают на снижение скорости восстановления золота по мере увеличения внешней катодной поляризации.

В настоящий момент до конца не ясен механизм, препятствующий восстановлению золота при принудительной катодной поляризации цинка. Объяснение природы описанной закономерности требует проведения дополнительных исследований.

Положительный эффект от электроцементации в исследованиях на диске возможен при переменной поляризации, когда значительную часть времени протекает простая цементация, а внешний потенциал подключается периодически для восстановления окислившегося цинка.

Кратковременное смещение потенциала системы (на 5 минут через каждые 25 минут цементации) в область выделения водорода ( $-1.48\text{В}$ ) позволят получить рыхлый осадок свежевосстановленного цинка, за счёт образования газообразной фазы на поверхности. Рыхлый осадок характеризуется меньшим диффузионным сопротивлением. При этом остаётся достаточно времени для беспрепятственного протекания цементации. Таким образом, кратковременное наложение катодного потенциала, достаточного для выделения водорода, является предпочтительным с точки зрения увеличения скорости восстановления золота.

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 объемного 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, цинк переходит в раствор в форме комплексного иона (подробное описание этапов цементации представлено в главе №1);

- смена физико-химического состояния данного участка объёмного катода, усиление гальванической связи с токоподводом в результате чего частица приобретает потенциал, достаточный для восстановления цинка;

- электрохимическое восстановление (под действием внешнего источника тока) комплексных анионов цинка, мигрирующих за счёт принудительной 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.

## **3.2 Электроцементация в кипящем слое**

### **3.2.1 Методика проведения исследований**

Лабораторные испытания технологии электроцементации золота на объёмный цинковый катод в режиме кипящего слоя проводили на модернизированном конусном лабораторном цементаторе (описан в главе №2). В

конусной части закрепили стальную сетку, которая во время опытов была поляризована катодно. Анод подвешивали в верхней части электролизёра. Раствор с заданной скоростью с помощью дозирующего насоса подавали в нижнюю часть конуса снизу-вверх

Сравнение с цементационным осаждением вели в условиях, которые не обеспечивают полного извлечения золота в осадок (скорость перемешивания  $10 \text{ мин}^{-1}$ , удельная скорость подачи раствора  $3 \text{ м}^3/(\text{час} \cdot \text{м}^2)$ ). Это позволило более корректно сравнивать влияние определяющих параметров.

Перед подачей в электролизёр кислород из раствора предварительно не удаляли. В рамках исследований электроцементации золота на катод из дисперсного цинка освинцевание порошков не проводили. Цементационное осаждение свинцовой губки сопровождается непродуктивным окислением и переходом значимой доли цинка в раствор, что противоречит концепции сохранения цинка в металлическом состоянии за счёт наложения катодного потенциала.

Контроль потенциала в условиях электролиза с применением катода из дисперсного цинка (как при работе в кипящем слое, так и в режиме перколяции) не представляется возможным. Во-первых, его распределение по объёму катода является неравномерным. Во-вторых, во время опыта картина распределения потенциала по объёму меняется (из-за восстановления цветных металлов, растворения цинка, выделения водорода).

В качестве показателя, определяющего вклад электроэкстракции в общий процесс извлечения золота выбрана концентрация цинка в исходящем маточном растворе. Снижение концентрации цинка обозначает его восстановление за счёт внешнего тока, как следствие, обновление поверхности свежавосстановленным цинком

Напряжение на ячейке, фиксируемое источником постоянного тока, определяется, главным образом, омическим падением напряжения в электролите, как следствие, изменение свойств объёмного катода (например, крупность частиц

цинка, гальваническая связь между ними) не отражается на данном показателе, однако результат электролиза (концентрация цинка и золота в маточном растворе) значительно меняется. Для сравнения условий различных опытов между собой, по причине отсутствия данных о потенциале объёмного катода, использовали значение расчётной плотности тока.

Плотность тока рассчитывали на единицу площади порошка. Данный подход представляется наиболее корректным в сравнении с остальными (на единицу площади сечения установки, единицу массы катода, единицу объёма катода) для описания работы объёмного электрода, поскольку отражает удельную площадь поверхности материала. Недостаток данного подхода заключается в изменчивости реальной площади цинкового порошка в процессе электроцементации. Применение в расчётах плотности тока отнесённой на площадь поверхности порошка требует принять допущение, что площадь цинка при химическом растворении и осаждении золота во временных рамках эксперимента изменяется либо незначительно (за счёт осаждаемого золота), либо прямо пропорционально для всех исследуемых порошков.

### **3.2.2 Результаты лабораторных и укрупнённо-лабораторных исследований**

Полученные данные о степени осаждения золота и интенсивности перехода цинка в раствор для различных порошков при их катодной поляризации в режиме кипящего слоя представлены на рисунках 31, 32. Пробы отбирали через 20 минут, после многократного обновления раствора в установке свежим электролитом.

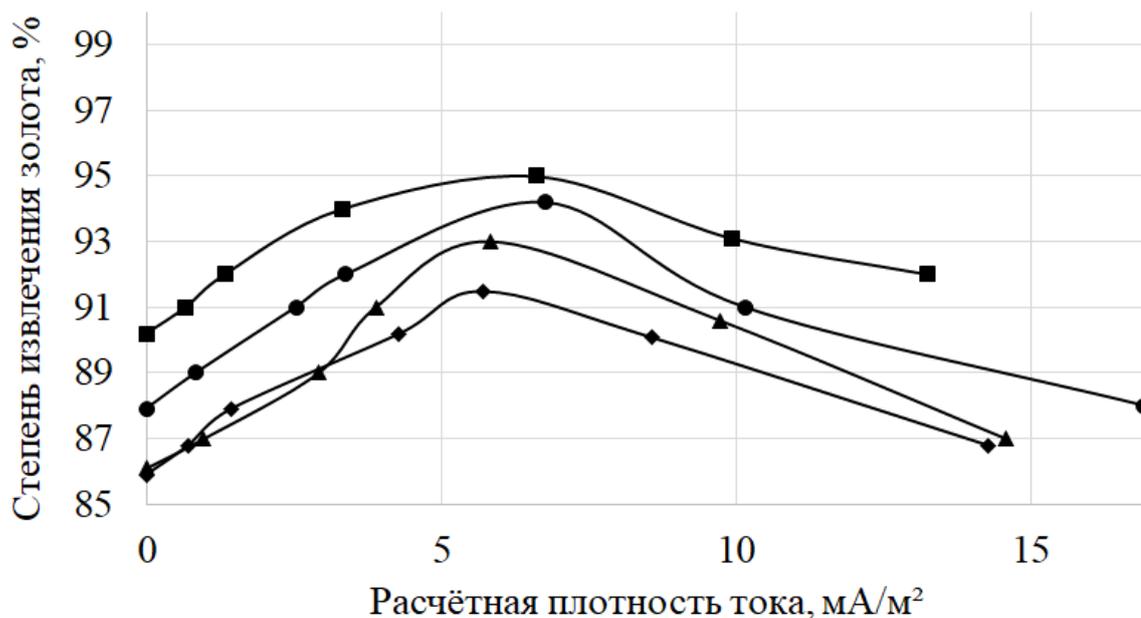


Рисунок 31 – Влияние расчётной плотности тока на извлечение золота в режиме кипящего слоя ( $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ , 11 pH); ● – традиционный порошок, ■ – электролизный 39 мкм, ▲ – электролизный 71 мкм, ◆ – электролизный 108 мкм

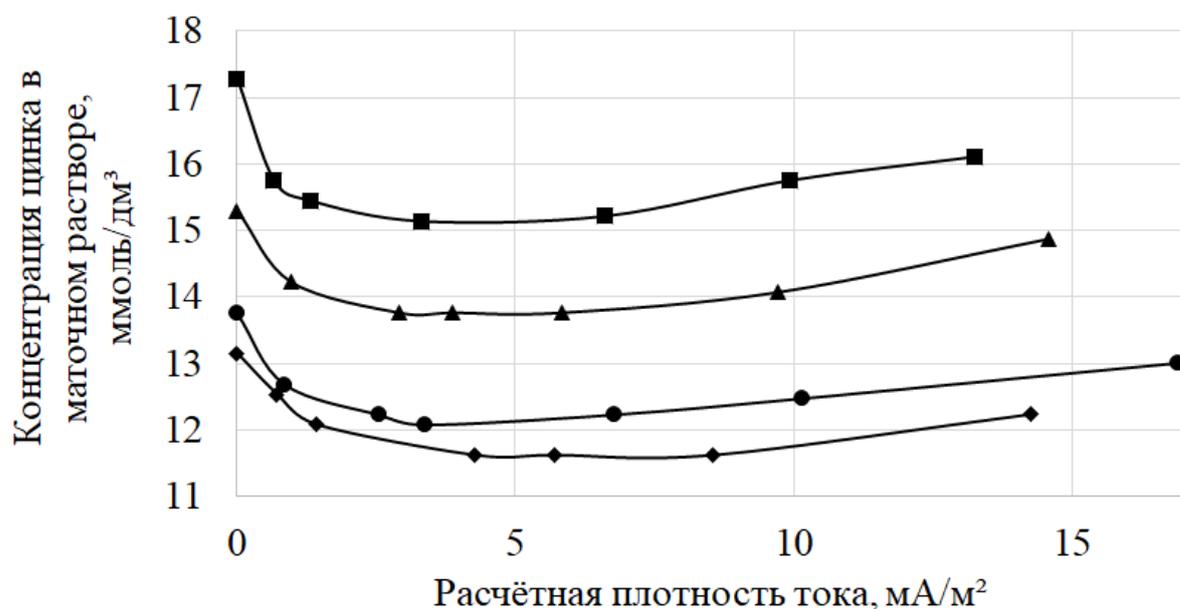


Рисунок 32 – Влияние расчётной плотности тока на растворение цинка в режиме кипящего слоя ( $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ , 11 pH); ● – традиционный порошок, ■ – электролизный 39 мкм, ▲ – электролизный 71 мкм, ◆ – электролизный 108 мкм

Обнаружено, что степень извлечения золота при росте расчётной плотности тока до  $6 \text{ mA/m}^2$  возрастает на 5-8%, относительно опыта без наложения тока, после чего степень извлечения падает. Наиболее вероятной причиной подобной закономерности является возрастающее газовыделение в объёме катода и на поверхности катодного токоподвода по мере сдвига потенциала в сторону отрицательных значений (что обуславливает и рост плотности тока). Активное выделение водорода ведёт к нарушению гальванической связи между частицами цинка и прекращению электрохимического восстановления золота и цинка.

Важным показателем в данном случае является степень перехода цинка в раствор, поскольку она отражает степень реализации механизма электроцементации. Концентрация цинка в маточном растворе при катодной поляризации порошка в состоянии кипящего слоя снижается на максимум 10-12% по сравнению с цементацией в аналогичных условиях.

Проведены укрупнённо-лабораторные исследования, которые позволили пронаблюдать поведение кипящего объёмного цинкового катода в таком масштабе, при котором трение о стенки установки и вал перемешивающего устройства играют незначительную роль. Укрупнённо-лабораторные испытания выполнены на установке конусной формы, общим объёмом  $3 \text{ dm}^3$ . Для исследований взят технологический раствор №4. Исследования вели на электролизном порошке со средним диаметром частиц  $39 \text{ мкм}$ .

Результаты испытаний представлены на рисунках 33, 34.

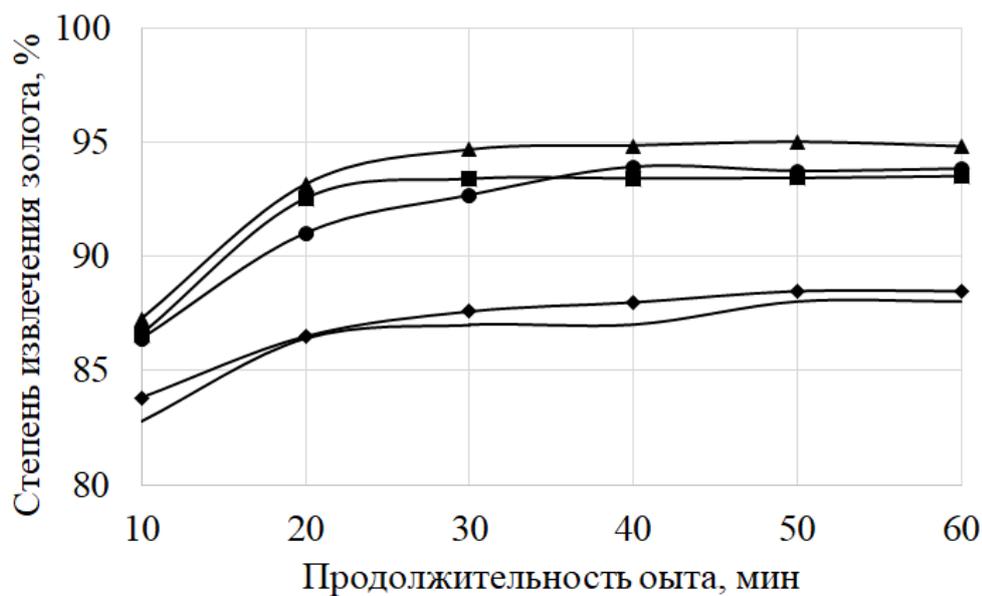


Рисунок 33 – Динамика электроцементации золота в кипящем слое на укрупнённо-лабораторной установке ( $284.3 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.05 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ ,  $11.1 \text{ pH}$ ); ● –  $0.2 \text{ мА/м}^2$ , ■ –  $0.4 \text{ мА/м}^2$ , ▲ –  $0.8 \text{ мА/м}^2$ , ◆ –  $1.3 \text{ мА/м}^2$ , — – Без внешнего тока

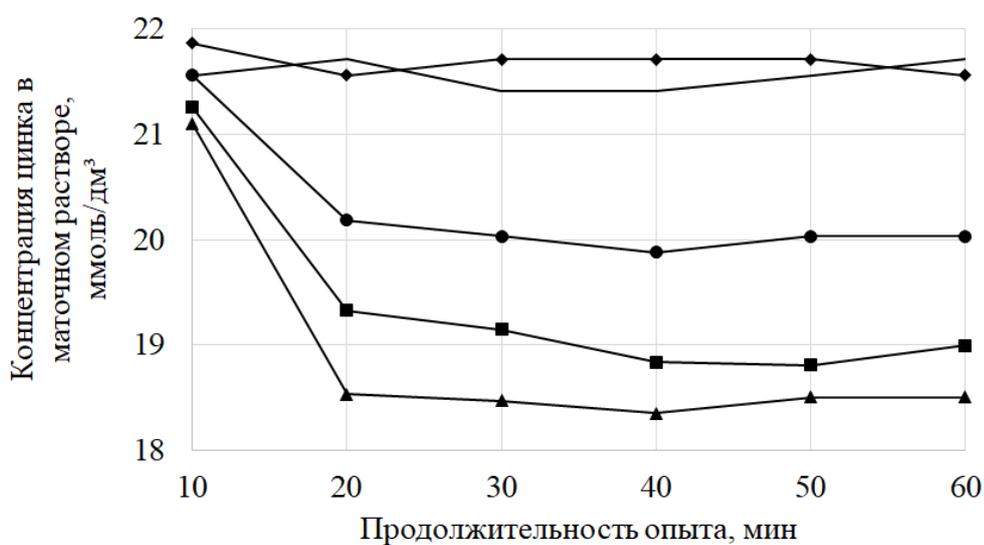


Рисунок 34 – Динамика растворения цинка на укрупнённо-лабораторной установке ( $284.3 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.05 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ ,  $11.1 \text{ pH}$ ); ● –  $0.2 \text{ мА/м}^2$ , ■ –  $0.4 \text{ мА/м}^2$ , ▲ –  $0.8 \text{ мА/м}^2$ , ◆ –  $1.3 \text{ мА/м}^2$ , — – Без внешнего тока

Укрупнённо-лабораторные испытания подтвердили возможность снизить концентрацию золота в маточном растворе при наложении катодного тока на цинк относительно обычной цементации на 5-8%.

Поведение цинка в этом эксперименте подтвердило результаты лабораторных испытаний, снижение его концентрации в отработанном растворе достигает 6-14% относительно опытов без поляризации.

Интенсивное выделение водорода в объёме катода при расчётной плотности тока более  $0.8 \text{ mA/m}^2$ , как показывают укрупнённо-лабораторные исследования, способно снизить извлечение золота и повысить расход цинка до уровня, свойственного простой цементации. Причина ухудшения показателей процесса одинаковая для лабораторных и укрупнённо-лабораторных испытаний и заключается в разрыве гальванической связи объёмного катода с токоподводом.

Анализируя общие закономерности, следует сделать вывод, что система с псевдо-оживленным состоянием электроотрицательного металла плохо подходит для электроцементации, поскольку каждая частица цинка постоянно находится в движении и имеет слабую гальваническую связь между токоподводом и другими частицами. Вследствие чего эффект от катодной поляризации сводится к минимуму.

Осаждение золота в режиме кипящего слоя рациональнее использовать при простой цементации, эффект от наложения тока в данном случае играет ограниченную роль.

Более подходящий способ организации подачи раствора для процесса электроцементации является непрерывная фильтрация золотосодержащего раствора через слой цинка (перколяция).

### **3.3 Электроцементация в режиме перколяции**

Способ электроцементации золота из богатых цианистых растворов в режиме перколяции также может быть применён к осаждению золота из растворов выщелачивания концентратов.

Слабый контакт между частицами объёмного катода, характерный для кипящего слоя, усложняет задачу восстановления цинка и золота электрическим током. Перколяционный режим подачи раствора, при котором слой цинкового

порошка прижимается к фильтрующей поверхности, совмещённой с катодным токоподводом, давлением нагнетаемого золотосодержащего раствора, обеспечивает более благоприятные условия для протекания электрического тока.

С учётом практики цементации и результатов исследований, описанных во 2-й главе настоящей работы, можно заключить, что применение мелкодисперсных цинковых порошков в качестве объёмного катода при организации перколяционного режима подачи раствора будет иметь аналогичную классической цементации проблему, а именно быстрое запыление фильтрующей поверхности и снижение производительности фильтров. Более того, добавление инертных частиц перлита, с целью снижения гидродинамического сопротивления, приведёт к ухудшению электрической проводимости слоя объёмного катода. Как следствие, мелкодисперсный порошок не пригоден для электролиза.

Дендритные порошки, полученные электрохимическим восстановлением из щелочных растворов, обладают значительно меньшим гидродинамическим сопротивлением, что позволяет использовать их в малотоннажных установках.

Целью данного раздела является поиск условий, при которых повышается эффективность осаждения золота за счёт реализации электроцементации. Одним из показателей реализации электроцементации является снижение концентрации цинка в маточном растворе.

Исследования проводили на цементаторе, описанном в главе №2 с смонтированным в ложное днище катодным токоподводом в виде стальной сетки и стальным анодом, герметично впаянным в резиновую крышку. Высота слоя порошка (5 мм) и удельная скорость подачи раствора ( $1.5 \text{ м}^3/(\text{ч}\cdot\text{м}^2)$ ) выбраны на основании исследований по цементации.

### **3.3.1 Электроцементация на дендритных порошках**

Поведение цинка и золота при электроцементации на объёмный катод из дендритных порошков в режиме перколяции представлены на рисунках 35-37.

Порошки не подвергали освинцеванию, в опытах использовали модельный раствор №2. Пробы для анализа содержания золота и цинка отбирали через 15 минут после начала процесса, после десятикратного обновления раствора в установке.

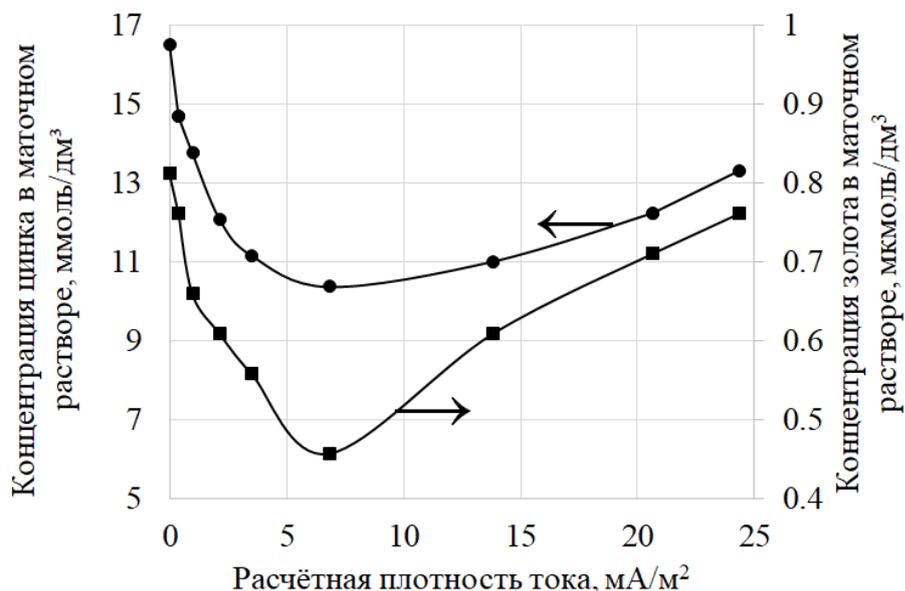


Рисунок 35 – Влияние расчётной плотности тока на концентрацию золота и цинка в маточном растворе ( $50.8 \text{ мкмоль}/\text{дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль}/\text{дм}^3 \text{ NaCN}$ , 11 pH)

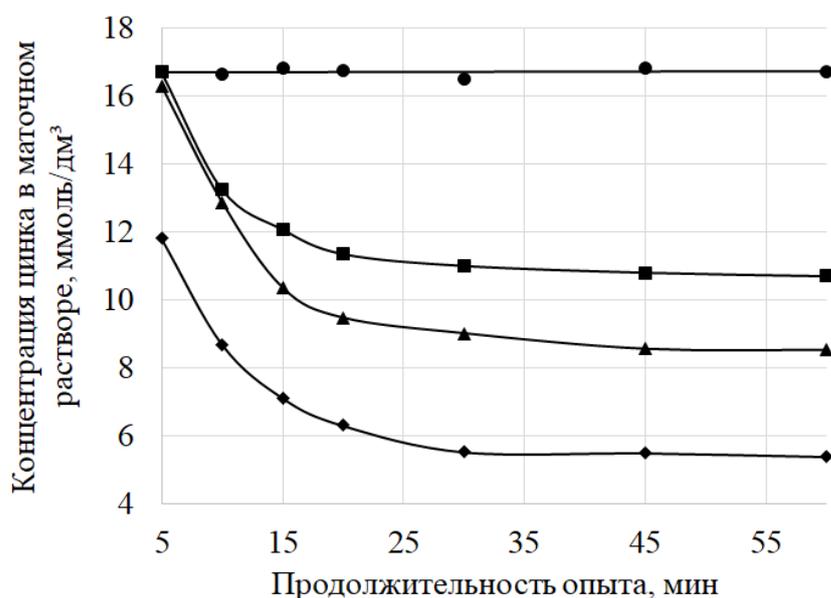


Рисунок 36 – Динамика перехода цинка в раствор, не подверженный обескислороживанию ( $50.8 \text{ мкмоль}/\text{дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль}/\text{дм}^3 \text{ NaCN}$ , 11 pH); ● – без внешнего тока, электролизный порошок 39  $\text{мкм}$ ; ■ – 2  $\text{mA}/\text{m}^2$ , электролизный порошок 39  $\text{мкм}$ ; ▲ – 7  $\text{mA}/\text{m}^2$ , электролизный порошок 39  $\text{мкм}$ ; ◆ – 7  $\text{mA}/\text{m}^2$ , электролизный порошок 108  $\text{мкм}$

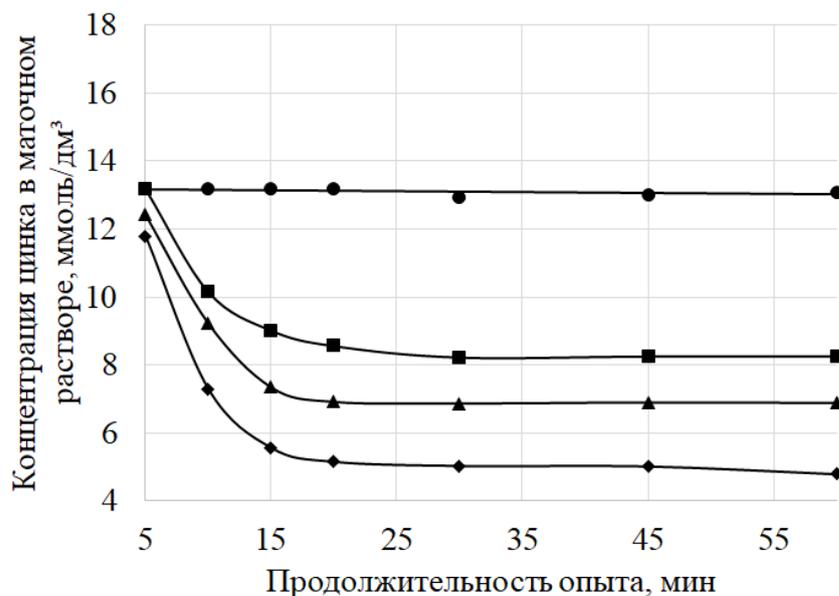


Рисунок 37 – Динамика перехода цинка в обескислороженный раствор (50.8 мкмоль/дм³  $\text{Au}^+$ , 0.04 моль/дм³  $\text{NaCN}$ , 11 pH); ● – без внешнего тока, электролизный порошок 39 мкм; ■ – 2 мА/м², 39 мкм; ▲ – 7 мА/м², 39 мкм; ◆ – 7 мА/м², электролизный порошок 108 мкм

Результаты свидетельствуют о том, что в том числе и при перколяционном режиме подачи раствора порошки, полученные электрохимическим восстановлением из щелочных растворов подвержены растворению. Концентрация цинка в отходящем растворе меньше на 30-40%, относительно опытов с псевдооживленным слоем цинка (для электролизного порошка крупностью 63 мкм, при расчётной плотности тока 2-7 мА/м², без обескислороживания), однако полностью исключить переход цинка в раствор не удаётся даже после длительной промывки порошка, когда окисленная плёнка полностью растворяется. Очень развитая поверхность дендритных порошков (в рамках описанных условий  $S_{\text{порошка}}/S_{\text{диска}} \approx 80-150 \cdot 10^3$ ), в случае электроцементации, влияет негативно, поскольку потенциал, достаточный для восстановления цинка, устанавливается в ограниченном количестве участков.

Значительное различие кривых, полученных при удалении и без удаления кислорода из раствора дополнительно свидетельствует о том, что потенциал в объёмном катоде распределён не равномерно по всей площади поверхности.

Поскольку, при установлении потенциала, обеспечивающего расчётную плотность тока выше  $2 \text{ mA/m}^2$  наблюдается активное выделение водорода на катоде. Восстановление водорода на поверхности цинкового катода требует большего катодного потенциала, чем восстановление растворённого кислорода. В том случае, если бы потенциал по всей поверхности катода был распределён равномерно, выделение водорода началось бы после восстановления растворённого кислорода и обескислороживание не повлияло бы на концентрацию цинка в растворе.

Обескислороживание не потребуется в том случае, если вся или большая часть поверхности цинка будет поляризована достаточно для восстановления кислорода.

Обнаружено, что чем крупнее порошок, тем легче цинк восстанавливается из раствора. При поляризации электролизного порошка крупностью  $108 \text{ мкм}$  (что обеспечивает расчётную плотность тока  $7 \text{ mA/m}^2$ ), в сравнении с порошком крупностью  $39 \text{ мкм}$ , в раствор переходит цинка на  $36\%$  меньше, если не удалять из раствора кислород, и на  $30\%$  меньше, если проводить обескислороживание.

С увеличением крупности порошка значимость обескислороживания снижается. Концентрация цинка в маточном растворе при расчётной плотности тока  $7 \text{ mA/m}^2$  за счёт обескислороживания снижается на  $11\%$  для порошка крупностью  $108 \text{ мкм}$  и на  $20\%$  для порошка крупностью  $39 \text{ мкм}$ .

Поиск материала с площадью поверхности, при которой будет обеспечиваться максимальная степень восстановления цинка и осаждения золота является актуальной технологической задачей.

### **3.3.2 Электроцементация на стружке и крупнодисперсных порошках, полученных плавкой**

Для подтверждения предположения, что, с уменьшением площади активной поверхности восстановление цинка будет происходить интенсивнее проведена

серия опытов с использованием в качестве объёмного катода цинковой стружки (рисунки 38, 39) и крупнодисперсного цинкового порошка, полученного распылением расплава. В данной серии исследований поддерживали постоянной высоту объёмного катода (5 мм), которая равна высоте слоя цинка при цементации и электроцементации в перколяционном режиме. При этом, в силу различной природы цинковых катодов, их масса и удельная поверхность сильно различались. Удельную скорость подачи раствора поддерживали на уровне  $1.5 \text{ м}^3/(\text{ч}\cdot\text{м}^2)$ . Пробы отбирались через 15 минут от начала опыта.

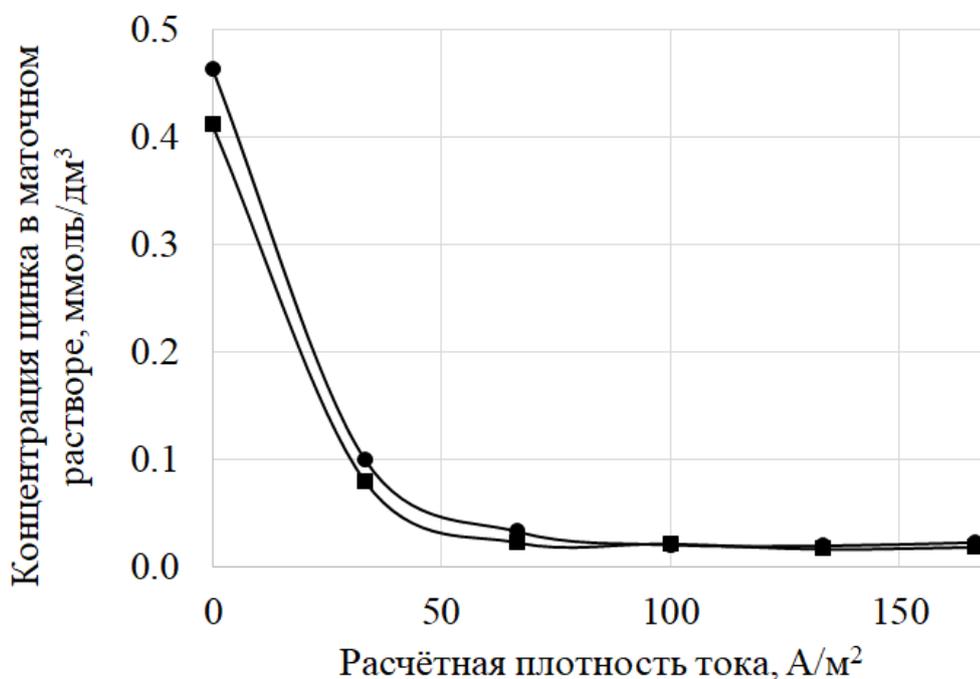


Рисунок 38 – Влияние расчётной плотности тока на концентрацию цинка в маточном растворе при электроцементации на стружку ( $50.8 \text{ мкмоль}/\text{дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль}/\text{дм}^3 \text{ NaCN}$ , 11 рН); ● – без удаления растворённого кислорода; ■ – растворённый кислород удалён добавлением  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

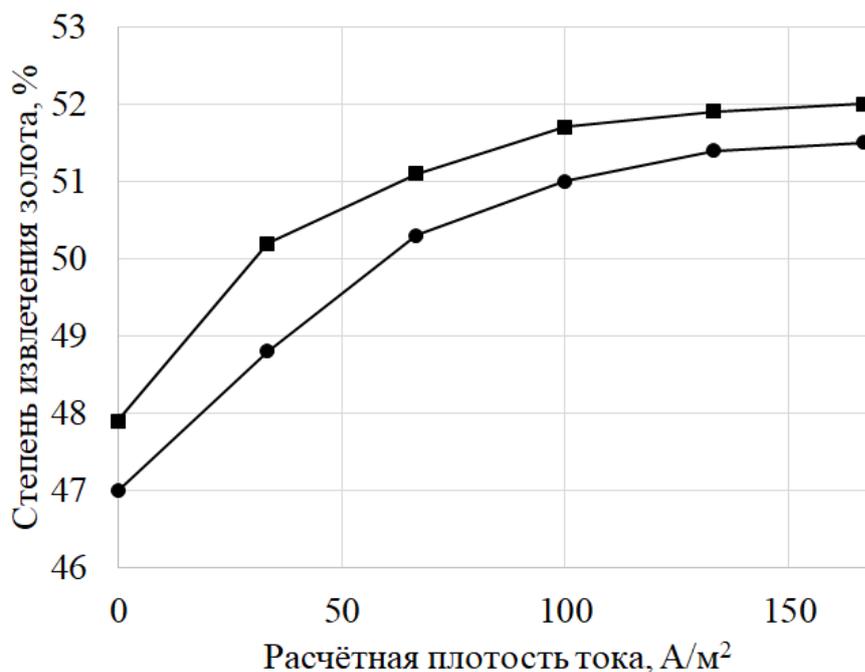


Рисунок 39 – Влияние расчётной плотности тока на степень извлечения золота при электроцементации на цинковую стружку ( $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ ,  $11 \text{ pH}$ ); ● – без удаления растворённого кислорода; ■ – растворённый кислород удалён добавлением  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

Наложение катодного потенциала на стружку снижает концентрацию цинка в отходящем растворе на 92-93%. Данный результат значительно превосходит тот, что получен при электроцементации с применением дендритного цинкового порошка. Однако, степень обеднения раствора по золоту неудовлетворительная.

Объёмный катод из цинковой стружки обладает площадью поверхности, сопоставимой с площадью дискового электрода ( $S_{\text{стружки}}/S_{\text{диска}} \approx 100$ ), что снижает вероятность неравномерного распределения потенциала по объёму катода.

Для стружки также характерна низкая значимость операции обескислороживания. Разница между степенью осаждения золота и восстановления цинка из обескислороженного раствора и из раствора, не обработанного сульфитом натрия составляет порядка 1-3%.

Однако, применение стружки как объёмного катода в процессе электроцементации не обеспечивает осаждение золота в проточном режиме до остаточных концентраций, свойственных дендритным порошкам. Данный факт не

позволяет рассматривать стружку как потенциальный материал для электроцементации золота из относительно бедных цианистых растворов.

Аналогично электролизным порошкам низким гидродинамическим сопротивлением обладают крупнодисперсные порошки (рисунок 40), полученные диспергацией расплава (далее «Распылённый»). Они не обладают дендритной структурой, как следствие, площадь удельной поверхности данных порошков значительно меньше, чем у электролизных, однако она сильно превосходит площадь поверхности стружки (таблица 12).

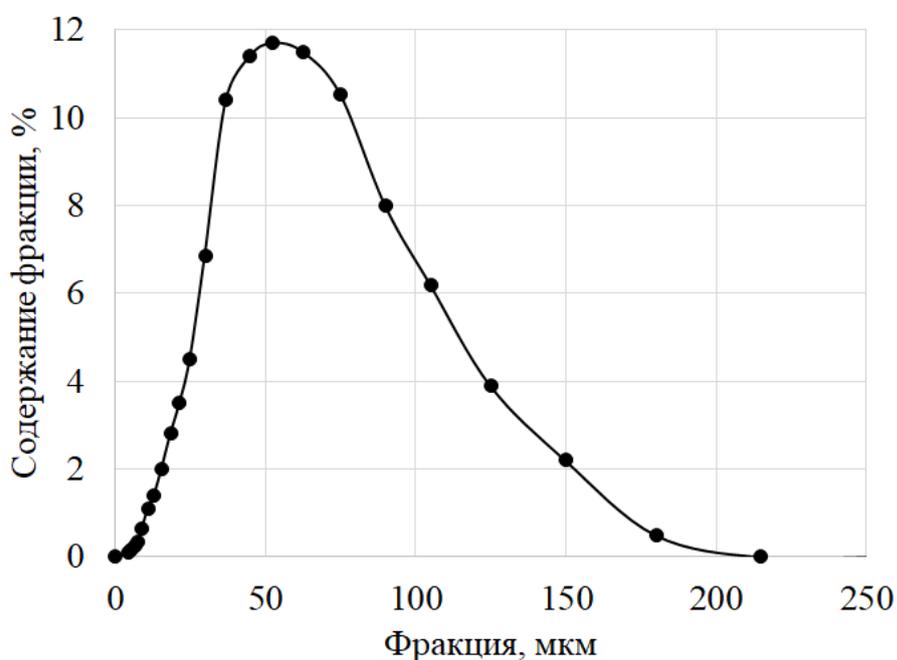


Рисунок 40 – Дифференциальное распределение гранулометрического состава порошка, полученного диспергацией расплава.

Таблица 12 – Свойства порошка, полученного диспергацией расплава.

Порошок	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Средний диаметр частиц порошка, мкм	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Количество металлического цинка в порошке, %
Распылённый 56мкм	4.8	56	0.04	95.3

Описанные порошки получены в результате плавки цинковых гранул и диспергации расплава цинка на вращающейся перфорированной трубе в охлаждающей жидкости. Результаты электроцементации представлены на рисунках 41, 42. Раствор не подвергали обескислороживанию, порошок не был освинцован, высота слоя порошка 5 мм, удельная скорость подачи раствора  $1.5 \text{ м}^3/(\text{ч}\cdot\text{м}^2)$ .

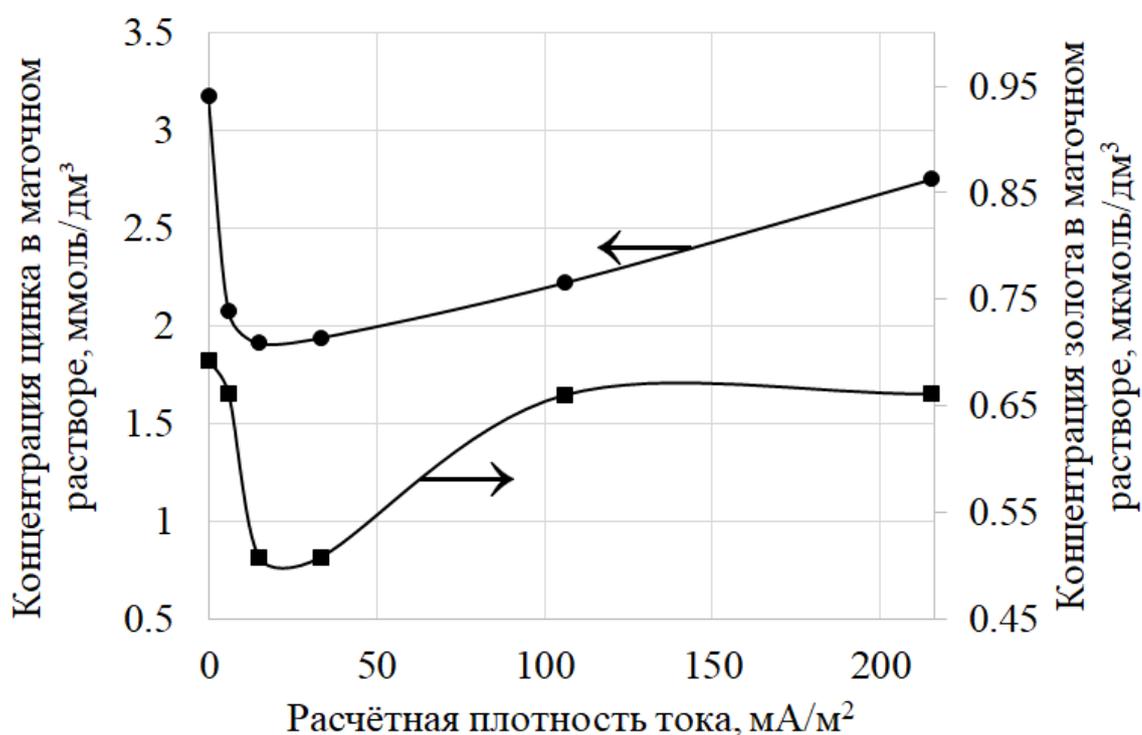


Рисунок 41 – Влияние расчётной плотности тока на концентрацию цинка и золота в маточном растворе при электроцементации на распылённый порошок через 15 минут от начала опыта ( $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ , 11 pH)

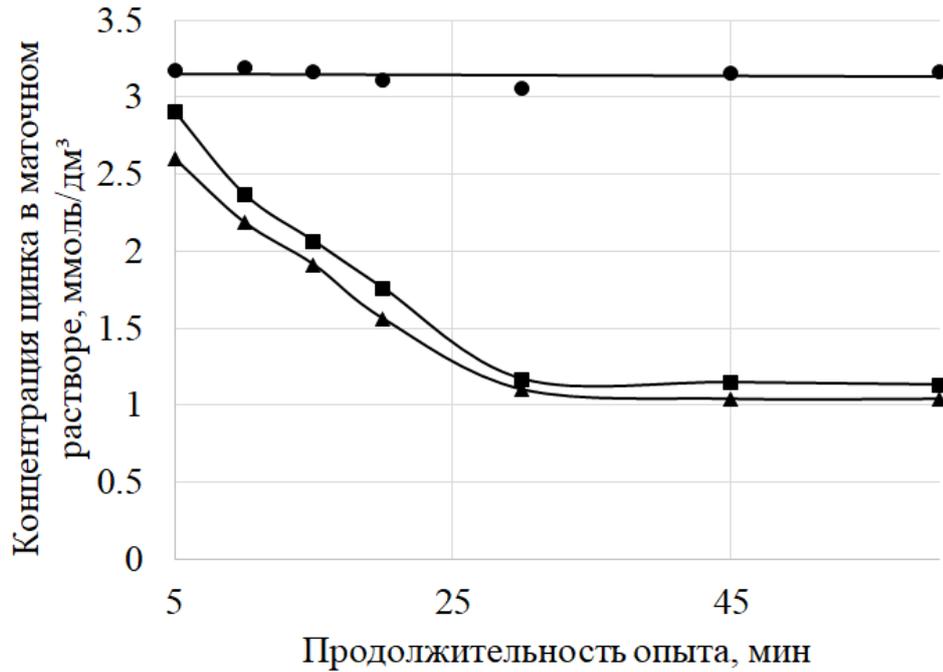


Рисунок 42 – Динамика перехода цинка в раствор при электроцементации на распылённый порошок ( $50.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ ,  $11 \text{ pH}$ ); ● – без внешнего тока; ■ –  $6 \text{ мА/м}^2$ ; ▲ –  $15 \text{ мА/м}^2$

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, что указывает на высокую вероятность проявления положительного эффекта электроцементации (дополнительного извлечения золота за счёт цементации на свежевосстановленном цинке).

Степень извлечения золота при электроцементации на крупнодисперсный порошок, полученный плавкой, в течении 15 минут превышает 98-99% при любой плотности тока.

Поскольку за 15 минут выявить положительный эффект электроцементации, выраженный в увеличении степени осаждения золота невозможно, проведён длительный эксперимент, отражающий эффективность процесса по мере срабатывания цинка (рисунок 43, таблица 13).

Наилучший результат по степени извлечения золота и восстановления цинка для крупнодисперсного порошка, полученного плавкой достигнут при расчётной плотности тока  $15 \text{ mA/m}^2$ . Электролизный порошок лучше всего показал себя при расчётной плотности тока  $7 \text{ mA/m}^2$ . Указанные параметры выбраны для изучения динамики осаждения золота в долгосрочной кампании.

Высота слоя 5 мм, удельная скорость подачи раствора  $1 \text{ м}^3/(\text{ч}\cdot\text{м}^2)$ .  
Использован раствор №3.

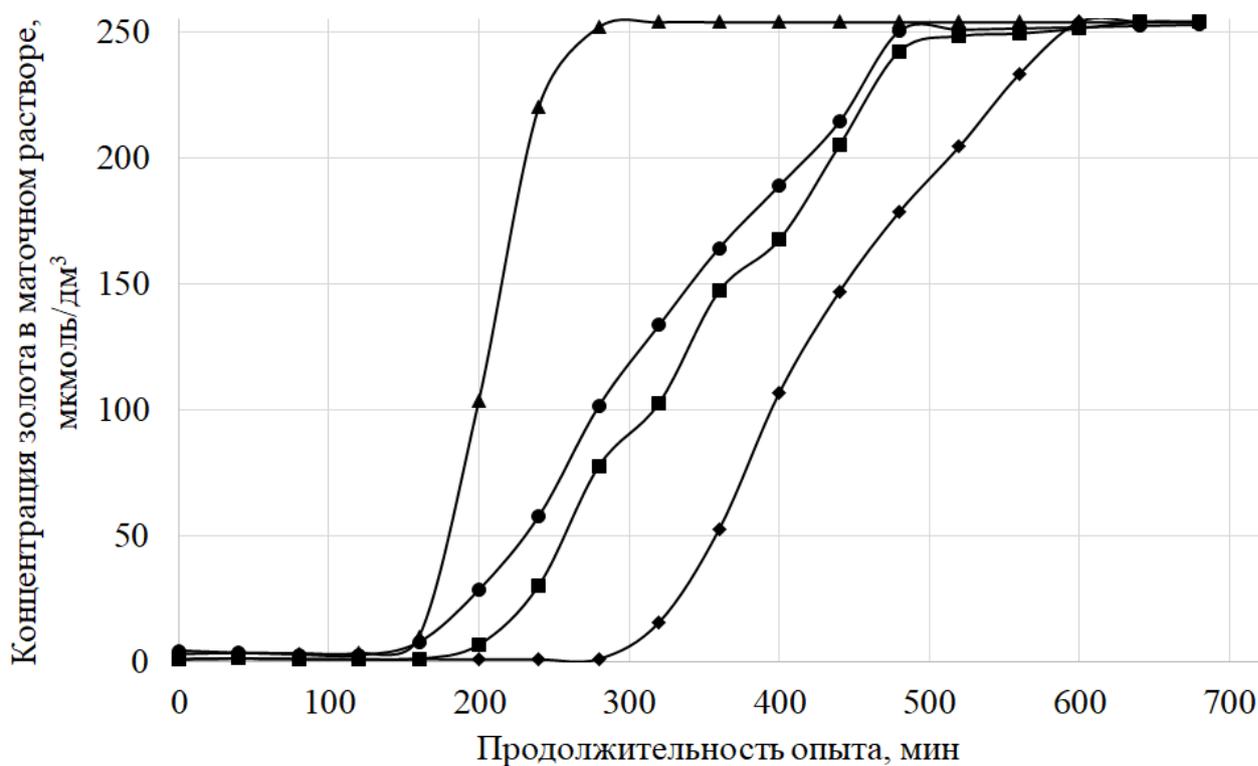


Рисунок 43 – Изменение остаточной концентрации золота в исходящем маточном растворе в режиме цементации и электроцементации со временем ( $253.8 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ ,  $0.04 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$ , 11 pH); ● – электролизный порошок 39 мкм без катодной поляризации, ■ – электролизный порошок 39 мкм,  $7 \text{ mA/m}^2$ , ▲ – распылённый порошок без катодной поляризации, ◆ – распылённый порошок,  $15 \text{ mA/m}^2$

Таблица 13 – Количество извлечённого золота

Опыт	Всего пропущено золота, мкмоль	Восстановлено золота, мкмоль	Степень извлечения, %
Электролизный 39 мкм без тока	3046	1516	49.8
Электролизный 39 мкм, 7 мА/м <sup>2</sup>		1637	53.7
Распылённый порошок без тока		1038	34.1
Распылённый порошок, 15 мА/м <sup>2</sup>		1991	65.4

Длительный опыт 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.

### 3.4 Выводы

1. Наложение внешнего тока на цинк в щелочном цианистом растворе с содержанием 50.8 мкмоль/дм<sup>3</sup> золота позволяет исключить переход цинка в раствор. Характер осадков свидетельствует о восстановлении катионов цинка в приэлектродном слое, образовавшихся в результате растворения или контактного обмена электронами с комплексными ионами золота. Потенциал, предотвращающий переход цинка в указанный раствор ~ -1.16В – -1.2В (НВЭ).

2. Повышение скорости осаждения золота при электроцементации по отношению к простой цементации достигается в режиме краткосрочного наложения катодного потенциала. При краткосрочном наложении потенциала, достаточного для восстановления водорода из раствора образуются рыхлые цинковые осадки, что способствует снижению диффузионных затруднений и увеличению предельного тока восстановления золота. В опытах на дисковом цинковом электроде достигнуто увеличение скорости осаждения золота в 1.5 раза.

3. Остаточная концентрация золота в маточном растворе при электроцементации в режиме кипящего слоя ниже на 5-8% по сравнению с обычной цементацией в режиме кипящего слоя. Концентрация цинка в маточном растворе, в свою очередь, снижается на 10-14%. Потенциал, обеспечивающий расчётную плотность тока в режиме кипящего слоя более  $6 \text{ mA/m}^2$  для лабораторной установки и более  $0.8 \text{ mA/dm}^2$  для укрупнённо-лабораторной установки ведёт к интенсивному выделению водорода, что нивелирует эффект катодной поляризации порошка.

4. Электроцементация на объёмный цинковый катод из дендритных порошков при перколяционном режиме подачи раствора позволяет снизить расход цинка на 30-40% относительно сопоставимых условий осаждения в режиме кипящего слоя. Повышение потенциала и, как следствие, расчётной плотности тока до значений, при которых начинает активно выделяться водород, не сказывается негативно при подаче раствора под давлением, поскольку прижимная сила, создаваемая потоком раствора, не позволяет разуплотняться слою порошка.

5. Катодная поляризация цинковой стружки позволила снизить концентрацию цинка в исходящем растворе до следовых значений. Однако, степень обеднения маточного раствора составила 45-50%, что не является удовлетворительным показателем.

6. Концентрация цинка в исходящем растворе при электроцементации золота в режиме перколяции с применением крупнодисперсного порошка, полученного плавкой в 6-7 раз меньше, чем при электроцементации с применением дендритного порошка при расчётной плотности тока более  $6-15 \text{ mA/m}^2$ .

7. Катодная поляризация порошка, полученного плавкой позволяет увеличить количество осаждённого золота на 31%. Поляризация дендритного порошка приводит к увеличению данного показателя на 4%. При этом, несмотря на меньшую удельную площадь поверхности порошка, полученного плавкой (что негативно отражается на степени извлечения золота при простой цементации), электроцементация позволяет осадить на объёмный катод из такого порошка на 12-16% золота больше, чем на объёмный катод из дендритного порошка.

8. В лабораторных исследованиях установлено, что наибольший эффект от электроцементации достигается при перколяционном режиме подачи раствора и применении крупнодисперсного порошка (59 мкм), полученного плавкой, характеризующегося низкой удельной площадью поверхности (0.04 м<sup>2</sup>/г).

9. Положительный эффект электроцементации, обнаруженный в лабораторных исследованиях, позволяет рекомендовать применение данной технологии на участках выщелачивания золотосодержащих концентратов. Для подтверждения данного заключения необходимо проведение полупромышленных испытаний.

## **4 ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ОСАЖДЕНИЯ ЗОЛОТА КРУПНОДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ**

Цели крупномасштабных испытаний:

- проверка корректности вывода лабораторных исследований об эффективности использования дендритных порошков при извлечении золота из цианистых растворов в традиционном режиме перколяции и в режиме кипящего слоя;
- проверка эффективности комбинированного метода (электроцементация) извлечения золота из богатых продуктивных растворов;
- разработка аппаратного оформления извлечения золота из богатых продуктивных растворов.

### **4.1 Цементация с применением дендритных порошков**

Испытания возможности применения электролизных порошков для цементации золота в условиях участка выщелачивания концентратов проводили на территории опытного предприятия ООО «СП Союз», республика Казахстан (Акт испытаний представлен в приложении А).

Для проведения полупромышленных испытаний специалистами ПАО «Челябинский цинковый завод» в рамках хоздоговорных исследований изготовлен экспериментальный цинковый порошок методом электроэкстракции из щелочного раствора. При проведении полупромышленных испытаний сравнивали эффективность работы экспериментального порошка и традиционного (применяемого для извлечения золота на ЗИФ «Аксу, АО «Казахалтын») в идентичных условиях.

Физическо-химические свойства порошков, применённых в полупромышленных испытаниях, представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Физико-химические свойства испытываемых цинковых порошков

Порошок	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Средний диаметр частиц порошка, мкм	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Количество металлического цинка в порошке, %
Традиционный	2.59	4.5	1.51	97.6
Электролизный «ЧЦЗ»	1.1	15	2.91	94.0

#### 4.1.1 Методика проведения исследований

Цементацию проводили как в режиме перколяции под давлением, так и в режиме кипящего слоя. В обоих случаях в цементатор загружали 2 кг цинкового порошка. Освинцевание цинка проводили путём цементационного осаждения свинца на навеске цинка. Свинец вводили в щелочной раствор №1 в виде ацетата свинца ( $Pb(CH_3COO)_2$ ) при расходе 10% от массы цинка. Обескислороживание растворов проводили добавлением  $Na_2SO_3$  в бак продуктивного раствора.

Через цинковый порошок пропускали золотосодержащий раствор общим объёмом 1.2 м<sup>3</sup> с концентрацией золота 853 мкмоль/дм<sup>3</sup>, рН 10.8. По ходу цементации отбирали пробы маточного раствора и анализировали на остаточное содержание золота.

Для цементации по методу «Меррилл-Кроу» была изготовлена установка периодического действия, включающая бак на 200 дм<sup>3</sup> для исходного раствора и кассету в нижней части бака с расположенным в ней цинковым порошком. Схема установки представлена на рисунке 44.

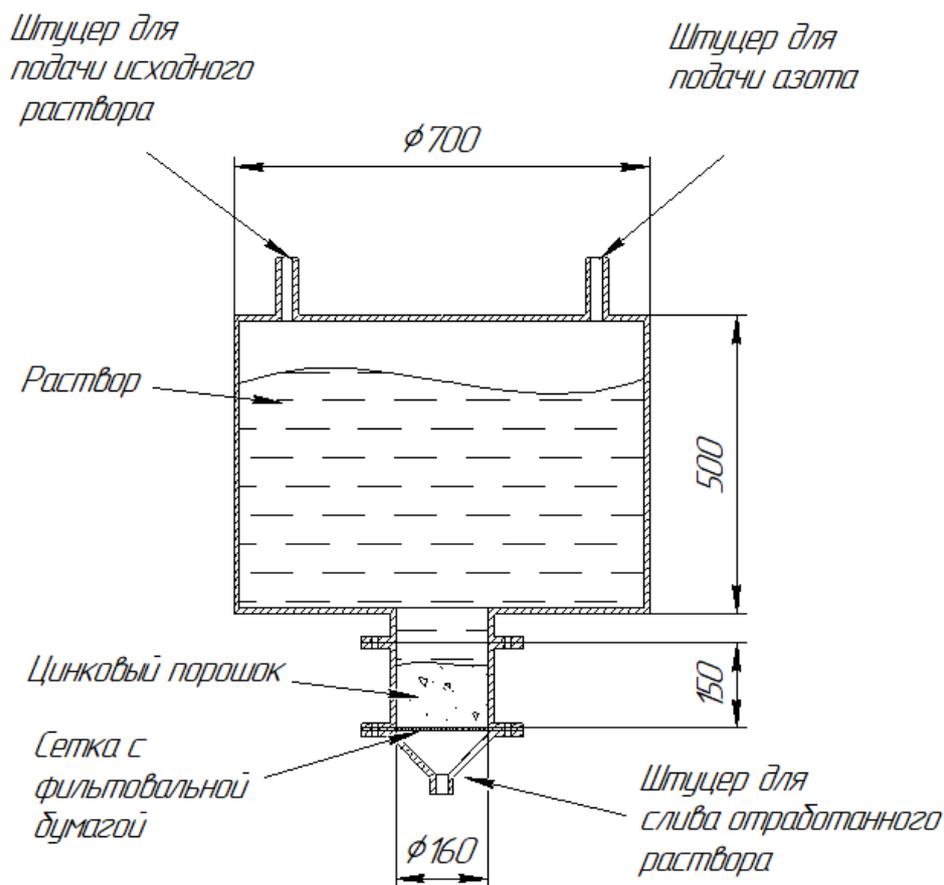


Рисунок 44 – Схема полупромышленного цементатора с фильтрацией раствора под давлением

Регламент работы на данной установке включал следующие операции:

1. В кассету загружали заранее освинцованный цинковый порошок. Перлит добавляли только к традиционному порошку на стадии освинцевания. Кассета присоединялась к нижней части стационарно установленного бака болтами, с применением резиновых уплотнительных колец.

2. Через штуцер в верхней части бака подавался предварительно обескислороженный золотосодержащий раствор.

3. Закрывали кран для подачи раствора и открывали кран, подсоединённый к линии нагнетания азота через редуктор.

4. Раствор продавливали давлением азота через слой цинкового порошка с определённой, заданной заранее, производительностью. Производительность

регулировали изменением давления в системе (редуктором). Расход контролировали по счётчику, установленному на выходном штуцере

5. При опустошении бака на 90% подачу азота прекращали и операции повторялись, начиная со 2-го шага.

6. После завершения процесса все краны перекрывали, кассету с цементом снимали, продукт цементации отправляли на переработку.

Высота цементирующего слоя в данной установке составила 6 см для традиционного порошка и 14 см для экспериментального. Удельная скорость подачи раствора -  $1.1 \text{ м}^3/(\text{час} \cdot \text{м}^2)$ .

Параметры работы цементатора, работающего в режиме кипящего слоя выбраны на основе оптимизационных исследований в лабораторном масштабе (скорость перемешивания  $10 \text{ мин}^{-1}$ , удельная скорость подачи раствора  $1.7 \text{ м}^3/(\text{час} \cdot \text{м}^2)$ ).

Цементацию в режиме псевдо-кипящего слоя при атмосферном давлении, проводили на установке, представленной на рисунке 45. Принципиально конструкция полупромышленного цементатора соответствует лабораторной установке с подачей раствора снизу-вверх (работающей в режиме псевдокипящего слоя). Раствор в данную установку подавали насосом из бака продуктивного раствора.

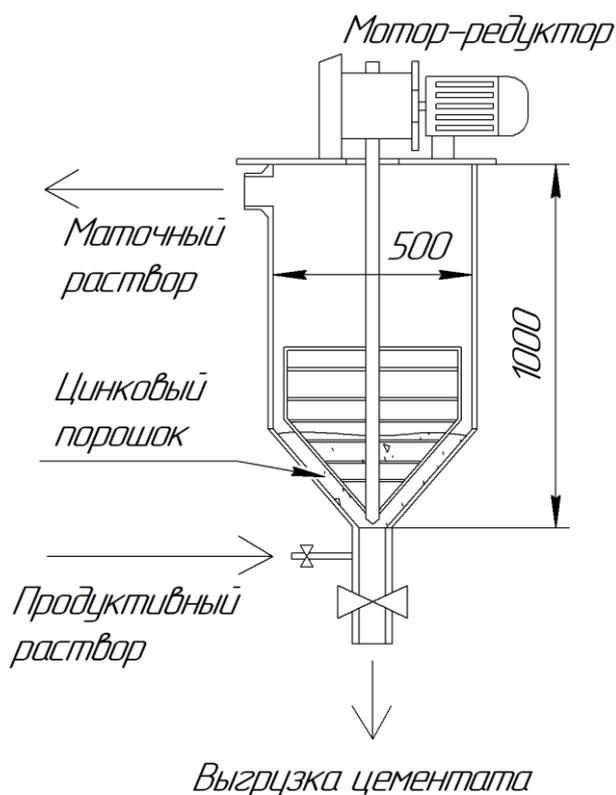


Рисунок 45 – Схема и внешний вид цементатора, работающего в режиме кипящего слоя

Установка для цементации в кипящем слое состоит из следующих основных частей.

1. Коническое дно из нержавеющей стали с патрубками для подачи раствора и выгрузки золотосодержащего продукта цементации, патрубки снабжены запорными вентилями.

2. Цилиндрический пластиковый корпус.

3. Перемешивающее устройство с низкой скоростью вращения, для поддержания цементирующего порошка в псевдокипящем состоянии.

Порядок работы с цементатором следующий:

1. Конусную часть установки заполняли продуктивным раствором.

2. В нижнюю часть установки загружали заранее освинцованный цинковый порошок. К традиционному порошку на стадии освинцевания добавляли перлит для предотвращения слёживания и образования «мёртвых зон».

3. В цинковый порошок погружали вал перемешивающего устройства с лопастями. Вращение мешалки со скоростью  $10 \text{ мин}^{-1}$  осуществляли через понижающий редуктор (редуктор вместе с электродвигателем были закреплены на крышке цементатора).

4. Открывали вентиль подачи продуктивного раствора, включали насос. Порошок приводили в псевдо-ожиженное состояние включением электродвигателя. Проходящий через цементатор раствор в данной конструкции самотёком перетекал в бак маточного раствора.

5. После завершения процесса кран на трубе подачи продуктивного раствора перекрывали. Цементат с остатками раствора выгружали через нижний патрубок и отправляли на переработку.

Высота цементирующего слоя в установке с псевдо-ожиженным слоем цинка составила 7 см для традиционного порошка и 16 см для экспериментального.

#### **4.1.2 Результат цементации на полупромышленных установках**

Результаты полупромышленного испытания дендритных порошков представлены на рисунках 46 и 47.

Порошки с осаждённым на них золотом выгружали и перерабатывали с получением товарного золота (таблица 15, 16). Для сравнения максимально возможного количества золота, которое способны восстановить порошки, цементацию вели до предела, когда концентрация золота в растворе, исходящем из установки, достигала концентрации исходного раствора.

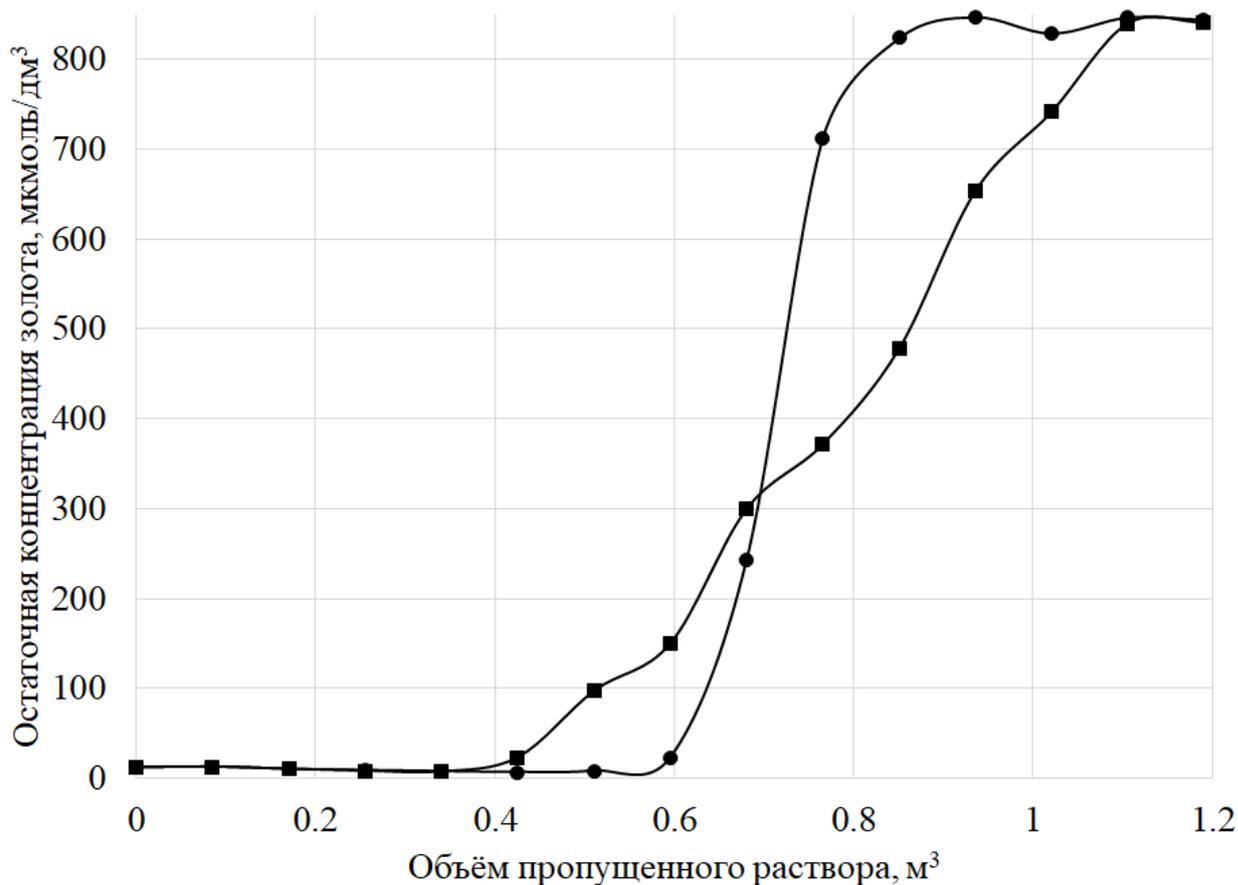


Рисунок 46 – Динамика осаждения золота в режиме перколяции на полупромышленном цементаторе ( $853 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ , pH 10.8); ● – традиционный порошок, ■ – экспериментальный порошок

Таблица 15 – Результат цементации в полупромышленном масштабе при работе в режиме перколяции (по типу Меррилл-Кроу)

Порошок	Всего пропущено золота, г	Расчётное количество осаждённого золота, г	Фактически получено золота, г	Осаждено золота, %	Фактический расход цинка, г/г золота
Традиционный	199.9	119.8	119.8	59.9	11.2
Электролизный «ЧЦЗ»		131.4	131.3	65.7	10.7

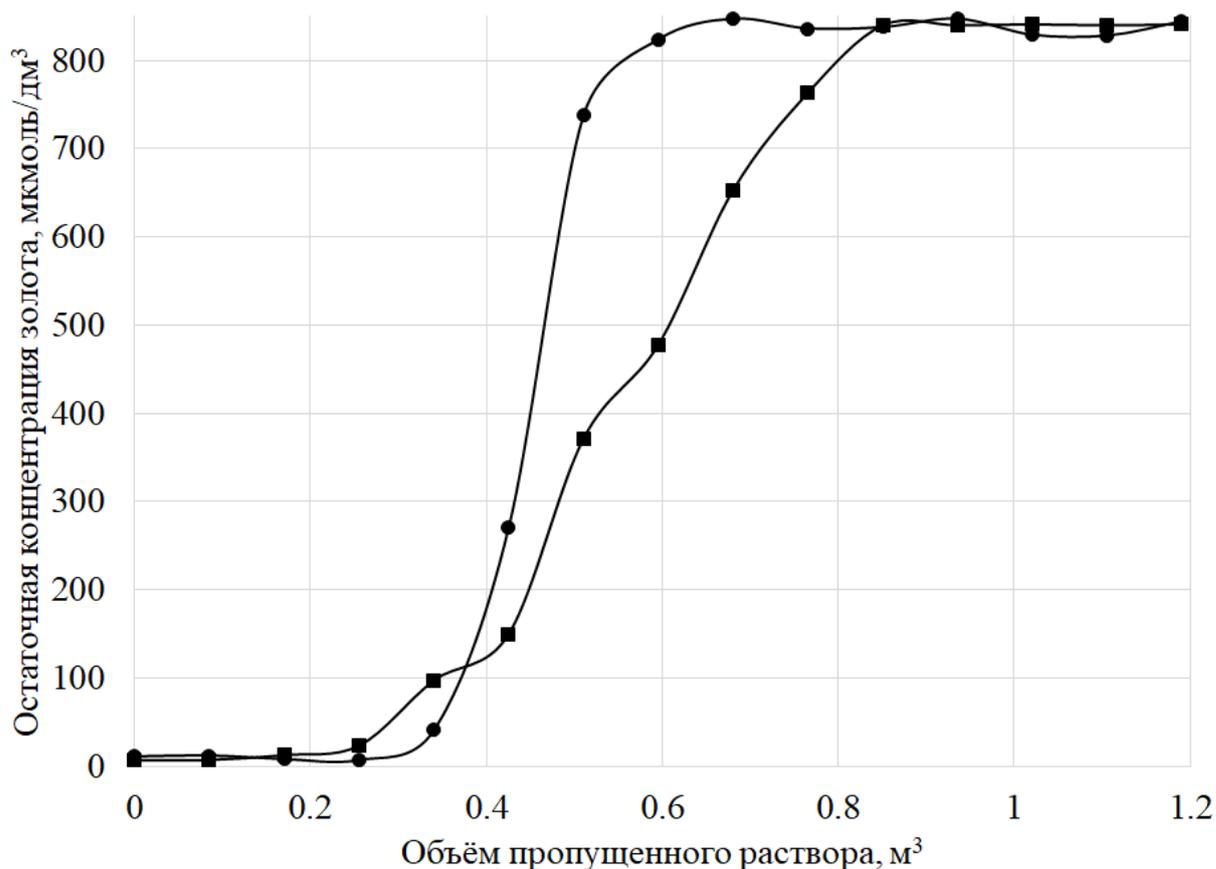


Рисунок 47 – Динамика осаждения золота в режиме кипящего слоя на полупромышленном цементаторе ( $853 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$ , pH 10.8); ● – традиционный порошок, ■ – экспериментальный порошок

Таблица 16 – Результат цементации в полупромышленном масштабе при работе в режиме кипящего слоя

Порошок	Всего пропущено золота, г	Расчётное количество осаждённого золота, г	Фактически получено золота, г	Осаждено золота, %	Фактический расход цинка, г/г золота
Традиционный	199.9	77.2	77.1	38.6	13.9
Электролизный «ЧЦЗ»		94.2	94.1	47.1	12.9

Аналогично результатам лабораторных опытов, на этапе крупномасштабных испытаний при использовании традиционного порошка по истечении некоторого периода эффективной цементации наблюдается резкое возрастание остаточной концентрации золота в маточном створе. В то время, как при использовании электролизного порошка режим нарастания проскока более плавный.

Меньший расход цинка у электролизного порошка относительно традиционного не коррелируется с данными, полученными в лабораторных условиях. Причина, во-видимому, связана с различиями в технологиях получения и хранения дендритных порошков. Электролизные порошки, испытываемые в лабораторных условиях, обладают бóльшим количеством окисленного цинка, по сравнению с крупной партией порошков, полученных от ПАО «Челябинский цинковый завод». Наиболее вероятная причина низкой степени окисленности – более качественная отмывка от щелочного электролита в условиях полупромышленной электроэкстракции, реализованной на территории предприятия.

В описанных условиях обнаружено, что преимущество экспериментального порошка (с точки зрения массы осаждённого золота) начинает проявляться после того, как через цинк пропустили  $0.8 \text{ м}^3$  раствора в случае установки с подачей раствора под давлением и  $0.5 \text{ м}^3$  раствора для установки с псевдокипящим слоем. В указанных точках, масса осаждённого золота сравнивается для двух разных порошков. В последующем, за счёт того, что экспериментальный цинк продолжает осаждать золото, а традиционный практически или полностью исчерпал свой ресурс, количество осаждённого золота дендритным порошком начинает превосходить данный показатель для традиционного порошка. С момента увеличения концентрации золота в маточном растворе у экспериментального порошка и до указанной точки традиционный порошок превосходит электролизный по массе осаждённого на нём золота

С учетом особенностей поведения экспериментального цинкового порошка вывод о приоритетности его применения будет зависеть от показателей полноты осаждения золота. В том случае, если технологией допускается некоторый проскок,

например, при направлении растворов в оборот, либо при наличии второй стадии осаждения, экспериментальный порошок предпочтительнее; цикл работы цементатора дольше, при этом представляется возможность осадить больше золота, чем осадил бы традиционный порошок на 6-8%. Такой режим работы, может быть актуален только для участков выщелачивания концентратов и цементации золота из относительно богатых цианистых растворов. Цементация из растворов кучного выщелачивания требует максимального извлечения золота и значимый проскок не допускается.

В режиме эффективной цементации (участки с максимальным извлечением, до повышения концентрации золота в маточном растворе), как свидетельствуют результаты предыдущих и настоящих опытов, нет значимой разницы в степенях извлечения золота на традиционный и экспериментальный порошки. Важно отметить, что в практике работы Меррилл-Кроу установок цементация всегда ведется только на указанном участке и никогда не доходит до точки проскока золота, поскольку забивание фильтроткани всегда происходит раньше. С учётом того, что в лабораторных исследованиях установлена лучшая пропускная способность экспериментального порошка, велика вероятность, что на практике цикл работы будет продлён, относительно кампании с применением традиционного порошка.

При переработке больших объёмов бедных растворов моменты проскока золота при использовании традиционного и экспериментального порошков могут не совпадать. Более представительные результаты можно будет получить при промышленных испытаниях на действующей установке типа Меррилл-Кроу, которые потребуют значительно больших объёмов электролизного порошка.

Применение электролизных порошков позволит отказаться от внесения в систему инертных добавок, что изменит участок цементации, даст возможность исключить часть, отвечающую за приготовление пульпы пористой добавки и смешения её с цинковой пульпой. Данный узел включает в себя бак с перемешивающим устройством и насос. Исключение данного оборудования снизит

нагрузку, связанную с обслуживанием и плановым ремонтом агрегатов, позволит сократить занимаемую участком полезную площадь.

При замене традиционного порошка на дендритный режим работы участка цементации может остаться прежним, что не потребует изменений в остальной технологической схеме предприятия. Проведённые лабораторные и полупромышленные испытания позволяют заключить, что участок цементации, перешедший на дендритный цинк, способен работать в штатном режиме (типовая удельная производительность  $1.0-1.6 \text{ м}^3/(\text{час}\cdot\text{м}^2)$ , продолжительность кампании 4-6 суток), либо, при необходимости, увеличить производительность за счёт увеличения толщины цементирующего слоя.

#### **4.2 Полупромышленные испытания технологии электроцементации**

Пилотные полупромышленные испытания процесса электроцементации вели в перколяционном режиме, выбор которого основан на результатах лабораторных исследований (Акт испытаний представлен в приложении Б). Исследования проводили на территории предприятия НПП «Золто», город Екатеринбург. Была изготовлена установка (рисунок 48) с донным сетчатым катодом и погружным анодом. Раствор в электролизёр подавали самотёком, его просачивание через катодный слой достигалось за счёт создания разряжения в баке маточного раствора вакуум-насосом (рисунок 49). Расход электролита регулировали изменением величины разряжения.

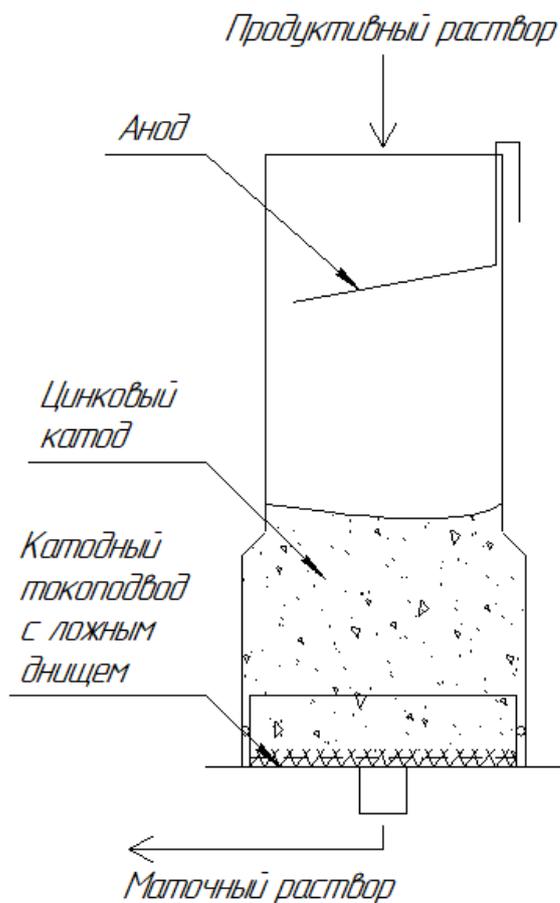


Рисунок 48 – Схема и внешний вид полупромышленного электролизёра

Исследования вели на отработанном электролите гальванического производства,  $863 \text{ мкмоль/дм}^3$  золота, 10.4 pH. Объём электролита был ограничен, поскольку поступление такого рода сырья на НПП «Золто» является не регулярным, а разовым событием. В общей сложности для исследования было доступно  $400 \text{ дм}^3$  электролита.

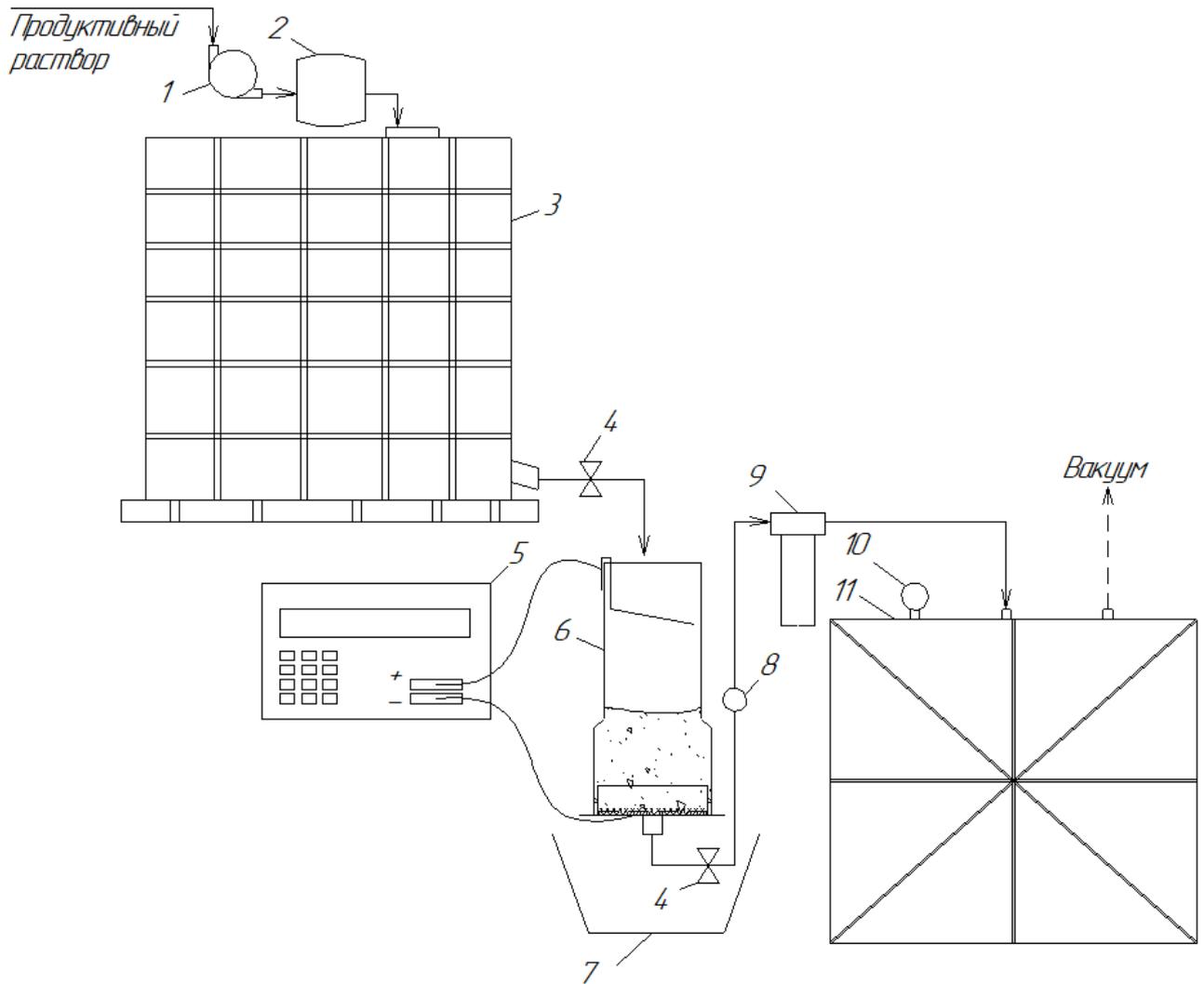


Рисунок 49 – Компоновка узла электроцементации; 1 – насос, 2 – песочный фильтр, 3 – накопительная ёмкость, 4 – запорный кран, 5 – источник постоянного тока 6 – электролизёр, 7 – тара для улавливания протечек, 8 – расходомер, 9 – фильтр для улавливания мелких частиц, 10 – вакуумметр, 11 – накопительный ресивер с распорками.

Для сравнения эффективности электроцементации и обычной цементации раствор был разделён на 2 части. Расход раствора поддерживали на уровне  $2.1 \text{ м}^3/(\text{час} \cdot \text{м}^2)$ .

Традиционный цинковый порошок (марки ПЦР-0) был смешан с цинковыми гранулами в соотношении 1:1 по массе для создания гидропроницаемого объёмного катода, площадь активной поверхности которого достаточно развита для достижения высокой степени осаждения золота. Предварительную подготовку

цинка (освинцевание) и раствора (обескислороживание) не проводили. Условия проведения испытаний и результат осаждения золота представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Показатели работы установки и результат испытаний

Показатель	Цементация	Электроцементация
Масса цинковой смеси, кг	2	2
Площадь поверхности цинка, м <sup>2</sup>	1160	1160
Сила тока, А	-	10
Расчётная плотность тока, мА/м <sup>2</sup>	-	8.6
Расход электроэнергии, кВт·ч/м <sup>3</sup> р-ра	-	38.3
Всего пропущено золота, г	34	34
Удельный расход раствора, м <sup>3</sup> /(ч·м <sup>2</sup> )	2.1	2.1
Концентрация золота в маточном растворе, мкмоль/дм <sup>3</sup>	128.4	22.8
Степень осаждения золота, %	85.1	97.4
Фактически восстановлено золота, г	28.9	33.1

Полупромышленные исследования показывают, что наложение катодного потенциала на объёмный цинковый электрод из смеси мелкодисперсного порошка и гранул позволяет увеличить извлечение золота на 12.3%. В данном случае это привело к дополнительному восстановлению 4.16г золота, что перекрывает стоимость потраченной электроэнергии и снижает удельные операционные затраты.

Однако, гораздо важнее в данном случае остаточная концентрация золота в маточном растворе. Снижение концентрации ниже 10 мг/дм<sup>3</sup> в маточном растворе переводит их в разряд бедных. Такие растворы рационально смешивать с растворами кучного выщелачивания руд и совместно отправлять на цементацию. Реализация технологии электроцементации на золотоизвлекательных фабриках позволит осаждавать основную часть золота из богатых растворов чанового

выщелачивания концентратов перед их смешением с основным объёмом растворов выщелачивания руд, что даст возможность получить больше товарного золота в абсолютных значениях, согласно принципу Ле Шателье-Брауна.

Пример участка выщелачивания концентратов с внедрённой технологией электроцементации представлен на рисунке 50 (за основу взят существующий передел на предприятии ООО «Берёзовский рудник»)

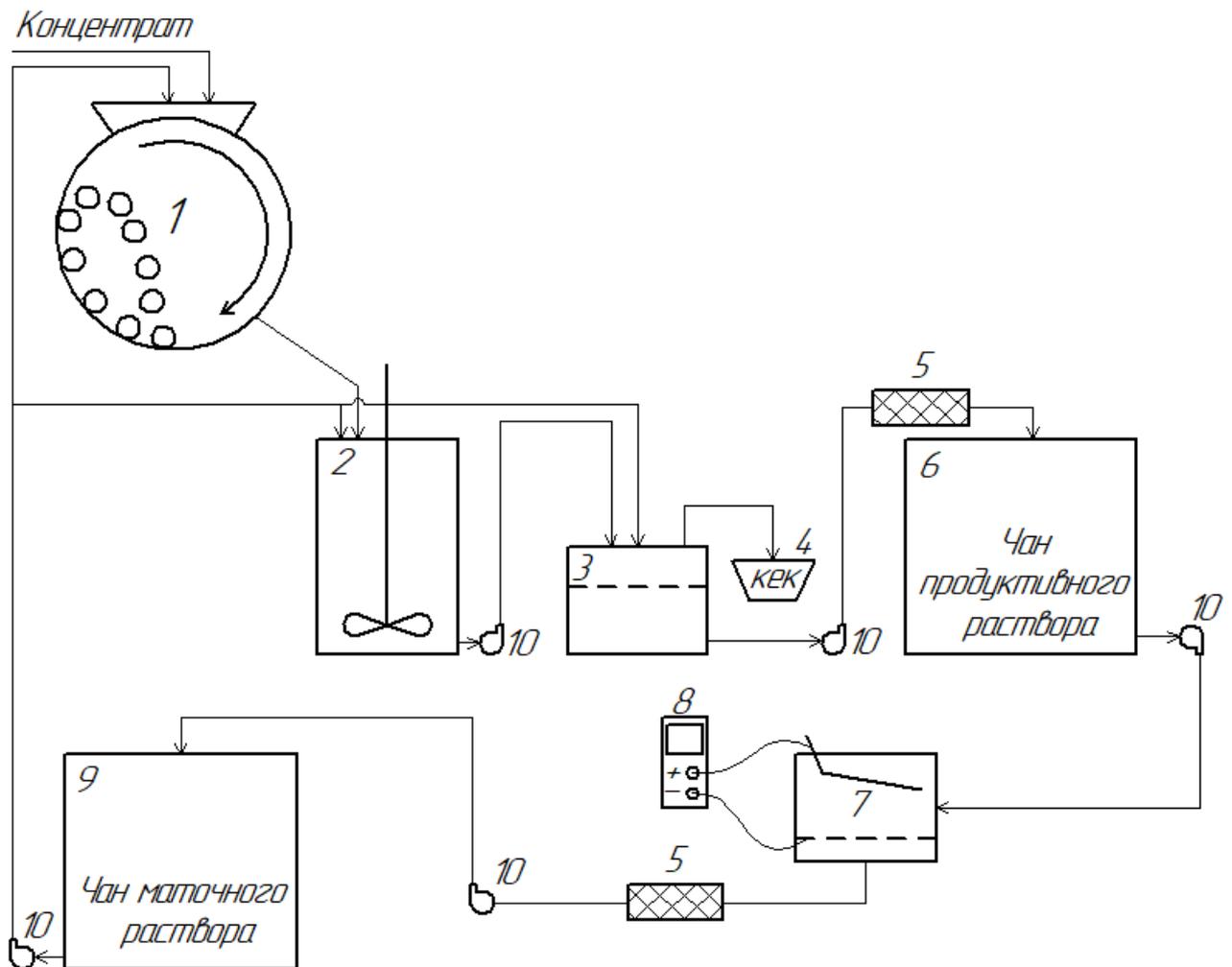


Рисунок 50 – схема цепи аппаратов участка выщелачивания концентратов и электроцементации с получением золотосодержащего осадка; 1 – шаровая мельница, 2 – реактор выщелачивания, 3 – нутч-фильтр, 4 – обратная тара, 5 – уловитель мелких частиц, 6 – чан продуктивного раствора, 7 – электролизёр, 8 – источник постоянного тока, 9 – чан маточного раствора, 10 – насос.

Для дальнейшего развития технологии электроцементации требуется установление оптимальной морфологии (формы, размера частиц, диапазона распределения частиц по крупности) объёмного катода с точки зрения извлечения золота, экономии цинка, простоты переработки и/или отделения золотого осадка от объёмного катода. 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.

### 4.3 Выводы

1. Полупромышленные испытания дендритных порошков для цементации золота проводили на специально изготовленных установках, работающих в режиме перколяции и кипящего слоя. Эффективные площади осаждения составили 15 см<sup>2</sup> и 80 см<sup>2</sup> соответственно. Раствор содержал 853 мкмоль/дм<sup>3</sup> золота

2. Подтверждено, что электролизный порошок характеризуется более плавным ростом концентрации золота в маточном растворе по мере срабатывания цинка, чем традиционный.

3. Цементация дендритным порошком в режиме перколяции позволила осадить на 6% больше золота, относительно опыта с применением традиционного порошка. В режиме кипящего слоя дендритный порошок осадил на 9% больше золота.

4. Расход традиционного и дендритного цинковых порошков составил 11.2 г/г золота и 10.7 г/г золота при цементации под давлением. В режиме кипящего слоя расход цинка составил 13.9 г/г золота и 12.9 г/г золота, соответственно.

5. В полупромышленных условиях подтверждена лучшая пропускная способность экспериментального порошка, что позволяет отказаться от применения инертных пористых добавок.

6. Электроцементация золота из цианистого раствора ( $863 \text{ мкмоль/дм}^3$ ) в режиме перколяции с применением смеси традиционного цинкового порошка и цинковых гранул в соотношении 1:1 по массе позволяет увеличить степень извлечения золота на 12% и снизить концентрацию целевого металла в маточном растворе до  $22.8 \text{ мкмоль/дм}^3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе получены следующие основные научные и практические результаты:

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  $\Gamma_{(Zn)}/\Gamma_{(Au)}$ ,  $c^{-1}$ : для традиционного 0.016, 0.035, 0.053; для электролизного 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  $\sim 39$  мкм, скорость перемешивания  $\sim 10$  мин $^{-1}$ , удельная скорость подачи раствора  $\sim 1.7$  м $^3$ /(час $\cdot$ м $^2$ ). 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/дм $^3$  золота, 0.04 моль/дм $^3$  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 свежеосаждённого 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 ( $1.5-3 \text{ м}^2/\text{г}$ ) 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  $0.04 \text{ м}^2/\text{г}$ , 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.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Котляр, Ю. А. *Металлургия благородных металлов: Учебник : в 2 т. / Ю. А. Котляр, М. А. Меретуков, Л. С. Стрижко.* – Москва : Руда и Металлы, 2005. – 432 с.
2. Бредихин, В. Н. *Благородные металлы / В. Н. Бредихин [и др.].* – Донецк : ДонНТУ, 2009. – 525 с.
3. Kongolo, K. *The extractive metallurgy of gold / K. Kongolo, M. D. Mwema // Hyperfine Interactions.* – Volume 111 – 1998. – Pages 281-289.
4. Станкевич, А. В. *Кинетика контактного вытеснения золота алюминием с целью регенерации золота из растворов, содержащих цианидные комплексы / А. В. Станкевич, Т. Н. Воробьева, О. В. Якименко // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 7.* – 2011. – С. 106-113.
5. Кунтый, О. И. *Цементация золота магнием в цианидных растворах / О. И. Кунтый, Г. И. Зозуля, О. Г. Курилец // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия.* – 2007. – № 6. – С. 3-36.
6. Дресвянников, А. Ф. *Контактное восстановление ионов цинка из отработанных технологических растворов / А. Ф. Дресвянников, Л. В. Петухова, В. Ф. Сопин // Журнал прикладной химии.* – 1998. – Т. 71. – № 10. – С. 1656-1659.
7. Татаринов, А. П. *Цементационное извлечение благородных металлов из цианистых растворов алюминиевой стружкой / А. П. Татаринов, В. Я. Бывальцев, В. Е. Дементьев, Ю. Е. Емельянов // Цветные металлы.* – 1999. – № 3. – С. 28-30.
8. Wan, R. Y. *Research and Development Activities for the Recovery of Gold From Alkaline Cyanide Solutions / R. Y. Wan, J. D. Miller // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal.* – Volume 6. – 1990. – Pages 143-190.
9. Масленицкий, И. Н. *Металлургия благородных металлов / И. Н. Масленицкий [и др.].* – Москва : Металлургия, 1987. – 432 с.
10. Стрижко, Л. С. *Металлургия золота и серебра: Уч. пособие / Л. С. Стрижко.* – Москва : МИСИС, 2002. – 320 с.

11. Yap, C.Y. An electrogenerative process for the recovery of gold from cyanide solutions / C. Y, Yap, N. Mohamed // *Chemosphere*. – Volume 67, Issue 8. – 2007. – Pages 1502-1510.
12. Adams, M. D. *Developments in Mineral Processing Volume 15 (Advances in gold ore processing)* / M. D. Adams. – Boston: Elsevier, 2005. – 1027 P.
13. Moller, J. D. Characterization and electrochemical analysis of gold cementation from alkaline cyanide solution by suspended zinc particles / J. D. Miller, R. Y. Wan, J. R. Parga // *Hydrometallurgy*. – 1990. – Volume 24. – Pages 373-392.
14. Nicol, M. J. A modern study of the kinetics and mechanism of the cementation of gold / M. J. Nicol, E. Schalch, P. Balestra & Hegedus // *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. – Volume 79, Issue 7. – 1979. – Pages 191-198.
15. Gexla, Chi. Study of Merrill-Crowe processing. Part I Solubility of zinc in alkaline cyanide solution / Chi Gexla, Maurice C. Fuerstenau, John O. Marsden // *International journal of mineral processing*. – 1997. – Volume 49. – Pages 171-183.
16. Barin, I. Electrochemical investigations of the kinetics of gold cementation by zinc from cyanide solutions / I. Barin, H. Barth, A. Yaman // *Erzmetall*. – 1980. – Volume 33. – Pages 399-403.
17. Vilchis-Carbajal, S. An electrochemical study of gold cementation with zinc powder at low cyanide concentration in alkaline solutions / S. Vilchis-Carbajal, I. González, G. T. Lapidus // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2000. – Volume 30, Issue 2. – Pages 217-229.
18. Ornelas, J. Cementation kinetics of an industrial solution of  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  with granular spherical zinc in a vibrating reactor / J. Ornelas, M. Marquez, J. Genesca // *Hydrometallurgy*. – 1998. – Volume 47. – Pages 217-229.
19. Gamboa, G. V. Fundamental considerations on the mechanisms of silver cementation / G. Vv Gamboa, M. M. Noyola. A. L. Valdivieso // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Volume 282. – Pages 408-414.
20. MacKinnon, D. J. Kinetics of gold cementation on zinc / D. J. MacKinnon, T. R. Ingraham. – Ottawa: Dep. of Energy, Mines and Resources, 1971. – 30 P.

21. Плаксин, И. Н. *Металлургия благородных металлов* / И. Н. Плаксин. – Москва : Metallurgizdat, 1958. – 366 с.
22. Меретуков, М. А. *Металлургия благородных металлов (зарубежный опыт)* / М. А. Меретуков, А. М. Орлов. – Москва : Metallurgiya, 1990. – 416 с.
23. Мамяченков, С. В. *Исследование влияния технологических параметров на эффективность электролиза цинка из щелочных растворов* / С. В. Мамяченков, С. А. Якорнов, О. С. Анисимова, П. А. Козлов, Д. А. Ивакин // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 2018. – №6. – С. 12-19.
24. Набойченко, С. С. *Порошки цветных металлов. Справочное изд* / С. С. Набойченко. – Москва : Metallurgiya, 1997. – 542 С.
25. Бабич, Б. Н. *Металлические порошки и порошковые материалы: справочник* / Б. Н. Бабич, Е. В. Вершинина, В. А. Глебов. – Москва. : ЭКОМЕТ, 2005. – 520 с.
26. Рыжонков, Д. И. *Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение* / Д. И. Рыжонков, В. В. Левина, Э. Л. Дзидзигури. – Москва. : Учѐба, 2003. – 182 с.
27. Алкацев, М. И. *Процессы цементации в цветной металлургии* / М. И. Алкацев. – Москва : Metallurgiya, 1981. – 116 с.
28. Fabian, M. *Study of the silver ions cementation after mechanical activation of cementator* / M. Fabian, P. Balaz, J. Briancin // *Hydrometallurgy*. – 2009. – Volume 97. – pages 15-20.
29. Каплина, Е. А. *Влияние природы восстановителя на степень извлечения металла* / Е. А. Каплина [и др.] // *Сборник материалов IX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 385-летию со дня основания г. Красноярск*. – Красноярск. Сибирский федеральный ун-т, 2013.
30. Золотухина, Л. В. *Новая марка порошка для цементации на цинк золотосодержащих растворов в процессах кучного выщелачивания золота* / Л. В. Золотухина // *Рациональное освоение недр*. – 2012. – № 2. – С. 54-58.

31. St-Pierre, J. Electrowinning of zinc from alkaline solutions at high current densities / J. St-Pierre, D. L. Piron // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1990. – Vol. 20 № 1. – Pages 163-165.

32. S. Gürmen, A laboratory-scale investigation of alkaline zinc electrowinning / S. Gürmen, M.Emre // *Minerals Engineering*. – 2003. – Volume 16 № 6. – Pages 559-562.

33. Jiang, J. Recovery of zinc from EAF dust by alkaline extraction / J. Jiang, X. Yang, YY. Zhao // *Advanced Materials Research*. – 2010. – Volume 113-116. – Pages 2299-2304.

34. Youcai, Z. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium / Z. Youcai, R. Stanford // *Journal of Hazardous Materials*. – 2000. – Volume 80. – Pages 223-240.

35. Youcai, Z. Production of ultrafine zinc powder from wastes containing zinc by electrowinning in alkaline solution / Z. Youcai, L. Qiang, Z. Chenglong, J. Jiachao // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. – 2013. – Vol. 30 № 4. – Pages 857-864

36. Jiang, J. C. An experimental investigation of alkaline zinc electrowinning using magnesium alloy as cathode / J. C. Jiang, C. L. Zhang, Y. C. Zhao // *Advanced Materials Research*. – 2010. – Vol. 113-116. – Pages 2208-2211.

37. Chandrasekar, M. S. Structural and textural study of electrodeposited zinc from alkaline non-cyanide electrolyte / M. S. Chandrasekar, Shanmugasigamani Srinivasan, Malathy Pushpavanam // *Journal of Materials Science*. – 2009. – Vol. 45, № 5. – Pages 1160-1169.

38. Abbar, A. H. Electrochemical Preparation of Ultrafine Zinc Powder / Abbar A. H., Rushdi S. A., Al-Tameemi H. M. // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2017. – №12(8). Pages 7075-7088.

39. Pereira, M. S. The influence of sorbitol on zinc film deposition, zinc dissolution process and morphology of deposits obtained from alkaline bath / M. S. Pereira, L. L. Barbosa, C. A. C. Souza, A. C. M. de Moraes, I. A. Carlos // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2006. – № 36(6). – Pages 727-732.

40. Jiachao, J. Particle Size Refinement of Zn Electrodeposits in Alkaline Zincate Solutions with Polyethylene Glycol and Tween 80 / J. Jiachao, M. Jianli, S. Xiaofu, T. Yuan, L. Ping<sup>1</sup>, Z. Youcai // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2017. – № 12. – Pages 917-927.

41. Carvalho, M. F. Influence of Disodium Ethylenediaminetetraacetate on Zinc Electrodeposition Process and on the Morphology, Chemical Composition and Structure of the Electrodeposits / M. F. Carvalho, E. P. Barbano, I. A. Carlos // *Electrochimica Acta.* – 2013. – Volume 109 №30. – Pages 798-808.

42. Li, Q. Influence of Cetyltrimethylammonium Bromide and Sodium Lauryl Sulfate on Production of Zinc Powders by Alkaline Electrowinning / Q. Li, Y. Zhao, C. Zhang // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals.* – 2014. – Volume 55 № 1. – Pages 65-72.

43. Ortiz-Aparicio, J. L. Effects of organic additives on zinc electrodeposition from alkaline electrolytes // J. L. Ortiz-Aparicio, Y. Meas, G. T. Ortega, T. W. Chapman, E. Chainet // *Journal of Applied Electrochemistry.* – 2013. – Volume 43 № 3. – Pages 289-300.

44. Qiang, Li Optimized hydrometallurgical route to produce ultrafine zinc powder from industrial wastes in alkaline medium / Qiang Li, Youcai Zhao, Jiachao Jiang, Chenglong Zhang // *Procedia Environmental Sciences.* – 2012. – Volume 16. – Pages 674-682.

45. Gürmen, S. A laboratory-scale investigation of alkaline zinc electrowinning / S. Gürmen, M. Emre // *Minerals Engineering.* – 2003. – Volume 16 № 6. – Pages 559-562.

46. Jiang, J. Production of Zinc Powder by Alkaline Hydrometallurgy / J. Jiang, C. Guo, Y. Zhao // *Applied Mechanics and Materials.* – 2010. – Vols. 20-28. – Pages 1142-1146.

47. Marsden, J. O. The chemistry of gold extraction (2nd edition) / J. O. Marsden, C. I. House. – Colorado: Society for mining, metallurgy, and exploration, 2006. – 652 P.

48. Даниель-Бек, В. С. К вопросу о поляризации пористых электродов. I О распределении тока и потенциала внутри электрода / В. С. Даниель-Бек // *Журнал физической химии.* – 1948. – Т. 22, № 6. – С. 697-710.

49. Даниель-Бек, В. С. К вопросу о поляризации пористых электродов II. Особенности работы пористых электродов конечной толщины / В. С. Даниель-Бек // Электрохимия. – 1964. – Т. 1, № 3. – С. 354-359.

50. Даниель-Бек, В. С. К вопросу о поляризации пористых электродов III. Работа пористого электрода в области малых величин поляризации / В. С. Даниель-Бек // Электрохимия. – 1965. – Т. 1, № 11. – С. 1319-1324.

51. Варенцов, В. К. Электроосаждение металлов и их оксидов на электрохимически модифицированные трехмерные углеродные материалы / В. К. Варенцов, В. И. Варенцова // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2017. – Т. 53, № 6. – С. 616-622.

52. Кошев, А. Н. Моделирование процесса газообразования водорода в проточных трехмерных электродах при извлечении металлов из растворов электролитов / А. Н. Кошев, В. К. Варенцов // Инженерные системы. – 2017. – № 3. – С. 128-135.

53. Кошев, А. Н. Некоторые особенности математического моделирования процессов извлечения металлов из растворов электролитов на проточные трехмерные электроды / А. Н. Кошев // Инженерные системы. – 2015. – № 2. – С. 104-115.

54. Кошев, А. Н. Моделирование эффекта образования анодных зон на катодно поляризованном проточном трехмерном электроде / А. Н. Кошев, В. К. Варенцов // Математическое моделирование. – 2017. – Т. 29, № 7. – С. 81-93.

55. Кошев, А. Н. Математическое моделирование процессов в проточном трехмерном электроде с учетом реакций, предшествующих восстановлению ионов металлов до металлической фазы / А. Н. Кошев, В. К. Варенцов // Электрохимия. – 2015. – Т. 1, № 2. – С. 137-144.

56. Маслий, А. И. Проверка применимости условий достижения режима предельного тока для пористых электродов с протоком раствора вдоль токоподвода / А. И. Маслий, Н. П. Поддубный, А. Ж. Медведев // Электрохимия. – 2017. – Т. 53, № 1. – С. 122-128.

57. Маслий, А. И. Распределение габаритной плотности тока внутри пористого электрода с протоком раствора вдоль токоподвода. Влияние параметров электрода и электрохимических реакций / А. И. Маслий, Н. П. Поддубный, А. Ж. Медведев // Электрохимия. – 2016. – Т. 52, № 6. – С. 643-650.

58. Гвоздева, И. Г. Управление электрохимическим реактором с проточными трехмерными электродами за счет оптимального распределения электропроводности системы / И. Г. Гвоздева, А. Н. Кошев, В. К. Варенцов // Управление большими системами. – 2010. – № 29. – С. 184-200.

59. Варенцов, В. К. Химия. Электрохимические процессы и системы / В. К. Варенцов, Р. Е. Синчурина, И. М. Турло. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2013. – 60 с.

60. Батунова, М. Д. Динамика катодного осаждения металлов на проточном углеволоконистом электроде / М. Д. Батунова, Ю. Н. Ерёмичева, А. А. Веденяпин, Д. Д. Талин, Д. Вайхгребе // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – Том 7, № 4. – С. 373-377.

61. Перевезенцева, Д. О. Электролитическое поведение микро- и нанофаз золота на поверхности графитового электрода / Д. О. Перевезенцева, Э. В. Горчаков // Химия. – 2012. – № 5. – С. 81-85.

62. Устройство для извлечения металлов электролизом : пат. 2346086 Рос. Федерация : МПК С25С7/00 / Дмитриенко В.П., Дорошенко Н.Н., Маляренко М.Ю., Макаеев Ю.Н. ; патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский политехнический университет, Общество с ограниченной ответственностью Научно-Производственная Фирма "Томская электрохимическая компания". – № 2007111306/02 ; заявл. 28.03.2007 ; опубл. 10.02.2009.

63. Colli, A. N. Comparison of the performance of flow-by three-dimensional cylindrical electrochemical reactors with inner or outer counter electrode under limiting current conditions / A. N. Colli, J. M. Bisang // Electrochemical Acta. – 2015. – Volume 154. – Pages 468-475.

64. Najminoori, M. CFD simulation of an industrial copper electrowinning cell / M. Najminoori, A. Mohebbi, B. Ghadami Arabi, S. Daneshpajouh // *Hydrometallurgy*. – 2015. – Volume 153. – Pages 88-97.

65. Lanza, M.R.V. Removal of Zn(II) from chloride medium using a porous electrode current penetration within the cathode / M.R.V. Lanza, R. Bertazzoli // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2000. – Volume 30. – Pages 61-70.

66. Luiz, H. S. Gasparotto Removal of Pb(II) from simulated wastewaters using a stainless-steel wool cathode in a flow-through cell / Luiz H.S. Gasparotto, N. Bocchi, Romeu C. Rocha-Filho, Sonia R. Biaggio // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2006. – Volume 36. – Pages 677-683.

67. Luis, F. Arenas Electrodeposition of Platinum on Titanium Felt in a Rectangular Channel Flow Cell / Luis F. Arenas, C. Ponce de Leon, R. P. Boardman, F. C. Walsh // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – Volume 164. – Pages 57-66.

68. Lestrade, C. Electrochemical removal of dilute heavy metals with carbon felt porous electrodes / C. LEstrade, P. Y. Guyomar, M. Astruc // *Environmental Technology Letters*. – 1981. – Volume 2. – Pages 409-418.

69. Podlaha, E. J. Characterization of a flow-by RVC electrode reactor for the removal of heavy metals from dilute solutions / E. J. Podlaha, J. M. Fenton // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1995. – Volume 25. – Pages 299-306.

70. Trainham, A. J. A Flow-Through Porous Electrode Model Application to Metal-Ion Removal from Dilute Streams / J. A. Trainham, J. Newman // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1977. – Volume 124, Issue 10. – Pages 1528-1540.

71. Barbosa, L.A.D. Electrowinning of gold from diluted cyanide liquors by using a modified Zadra cell with simultaneous cyanide destruction by using UV light / LAD Barbosa, A.J.B. Dutra, L.G.S. Sobral // *Proceedings of the TMS Fall Extraction and Processing Conference*. – 1999. – Pages 1391-1400.

72. Ferreira, B. K. Three-dimensional electrodes for the removal of metals from dilute solutions a review / D. K. Ferreira // *Mineral Processing & Extractive Metall.* – 2008. – Volume 29. – Pages 330-371.

73. Barbosa, L. A. D. Gold electrowinning from diluted cyanide liquors: Performance evaluation of different reaction systems / L.A.D. Barbosa, L.G.S. Sobral, A.J.V. Dutra // *Minerals Engineering*. – 2001. – Volume 14, Issue 9. – Pages 963-974.

74. Устройство для электролиза золота из производственных цианидных растворов ; пат. 2248413 Рос. Федерация : МПК C25C7/02, C25C1/20 / Рубцов Ю.И., Павлов П.М., Мамуль А.А. ; патентообладатель Читинский государственный технический университет (ЧитГТУ). – № 2002122115/02 ; заявл. 13.08.2002 ; опубл. 20.03.2005.

75. Olvega, O. G. Theoretical Analysis of a Flow-By Electrochemical Reactor with Porous Cathode for the Simultaneous Removal of Different Metal Ions / O. G. Olvega, G. T. Lapidus // *International journal of chemical reactor engineering*. – 2010. – Volume 8. – Pages 1-26.

76. Friedrich, J. M. Reticulated vitreous carbon as an electrode material / K. M. Friedrich, C. Ponce-de-Leon, G. W. Reade, F. C. Walsh // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2004. – Volume 561. – Pages 203-217.

77. Pletcher, D. Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams part I Mass transport studies / D. Pletcher, I. Whyte, F. C. Walsh, J. P. Millington // *Journal of applied electrochemistry*. – 1991. – Volume 21. – Pages 659-666.

78. Kinoshita, K. Mass-Transfer Study of Carbon Felt, Flow-Through Electrode / K. Kinoshita, S. C. Leach // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1982. – Volume 128, Issue 9. – Pages 1993-1997.

79. Winder, R. C. Electrolytic Removal of Metals Using a Flow-Through Cell with a Reticulated Vitreous Carbon Cathode / R. C. Winder, M. F. B. Sousa, R. Bertazzoli // *Journal of applied electrochemistry*. – 1998. – Volume 28. – Pages 201-207.

80. Maarof, H. I. Recent trends in removal and recovery of heavy metals from wastewater by electrochemical technologies / H. I. Maarof, W. M. A. W. Daud, M. K. Aroua // *Heavy metal removal and recovery*. – 2016. – Volume 33. – Pages 1-28.

81. Stavart, A. Potential use of carbon felt in gold hydrometallurgy / A. Stavart, C. Leroy, A. Van Lierde // *Minerals Engineering*. – 1999. – Volume 12, Issue 5. – Pages 545-558.

82. Reyes-Crus, V. Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions / V. Reyes-Cruz, C. Ponce-de-Leon, I. Gonzalez, M. T. Oropeza // Hydrometallurgy. – 2002. – Volume 65. – Pages 187-203.

83. Yap, C. Y. Electrogenative gold recovery from cyanide solutions using a flow-through cell with activated reticulated vitreous carbon / C. Y. Yap, N. Mohamed // Chemosphere. – 2008. – Volume 73. – Pages 685-691.

84. Spitzer, M. Selective electrochemical recovery of gold and silver from cyanide aqueous effluents using titanium and vitreous carbon cathodes / M. Spitzer, R. Bertazzoli // Hydrometallurgy. – 2004. – Volume 74. – Pages 233-242.

85. Zhan, J. Enhanced treatment of pharmaceutical wastewater by combining three-dimensional electrochemical process with ozonation to in situ regenerate granular activated carbon particle electrodes / J. Zhan, Z. Li, G. Yu, X. Pan, J. Wang, W. Zhu, X. Han, Y. Wang // Separation and Purification Technology. – 2019. – Volume 208. – Pages 12-18.

86. Pedersen, N. L. Synergy of combined adsorption and electrochemical degradation of aqueous organics by granular activated carbon particulate electrodes / N. L. Pedersena, M. N. Finia, P. K. Molnarb, J. Muffa // Separation and Purification Technology. – 2019. – Volume 208, – Pages 51-58.

87. Способ извлечения благородных металлов и установка для его осуществления : пат. 2119964 Рос. Федерация : МПК C22B11/00, C22B3/02 / Петрова Е.А., Самахов А.А., Макаренко М.Г. ; патентообладатель Акционерное общество открытого типа "Катализатор". – № 97120341/02 ; заявл. 05.12.1997 ; опубл. 10.10.1998.

88. Kammel, R. Electrolytic Recovery of Precious Metals from Dilute Solutions / R. Kammel, H. W. Lieber // Journal of Metals. – 2013. – Volume 33. – Pages 45-48.

89. Способ извлечения благородных металлов из водных растворов и устройство для его реализации ; пат. 2404927 Рос. Федерация : МПК C02F1/46 / Кондратьев В. В., Елисеева С. Н., Погуляйченко Н. А., Толстопятова Е. Г., Малев В. В. ; патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт-Петербургский

государственный университет. № 2008147116А ; заявл. 24.11.2008 ; опубл. 27.11.2010.

90. 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.

91. 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.

92. 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.

93. Карелов, С. В. Электроцементационная очистка цинковых растворов / С. В. Карелов, С. С. Набойченко, С. П. Усов, С. В. Мамяченков // *Цветная металлургия.* – 1996. – №7. – С. 23-25.

94. 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.

95. 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.

96. St-Pierre, J. Electrowinning of zinc from alkaline solutions / J. St-Pierre, D.L. Piron // *Journal of Applied Electrochemistry.* – 1986. – Volume 16. – Pages 447-456.

97. Продан, Е. А. Закономерности топохимических реакций / Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, С. А. Продан. – Минск : Изд-во «Наука и техника», 1976. – 264 с.

98. Strunnikov, S. G. Cementation extraction of lead from sulphate cake / S. G. Strunnikov // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2006. – Vol. 14. – PP 269-272

99. Келехсаев, А. В. Исследование, моделирование и оптимизация процессов извлечения меди из разбавленных растворов электрохимическими методами : дис. канд. тех. наук : 05.16.02 / А. В. Келехсаев ; Северо-Кавказский горно-металлургический институт. – Владикавказ, 2005. – 55 с.

100. Колотыркин, Я. М. Итоги науки и техники. Серия: Коррозия и защита от коррозии. Том 2/ Я. М. Колотыркин. – Москва : ВИНТИ, 1973. – 212 с.

101. Буйновский, А. С. Концентрирование золота и металлов платиновой группы на углеродных сорбентах / А. С. Буйновский [и др.]. – Северск : СГТИ, 2005. – 110 с.

102. Каковский, И. А. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов / И. А. Каковский, С. С. Набойченко. – М. : Metallurgia, 1989. – 285 с.

103. Oo, M. T. The effect of lead on the cementation of gold by zinc / M. T. Oo, T. Tran // *Hydrometallurgy*. – 1991. – Volume 26. – Pages 61-74.

104. Nguyen, H. H. A kinetic study of the cementation of gold from cyanide solutions onto copper / H.H. Nguyen, T. Tran, P.L.M. Wong // *Hydrometallurgy*. – 1997. – Volume 46. – Pages 55-69.

105. Lee, H. Y. Cementation Behavior of Gold and Silver Onto Zn, Al and Fe Powders from Acid Thiourea Solutions / H. Y. Lee, S. G. Kim, J. K. Oh // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 1997. – Volume 36. – Pages 149-155.

106. Hsu, Y. J. Electrochemical study on copper cementation from cyanide liquors using zinc / Y.J. Hsu, M.J. Kim, T. Tran // *Electrochimica Acta*. – 1999. – Volume 44. – Pages 1617-1625.

107. Mpinga, C. N. Evaluation of the Merrill–Crowe process for the simultaneous removal of platinum, palladium and gold from cyanide leach solutions / C. N. Mpinga, [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2014. – Volume 142. – Pages 36-46.

108. Gal-Or, L. Gold recovery from Cyanide solutions part I - Electrochemical deposition / L. Gal-Or, B. Calmanovici // *Metal finishing*. – 1983. – Volume 15. – Pages 15-21.

109. Martinez, G.V.F. Kinetic Aspects of Gold and Silver Recovery in Cementation with Zinc Powder and Electrocoagulation Iron Process / G. V. F. Martinez, J. R. P. Torres, J. L. V. García, G. C. T. Munive, G. G. Zamarripa // *Advances in Chemical Engineering and Science*. – 2012. – Volume 2. – Pages 342-349.

110. Karavasteva, M. Kinetics and deposit morphology of gold cemented on magnesium, aluminum, zinc, iron and copper from ammonium thiosulfate–ammonia solutions / M. Karavasteva // *Hydrometallurgy*. – 2010. – Volume 104. – Pages 119-122.

111. Hsu, Y. J. Selective removal of gold from copper-gold cyanide liquors by cementation using zinc / Y. J. Hsu, T. Tran // *Minerals Engineering*. – 1996. – volume 9. – Pages 1-13.

112. Gamboa, G. V. The effect of cyanide and lead ions on the cementation rate, stoichiometry and morphology of silver in cementation from cyanide solutions with zinc powder / G. V. Gamboa, M. M. Noyola, A. L. Valdivieso // *Hydrometallurgy*. – 2005. – Volume 76. – Pages 193-205.

113. Способ осаждения золота и устройство для его осуществления : пат. № 2198232 Рос. Федерация : МПК С22В 11/00, С22В 3/02, С22В 3/46 / Рубцов Ю.И., Шнель И.О., Мязин В.П., Устюжанин В.А., Павлов П.М., Озеров А.В. ; патентообладатель "Читинский государственный технический университет". - № 2001104546 ; заявл. 19.02.2001 ; опубл. 10.02.2003, Бюл. № 35.

114. 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.

115. 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.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А.

# АКТ ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ДЕНДРИТНОГО ПОРОШКА ДЛЯ ЦЕМЕНТАЦИИ ЗОЛОТА

УТВЕРЖДАЮ  
Генеральный директор  
ООО «Тройская унция»  
И.В. Романенко



\_\_\_\_\_ 2017

### АКТ

#### испытаний полупромышленной установки цементации золота из продуктивных растворов переработки гравитационных концентратов

Мы нижеподписавшиеся, гл.технолог ООО «Тройская унция» А.П.Корниенко, сотрудники УрФУ доцент В.Г.Лобанов, аспирант К.Д. Наумов, технолог СП «Союз» А.К.Сергеев, подписываем настоящий акт в следующем:

1. В период с 10.06 по 28.10.2017 на базе опытного участка СП «Союз» (республика Казахстан) проведены крупнолабораторные и полупромышленные испытания технологии цементации золота из цианистых растворов, получаемых при выщелачивании промпродуктов гравитационного обогащения золотосодержащих РУД.
2. Исходное сырье является продуктом гравитационной перемешки жильной руды, добываемой старательским методом. Содержание золота в перерабатываемом сырье 150-700 г/т. Основными компонентами сырья являются кварц, карбонаты, пирит, арсенопирит, оксиды железа в различных сочетаниях. Юридическим собственником сырья на период испытаний являлось ООО «Тройская унция».
3. Навески золотосодержащего сырья выщелачивали цианистыми растворами в варьируемых параметрах. Продуктивные растворы фильтровали, анализировали на содержание золота и направляли на цементацию.
4. Для оптимизации режимов цементации были изготовлены крупнолабораторные установки с эффективной площадью осаждения 80 см<sup>2</sup> и 15 см<sup>2</sup>. Цементацию проводили в режиме под давлением аналогично системе «Меррилл-Кроу» и в открытом варианте при подаче через слой снизу вверх.
5. Проведено сравнение технологических свойств цинковых порошков, полученных традиционными методами и используемыми на ЗИФ «Аксу» АО «Казахалтын» и экспериментальных порошков ПАО «ЧЦЗ», представленных специалистами УрФУ.
6. Для полупромышленных испытаний цементации по методу «Меррилл-Кроу» в условиях опытного предприятия ООО «СП Союз» была специально изготовлена установка периодического действия, включающая бак на 200 литров для исходного раствора и кассету в нижней части бака с расположенным в ней цинковым порошком. Объем разовой загрузки освинцованного цинкового порошка в цементирующую камеру - 2 кг. Эффективная площадь осаждения – 300 см<sup>2</sup>. Расход раствора поддерживался на уровне 1.1 м<sup>3</sup>/час·м<sup>2</sup>. Через цинковый порошок пропустили раствор общим объемом 1.2 м<sup>3</sup> с концентрацией золота 168 мг/дм<sup>3</sup> (в общей сложности пропущено около 200 г золота).

7. Цементация в режиме псевдо-кипящего слоя, при атмосферном давлении, проводилась на установке с эффективной площадью осаждения 500 см<sup>2</sup>. Переработано 1,2 м<sup>3</sup> золотосодержащего раствора.
8. Результаты полупромышленных испытаний приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. – Результат переработки цементата из установки по типу Меррилл-Кроу

Порошок	Всего пропущено золота, г	Расчётное количество осаждённого золота, г	Фактически получено золота, г	Осаждено золота, %	Фактический расход цинка, г/г
Традиционный	199.9	119.83	119.77	59.9	11.22
Экспериментальный		131.37	131.26	65.7	10.68

9.

10. Таблица 2. – Результат переработки цементата из установки с подачей снизу-вверх

Порошок	Всего пропущено золота, г	Расчётное количество осаждённого золота, г	Фактически получено золота, г	Осаждено золота, %	Фактический расход цинка, г/г
Традиционный	199.9	77.23	77.14	38.6	13.93
Экспериментальный		94.18	94.07	47.1	12.86

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### 1. При цементации в указанных выше условиях:

- степень осаждения золота экспериментальными порошками на 10-15 % выше, чем традиционным порошком;
- удельный расход экспериментального порошка на 5-10% меньше.

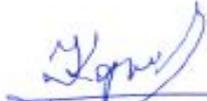
2. На основании полученных результатов уверенно можем рекомендовать порошки ПАО «ЧЦЗ» для использования при переработке гравитационных концентратов.

3. Готовы провести сравнительные испытания порошков при переработке бедных растворов (5-10 мг/л), характерных в практике ЗИФ. Для получения корректных выводов требуется 300-500 кг экспериментального порошка.

Гл. технолог  
ООО «Тройская унция»

От УрФУ

От СП «Союз»

  
А.П.Корниенко

  
В.Г.Лобанов

  
К.Д. Наумов

  
А.К.Сергеев

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б.**

**АКТ ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ТЕХНОЛОГИИ  
ЭЛЕКТРОЦЕМЕНТАЦИИ**

УТВЕРЖДАЮ

Директор

НПП «Золто»

Кричунов Сергей Михайлович



«26» февраля 2018 г.

**Акт**

**полупромышленных испытаний технологии электроцементации  
золота на объёмный цинковый катод**

Настоящим актом подтверждается, что в период с 5.02.2018 по 26.02.2018 на производственной площадке НПП «Золто» проведены полупромышленные испытания установки электроцементационного осаждения золота из отработанного щелочного электролита гальванического производства. Исходный раствор содержал 170 мг/дм<sup>3</sup> золота, 10.4 рН. Доступный для проведения испытаний объём – 400 м<sup>3</sup>

Осаждение проводили на аппарате цилиндрического типа в режиме фильтрации с подачей раствора в верхнюю часть установки. Площадь фильтрации установки – 700 см<sup>2</sup>. Установленная в рамках данных испытаний производительность – 2.1 м<sup>3</sup>/(ч·м<sup>2</sup>). В качестве катода использована смесь цинковых гранул (марка Ц0) и товарного мелкодисперсного цинкового порошка (марка ПЦР-0) в соотношении 1:1 по массе. Насыпной катод располагался в нижней части установки поверх катодного токоподвода в виде стальной сетки. В качестве анода служила пластина из нержавеющей стали, расположенная на расстоянии 10 см от верхней части объёмного катода.

Для сравнения осаждение золота проводили в двух вариантах:

- режим электроцементации, при котором производилась поляризация цементирующего слоя;

- режим цементации, при котором цементирующий слой не поляризовался (напряжение на электроды не подавалось).

Для катодной поляризации цинка использовали источник постоянного тока, работающий в режиме стабилизации силы тока. Рабочие значения силы тока и напряжения, соответственно: 10А, 95В. Другие параметры процесса (расход продуктивного раствора, температура, морфология объемного катода, масса дисперсного цинка, толщина слоя) не отличались.

С использованием сопоставляемых методов через цементатор пропустили равное количество золотосодержащего раствора. В маточном растворе методом атомно-адсорбционной спектроскопии определяли остаточное содержание золота. С учетом полученных данных рассчитывали степень извлечения золота.

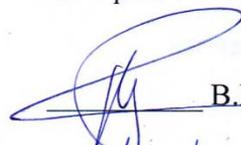
Установлено, что в режиме электроцементации степень осаждения золота составила 97.4% (33.10 г), в режиме цементации 85.1% (28.94 г); разница составила 12.3%. Остаточная концентрация золота в растворе после электроцементации составила 4.5 мг/дм<sup>3</sup>, после цементации 25.3 мг/дм<sup>3</sup>.

Увеличение извлечения золота на первой стадии осаждения окупает затраты на электроэнергию (38,3 кВт·ч на 1 м куб. раствора) и позволяет рекомендовать данную технологию для внедрения на участках переработки богатых золотосодержащих растворов.

От НПП «Золто»:

  
С.М. Кричунов  


От УрФУ:

  
В.Г. Лобанов  
  
К.Д. Наумов