

**НАВОЙСКИЙ ГОРНО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ
НАВОЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ
ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА «МЕТАЛЛУРГИЯ»**

РЕФЕРАТ

На тему: СОРБЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС И СОРБЦИОННОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ.

Выполнил: студент гр. 7-08 Мет Фузайлов

Проверил: ассистент Махатов И.

НАВОИ-2010 г.

ДАННЫЙ РЕФЕРАТ ПРЕДНАЗНАЧЕН ДЛЯ СТУДЕНТОВ, ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО НАПРАВЛЕНИЮ 5520400 – «МЕТАЛЛУРГИЯ» ПО ПРЕДМЕТУ «МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ». РЕФЕРАТ ПОМОГАЕТ СТУДЕНТАМ ЛУЧШЕ УСВОИТЬ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ЗНАНИЙ ПО ПРЕДМЕТУ «МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ».

СОРБЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС И СОРБЦИОННОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ.

План.

- 1. Свойства ионообменных смол.**
- 2. Применение ионитов.**
- 3. Сорбционное выщелачивание.**
- 4. Особенности сорбции золота из цианистых растворов и пульп.**
- 5. Технологические параметры сорбционного процесса.**

Свойства ионообменных смол

Сорбция золота ионитами — новое прогрессивное направление в развитии золотоизвлекательной промышленности.

Как известно, ионитами называют нерастворимые твердые высоко молекулярные вещества, которые вследствие наличия в них ионогенных (активных) групп способны поглощать из растворов электролитов положительно или отрицательно заряженные ионы в обмен на эквивалентные количества других ионов, имеющих заряд того же знака.

Ионообменными свойствами обладают очень многие природные и искусственные соединения. Однако по практическому значению первое место занимают иониты на основе синтетических смол — ионообменные смолы.

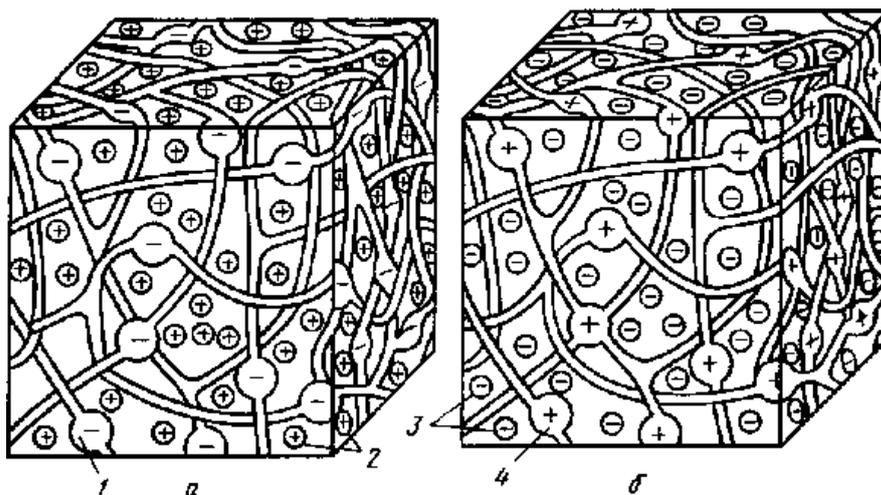
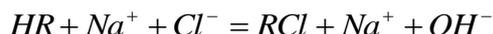


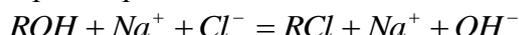
Рис. 1. Пространственные модели катионита (а) и анионита (б): 1, 4 — матрица с фиксированными ионами; 2, 3 — противоионы

Макромолекула ионообменных смол состоит (рис. 1) из гибких переплетающихся нитей полимерных молекул, углеводородные цепи которых имеют поперечные связи—мостики, образующие матрицу (каркас) смолы. Матрица несет неподвижно закрепленные на ней заряженные группы — фиксированные ионы. Заряд фиксированных ионов нейтрализуется распределенными внутри смолы подвижными ионами противоположного знака, так называемыми противоионами. Фиксированные ионы связаны с противоионами и образуют с ними ионогенные группы. Подвижность противоионов способствует вступлению их в реакцию обмена с ионами того же знака, находящимися в растворе. Матрица ионита с фиксированными отрицательными ионами представляет собой полианион, а с фиксированными положительными ионами — поликатион. Если фиксированные ионы несут отрицательный заряд, то ионит способен к обмену катионов и называется катионитом, если заряд положительный, то ионит способен к обмену анионов и называется анионитом.

При контактировании с растворами электролитов катиониты обменивают находящийся в их структуре противоион, например катиониты H^+ , на эквивалентное количество другого катиона, находящегося в растворе:



Аналогично аниониты при контактировании с растворами электролитов обменивают находящийся в их структуре противоион, например анион OH^- , на эквивалентное количество другого аниона, присутствующего в растворе:



В этих уравнениях через R обозначен каркас ионита; фаза ионита отмечена чертой.

На ионообменные свойства смолы большое влияние оказывает природа фиксированного иона. Наиболее часто в качестве фиксированных донов служат

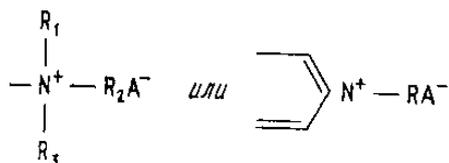
у катионитов - SO_3^- , COO^- , $-PO_3^{2-}$

у анионитов - NH_3^+ , $=NH_2^+$, $\equiv NH^+$, $\equiv N^+$

Очевидно, что ионный обмен может протекать только в условиях, когда ионогенная группа диссоциирована. По степени диссоциации ионогенной группы, содержащей в качестве противоиона ион H^+ или OH^- , ионообменные смолы делят на сильно- или слабо кислотные катиониты и сильно- или слабоосновные аниониты.

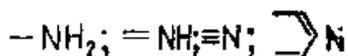
Например, такие ионогенные группы как $-SO_3H$ или $-PO_3H_2$, практически полностью диссоциированы в водных растворах. Поэтому катиониты, содержащие эти группы, являются сильнокислотными. Сильнокислотные катиониты способны к обмену катионами в широком интервале pH, т. е. в кислой, нейтральной и щелочной средах. Наоборот, катиониты, содержащие слабо диссоциирующую карбоксильную группу $-COOH$, являются слабокислотными. Они проявляют ионообменные свойства только в щелочной среде.

Сильноосновные аниониты способны к обмену анионами как в кислой, так и в щелочной среде; в качестве ионогенных групп они содержат хорошо диссоциирующие группы четвертичных аммониевых или пиридиновых оснований или их солей:

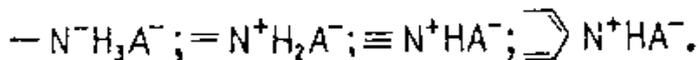


где R, R_1, R_2, R_3 — углеводородные радикалы, или каркас смолы;
 A^- - анион.

В состав слабоосновных анионитов входят первичные, вторичные и третичные аминогруппы или пиридиновая группа:



Способность к ионному обмену у этих ионитов обусловлена тем, что, обладая слабоосновными свойствами, аминогруппы и пиридиновая группа в кислой среде присоединяют протон (подобно аммиаку), образуя с анионом кислоты соответствующую ионогенную группу:



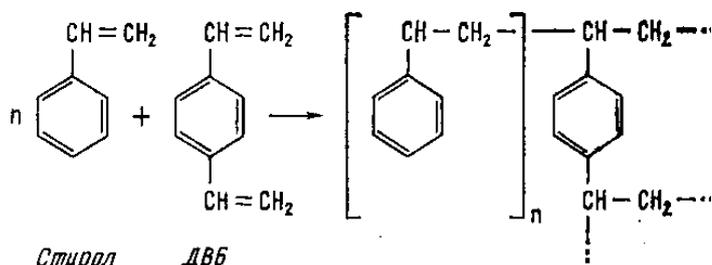
Однако в щелочной и даже нейтральной среде образовавшаяся соль гидролизует, теряя присоединенную молекулу кислоты, а следовательно, и способность к обмену анионов. Поэтому такие аниониты можно использовать лишь в кислых средах.

Помимо сильно- и слабоосновных анионитов существуют аниониты смешанной основности (полифункциональные). Такие аниониты содержат одновременно сильноосновные четвертичные аммониевые (или пиридиновые) группы и слабоосновные аминогруппы (или пиридиновые группы).

Ионообменные смолы синтезируют по реакциям полимеризации или поликонденсации мономерных молекул органических соединений. Ионогенные группы вводят в исходные мономеры или уже в готовую матрицу.

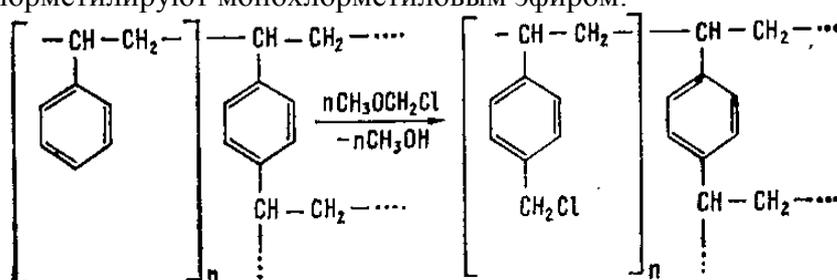
Применение ионитов.

Широко распространено применение ионитов полимеризационного типа на основе стирола и дивинил бензол а (ДВБ). Стирол и ДВБ сополимеризуют, получая пространственный сополимер:

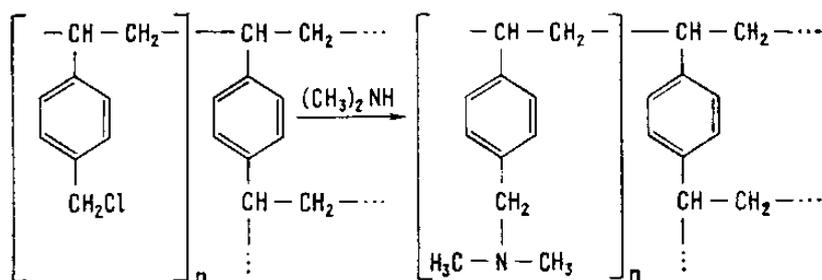


Дивинилбензол играет роль мостикообразователя, «сшивая» линейные цепи полистирола. Изменяя соотношение между количеством стирола и ДВБ, можно регулировать расстояние между поперечными связями (степень «сшивки») и тем самым изменять размеры ячеек смолы. В результате появляется возможность синтезировать смолы с различной степенью селективности по отношению к крупным и мелким ионам. Например, искусственно увеличивая степень поперечной сшивки (количество ДВБ), можно свести к минимуму обмен больших ионов при сохранении обмена малых ионов («ситовой» эффект).

Полученный сополимер стирола и ДВБ служит исходным сырьем для получения многих ионообменных смол. При обработке его концентрированной серной кислотой получают сильнокислотный катионит, содержащий сульфогруппу — SO_3H . Для получения анионитов сополимер хлорметируют монохлорметиловым эфиром:

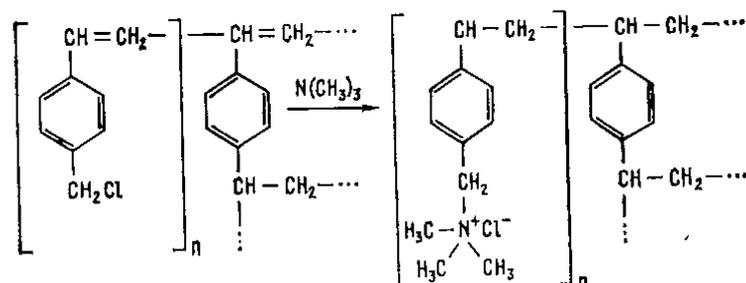


Полученный хлорметилованный сополимер аминируют, получая различные типы анионитов. Основность анионита зависит при этом от типа применяемого амина. При аминировании аммиаком, первичными или вторичными аминами получают слабоосновные аниониты, например:



Часть образующихся третичных аминогрупп взаимодействует с хлорметилными группами других молекул сополимера, давая группы солей четвертичных аммониевых оснований. Поэтому в получаемых этим способом смолах наряду со слабоосновными группами содержится 10—20 % сильноосновных групп.

При использовании третичных аминов получают сильноосновные аниониты:



Применяя смесь аминов различной основности, можно получить аниониты смешанной основности.

Большое распространение получили ионообменные смолы с четко выраженными физическими порами—макропористые иониты. Их получают введением в реакционную массу в процессе полимеризации какого-либо инертного органического растворителя (например, высших углеводородов или спиртов), который захватывается массой, а затем удаляется отгонкой уже из пространственного сополимера. Представляя собой как бы затвердевшую губку, такие иониты имеют развитую внутреннюю поверхность, достигающую 40—60 м² на 1г ионита против 0,1—0,2 м² для обычных (гелевых) ионитов. Благодаря наличию крупных пор и каналов, облегчающих

диффузию ионов к активным центрам, макропористые иониты отличаются повышенными кинетическими свойствами.

Обычно ионообменные смолы получают в виде гранул правильной сферической формы размером от 0,5 до 3 мм.

При погружении в воду иониты набухают, поглощая определенное количество воды. Проникновение воды в ионит обусловлено стремлением ионов, находящихся в смоле, к гидратации (можно считать, что ионит представляет собой высоко концентрированный раствор, стремящийся разбавиться). Набухание сопровождается растяжением пространственной сетки смолы и увеличением ее объема, что облегчает проникновение ионов внутрь зерна ионита и ускоряет ионный обмен. Способность ионита к набуханию зависит от числа ионогенных групп и степени сшивки матрицы. Чем больше ионогенных групп и чем меньше степень сшивки (жесткость каркаса), тем сильнее набухает ионит. Набухание зависит также от концентрации раствора, причем в концентрированных растворах оно слабее, чем в разбавленных; характеризуется коэффициентом набухания, равным отношению удельного объема набухшей смолы к удельному объему смолы в воздушносухой форме. Коэффициент набухания может колебаться в довольно широких пределах. Так, для ионитов на основе стирола и ДВБ он изменяется от 1,5—2 для сильносшитых смол (15—20 % ДВБ) до 5—10 для слабосшитых (0,5—2% ДВБ).

Одна из наиболее важных характеристик ионита — его обменная емкость, т. е. количество ионов, которое может быть поглощено единицей массы ионита. Различают полную, равновесную и рабочую обменные емкости.

Полная обменная емкость характеризует максимальное количество ионов, которое может быть поглощено смолой при полном насыщении всех способных к обмену ионогенных групп, и определяется концентрацией ионогенных групп в смоле. Для полифункциональных смол различают полную обменную емкость по отдельным типам активных групп. Очевидно, что для каждого ионита полная обменная емкость есть величина постоянная. Ее обычно выражают в миллиграмм -эквивалентах на 1 г ионита в воздушно сухом состоянии.

Равновесная обменная емкость — это количество ионов определенного вида, поглощенных смолой, находящейся в равновесии с раствором определенного состава. Равновесная обменная емкость — величина не постоянная, она зависит от состава раствора (концентрации извлекаемого иона, присутствия примесей и т. д.). Ее обычно определяют статическим методом: навеску ионита выдерживают в контакте с раствором определенного состава в течение времени, достаточного для установления равновесия, после чего определяют количество поглощенного иона. Равновесную обменную емкость выражают в миллиграмм -эквивалентах или в миллиграммах извлеченного компонента на 1 г ионита в воздушно-сухом состоянии.

В реальных технологических процессах равновесие между ионитом и раствором обычно не достигается. В этом случае пользуются понятием рабочей емкости, понимая под ней содержание извлекаемого компонента, например, золота, в ионите в конкретных условиях сорбции. Рабочую емкость выражают в тех же единицах, что и равновесную обменную емкость.

Сорбционное выщелачивание.

Сорбцию благородных металлов ионообменными смолами можно осуществлять как из осветленных цианистых растворов, так и непосредственно из пульпы в процессе цианирования.

Первый способ предполагает извлечение золота из руды обычными приемами цианирования с тем лишь отличием, что осаждение золота из цианистого раствора осуществляют не цементацией металлическим цинком, а сорбцией его ионообменной смолой. Однако вследствие высокой стоимости ионитов этот способ не может конкурировать с более дешевым и хорошо освоенным способом осаждения цинком.

Второй способ состоит в том, что в контакт с ионообменной смолой приводят не осветленный золотосодержащий раствор, а непосредственно пульпу в процессе цианирования. Растворяясь в цианистом растворе, благородные металлы переходят в жидкую фазу пульпы и, одновременно, сорбируются ионитом. Вследствие совмещения операции выщелачивания и сорбции этот процесс называется сорбционным выщелачиванием.

После окончания выщелачивания и сорбции смолу отделяют, а обеззолоченную пульпу направляют в отвал. Для выделения смолы из пульпы используют то, что частицы сорбента имеют

значительно больший размер (гранулы диаметром от 0,5 до 2мм) по сравнению с частицами измельченной руды. Пульпу пропускают через грохот, размеры ячейки которого больше, чем рудных частиц, и меньше, чем размер частиц ионита. Крупные частицы смолы задерживаются сеткой, а мелкие рудные частицы вместе с раствором проходят сквозь нее.

Насыщенный золотом ионит регенерируют десорбцией золота и примесей и вновь направляют на сорбционное выщелачивание.

Сорбция из пульпы позволяет устранить из технологической схемы золотоизвлекательной фабрики громоздкую и дорогостоящую операцию фильтрации и промывки пульпы после цианирования, что является одним из важнейших достоинств этого метода. Другое достоинство состоит в том, что во многих случаях он обеспечивает значительно более высокое извлечение золота. Это связано с тем, что введение ионита в цианируемую пульпу резко снижает концентрацию золота в растворе и, следовательно, сорбцию его природными сорбентами (углистыми веществами, тончайшими частицами глинистых минералов), часто присутствующими в золотосодержащих рудах. В отдельных случаях повышение извлечения золота может достигать 10—20%.

Дополнительным и немаловажным преимуществом сорбционного выщелачивания является также то, что в присутствии ионита процесс растворения золота протекает заметно быстрее по сравнению с обычным цианированием. Это обусловлено, по-видимому, частичной сорбцией ионитом некоторых присутствующих в растворе вредных примесей, тормозящих растворение благородных металлов.

В 1969г. в бывшем СНГ было пущено первое в мире золотоизвлекательное предприятие, использующее сорбционное выщелачивание. С тех пор эта технология, благодаря своим преимуществам, получила широкое распространение в отечественной золотоизвлекательной промышленности. Быстрому внедрению этого метода способствовал опыт, накопленный урановой промышленностью, где сорбционный процесс успешно применяют с 50-х годов.

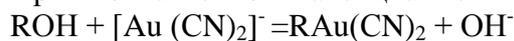
Основополагающие работы по созданию научных основ и широкому внедрению сорбционного процесса в урановую и золотоизвлекательную промышленность выполнены в бывшем СНГ под руководством акад. Б. Н. Ласкорина.

Сорбционная технология — прогрессивная, быстро развивающаяся область гидрометаллургии. Приоритет в ней принадлежит нашей стране.

Особенности сорбции золота из цианистых растворов и пульп

В цианистых растворах золото находится в виде комплексных анионов, поэтому для его сорбции применяют аниониты.

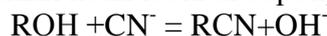
При контакте ионита с цианистым раствором золото переходит в фазу смолы:



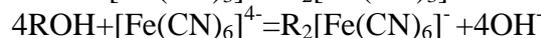
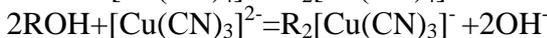
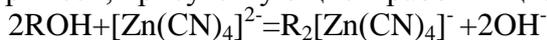
По аналогичной реакции сорбируется серебро.

Реакция (170) обратима, поэтому с повышением равновесной концентрации золота в растворе C_{Au} величина равновесной обменной емкости ионита по золоту E_{Au} растет. Зависимость $E_{\text{Au}} = f(C_{\text{Au}})$, т.е. изотерма сорбции, является важнейшей характеристикой ионита и используется для оценки эффективности его применения в сорбционном процессе.

Кроме золота, на анионите в заметных количествах сорбируются анионы CN^-



а также многочисленные примеси, присутствующие в рабочих цианистых растворах:



В результате протекания этих побочных реакций часть активных групп ионита оказывается занятой анионами примесей, что снижает емкость смолы по золоту. Поэтому при сорбции из технологических цианистых растворов, концентрация примесей в которых может в десятки и даже в сотни раз превосходить концентрацию золота, изотерма сорбции всегда расположена ниже, чем при сорбции из чистых (искусственных) золотосодержащих растворов (рис. 2).

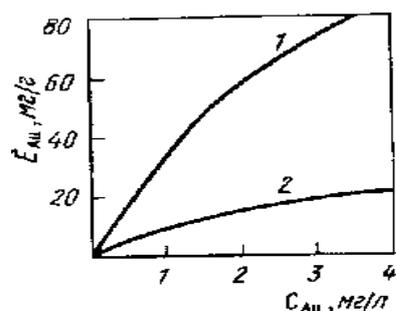
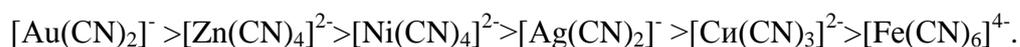


Рис. 2. Изотермы сорбции золота анионитом АМ-2Б из чистого (1) и технологического (2) золотосодержащих растворов

Присутствующие в цианистых растворах анионы проявляют различное сродство к анионитам, т. е. сорбируются ими в различной степени. Как показали многочисленные исследования, для большинства анионитов наблюдается следующий порядок сорбции комплексных анионов металлов:



В соответствии с современными воззрениями основным фактором, определяющим место аниона в этом ряду, является величина энергии гидратации иона: с ее уменьшением сродство аниона к аниониту возрастает. Энергия гидратации анионов определяется, прежде всего, их зарядом и радиусом. При уменьшении заряда и увеличении радиуса она уменьшается. Этим объясняется повышенная селективность анионитов к крупным однозарядным комплексам золота по сравнению с двухзарядными комплексами цинка и никеля и особенно с четырехзарядными комплексами железа.

Физико-химические свойства некоторых анионитов, пригодных для сорбции золота, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства анионитов

Свойство	АМ-2Б	АП-3х8п	АП-2х12П	АМ-п	АМ
Основность	Бифункциональный	Бифункциональный	Бифункциональный	Сильно-основной	Сильно-основной
Активные группы	-N(CH ₃) ₂ и -N+(CH ₃) ₃	-N(CH ₃) ₂ и -N+(CH ₃) ₃	-N+(CH ₃) ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	-N+(CH ₃) ₃	-N+(CH ₃) ₃
Структура	Макропористый	Макропористый	Макропористый	Макропористый	Гелевый
Содержание, ДВБ, %	10	8	12	10	10
Полная обменная емкость, мг-экв/г	3,2	3,5	3,1	3,5	3,5
В том числе по сильноосновным группам	0,54	0,95	1,1	2,7	3,4
Насыпная масса, г/см ³	0,42	0,49	0,42	0,45	0,67
Удельная поверхность, м ² /г	53	40	40	42	0,1

Как правило, сорбция осуществляется из пульпы, жидкая фаза которых имеет низкую концентрацию золота (обычно 2-10 мг/л). При этом содержание золота в растворе отвальной пульпы не должно превышать

0,02-0,03 мг/л. Применяемый анионит должен иметь достаточно высокую емкость при всех концентрациях золота — от начальной до сбросной.

На рис. 3 представлены изотермы сорбции золота различными анионитами из пульпы, жидкая фаза которой содержала, мг/л: 0,6 Au; 1,1 Fe; 1,5Cu;

1,2 Ni; 0,6 Zn; 200CN⁻; pH 10,6. Видно, что во всем интервале концентраций золота бифункциональные аниониты АМ- 2Б, АП-3х8п и АП-2х12п превосходят по емкости сильноосновной анионит АМ-П. Наибольшую емкость имеет анионит АМ- 2Б, изотерма сорбции которого расположена выше изотерм сорбции всех других ионитов.

Важной характеристикой анионита является его селективность по отношению к золотоцианистому комплексу. Селективность ионита зависит от его природы. Многочисленные исследования показывают, что аниониты смешанной основности значительно превосходят по селективности сильноосновные аниониты. При этом в большинстве случаев между селективностью ионита и его емкостью по золоту существует связь: чем селективнее сорбент, тем выше его емкость. Эта связь отражает конкурентный характер сорбции золота и примесей. В табл. 15 приведены значения равновесных обменных емкостей и селективности анионитов различных типов, насыщенных из пульпы того же состава, что и в предыдущем примере. Селективность оценивалась как отношение емкости смолы по золоту E_{Au} и суммарной емкости по металлам-примесям $\sum E_{прим}$. Видно, что бифункциональные аниониты АМ - 2Б, АП - 2х12п и АП - 3х8п значительно превосходят сильноосновной анионит АП - п как в отношении селективности, так и в отношении емкости по золоту. Из бифункциональных анионитов наибольшую емкость и селективность проявляет анионит АМ-2Б

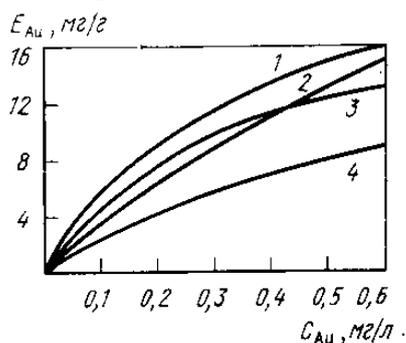


Рис. 3. Изотермы сорбции золота анионитами:
1 — АМ—2Б; 2 — АП—3х8п; 3 — АП—2х12п; 4 — АМ—п

Механизм ионообменного процесса включает три стадии:

- 1) диффузию поглощаемых противоионов из раствора к поверхности зерна;
- 2) диффузию поглощаемых ионов в объеме смолы от поверхности в глубь зерна ионита и вытесняемых ионов — во встречном направлении;
- 3) диффузию вытесняемых ионов от поверхности ионита в объем раствора.

Исследования показывают, что скорость всего процесса сорбции определяется либо скоростью диффузии в зерне ионита (гелевая диффузия), либо скоростью диффузии через пленку раствора, прилегающую к поверхности ионита (пленочная диффузия). В первый период контакта ионита с раствором процесс обычно лимитируется пленочной диффузией, а затем — гелевой.

В реальных условиях скорость сорбции невелика, продолжительность контакта, необходимая для установления равновесия между смолой и золотосодержащим раствором (пульпой), составляет несколько десятков часов. В первую очередь сорбируются анионы, обладающие малым сродством к иониту (железо, медь, серебро). Однако при увеличении длительности контакта эти анионы постепенно вытесняются анионами с повышенным сродством к смоле (золото, цинк, никель). Поэтому при насыщении ионита из поликомпонентных растворов его емкость по золоту, цинку и никелю постепенно возрастает, а по железу, меди и серебру проходит через максимум (рис. 4).

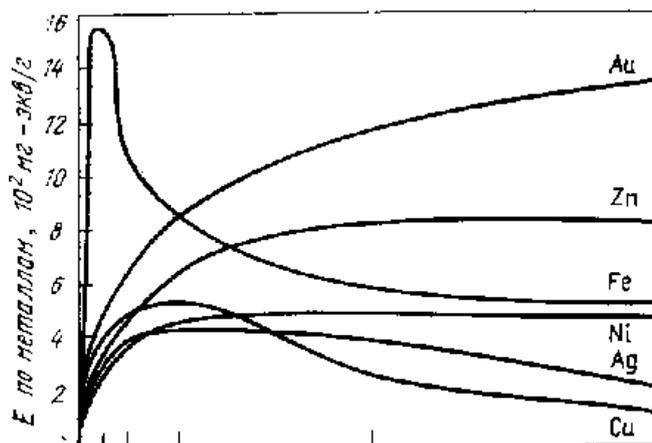


Рис. 4. Кинетика насыщения анионита AM—2Б металлами из поликомпонентного раствора

При сорбционном выщелачивании зерна ионита подвергаются абразивному воздействию пульпы, претерпевают многочисленные столкновения со стенками аппаратуры, дренажными сетками и т. д. Это приводит к частичному разрушению смолы. Мелкие осколки ионита проходят сквозь сетки дренажных устройств и вместе с пульпой уходят в отвал. В результате повышается расход сорбента. Во избежание этого смола должна иметь высокую механическую прочность.

Таблица 2. Емкость и селективность анионитов (по данным Б. Н. Ласкорина с сотрудниками, 1974г.)

Ио нит	E, мг/г					Селективность $E_{Au}/\sum E_{прим}$
	Au	Zn	Ni	Cu	Fe	
AM- п	8,1	4,3	5,5	25,6	13,5	0,2
АП- 3x8п	12,8	3,2	4,4	19,1	3,2	0,4
АП- 2x12п	13,6	3,4	3,5	15,8	3,2	0,5
AM- 2Б	15, 3	3,1	3,5	4,7	1,3	1,2

Технологические параметры сорбционного процесса

Сорбционное выщелачивание проводят в непрерывном режиме в каскаде из нескольких последовательно соединенных аппаратов при противоточном движении пульпы и ионита. Пульпу подают в первый аппарат и выводят из последнего. Свежий (регенерированный) анионит загружают в последний (по ходу движения пульпы) аппарат, насыщенную золотом смолу выводят из первого. Для разделения смолы и пульпы каждый аппарат оборудован специальным сетчатым дренажем. Использование противоточного движения смолы и пульпы позволяет получать максимально насыщенную золотом смолу при минимальных потерях растворенного золота с отвальной пульпой.

При прочих равных условиях емкость анионита тем больше, чем выше концентрация золота в жидкой фазе пульпы. Поэтому перед выводом насыщенного анионита на регенерацию он должен контактировать с цианистой пульпой, жидкая фаза которой имеет достаточно высокую концентрацию золота. Это достигается тем, что золотосодержащую руду перед сорбционным выщелачиванием подвергают предварительному цианированию без ионита для частичного перевода золота в раствор. Полученную пульпу подают на сорбционное выщелачивание, где происходит до-растворение золота и его сорбция из пульпы. Принципиальная схема этого процесса показана на рис. 5.

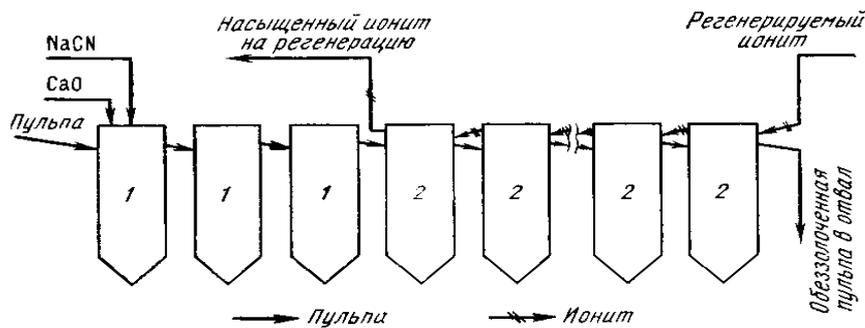


Рис. 5. Принципиальная схема сорбционного выщелачивания:

1 — аппараты для предварительного цианирования; 2 — аппараты для сорбционного выщелачивания

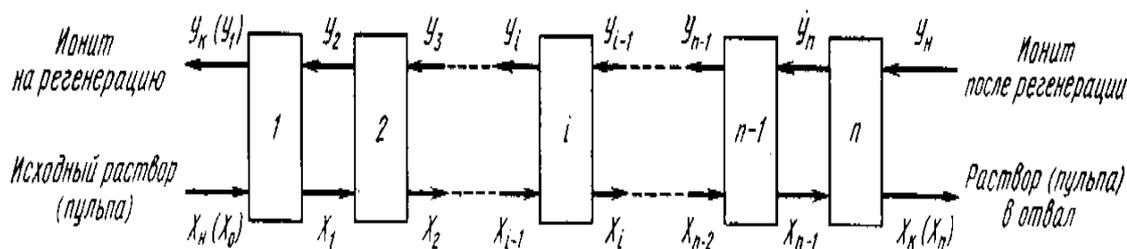


Рис. 6 Противоточный сорбционный каскад (поправка: вместо Y_{i-1} читать Y_{i+1})

Как известно, важным параметром массообменных процессов, осуществляемых при противотоке обменивающихся фаз, является число теоретических ступеней контакта, необходимое для достижения заданных показателей.

Рассмотрим сорбционный каскад, состоящий из n ступеней контакта пульпы и смолы (рис. б). Примем для простоты, что в процессе сорбции дополнительного растворения золота не происходит, т. е. все растворимое золото переходит в жидкую фазу пульпы уже на стадии предварительного цианирования. Пусть концентрация золота в растворе уменьшается по ходу движения пульпы от начальной X_n до конечной (сбросной) X_k , содержание золота в анионите при движении его навстречу пульпе возрастает от начального Y_n (остаточная емкость ионита после регенерации) до конечного Y_k (емкость насыщенного ионита). Теоретической ступени соответствует такая часть каскада с противоположных сторон которой выходят ионит и раствор (пульпа), имеющие равновесные по отношению друг к другу содержания золота.

Составим материальный баланс по золоту для хвостовой части каскада, включающей ступени с $(i$ -той по n -ную. Учитывая, что в стационарном режиме работы количество золота, поступающего в любую часть каскада, равно количеству золота, уходящего из нее, получим:

$$X_{i-1}Q + Y_nG = X_kQ + Y_iG$$

где Q — объемный поток жидкой фазы пульпы, $\text{м}^3/\text{ч}$; G — массовый поток ионита (в пересчете на воздушно-сухой), $\text{кг}/\text{ч}$; X_k , X_{i-1} — концентрация золота в жидкой фазе отвальной пульпы и пульпы, поступающей на $(i$ -тую ступень соответственно, $\text{г}/\text{м}^3$; Y_n , Y_i — остаточная емкость регенерированного ионита и ионита после i -той ступени сорбции соответственно, $\text{г}/\text{кг}$.

Из соотношения (176) находим:

$$Y_i = Y_0 + Q/G (X_{i-1} - X_k)$$

Уравнение (177), называемое уравнением рабочей линии, выражает зависимость между содержаниями золота: X_{i-1} , Y_i в неравновесных между собой растворе и ионите в любом сечении каскада. В координатах

Y - X ему соответствует прямая линия, проходящая через точку с координатами X_k , Y_0 , с наклоном к оси абсцисс под углом, тангенс: которого равен отношению потоков жидкой фазы пульпы и смолы.

С помощью изотермы сорбции и рабочей линии можно графическим методом определить число теоретических ступеней n , обеспечивающее при заданном отношении Q/G снижение концентрации золота в жидкой фазе пульпы от X_n на входе в каскад до X_k на выходе. Метод заключается в последовательном — от ступени к ступени — определении содержаний золота в ионите и растворе с помощью изотермы сорбции и рабочей линии. При этом надо учитывать, что в рассматриваемом каскаде содержания золота $X_1—Y_k, X_2—Y_2… X_i—Y_i$ связаны между собой изотермой сорбции, а содержания $X_n—Y_k, X_1—Y_2… X_i—Y_{i+1}$ — рабочей линией. Порядок определения n заключается в следующем (рис. 7). По заданному значению X_n с помощью рабочей линии AB находим Y_k . Зная Y_k , по изотерме сорбции OC находим X_1 . По величине X_1 и рабочей линии определяем Y_2 , а по нему с помощью изотермы сорбции — X_2 и т.д. до тех пор, пока X_i не станет $X_i \leq X_k$. Число ступеней сорбции n определяется как число ступеней на ломаной линии, вписанной между рабочей линией и изотермой сорбции. Для случая, изображенного на рис. 7, $n=4$.

С увеличением отношения Q/G (уменьшением потока сорбента) возрастает угол наклона рабочей линии к оси абсцисс, что приводит к росту степени использования емкости ионита — величина Y_k приближается к значению равновесной (предельной) емкости, определяемой изотермой сорбции. Однако при этом, как видно из рис. 7, возрастает необходимое число ступеней сорбции. Очевидно, что отношение Q/G не может быть выше, чем отвечающее рабочей линии AB' . Обычно величину Q/G выбирают такой, чтобы степень использования емкости ионита составила 70—90%.

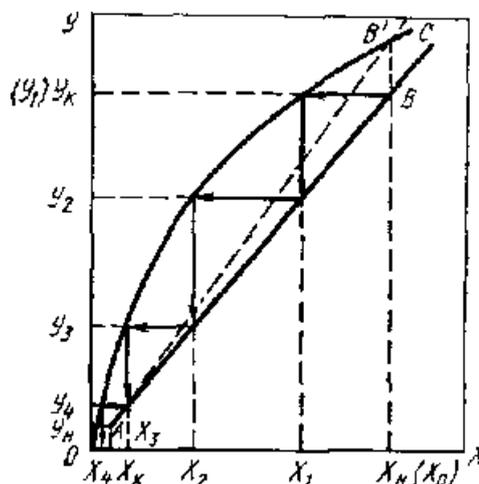


Рис. 7 Графический метод определения числа ступеней сорбции: OC — изотерма сорбции; AB и AB' — рабочие линии

Видно также, что число ступеней зависит от формы изотермы сорбции: с увеличением крутизны подъема ее начального участка (т. е. с увеличением селективности сорбента по отношению к золоту) n уменьшается. Отсюда вытекает одно из важных требований, предъявляемых к иониту, — сорбент должен иметь достаточно высокую емкость в широком диапазоне концентраций золота в жидкой фазе пульпы — от начальной (обычно 2-10 мг/л) до сбросной (0,02-0,03 мг/л). Низкая емкость анионита при малых концентрациях золота в растворе потребует большого числа ступеней сорбции для достижения сбросного содержания золота.

Рассмотренные выше закономерности в основной своей части справедливы также для процесса сорбционного выщелачивания, в котором наряду с сорбцией растворенного золота идет дорастворение металла из твердой фазы. Исследовательские работы показывают, что для проведения сорбционного выщелачивания золота с применением анионита АМ—2Б требуются 3—4 теоретические ступени сорбции.

Следует заметить, что число теоретических ступеней сорбции нельзя отождествлять с числом аппаратов в сорбционном каскаде, так как ионит и пульпа, выходящие из каждого отдельно взятого аппарата, далеки от равновесия. Это обусловлено тем, что продолжительность пребывания отдельных зерен ионита в аппарате непрерывного действия с перемешиванием находится в очень широких пределах — от весьма малой до превышающей во много раз время, необходимое для

установления равновесия. Поэтому, даже если средняя продолжительность нахождения ионита в аппарате, равная отношению объема ионита в этом аппарате к его объемному потоку, превосходит время, необходимое для установления равновесия, значительная часть зерен смолы находится в аппарате недостаточно долго, в результате чего емкость выходящего из него сорбента будет меньше равновесной.

Для увеличения степени приближения к равновесию ионита и раствора (т.е. степени использования емкости смолы) необходимо уменьшить долю зерен сорбента с малым временем пребывания в аппарате. Как известно, наиболее просто и эффективно подобные задачи решаются последовательным соединением нескольких аппаратов. Поэтому сорбционные каскады обычно состоят из 10 - 12 последовательно соединенных аппаратов - по 3 - 4 аппарата на каждую ступень сорбции, что позволяет достичь приемлемой степени использования емкости ионита.

Помимо числа ступеней сорбции, важными параметрами сорбционного процесса являются поток ионита, продолжительность сорбционного выщелачивания, продолжительность пребывания ионита в аппаратах сорбционного выщелачивания и единовременная загрузка ионита.

Поток ионита G определяется из уравнения материального баланса по золоту для каскада сорбционного выщелачивания.

$$QX_n + GY_n = QX_k + GY_k$$

где Q — объемный поток пульпы, $\text{м}^3/\text{ч}$; X_n, X_k — концентрация золота в исходной и сбросной пульпе соответственно (суммарно в твердой и жидкой фазах), $\text{г}/\text{м}^3$; G, Y_n, Y_k — обозначают те же величины, что и в уравнении (176).

Из уравнения (178) получим:

$$G = (QX_n - QX_k) / (Y_k - Y_n).$$

Следовательно, поток смолы должен быть увеличен при увеличении количества (потока) извлекаемого золота и уменьшен при возрастании емкости сорбента.

Продолжительность сорбционного выщелачивания τ , т.е. время прохождения пульпы через весь каскад аппаратов сорбции должно быть достаточным как для максимально полного довыщелачивания золота из твердой фазы, так и для практически полной сорбции растворенного металла из жидкой фазы. Лимитирующим процессом, определяющим значение τ , является обычно процесс довыщелачивания золота. В большинстве случаев продолжительность сорбционного выщелачивания лежит в пределах от 10 до 20 ч. Поток пульпы Q и продолжительность сорбционного выщелачивания τ определяют суммарный полезный объем всех аппаратов V в каскаде: $V = Q \tau$.

Продолжительность пребывания смолы в аппаратах сорбционного выщелачивания τ должна обеспечивать достаточно высокую степень насыщения смолы золотом. Значение τ определяется, в основном, кинетическими свойствами применяемого сорбента. Для ионита АМ-2Б продолжительность контакта, необходимая для установления равновесия между смолой и раствором, составляет 40—60 ч. Поэтому для каскада, состоящего из 3—4 ступеней сорбции, общая продолжительность пребывания смолы в аппаратах сорбционного выщелачивания должна равняться примерно 150—200 ч. Увеличение τ сверх этого значения обычно нецелесообразно, так как не дает существенного выигрыша в емкости ионита, но приводит к повышенным потерям сорбента в результате механического разрушения.

Под единовременной загрузкой смолы $V \text{ м}^3$ понимают общий объем ионита в аппаратах сорбционного выщелачивания. Единовременная загрузка должна обеспечивать, во-первых, необходимую для насыщения ионита продолжительность контакта его с пульпой τ , т.е. удовлетворять условию $V = Q \tau$ (где Q — объемный поток ионита, $\text{м}^3/\text{ч}$), во-вторых, достаточно высокую скорость сорбции, гарантирующую практически полное поглощение растворенного золота ионитом за время прохождения пульпой сорбционных аппаратов. При $\tau = 150—200$ ч выполнение первого условия оказывается обычно достаточным и для выполнения второго.

Иногда, например, при переработке углистых руд, необходимо по возможности увеличить скорость сорбции, так как вследствие снижения концентрации золота в жидкой фазе пульпы возрастает извлечение золота из выщелачиваемой руды. В этом случае единовременная загрузка может быть повышена до величины, соответствующей $\tau = 300—400$ ч. Естественно, при этом несколько возрастают потери ионита в результате его механического разрушения.

Часто под единовременной загрузкой ионита понимают его объемную концентрацию в пульпе (V/V) 100%. Практически эта характеристика ограничена пределами 1,5—2,5%. В отдельных случаях ее повышают до 3-4%.

Поведение серебра в сорбционном процессе существенно отличается от поведения золота. Это отличие обусловлено значительно меньшим сродством к анионитам иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ по сравнению с ионом $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. При совместном присутствии в растворе золота и серебра сорбируется преимущественно золото. Поэтому проведение сорбции в режиме максимального насыщения смолы по золоту ведет к значительным потерям серебра.

Для предотвращения потерь серебра можно увеличить поток ионита. Очевидно, однако, что этот путь малоэффективен, так как ведет к снижению емкости сорбента по обоим металлам. Другой, более совершенный путь заключается в проведении сорбции в две стадии (Пунишко А. А. и др., 1975г.). На первой стадии сорбируют золото, на второй— серебро. После первой стадии получают максимально насыщенную золотом смолу и пульпу, в жидкой фазе которой золота практически нет. Последнее позволяет достичь на второй стадии сорбции приемлемой емкости сорбента по серебру при высоком извлечении этого металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Меретуков М.А., Орлов В.Л. Металлургия благородных металлов. М.: Metallurgy. 1991.
2. Стрижко Л.С. Металлургия золота и серебра. М.: МИСИС. 2000.
3. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., и др. Металлургия благородных металлов. М.: Metallurgy. 1987.
4. Стрижко Л.С., Раимжонов Б.Р., Абдурахмонов С.А., Аскарлов М.А. Металлургия благородных металлов. Навоий 2000.
5. Котляр Ю.А., Меретуков М.А. «Металлургия благородных металлов» учебник в двух книгах. М.: МИСИС 2005.